

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Chimie Industrielle  
Ref:.....

جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية  
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de

**Doctorat en sciences : Chimie Industrielle**

Option : Génie Chimique

**Etude expérimentale et modélisation des équilibres  
entre phases de mélanges hydrocarbonés**

Présentée Par:

**BOUDOUH Issam**

Soutenue publiquement le : **03 / 07 / 2019**

Devant le jury composé de :

Mr. DIBI Ammar	Pr	Président	Univ. BATNA 1
Mr. BARKAT Djamel	Pr	Directeur de thèse	Univ. BISKRA
Mr. OMARI Mahmoud	Pr	Examineur	Univ. BISKRA
Mr. MADANI Hakim	MCA	Examineur	Univ. BATNA 2

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Chimie Industrielle  
Ref:.....

جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية  
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de

**Doctorat en sciences : Chimie Industrielle**

Option : Génie Chimique

## **Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de mélanges hydrocarbonés**

Présentée Par:

**BOUDOUH Issam**

Soutenue publiquement le : **03 / 07 / 2019**

Devant le jury composé de :

Mr. DIBI Ammar	Pr	Président	Univ. BATNA 1
Mr. BARKAT Djamel	Pr	Directeur de thèse	Univ. BISKRA
Mr. OMARI Mahmoud	Pr	Examineur	Univ. BISKRA
Mr. MADANI Hakim	MCA	Examineur	Univ. BATNA 2

## **Remerciements**

*Je remercie le bon Dieu, pour le courage qu'il m'a donné pour surmonter toutes les difficultés durant mes années de recherche.*

*Ce travail est le fruit de la collaboration de plusieurs personnes qui méritent toute ma gratitude.*

*Je remercie vivement mon encadreur **Monsieur Djamel BARKAT** Professeur à l'Université de Biskra, qui m'a fait le grand honneur de diriger ce travail .Votre compréhension, votre collaboration et vos précieuses directives nous ont été d'un grand secours afin de mener à bien notre thèse.*

*Je tiens de même manière à exprimer toute ma gratitude envers **Monsieur Juan Antonio Gonzalez**, Professeur à l'Université de Valladolid, Espagne, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire GETEF. Que **Monsieur Coto Baudilio**, Professeur à l'Université de King Juan Carlos, Espagne, trouve ici mes remerciements pour son aide et ses connaissances en modélisation par le modèle UNIFAC.*

*Egalement, je remercie vivement les différents Membres du Jury:*

***Monsieur Ammar DIBI**, Professeur à l'Université de Batna 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant ce jury.*

*Je remercie vivement **Monsieur Mahmoud OMARI**, Professeur à l'Université de Biskra, qui m'a fait le très grand honneur d'accepter de juger ce modeste travail.*

*Je remercie également **Monsieur Hakim MADANI**, Professeur à l'Université de Batna 2, d'avoir accepté de faire partie du Jury et pour son intérêt à mon travail.*

*Je remercie avec une grande émotion **ma famille** qui a toujours été là avec une grande pensée pour **mon père**. En particulier, j'adresse mes sincères remerciements à **ma mère** et aussi **ma femme** pour leur sacrifice et leur patience le long de ce travail.*

*Je ne saurais, enfin, oublier de remercier **mes frères, mes sœurs** et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.*

**BOUDOUH Issam**

## TABLE DES MATIERES

<b>TABLE DE NOTATIONS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>x</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : NOTIONS SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1. Transition du premier ordre.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2. Transition du second ordre.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2. Composés définis.....</b>	<b>8</b>
<b>CHAPITRE II : Formalisme THERMODYNAMIQUE.....</b>	<b>10</b>
<b>II.1. Fonctions de mélanges.....</b>	<b>10</b>
<b>II.1.1. Grandeurs molaires partielles.....</b>	<b>10</b>
<b>II.1.2. Théorème d'Euler.....</b>	<b>10</b>
<b>II.1.3. Grandeurs de mélange.....</b>	<b>11</b>
<b>II.2. Notions sur le potentiel chimique.....</b>	<b>12</b>
<b>II.2.1. Potentiel chimique du gaz parfait.....</b>	<b>13</b>
<b>II.2.2. Potentiel chimique du gaz réel.....</b>	<b>13</b>
<b>II.2.3. Potentiel chimique d'un constituant en phase condensée.....</b>	<b>14</b>

II.2.3.1. Constituant pur.....	14
II.2.3.2. Constituant dans un mélange liquide ou solide.....	14
II.2.3.3. Constituant soluté d'une solution.....	14
II.2.4. Potentiel thermodynamique.....	15
II.2.5. Relation de Gibbs-Duhem.....	15
II.3. Fugacité.....	16
II.3.1. Définition de la fugacité .....	16
II.3.2. Variation de la fugacité en fonction de T et P.....	17
II.3.3. Variation de la fugacité avec la composition.....	18
II.4. Mélanges – Solutions.....	18
II.4.1. Mélanges de gaz parfaits.....	18
II.4.2. Solutions idéales.....	19
II.4.2.1. Définition.....	19
II.4.2.2 Fonctions de mélange de la solution idéale.....	20
II.4.3. Solutions réelles - Cas des mélanges binaires.....	21
II.4.3.1. Fonctions d'excès.....	22
II.4.3.2. Activité et coefficient d'activité.....	23
II.4.3.3. Variation de l'activité et du coefficient d'activité en fonction des variables d'état.....	23
II.5. Solutions régulières.....	24
II.6. Notion de phases.....	28
II.6.1. Définition de Gibbs.....	28
II.6.2. Règle des phases et variance d'un système.....	28

II.7. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre liquide-solide.....	29
II.7.1. Cas d'un système à simple eutectique.....	29
II.7.2. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent.....	36
II.7.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent.....	37
II.7.4. Autres types de diagrammes liquide-solide.....	37
II.7.5. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide.....	39
II.8. Equilibre liquide-vapeur.....	41
II.8.1. Equations générales.....	41
II.8.2. Equation de Clausius-Clapeyron.....	41
II.8.3. Condition d'équilibre liquide-vapeur.....	42
II.8.4. Diagramme de phases liquide-vapeur.....	43
II.8.4.1. Equilibre liquide-vapeur isotherme.....	43
II.8.4.2. Equilibre liquide-vapeur isobare.....	44
II.9. Equilibre liquide-liquide.....	45
II.9.1. Cas d'un système à deux phases.....	45
II.9.2. Système à plus de trois constituants.....	46
<b>CHAPITRE III : NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS.....</b>	<b>47</b>
III.1. Méthode de contribution des sous structures.....	47
III.2. Le modèle DISQUAC.....	48
III.3. Modèle de Wilson.....	50
III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids).....	51

<b>III.5. Modèle UNIFAC.....</b>	<b>51</b>
<b>III.5.1. Partie combinatoire.....</b>	<b>52</b>
<b>III.5.2. Partie résiduelle.....</b>	<b>53</b>
<b>III.5.3. Groupements fonctionnels.....</b>	<b>54</b>
<b>III.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC.....</b>	<b>54</b>
<b>III.5.5. Modification du modèle UNIFAC (Gmehling et al., Dortmund).....</b>	<b>55</b>
<b>III.5.5.1. Terme combinatoire.....</b>	<b>55</b>
<b>III.5.5.2. Terme résiduel.....</b>	<b>66</b>
<b>III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby).....</b>	<b>66</b>
<b>III.6. Théorie du réseau rigide.....</b>	<b>58</b>
<b>III.7. Identification paramétrique.....</b>	<b>64</b>
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION.....</b>	<b>65</b>
<b>IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés.....</b>	<b>65</b>
<b>IV.2. Principe et procédure de mesure.....</b>	<b>68</b>
<b>IV.2.1.Appareillage D.S.C.....</b>	<b>68</b>
<b>IV.2.2. Principe des appareils de D.S.C.....</b>	<b>69</b>
<b>IV.2.3. D.S.C à compensation de puissance.....</b>	<b>70</b>
<b>IV.2.3.1. Appareil à flux et à compensation.....</b>	<b>71</b>
<b>IV.2.4. D.S.C. à flux de chaleur.....</b>	<b>72</b>
<b>IV.2.5. Protocole opératoire.....</b>	<b>72</b>
<b>IV.2.5.1. Préparation des échantillons.....</b>	<b>72</b>



IV.2.5.2. Mesure par DSC.....	73
IV.3. Généralités sur les constituants étudiés.....	74
IV.3.1. Les alcanes normaux ( <i>n</i> -alcanes).....	74
IV.3.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	76
IV.3.3. Interactions mises en jeu dans le mélange des molécules étudiées.....	77
IV.4. Exploitation des thermogrammes obtenus.....	78
IV.5. Mesures expérimentales des équilibres solide-liquide.....	79
IV.5.1. Systèmes {biphényl (1) + <i>n</i> -alcanes (2)}.....	79
IV.5.2. Systèmes {dibenzofurane (1) + <i>n</i> -alcanes (2)}.....	87
IV.5.3. Systèmes {indole (1) + <i>n</i> -alcanes (2)}.....	96
IV.5.4. Evolution des compositions eutectiques.....	98
IV.5.5. Influence de la structure sur le comportement thermodynamique d'un mélange.....	101
IV.6. Application des méthodes de Contributions de groupes.....	103
IV.6.1. Application du modèle DISQUAC.....	104
IV.6.1.1. Systèmes binaires biphényl + <i>n</i> -alcanes.....	106
IV.6.1.2. Systèmes binaires dibenzofurane + <i>n</i> -alcanes.....	108
IV.6.1.3. Systèmes binaires indole + <i>n</i> -alcanes.....	111
IV.6.2. Application du modèle UNIFAC modifié.....	115
IV.6.2.1. Discussion des résultats.....	117
IV.6.2.1.1. Systèmes {biphényl (1) + <i>n</i> -alcanes (2)}.....	117
IV.6.2.1.2. Systèmes {dibenzofurane (1) + <i>n</i> -alcanes (2)}.....	120
IV.6.2.1.3. Systèmes {indole (1) + <i>n</i> -alcanes (2)}.....	123

**IV.6.3. Comparaison de la performance des modèles testés.....125**

**CONCLUSION GENERALE.....133**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**ANNEXES**

**TRAVAUX PUBLIES**

# TABLE DE NOTATIONS

## TABLE DE NOTATIONS

### Lettres majuscules

$A_{wk}$	:	Surface de Van der Waals (cm <sup>2</sup> /mol)
$C_i$	:	Concentration molaire du constituant i
$C^\circ$	:	Concentration à l'état de référence
$C_p$	:	Capacité calorifique (J.K <sup>-1</sup> )
$C_p^{M,id}$	:	Capacité calorifique de mélange dans une solution idéale (J.K <sup>-1</sup> )
$C_p^E$	:	Capacité calorifique d'excès
$Cp_i^S, Cp_i^L$	:	Concentration molaire du constituant i dans la phase solide et liquide
$\tilde{c}_p = \frac{C_p}{RT}$	:	Capacité calorifique réduite
$\tilde{c}_p^E$	:	Capacité calorifique réduite d'excès
$C_{St,1}, C_{St,2}$	:	Coefficients énergétiques d'inter-échange pour le contact
$\tilde{c}_{pi}^E$	:	Capacité calorifique partielle molaire d'excès réduite
$\Delta_F C_{P,i}$	:	Capacité calorifique virtuelle de fusion du constituant i
$E_{ij}$	:	Energie de formation de la paire i-j.
$F$	:	Energie libre configurationnelle
$F^{M,id}$	:	Energie libre du mélange dans la solution idéale (J)
$G$	:	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs (J.mol <sup>-1</sup> )
$\bar{G}_i$	:	Enthalpie libre molaire partielle
$G^E$	:	Enthalpie libre d'excès
$G^{M,id}$	:	Enthalpie libre de mélange dans une solution idéale (J)
$\bar{G}_i$	:	Enthalpie libre molaire partielle du constituant i
$\tilde{G} = \frac{G}{RT}$	:	Enthalpie libre molaire réduite
$\tilde{G}_i^l, \tilde{G}_i^s$	:	Enthalpie libre molaire réduite du constituant i pur à l'état liquide ou solide
$\tilde{G}_i^E$	:	Enthalpie libre molaire partielle d'excès réduite du constituant i
$H$	:	Enthalpie (J.mol <sup>-1</sup> )
HAP	:	Hydrocarbure aromatiques polycyclique
$H^E$	:	Enthalpie d'excès
$H^M$	:	Chaleur de mélange ou enthalpie de mélange (J.mol <sup>-1</sup> )
$H^{M,id}$	:	Enthalpie de mélange dans une solution idéale (J)

## TABLE DE NOTATIONS

$\bar{H}_i^{0,l}, \bar{H}_i^{0,s}$	:	Enthalpies standards du constituant i dans les phases liquide et solide
$\tilde{H} = \frac{H}{RT}$	:	Enthalpie molaire réduite
$\tilde{H}_i^l, \tilde{H}_i^s$	:	Enthalpie libre molaire réduite du constituant i pur à l'état liquide et solide
$\tilde{\bar{H}}_i^E = \frac{\bar{H}_i^E}{RT}$	:	Enthalpie molaire partielle d'excès réduite du constituant i
$H_{INT}^{E.Disp}$	:	Enthalpie d'inter-échange dispersive d'excès
$H_{Int}^{E.Quac}$	:	Enthalpie d'inter-échange quasi -chimique d'excès
$\Delta_F H_i$	:	Enthalpie de fusion du constituant i
$H_i^{tr}$	:	Enthalpie de transition du soluté i (J)
J	:	Joule
K	:	Kelvin
$N_A$	:	Constante d'Avogadro
$N_i, N_j$	:	Nombre de molécules de type i et j
N	:	Nombre total de molécules
$P$	:	Pression (Pa)
$p_i^0$	:	Pression standard du constituant i
$Q_k$	:	Paramètre de surface du groupe k
R	:	Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$R_k$	:	Paramètre de volume du groupe k
S	:	Entropie ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$S^E$	:	Entropie d'excès
$S^{M,id}$	:	Entropie de mélange dans une solution idéale ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$S_{comb}^E$	:	Entropie combinatoire d'excès
$S_{id}^M$	:	Entropie de mélange dans une solution idéale ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$S_{comb}^M$	:	Entropie combinatoire de mélange
T	:	Température (K)
$T^\circ$	:	Température de référence (K)
$T_E$	:	Température de l'eutectique
$T_f$	:	Température de fusion
$T_{tr}$	:	Température de transition
U	:	Energie interne (J)
$U^{M,id}$	:	Energie interne du mélange dans la solution idéale (J)
$U_{mn}, U_{nm}$	:	Energies d'interactions entre les groupes m et n
V	:	Volume ( $\text{cm}^3$ )
$\bar{V}_i^*$	:	Volume molaire partielle du constituant i.

## TABLE DE NOTATIONS

---

$V^{M,id}$	:	Volume de mélange idéale
$V^E$	:	Volume d'excès ( $\text{cm}^3$ )
$V_i^l$	:	Volume molaire liquide du composant i
$V_k$	:	Volume molaire absolue propre du groupe k ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
$V_{wk}$	:	Volume de Van der Waals ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
$V^E$	:	Volume d'excès ( $\text{cm}^3$ )
$X_m$	:	Fraction molaire du groupe m dans la solution considérée
$x_i^\phi$	:	Fraction molaire du constituant i dans la phase $\phi$
$Y$	:	Fonction thermodynamique
$Y^M$	:	Fonction de mélange
$\bar{Y}_i$	:	Grandeur molaire partielle du constituant i
$\bar{Y}_i^E$	:	Grandeur molaire partielle d'excès du constituant i
$Z$	:	Nombre de coordinations.

### Lettres grecques

$\alpha_s, \alpha_t$	:	Fractions de surface de type s et de type t
$\xi_i$	:	Fraction de surface du constituant i dans le modèle du réseau rigide
$\Psi_{mn}$	:	Facteur de Boltzmann
$\theta_m$	:	Fraction de surface du groupe k dans le mélange
$\Gamma_k$	:	Coefficient d'activité résiduel du groupe k
$\theta_i$	:	Fraction moléculaire de surface du constituant i
$\phi_i$	:	Fraction moléculaire de volume du constituant i
$\varphi_i$	:	Fraction volumique du constituant i dans le mélange
$\mu_i^\phi$	:	Potentiel chimique du constituant i dans la phase $\phi$
$\mu_i^L, \mu_i^S$	:	Potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide et solide
$\mu_i^{0,l}, \mu_i^{0,s}$	:	Potentils chimiques standards du constituant i dans les phases liquide et solide
$\varepsilon_{ss}$ et $\varepsilon_{st}$	:	Energies d'interaction entre deux surfaces (ss) et (st)
$\sigma$	:	Ecart quadratique moyen
$\gamma$	:	Coefficient d'activité
$\gamma_i^\phi$	:	Coefficient d'activité du constituant i dans la phase $\phi$
$\Omega$	:	Fonction de partition configurationnelle

# TABLE DE NOTATIONS

---

$\tau = \frac{T^0}{T}$  : Température réduite

## Lettres minuscules

$a_1^\phi$	:	Activité du composé i dans la phase $\phi$
$a_i$	:	Activité du composé i
$a_{mn}, a_{mn}$	:	Paramètres d'interactions entre les groupes m et n
$f_i$	:	Fugacité du constituant i
$f_0$	:	Fugacité dans l'état de référence
$g$	:	Energie de Gibbs molaire (J.mol <sup>-1</sup> )
$g_{12}$	:	Paramètre énergétique (J.mol <sup>-1</sup> )
$g_{st}$	:	Enthalpie libre molaire d'inter-échange (J.mol <sup>-1</sup> )
$g_{ij}$	:	Energie molaire d'interactions entre le composé i et j
$h$	:	Enthalpie molaire (J.mol <sup>-1</sup> )
$h_{st}$	:	Paramètre énergétique d'inter-échange du modèle réseau rigide (J.mol <sup>-1</sup> )
$i$	:	Relatif au constituant i
$k$	:	Constante de Boltzmann
$q_i$	:	Surface relative de Van der Waals du composé i (cm <sup>2</sup> )
$r_i$	:	Volume relatif de Van der Waals (cm <sup>3</sup> )
$x_1, x_2$	:	Fractions molaires des constituants 1 et 2.

## Exposants

C	:	Relatif au terme combinatoire
Dis	:	Relatif au terme dispersif
Quac	:	Relatif au terme quasichimique
E	:	Grandeur d'excès
L	:	Relatif à la phase liquide
Mid	:	Relatif au mélange idéal
R	:	Relatif au terme résiduel
S	:	Relatif à la phase solide
Tr	:	Relatif à l'état de transition.

## Indices

1	:	HAP
2	:	Alcanes à longue chaîne
F, fus	:	Relatifs à la fusion
I	:	Relatif au composé ou au soluté i
i, j	:	Relatif au type de constituants i ou j
k	:	Relatif au type de groupe k
St	:	Relatif au paramètre d'inter-échange.

## Liste des Figures

Titre de la figure	N° page
<b>Figure I.1:</b> Transition du premier ordre	<b>5</b>
<b>Figure I.2:</b> Transition du type lambda ( $\lambda$ )	<b>7</b>
<b>Figure I.3:</b> Equilibre de phase solide-liquide pour un système binaire	<b>9</b>
<b>Figure II.1:</b> $\Delta H$ , $\Delta G$ et $\Delta S$ , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B [94].	<b>20</b>
<b>Figure II.2:</b> Les différents types de solutions réelles (cas des mélanges binaires)	<b>21</b>
<b>Figure II.3.</b> Les différentes interactions dans une solution régulière [109].	<b>24</b>
<b>Figure II.4:</b> Diagramme de phases d'un système à eutectique simple	<b>29</b>
<b>Figure II.5:</b> Système eutectique avec formation d'un composé congruent [120].	<b>36</b>
<b>Figure II.6:</b> Système eutectique avec formation d'un composé incongruent [120]	<b>37</b>
<b>Figure II.7:</b> Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide ( $\alpha$ et $\beta$ solutions solides).	<b>37</b>
<b>Figure II.8:</b> Miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.	<b>38</b>
<b>Figure II.9:</b> Diagramme liquide-solide avec miscibilité partielle aux phases liquide et solide	<b>38</b>
<b>Figure II.10:</b> Diagramme liquide-solide avec miscibilité totale aux états liquide et solide.	<b>38</b>
<b>Figure II.11:</b> Schéma représentant le passage d'un même état initial au même état final.	<b>40</b>
<b>Figure II.12:</b> Cas d'un équilibre liquide - vapeur isotherme idéal [120].	<b>43</b>
<b>Figure II.13:</b> Variation de la pression en fonction de $(x_1, y_1)$ à température constante [120]	<b>44</b>
<b>Figure II.14:</b> L'équilibre liquide-vapeur isobare [120].	<b>44</b>

<b>Figure II.15:</b> Courbe de solubilité pour un système binaire [119]	<b>45</b>
<b>Figure IV.1:</b> Structure chimique des composés aromatiques étudiés.	<b>66</b>
<b>Figure IV.2 :</b> Appareil ATD de Boersma [31].	<b>69</b>
<b>Figure IV.3:</b> D.S.C à compensation : les micro-fours [39]	<b>70</b>
<b>Figure IV.4:</b> Principe de la régulation [40].	<b>71</b>
<b>Figure IV.5:</b> D.S.C à compensation [45].	<b>71</b>
<b>Figure IV.6:</b> Schéma descriptif du DSC (DSC 204F1 Phoenix ASC, Netzsch)	<b>73</b>
<b>Figure IV.7:</b> Structure moléculaire des <i>n</i> -alcanes à l'état solide [46].	<b>75</b>
<b>Figure IV.8:</b> Thermogrammes des aromatiques purs étudiés.	<b>78</b>
<b>Figure IV.9:</b> Thermogrammes des <i>n</i> -alcanes purs étudiés.	<b>79</b>
<b>Figure IV.10:</b> Equilibre liquide solide du système biphényl (1) + <i>n</i> -octadécane (2).	<b>83</b>
<b>Figure IV.11:</b> Equilibre liquide solide du système biphényl (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>83</b>
<b>Figure IV.12:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -octadécane (2).	<b>84</b>
<b>Figure IV.13:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>84</b>
<b>Figure IV.14:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -heneicosane (2).	<b>85</b>
<b>Figure IV.15:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>85</b>
<b>Figure IV.16:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -pentacosane (2).	<b>86</b>
<b>Figure IV.17:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -triacontane (2).	<b>86</b>
<b>Figure IV.18:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -hentriacontane (2).	<b>87</b>



<b>Figure IV.19:</b> Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + <i>n</i> -hentetracontane (2).	<b>87</b>
<b>Figure IV.20:</b> Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>91</b>
<b>Figure IV.21:</b> Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>91</b>
<b>Figure IV.22:</b> Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -pentacosane (2)	<b>92</b>
<b>Figure IV.23:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -octadécane (2).	<b>92</b>
<b>Figure IV.24:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>93</b>
<b>Figure IV.25:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -heneicosane (2).	<b>93</b>
<b>Figure IV.26:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>94</b>
<b>Figure IV.27:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -pentacosane (2).	<b>94</b>
<b>Figure IV.28:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -triacontane (2).	<b>95</b>
<b>Figure IV.29:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentriacontane (2).	<b>95</b>
<b>Figure IV.30:</b> Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentetracontane (2).	<b>95</b>
<b>Figure IV.31:</b> Diagramme de Tammann du système indole (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>97</b>
<b>Figure IV.32:</b> Diagramme de Tammann du système indole (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>98</b>
<b>Figure IV.33:</b> Diagramme de Tammann du système indole (1) + <i>n</i> -pentacontane (2).	<b>98</b>
<b>Figure IV.34:</b> Diagramme de solubilité du biphényl en solution dans <i>n</i> -alcane	<b>100</b>

<b>Figure IV.35:</b> Diagramme de solubilité du dibenzofurane en solution dans <i>n</i> -alcane	<b>100</b>
<b>Figure IV.36:</b> Diagramme de solubilité d'indole en solution dans <i>n</i> -alcane	<b>101</b>
<b>Figure IV.37:</b> Evolution de la composition en aromatique du point eutectique, $x_e$ , en fonction de la longueur de la chaîne du <i>n</i> -alcane, $N_c$	<b>101</b>
<b>Figure IV.38:</b> Evolution des coefficients d'activité expérimentaux du <i>n</i> -eïcosane ( <i>n</i> -C <sub>20</sub> )	<b>102</b>
<b>Figure IV.39:</b> Evolution des coefficients d'activité expérimentaux du <i>n</i> -eïcosane ( <i>n</i> -C <sub>24</sub> ) en solution dans un HAP :	<b>102</b>
<b>Figure IV.40:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + <i>n</i> -octadécane (2).	<b>107</b>
<b>Figure IV.41:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>107</b>
<b>Figure IV.42:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + <i>n</i> -hentetracontane (2).	<b>108</b>
<b>Figure IV.43:</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -octadécane (2).	<b>110</b>
<b>Figure IV.44:</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>110</b>
<b>Figure IV.45:</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentetracontane (2).	<b>111</b>
<b>Figure IV.46:</b> Diagramme d'ELS du système indole (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>113</b>
<b>Figure IV.47:</b> Diagramme d'ELS du système indole (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>114</b>
<b>Figure IV.48:</b> Diagramme d'ELS du système indole (1) + <i>n</i> -pentacontane (2).	<b>114</b>
<b>Figure IV.49:</b> Evolution des coefficients d'activité du biphényl en solution dans le <i>n</i> -C <sub>18</sub>	<b>119</b>
<b>Figure IV.50:</b> Evolution des coefficients d'activité du système biphényl (1) + <i>n</i> -C <sub>20</sub> (2)	<b>119</b>
<b>Figure IV.51:</b> Evolution des coefficients d'activité du système biphényl (1) + <i>n</i> -C <sub>24</sub> (2)	<b>120</b>

<b>Figure IV.52:</b> Evolution des coefficients d'activité du système biphényl (1) + $n$ -C <sub>30</sub> (2)	<b>120</b>
<b>Figure IV.53:</b> Courbe de solubilité du système dibenzofurane (1) + $n$ -C <sub>21</sub> (2)	<b>122</b>
<b>Figure IV.54:</b> Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + $n$ -C <sub>18</sub> (2)	<b>122</b>
<b>Figure IV.55:</b> Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + $n$ -C <sub>25</sub> (2)	<b>123</b>
<b>Figure IV.56:</b> Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) + $n$ -C <sub>30</sub> (2)	<b>123</b>
<b>Figure IV.57:</b> Evolution des coefficients d'activité du système indole (1) + $n$ -C <sub>20</sub> (2)	<b>125</b>
<b>Figure IV.58:</b> Evolution des coefficients d'activité du système indole (1) + $n$ -C <sub>24</sub> (2)	<b>125</b>
<b>Figure IV.59:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + $n$ -C <sub>18</sub> (2).	<b>127</b>
<b>Figure IV.60:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + $n$ -C <sub>20</sub> (2).	<b>128</b>
<b>Figure IV.61:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + $n$ -C <sub>21</sub> (2).	<b>128</b>
<b>Figure IV.62:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + $n$ -C <sub>24</sub> (2).	<b>129</b>
<b>Figure IV.63:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + $n$ -C <sub>30</sub> (2).	<b>129</b>
<b>Figure IV.64:</b> Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + $n$ -C <sub>31</sub> (2).	<b>130</b>
<b>Figure IV.65:</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + $n$ -C <sub>18</sub> (2).	<b>130</b>
<b>Figure IV.66:</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + $n$ -C <sub>24</sub> (2).	<b>131</b>
<b>Figure IV.67:</b> Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + $n$ -C <sub>25</sub> (2).	<b>131</b>
<b>Figure IV.68:</b> Diagramme d'ELS du système indole (1) + $n$ -C <sub>20</sub> (2).	<b>132</b>
<b>Figure IV.69:</b> Diagramme d'ELS du système indole (1) + $n$ -C <sub>24</sub> (2).	<b>132</b>

## Liste des tableaux

Titre de tableau	N° page
<b>Tableau II.1:</b> Récapitulatif des types de diagrammes liquide-solide usuels [120].	<b>39</b>
<b>Tableau IV.1:</b> Origine et pureté des composés utilisés.	<b>66</b>
<b>Tableau IV.2:</b> Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés	<b>67</b>
<b>Tableau IV.4:</b> Structure cristalline et nombre de molécules par maille des n-alcane [48].	<b>76</b>
<b>Tableau IV.4:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n-octadécane (2).	<b>80</b>
<b>Tableau IV.5:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n-eicosane (2).	<b>80</b>
<b>Tableau IV.6:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n-heneicosane (2).	<b>80</b>
<b>Tableau IV.7:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n-tétracosane (2).	<b>81</b>
<b>Tableau IV.8:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n-pentacosane (2).	<b>81</b>
<b>Tableau IV.9:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n-triacontane (2).	<b>81</b>
<b>Tableau IV.10:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n-hentriacontane (2).	<b>82</b>
<b>Tableau IV.11:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système biphényl (1) + n- hentetracontane (2).	<b>82</b>
<b>Tableau IV.12:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + n-octadécane (2).	<b>88</b>
<b>Tableau IV.13:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + n-eicosane (2).	<b>88</b>
<b>Tableau IV.14:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + n-heneicosane (2).	<b>88</b>
<b>Tableau IV.15:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2).	<b>89</b>

<b>Tableau IV.16:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -pentacosane (2).	<b>89</b>
<b>Tableau IV.17:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -triacontane (2).	<b>89</b>
<b>Tableau IV.18:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentriacontane (2).	<b>90</b>
<b>Tableau IV.19:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentetracontane (2).	<b>90</b>
<b>Tableau IV.20:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système indole (1) + <i>n</i> -eïcosane (2).	<b>96</b>
<b>Tableau IV.21:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système indole (1) + <i>n</i> -tétracosane (2).	<b>96</b>
<b>Tableau IV.22:</b> Température expérimentale d'équilibre solide-liquide, $\Delta H_f$ , et $\Delta H_e$ pour le système indole (1) + <i>n</i> -pentacontane (2).	<b>97</b>
<b>Tableau IV.23:</b> Coordonnées eutectiques expérimentales correspondant aux systèmes binaires étudiés.	<b>99</b>
<b>Tableau IV.24:</b> Volumes et surfaces relatifs des groupes fonctionnels étudiés selon DISQUAC	<b>106</b>
<b>Tableau IV.25:</b> Coefficients d'interéchange dispersive, $C_{ab,l}^{DIS}$ ( $l = 1$ , énergie de Gibbs; $l = 2$ , enthalpie; $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (a,b).	<b>106</b>
<b>Tableau IV.26:</b> Ecart quadratique sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système biphenyl (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>108</b>
<b>Tableau IV.27:</b> Coefficients d'interéchange dispersive, $C_{st,l}^{DIS}$ et $C_{st,l}^{QUAC}$ ( $l = 1$ , énergie de Gibbs; $l = 2$ , enthalpie; $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (s,t).	<b>109</b>
<b>Tableau IV.28:</b> Ecart quadratique sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>109</b>
<b>Tableau IV.29:</b> Coefficients d'interéchange dispersive, $C_{st,l}^{DIS}$ et $C_{st,l}^{QUAC}$ ( $l = 1$ , énergie de Gibbs; $l = 2$ , enthalpie; $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (s,t).	<b>112</b>
<b>Tableau IV.30:</b> Ecart quadratique sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les	<b>113</b>

déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système indole (1) + <i>n</i> -alcane (2).	
<b>Tableau IV.31:</b> Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC modifié)	<b>115</b>
<b>Tableau IV.32:</b> Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Dortmund)	<b>116</b>
<b>Tableau IV.33:</b> Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Dortmund)	<b>116</b>
<b>Tableau IV.34:</b> Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Lyngby)	<b>116</b>
<b>Tableau IV.35:</b> Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Lyngby)	<b>117</b>
<b>Tableau IV.36:</b> Ecarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système biphényle (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>118</b>
<b>Tableau IV.37:</b> Ecarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>121</b>
<b>Tableau IV.38:</b> Ecarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système indole (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>124</b>
<b>Tableau IV.39:</b> Ecarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système HAP (1) + <i>n</i> -alcane (2).	<b>126</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans un axe de recherche concernant les conditions thermodynamiques de la déposition de la phase solide à partir d'un mélange de constituants organiques à haut poids moléculaire. Plusieurs travaux ont été consacrés aux propriétés thermodynamiques de mélanges relatifs à des systèmes légers. Mais les données d'équilibres liquide-solide relatives aux systèmes très peu volatils, formés par des hydrocarbures polycycliques et des alcanes à longue chaîne sont rarement disponibles dans la littérature. Nous compléterons cette base de données avec nos propres expériences et nous l'utiliserons pour discuter des propriétés thermodynamiques des systèmes constitués par un polyaromatique et des n-alcanes.

Les opérations de séparation sont très importantes dans de nombreux procédés industriels, aussi bien dans le cadre de l'industrie chimique lourde (raffinages, distillations) qu'en chimie fine (cristallisations, extractions). Le coût énergétique de ces procédés de séparation est relativement élevé par rapport à d'autres étapes d'un procédé, en particulier la synthèse ; leur optimisation est de ce fait essentielle. La thermodynamique fournit les outils nécessaires pour mieux appréhender les systèmes en équilibre entre phases et permet la modélisation des opérations de séparation. Ainsi, un équilibre liquide-solide permettra de prévoir l'évolution d'un système résultant d'une variation de la température ou de la composition et permettra de calculer également, les grandeurs thermodynamiques des constituants du système tels que les coefficients d'activité, en se basant sur les différentes caractéristiques des composés constituant le mélange [1-5].

A notre connaissance, les systèmes binaires formés d'aromatiques et d'alcanes lourds ont rarement fait l'objet d'études. L'équilibre solide-liquide de naphthalène, l'acénaphthène, l'anthracène, le phénanthrène et le pyrène en solution dans le n-octadécane ont été mesurés par Djordjevic et al. [6]. En 1995, Aoulmi et al. [7] ont mesurés les équilibres solide-liquide et l'enthalpie d'excès de 13 systèmes formés d'aromatiques polycycliques et de n-alcanes allant du n-octadécane (n-C18) au n-pentacosane (n-C25). Mahmoud et al [8,9] ont reporté des données d'équilibres solide-liquide et d'enthalpie d'excès de systèmes formés de polyaromatiques (dibenzofurane, xanthène, et pyrène) et de n-alcanes. En 2006, Khimeche et al. [10] ont utilisé la DSC pour déterminer les solubilités de mélanges binaires présentant un simple eutectique et constitués d'alcanes avec le naphthalène. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux prédits par le DISQUAC et par le modèle UNIFAC modifié (Gmehling et Larsen). En 2007, les équilibres solide-liquide de mélanges binaires de trois systèmes en



## INTRODUCTION GENERALE

---

l'occurrence (dibenzofurane + *n*-tétracosane), (naphtalène + *n*-octacosane) et (naphtalène + *n*-tétracosane), ont été déterminés par Hafsaoui et al. [11] en utilisant un calorimètre différentiel à balayage (DSC). L'utilité des modèles prédictifs tels UNIFAC modifié dans ces deux versions (Dortmund et Lyngby), pour représenter ce type de mélanges à haut poids moléculaire a été mis en évidence et l'analyse des résultats a conduit à proposer une modification des paramètres d'interactions entre groupes constituant les mélanges étudiés. En 2014, Chikh Baelhadj et al. [12,13] ont mesurés les équilibres solide-liquide de quatre systèmes : (dibenzofurane + *n*-hexacosane), (biphenyl + *n*-hexacosane), (dibenzofurane + *n*-docosane) et (biphenyl + *n*-docosane). Les résultats expérimentaux ont été comparés avec ceux obtenus par le modèle DISQUAC.

Notre démarche est basée sur l'hypothèse que la connaissance des équilibres solide-liquide de ces systèmes peut être utile à l'interprétation du comportement des huiles brutes et utiliser la base de données à établir, pour mettre en évidence l'utilité des modèles prédictifs tels que le modèle UNIFAC modifié dans ses deux versions (Dortmund et Lyngby) et le modèle DISQUAC, afin de représenter les mélanges constitués de molécules de taille importante.

Les équilibres solide-liquide de mélanges binaires ont été déterminés en utilisant un calorimètre différentiel à balayage (DSC). Nous aurons à effectuer des mesures de solubilités ainsi que de certaines propriétés auxiliaires (enthalpies de fusion, enthalpie de transition) nécessaires pour établir les fonctions thermodynamiques des mélanges. Les systèmes étudiés expérimentalement comprennent un constituant aromatique polycyclique (le biphenyl), et un composé hétéropolyaromatique polaire (le dibenzofurane, et l'indole) en solution dans un *n*-alcane tel que le *n*-octadécane, le *n*-eicosane, le *n*-heneicosane, le *n*-tétracosane, le *n*-pentacosane, le *n*-triacontane, le *n*-hentriacontane, le *n*-hentetracontane, et le *n*-pentacontane pour ainsi former des séries homologues (19 systèmes binaires).

La faible précision des données expérimentales mesurées à des températures élevées, ainsi que la nature incomplète des informations thermodynamiques apportées par les courbes d'équilibre liquide-solide, imposent un traitement simultané des résultats de plusieurs séries de données. Ceci peut être réalisé en utilisant des méthodes de contribution de groupes. Nous utilisons à cet effet deux méthodes issues de la théorie quasi-réculaire de Guggenheim [14], le modèle DISQUAC proposé par Kehiaian et al. [15], et deux versions du modèle UNIFAC modifié Larsen et al. [16,17], et Gmehling et al. [16-22].

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

La thèse est organisée en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré au concept d'équilibre de phases, l'utilisation des diagrammes de phases, en particulier dans le cas des équilibres solide-liquide. Dans le chapitre II, nous exposons des notions et concepts importants pour mieux appréhender des formalismes thermodynamiques, tels les grandeurs de mélanges, le potentiel chimique, les mélanges, les solutions idéales et réelles, les fonctions d'excès et enfin, des notions sur les coefficients d'activité. Le troisième chapitre est réservé à la présentation détaillée de quelques modèles thermodynamiques à contribution de groupes et leur application. Dans le dernier chapitre (IV) nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus, ainsi que leur discussion, tout en analysant les limites d'application des méthodes de calcul testées sur les systèmes précurseurs choisis et répartis sur trois séries homologues. Une conclusion générale terminera notre travail.

**CHAPITRE I**

**NOTIONS SUR LES EQUILIBRES**

**LIQUIDE-SOLIDE**

## NOTIONS SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

Les équilibres liquide-solide restent pratiquement le seul moyen permettant la détermination des propriétés thermodynamiques de mélanges formés de composés très peu volatils. Pourtant, le nombre de données disponibles dans la littérature est limité. Les équilibres liquide-solide (ELS) permet de représenter la température de fusion dans le cas d'un mélange en fonction de la composition ; ils renseignent sur l'état physique du mélange considéré et sur la miscibilité des constituants.

### I.1. Conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-liquide

L'équilibre thermodynamique est basé sur l'uniformité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases [23]:

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad (\text{I.1})$$

$\mu_i^\phi$  est le potentiel chimique du composé  $i$  dans la phase considérée  $\phi$  ( $\phi = S$  pour la phase solide et  $L$  pour la phase liquide). Si l'état de référence,  $g_i^\phi(T, P)$ , est défini comme étant le potentiel chimique du constituant  $i$  pur dans la phase  $\phi$ , dans le même état physique, à la même température et à la même pression que la solution, nous pouvons alors écrire:

$$\mu_i^\phi = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \text{Ln}[a_i^\phi(T, P, x)] = g_i^\phi(T, P) + RT \cdot \text{Ln}[x_i^\phi \cdot \gamma_i^\phi(T, P, x)] \quad (\text{I.2})$$

Dans cette expression,  $a_i^\phi$  est l'activité du constituant  $i$ ,  $x_i^\phi$  sa fraction molaire,  $\gamma_i^\phi$  son coefficient d'activité dans la phase considérée. En utilisant la relation (I.2), la condition d'équilibre liquide-solide d'un constituant  $i$  peut s'écrire sous la forme:

$$RT \cdot \text{Ln} \left[ \frac{x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P)}{x_i^S \cdot \gamma_i^S(T, P)} \right] = g_i^S(T, P) - g_i^L(T, P) = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (\text{I.3})$$

Dans le cas où les constituants du mélange sont immiscibles en phase solide, on a

$$x_i^S = 1 \text{ et } \gamma_i^S = 1 \quad (\text{I.4})$$

Finalement, à l'équilibre la composition du mélange liquide est déterminée par l'expression:

$$RT \cdot \text{Ln} \left[ x_i^L \cdot \gamma_i^L(T, P) \right] = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (\text{I.5})$$

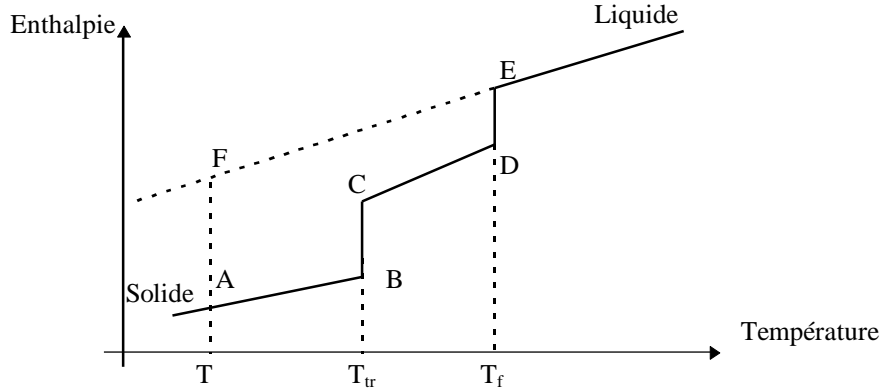
Avec  $\Delta G_i^f(T, P)$  l'énergie de Gibbs de fusion du constituant  $i$  à la température  $T$ . Elle est nulle à la température de fusion  $T_f$  du constituant  $i$ . Pour  $T$  différente de  $T_f$ , elle peut être calculée à partir des propriétés thermodynamiques du corps pur  $i$ , telles l'enthalpie de fusion,

# CHAPITRE I : NOTIONS SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

$\Delta H_i^f(T_f, P) = \Delta H_i^f$ , l'enthalpie de transition entre phases solides ainsi que les capacités calorifiques des deux phases.

## I.1.1. Transition du premier ordre

Si un constituant  $i$  présente une transition solide-solide du premier ordre, cette transition est à température constante et de même nature que la fusion; l'évolution de l'enthalpie du constituant  $i$  en fonction de la température est schématisée sur la **figure I.1** [24-27].



**Figure I.1:** Transition du premier ordre

Pour un constituant  $i$ , la variation de l'énergie de Gibbs de l'état A (solide) à l'état F (liquide métastable) est:

$$\Delta G_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow F)} - T \cdot \Delta S_{i(A \rightarrow F)} \quad (\text{I.6})$$

Dans la suite du raisonnement, on utilisera les notations suivantes:

$$\Delta G_i = \Delta G_i^f(T_f, P) \quad (\text{I.7})$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f(T_f, P) \quad (\text{I.8})$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f(T_f, P) \quad (\text{I.9})$$

L'enthalpie et l'entropie étant des fonctions d'état, nous pouvons donc écrire:

$$\Delta H_{i(A \rightarrow F)} = \Delta H_{i(A \rightarrow B)} + \Delta H_{i(B \rightarrow C)} + \Delta H_{i(C \rightarrow D)} + \Delta H_{i(D \rightarrow E)} + \Delta H_{i(E \rightarrow F)} \quad (\text{I.10})$$

L'étape  $B \rightarrow C$  correspond à la transition du premier ordre et l'étape  $D \rightarrow E$  caractérise la fusion du constituant  $i$ .

$$\Delta H_i = \int_T^{T_{tr}} C_{p,i,1}^S \cdot dT + \Delta H_i^{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_f} C_{p,i,2}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C_{p,i}^L \cdot dT \quad (\text{I.11})$$

On suppose que la variation de l'enthalpie du constituant  $i$  avec la température est la même avant et après la transition, donc:

## CHAPITRE I : NOTIONS SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

---

$$C_{p_{i,1}}^S = C_{p_{i,2}}^S = C_{p_i}^S \quad (\text{I.12})$$

Nous aurons finalement:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{\text{tr}} - \int_T^{T_f} \Delta C_{p_i} \cdot dT \quad (\text{I.13})$$

$$\text{et } \Delta C_{p_i} = C_{p_i}^L - C_{p_i}^S \quad (\text{I.14})$$

Il en est de même pour la variation d'entropie  $\Delta S_i$  entre le solide et le liquide métastable à la température T:

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{\text{tr}} - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_{p_i}}{T} \cdot dT \quad (\text{I.15})$$

On suppose que, dans l'intervalle de température  $[T, T_f]$ ,  $\Delta C_p$  est constante:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \Delta H_i^{\text{tr}} - \Delta C_{p_i} \cdot [T_f - T] \quad (\text{I.16})$$

et

$$\Delta S_i = \Delta S_i^f + \Delta S_i^{\text{tr}} - \Delta C_{p_i} \cdot \text{Ln} \frac{T_f}{T} \quad (\text{I.17})$$

On peut ainsi écrire l'expression de l'énergie de Gibbs en remplaçant les relations (I.16) et (I.17) dans l'équation (I.6).

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f - T \cdot \Delta S_i^f + \Delta H_i^{\text{tr}} - T \cdot \Delta S_i^{\text{tr}} + \Delta C_{p_i} \cdot \left[ T \cdot \text{Ln} \frac{T_f}{T} + T - T_f \right] \quad (\text{I.18})$$

$$\Delta S_i^f = \frac{\Delta H_i^f}{T_f} \quad \text{et} \quad \Delta S_i^{\text{tr}} = \frac{\Delta H_i^{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} \quad (\text{I.19})$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_f} \right] + \Delta H_i^{\text{tr}} \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_{\text{tr}}} \right] + T \cdot \Delta C_{p_i} \cdot \left[ \text{Ln} \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \quad (\text{I.20})$$

Finalement, l'équation d'équilibre solide-liquide d'un corps présentant une transition du premier ordre (comme dans notre cas, le n-triacontane) s'écrit en substituant la relation (I.20) dans la relation (I.5):

1) Si  $T < T_{\text{tr}}$ :

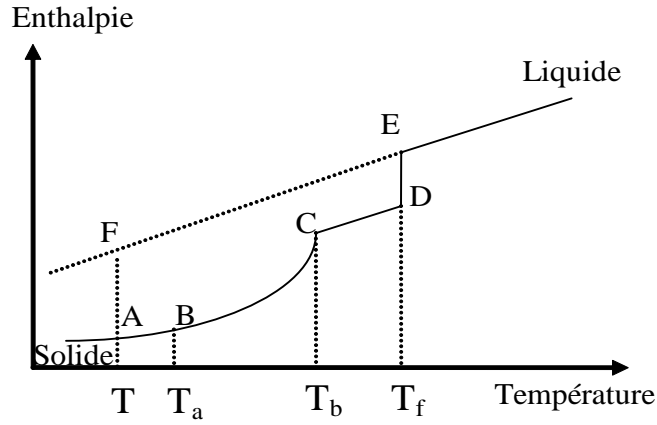
$$\text{Ln} x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{\Delta H_i^{\text{tr}}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{tr}}} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left[ \text{Ln} \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \text{Ln} \gamma_i \quad (\text{I.21})$$

2) Si  $T > T_{\text{tr}}$ :

$$\text{Ln} x_i = -\frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \cdot \left[ \text{Ln} \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \text{Ln} \gamma_i \quad (\text{I.22})$$

## I.1.2. Transition du second ordre

La **figure I.2** montre schématiquement l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température pour un composé  $i$  présentant une transition solide-solide du type lambda [24-29].



**Figure I.2:** Transition du type lambda ( $\lambda$ )

Contrairement à la transition du premier ordre, la transition du type lambda ne se produit pas à une température constante, mais dans un intervalle de température [ $T_a$ ,  $T_b$ ]. En suivant le même raisonnement que dans le cas d'une transition du premier ordre, on obtient:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_a} C_{p_i,I}^S \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i} \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} C_{p_i,II}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_f}^T C_{p_i}^L \cdot dT \quad (\text{I.23})$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_a} \frac{C_{p_i,I}^S}{T} \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}}{T} \cdot dT + \int_{T_b}^{T_f} \frac{C_{p_i,II}^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f + \int_{T_f}^T \frac{C_{p_i}^L}{T} \cdot dT \quad (\text{I.24})$$

De même que, si on suppose que la variation de la capacité calorifique du composé  $i$  avec la température est la même avant et après la transition, les relations (I.23) et (I.24) deviennent:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_f} C_{p_i}^S \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i} \cdot dT - \int_{T_a}^{T_b} C_{p_i}^S \cdot dT + \Delta H_i^f - \int_T^{T_f} C_{p_i}^L \cdot dT \quad (\text{I.25})$$

$$\Delta S_i = \int_T^{T_f} \frac{C_{p_i}^S}{T} \cdot dT + \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}}{T} \cdot dT - \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_{p_i}^S}{T} \cdot dT + \Delta S_i^f - \int_T^{T_f} \frac{C_{p_i}^L}{T} \cdot dT \quad (\text{I.26})$$

Dans le domaine de températures [ $T_a$ ,  $T_b$ ],  $C_{p_i}^S$  est assimilée à la chaleur spécifique de la ligne de base et sera notée  $C_{p_B}$ .

$$\text{En posant : } \Delta C_{p_i} = C_{p_i}^L - C_{p_i}^S \quad (\text{I.27})$$

les équations (I.26) et (I.27) deviennent:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT - \int_T^{T_f} \Delta C_{p_i} \cdot dT \quad (\text{I.28})$$

$$\text{et } \Delta S_i = \Delta S_i^f + \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_{p_i}}{T} \cdot dT, \quad (\text{I.29})$$

ce qui nous donne:

$$\begin{aligned} \Delta G_i = \Delta H_i^f \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_f} \right] + T \cdot \Delta C_{p_i} \cdot \left[ \text{Ln} \frac{T_f}{T} + 1 - \frac{T_f}{T} \right] \\ + \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT - T \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

En substituant la relation (I.30) dans la relation (I.5), on obtient l'équation d'équilibre liquide-solide d'un composé présentant une transition du type lambda.

$$\begin{aligned} \text{Ln} x_i = \frac{\Delta H_i^f}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \cdot \left[ \text{Ln} \frac{T}{T_f} + \frac{T_f}{T} - 1 \right] - \text{Ln} \gamma_i \\ - \underbrace{\frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT + \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT}_{\lambda} \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

Pour des températures  $T < T_b$ , la transition  $\lambda$  s'obtient par la relation:

$$\lambda = \frac{1}{RT} \int_{T_a}^{T_b} (C_{p_i} - C_{p_B}) \cdot dT - \frac{1}{R} \int_{T_a}^{T_b} \frac{(C_{p_i} - C_{p_B})}{T} \cdot dT \quad (\text{I.32})$$

c'est à dire:

$$\lambda = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p}{R} \quad (\text{I.33})$$

Si  $T > T_b$ , on ne tient pas compte de la transition et  $\lambda = 0$

## I.2. Composés définis

Souvent, on observe dans les diagrammes de phase liquide-solide la formation de composés de stœchiométrie définie ( $A_nB_m$  pour un système binaire formé des composés A et B) avec un point de fusion congruent ou non. Ces composés ne peuvent exister qu'en phase solide et à la fusion, ils subissent une décomposition en A et B liquides (la fusion est dite congruente), soit en solide avec une stœchiométrie différente de  $A_nB_m$  et un liquide (la fusion est dite non congruente) [25,29].

Les composés moléculaires sont le plus souvent immiscibles dans la phase solide. En effet, pour pouvoir former une solution solide, il faut introduire dans le réseau cristallin du



## CHAPITRE I : NOTIONS SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

constituant A les molécules du constituant B, soit en substituant A, soit en plaçant B dans des sites interstitiels. L'énergie mise en jeu dans ce processus contient certainement un terme interactionnel de grandeur comparable à celle du mélange liquide. A l'état liquide, la forme et la taille différentes des molécules n'empêchent pas la miscibilité; l'interaction étant le facteur déterminant de la solubilité. Par contre, à l'état solide la substitution dans un réseau d'une molécule par une autre de taille ou de forme même légèrement différente, produit une distorsion du cristal. A l'énergie interactionnelle, il faut donc ajouter l'énergie de distorsion. Cette dernière peut être si grande, quand la géométrie des molécules est très différente, qu'elle peut empêcher totalement la miscibilité à l'état solide, même si les énergies de contact sont favorables. On comprend ainsi pourquoi la plupart des substances organiques ne se mélangent pas à l'état solide. D'autre part, nous observons souvent la formation de composés de stœchiométrie définie dans le cas où les molécules A et B ont tendance à s'agréger et à former des 'clusters' de type  $A_nB_m$ , constituant un élément de base d'un nouveau réseau cristallin. Ce comportement est observé dans le cas de systèmes dans lesquels les molécules A et B peuvent former une liaison hydrogène ou s'associer par un transfert de charge [25,29].

Le schéma général de l'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-solide ne peut être appliqué dans ce cas qu'aux branches du liquidus correspondant à l'équilibre entre la solution et le solide constitué de A ou de B pur. En ce qui concerne le domaine des concentrations où existe le composé chimique, il convient d'appliquer le formalisme de la réaction chimique. Ainsi, pour calculer à partir du diagramme les coefficients d'activité de ces composés, il conviendra d'utiliser lors du traitement des données, uniquement les parties du diagramme situées au delà de l'existence du composé défini [25,29].

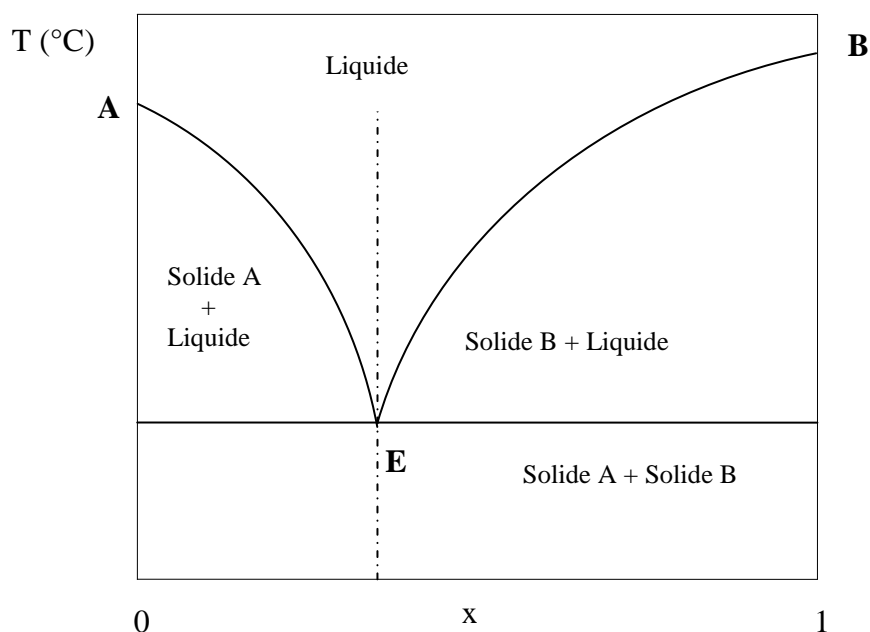


Figure I.3: Equilibre de phase solide-liquide pour un système binaire

## **CHAPITRE II**

# **FORMALISME THERMODYNAMIQUE**

### FORMALISME THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique présente un double défi ; elle nécessite la découverte de phénomènes encore pas ou peu connus, ensuite leur représentation sous forme mathématique dans le cadre d'une démarche thermodynamique nécessitant un effort de modélisation.

#### II.1. Fonctions de mélanges

##### II.1.1. Grandeurs molaires partielles

Les grandeurs molaires partielles constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange; à ce titre elles dépendent en tout premier lieu de la nature du constituant. Elles représentent également la "réponse du milieu" à l'addition de ce constituant et sont donc liées à la nature des autres constituants et à la composition du mélange; elles sont fonction de la température et de la pression [30-32].

Soit un système renfermant  $k$  constituants, il est caractérisé par les variables d'état,  $P, T$  et des nombres de moles  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$  de chaque constituant. Si l'on désigne par  $Y(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$  une fonction thermodynamique ( $Y$  peut être par exemple  $U, H$  ou  $G$ ), elle est extensive et homogène, du premier ordre par rapport à  $n_i$  :

$$Y(P, T, an_1, an_2, an_3, \dots, an_k) = aY(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) \quad (\text{II.1})$$

$P, T$  étant constantes et  $a$ , un coefficient relatif aux rapports molaires dans le système. D'où la différentielle totale exacte de  $Y$ :

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{II.2})$$

$\bar{Y}_i(P, T, X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_{K-1})$  étant une fonction intensive,  $\bar{Y}_i$  est la grandeur molaire partielle du constituant  $i$  :

$$\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.3})$$

##### II.1.2. Théorème d'Euler

A partir de l'équation (II.1) on a :

$$\frac{dY}{da} = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial Y}{\partial an_i} \right)_{n_j \neq i} \left( \frac{\partial an_i}{\partial a} \right)_{n_j \neq i} = Y(n_1, \dots, n_i, \dots, n_K) \quad (\text{II.4})$$

$$\sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq i} n_i = Y(n_1, \dots, n_2, \dots, n_K) \quad (\text{II.5})$$

Pour  $a=1$  et en tenant compte de l'équation (II.3), on obtient:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i \quad (\text{II.6})$$

Donc, le comportement des mélanges est lié à celui des grandeurs molaires partielles  $Y_i$ .

### II.1.3. Grandeurs de mélange

Comparons les propriétés des corps purs dans les mêmes conditions de pression et de température que le mélange.

Etat initial (corps purs)

$n_1, n_i, \dots, n_k$   
 $\downarrow$   
 $Y_i^*(P, T)$

$\longleftrightarrow$   
 $P, T = \text{Constantes}$

Etat final (solution)

$n_1, n_i, \dots, n_k$   
 $\downarrow$   
 $Y_i(P, T, X_i, X_{k-1})$

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i^* \quad (\text{II.7})$$

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (\text{II.8})$$

La relation (II.7) s'écrira pour une mole:

$$Y^M = \frac{Y}{\sum_{i=1}^K n_i} \quad (\text{II.9})$$

$Y^M$  est appelée fonction de mélange, elle est intensive, d'où :

$$Y^M = \sum_{i=1}^K X_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*) \quad (\text{II.10})$$

Considérons la propriété thermodynamique constituée par le volume  $V$ . La grandeur de mélange est notée  $V^M$ . Les constituants  $i$  sont formés par  $n_i$  moles du corps  $i$  dans l'état de référence du mélange. Pris isolément, ils occupent chacun un volume molaire  $V_{mi}^0$  (l'exposant 0 indique le corps pur). Le volume de mélange est alors :

$$V^M = V - \sum_i n_i V_{mi}^0 \quad (\text{II.11})$$

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Nous pouvons écrire pour les propriétés des grandeurs molaires partielles:  $V = \sum_i N_i \bar{V}_i$  où

$\bar{V}_i$  est le volume molaire partiel du constituant i. La grandeur de mélange s'écrira alors :

$$V^M = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{mi}^0) \quad (\text{II.12})$$

De même, l'enthalpie de mélange (souvent appelée chaleur de mélange) vaut :

$$H^M = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{mi}^0) \quad (\text{II.13})$$

L'enthalpie libre de mélange est égale à :

$$G^M = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{mi}^0) \quad (\text{II.14})$$

Il est possible de définir des grandeurs partielles de mélange de la manière suivante:

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (\text{II.15})$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_{mi}^0 \quad (\text{II.16})$$

$$\bar{G}_i^M = \mu_i^M = \mu_i - \mu_{mi}^0 \quad (\text{II.17})$$

Ces grandeurs partielles de mélange sont intensives et tendent vers zéro lorsque le mélange est assimilé à un corps pur.

### II.2. Notions sur le potentiel chimique

Les conditions d'équilibre déduites du second principe conduisent à accorder une importance particulière à la fonction enthalpie libre. La condition de réversibilité d'un processus de changement de phase ou d'une réaction chimique s'exprimera, de même, en fonction de la contribution que le constituant transféré ou transformé apporte à l'enthalpie libre du système. Cette grandeur molaire partielle est donc d'une importance primordiale ; c'est le potentiel chimique [23,33].

Le système possède des fonctions caractéristiques qui diminuent au cours de la transformation réelle ; ces fonctions se comportent comme des potentiels thermodynamiques: les variables sont (P, T) pour la fonction caractéristique G, (V, T) pour F, (S, V) pour U et enfin, (S, P) pour la fonction caractéristique H.

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{II.18})$$

$\mu_i$  est le potentiel chimique du constituant i dans la solution. On obtient :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.19})$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.20})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.21})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.22})$$

Les quatre relations précédentes sont des expressions égales du potentiel chimique qui peuvent chacune, lui servir de définition.

### II.2.1. Potentiel chimique du gaz parfait

La relation donnant la variation du potentiel chimique avec la pression est :

$$\left( \frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_i^* \quad (\text{II.23})$$

Le volume molaire  $\bar{V}_i^*$  du gaz parfait se déduit de l'équation d'état des gaz parfaits

$$\bar{V}_i^* = \frac{RT}{P} \quad (\text{II.24})$$

Par intégration entre une pression de référence  $P^0$  et la pression  $P$ , à température constante  $T$  :

$$\mu(T, P) - \mu^0(T, P) = \int_{P^0}^P d\mu_i^* = \int_{P^0}^P RT \frac{dP}{P} = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Soit, } \mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right). \quad (\text{II.26})$$

Dans un mélange idéal, on montre facilement que le potentiel chimique du gaz  $i$  s'exprime en fonction de sa pression partielle  $P_i$  :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right). \quad (\text{II.27})$$

Si l'on fait intervenir la fraction molaire  $y_i$  du gaz  $i$  dans le mélange, on aura:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + RT \ln(y_i). \quad (\text{II.28})$$

### II.2.2. Potentiel chimique du gaz réel

L'écart à l'idéalité peut être décrit en introduisant une nouvelle grandeur  $f_i$ , nommée fugacité, fonction de la température, de la pression et de la composition. La fugacité est telle que le potentiel chimique du gaz réel s'exprime par la même expression que le gaz parfait, en remplaçant simplement *pression* par *fugacité* :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i) \quad (\text{II.29})$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression partielle  $p_i$ .

Le rapport  $\varphi_i(T, P, y_i) = \frac{f_i(T, P, y_i)}{p_i}$  est appelé coefficient de fugacité, tel que :  $\lim_{P \rightarrow 0} \varphi_i = 1$

### II.2.3. Potentiel chimique d'un constituant en phase condensée

#### II.2.3.1. Constituant pur

La variation du potentiel chimique avec la pression peut être négligée, donc le potentiel chimique d'un constituant pur ne dépendra que de la température:

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T). \quad (\text{II.30})$$

#### II.2.3.2. Constituant dans un mélange liquide ou solide

Si le mélange est idéal, par définition, le potentiel chimique du constituant  $i$  s'écrit:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i). \quad (\text{II.31})$$

$x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange ( $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ ) et  $\mu_i^*(T, P)$ , le potentiel chimique du constituant  $i$  pur. Si le mélange est non idéal, le problème est traité comme celui existant entre un gaz réel et un gaz parfait en mélange idéal.

#### II.2.3.3. Constituant soluté d'une solution

Dans ce cas, il est commode de faire référence à un état infiniment dilué. La composition de la solution peut être décrite par l'une des trois variables: concentration molaire, molalité et fraction molaire. Il en résulte trois expressions du potentiel ; en fonction des concentrations molaires  $C_i$ , l'expression générale du potentiel est :

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{C_i}{C^0} + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.32})$$

La concentration de référence,  $C^0$ , est prise égale à 1 mol/litre et le coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , tend vers 1 lorsque  $C_i$  tend vers zéro (solution infiniment diluée).

Pour une solution diluée idéale, le potentiel chimique du constituant  $i$  s'écrit :

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{C_i}{C^0} \approx \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^0} \quad (\text{II.33})$$

En fonction des molalités  $m_i$ , l'expression générale du potentiel chimique devient :

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln \frac{m_i}{m_0} + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.34})$$

La molalité de référence,  $m_0$  est de 1 mol/kg et le coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , tend vers 1 lorsque  $m_i$  tend vers zéro. En fonction de la fraction molaire  $x_i$  du constituant  $i$ , la même démarche conduit à :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.35})$$

Le potentiel chimique d'un constituant à l'état de référence correspond à  $x_i = 1$ . Pour une solution infiniment diluée, on a :  $x_i \rightarrow 0$ . De façon analogue, pour une solution diluée idéale, on a :  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln(x_i)$ .

$$(\text{II.36})$$

### II.2.4. Potentiel thermodynamique

Les fonctions caractéristiques ou potentiels thermodynamiques, sont liées aux potentiels chimiques des constituants par l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle:  $\mu_i = \bar{G}_i$

A partir de l'équation (II.6), on a:

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (\text{II.37})$$

$$H = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i + TS \quad (\text{II.38})$$

$$U = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i + TS - PV \quad (\text{II.39})$$

$$F = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i - PV \quad (\text{II.40})$$

### II.2.5. Relation de Gibbs-Duhem

En dérivant l'équation (II.37), on obtient:

$$dG = \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (\text{II.41})$$

En combinant les équations (II.22) et (II.41), on obtient:

$$\sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (\text{II.42})$$

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.43})$$

L'équation (II.43) représente l'expression générale de Gibbs-Duhem. Dans le cas où P et T sont constantes, cette équation s'écrira:



$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.44})$$

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.45})$$

### II.3. Fugacité

#### II.3.1. Définition de la fugacité

La fugacité a les propriétés de l'enthalpie libre molaire. Lorsque plusieurs phases sont en contact, elle possède les propriétés du potentiel chimique lors de l'évolution, ou encore à l'équilibre des systèmes considérés [23,34]. En considérant les variations isothermes du potentiel chimique, on aura à température constante:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (\text{II.46})$$

$f_i$  est la fugacité du constituant  $i$ .

On peut écrire également l'équation (II.46) sous la forme :

$$\mu_i = RT \ln f_i + B(T) \quad (\text{II.47})$$

$B(T)$  est une fonction de  $T$  seulement.

D'après l'équation (II.23), on a :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \bar{V}_i \quad (\text{II.48})$$

En combinant l'équation (II.48) avec l'équation (II.46), on obtiendra :

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (\text{II.49})$$

Dans le cas du constituant pur gazeux, on a :

$$\bar{V}_i = V_i = \frac{Z_i RT}{P} \quad (\text{II.50})$$

$\bar{V}_i$  est le volume molaire partiel du constituant  $i$ .  $V_i$  est le volume molaire partiel du gaz pur correspondant et  $Z_i$ , son facteur de compressibilité.

$$\text{A une température constante, } d \ln f_i = Z_i d \ln P \quad (\text{II.51})$$

Si le gaz est parfait, alors :

$$d \ln f_i = d \ln P, (Z_i = 1) \quad (\text{II.52})$$

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Sachant qu'aux basses pressions, le comportement d'un gaz réel se rapproche de celui d'un

gaz parfait, on aura:  $\left( \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \right)$ . La fugacité peut être considérée comme pression

d'équilibre corrigée. Dans un système en équilibre, pour un constituant donné, elle est la même dans les deux phases.

### II.3.2. Variation de la fugacité en fonction de T et P

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (\text{II.53})$$

Par intégration:

$$\ln \left( \frac{(f_i)_2}{(f_i)_1} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}_i dP \quad (\text{II.54})$$

Pour une mole de constituants, la variation d'enthalpie libre est donnée par :

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \left( \frac{f_i^*}{f_i} \right) \text{ à } T = \text{constante.} \quad (\text{II.55})$$

$$\left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \left( \frac{\mu_i^*}{T} \right) = R \ln(f_i^*) - R \ln(f_i) \quad (\text{II.56})$$

$$\frac{\partial \left( \frac{\mu_i^*}{T} \right)}{\partial T} - \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} = R \left[ \frac{\partial \ln(f_i^*)}{\partial T} - \frac{\partial \ln(f_i)}{\partial T} \right] \quad (\text{II.57})$$

$$\text{Or : } \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (\text{II.58})$$

L'équation (II.57) deviendra alors :

$$\frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} - \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = -\frac{(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)}{RT^2} \quad (\text{II.59})$$

$$\text{A faible pression: } f_i^* = P_i^* \left( \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \right) \quad (\text{II.60})$$

$$\left( \frac{\partial \ln f_i^*}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \ln P_i^*}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (\text{II.61})$$

$$D'o\grave{u}: \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)}{R T^2} \quad (\text{II.62})$$

La différence  $(\bar{h}_i^* - \bar{h}_i)$  est la variation d'enthalpie lors du passage du constituant  $i$  d'un état à pression  $P$ , vers un état à très basse pression  $P^*$ . Pour un constituant dans une phase liquide, cette différence est appelée chaleur partielle idéale de vaporisation.

### II.3.3. Variation de la fugacité avec la composition

D'après l'équation de Gibbs-Duhem, on peut écrire à  $T$  et  $P$  constantes :

$$x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{II.63})$$

Des valeurs expérimentales sont nécessaires pour caractériser les variations de la fugacité avec la composition.   basse pression, la phase vapeur étant assimilée à une vapeur parfaite ; on peut remplacer la fugacité par la pression dans l'équation (II.63). Ce qui donne l'équation de Gibbs-Duhem-Margules:

$$x_1 \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} = 0 \text{   } T \text{ et } P \text{ constantes.} \quad (\text{II.64})$$

## II.4. Mélanges - Solutions

Les mélanges liquides contenant un corps polaire présentent généralement d'importantes déviations à l'idéalité. Le comportement des composés auto-associés en chaîne (alcools, amines) a fait l'objet de nombreux travaux reposant soit, sur l'hypothèse des solutions idéales associées, soit sur un modèle combinant effets physiques et chimiques [35, 36].

### II.4.1. Mélanges de gaz parfaits

Dans un mélange de gaz parfaits, chaque constituant est caractérisé par une expression analogue où,  $P_i$  est la pression partielle du gaz dans le mélange [11].

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(P_i) \quad (\text{II.65})$$

$$P_i = x_i P \quad (\text{II.66})$$

$$\text{Soit: } \mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(P) + R T \ln(x_i) \quad (\text{II.67})$$

$$\text{Ou encore: } \mu_i = \mu_i^* + R T \ln(x_i) \quad (\text{II.68})$$

$x_i$  représente la fraction molaire du gaz dans le mélange. On peut en déduire que dans un mélange gazeux, le potentiel chimique d'un gaz parfait à  $T$  et  $P$  constantes, est égal à la somme de :

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

- Son enthalpie libre molaire (standard, à la pression atmosphérique) lorsqu'il se trouve à l'état pur, à T et P.

- Un terme correctif de mélange.

Si l'on mélange une mole de gaz parfait A, à la température T et sous la pression atmosphérique, à une mole de gaz parfait B, dans les mêmes conditions de température et de pression, on peut écrire pour chaque gaz avant mélange:

$$\mu_A = \mu_A^0 \quad \text{et} \quad \mu_B = \mu_B^0 \quad (\text{II.69})$$

Après mélange, nous avons:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R T \ln(P_A) ; \quad \mu_B = \mu_B^0 + R T \ln(P_B) \quad (\text{II.70})$$

$$\mu_A = \mu_A^* + R T \ln(x_A) ; \quad \mu_B = \mu_B^* + R T \ln(x_B) \quad (\text{II.71})$$

et l'enthalpie libre du mélange vaut :

$$G = \mu_A + \mu_B = G^0 + R T \ln(x_A x_B) \quad (\text{II.72})$$

Le terme  $R T \ln(x_A x_B)$  représente l'enthalpie libre du mélange.

### II.4.2. Solutions idéales

#### II.4.2.1. Définition

Dans l'étude des solutions, il est nécessaire d'introduire le concept de solution idéale ; celle-ci est prise comme référence pour la comparaison de solutions réelles et pour lesquelles les comportements de certaines solutions se rapprochent. Dans une solution idéale, la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire sur toute la gamme de concentration et à toute température et toute pression [23,36]:

$$f_i = k_i x_i \quad (\text{II.73})$$

$f_i$  est la fugacité du constituant 1 dans la solution gazeuse, liquide ou solide considérée.  $x_i$  est sa fraction molaire et  $k_i$ , la constante de proportionnalité.

$$\text{Pour } x_i = 1, \text{ on a } f_i = k_i \cdot 1 = f_i^0 \quad (\text{II.74})$$

$f_i^0$  est la fugacité du constituant i pur à P et T données et dans le même état, d'où :

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (\text{II.75})$$

A partir de cette équation relative à la solution idéale, peuvent être déduits deux résultats importants concernant le volume de mélange et l'entropie de mélange.

## II.4.2.2 Fonctions de mélange de la solution idéale

En se basant sur l'équation (II.10) où  $Y^M = \sum_{i=1}^K X_i (\bar{Y}_i - \bar{Y}_i^*)$ , on a :

$$G^{M,id} = \sum_{i=1}^k x_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*) \quad (\text{II.76})$$

$$G^{M,id} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (\text{II.77})$$

$$S^{M,id} = - \left( \frac{\partial G^{M,id}}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (\text{II.78})$$

$$S^{M,id} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (\text{II.79})$$

D'où les équations (II.80) à (II.82):

$$H^{M,id} = G^{M,id} + TS^{M,id} \quad (\text{II.80})$$

$$H^{M,id} = 0 \quad (\text{II.81})$$

$$C_p^{M,id} = 0 \quad (\text{II.82})$$

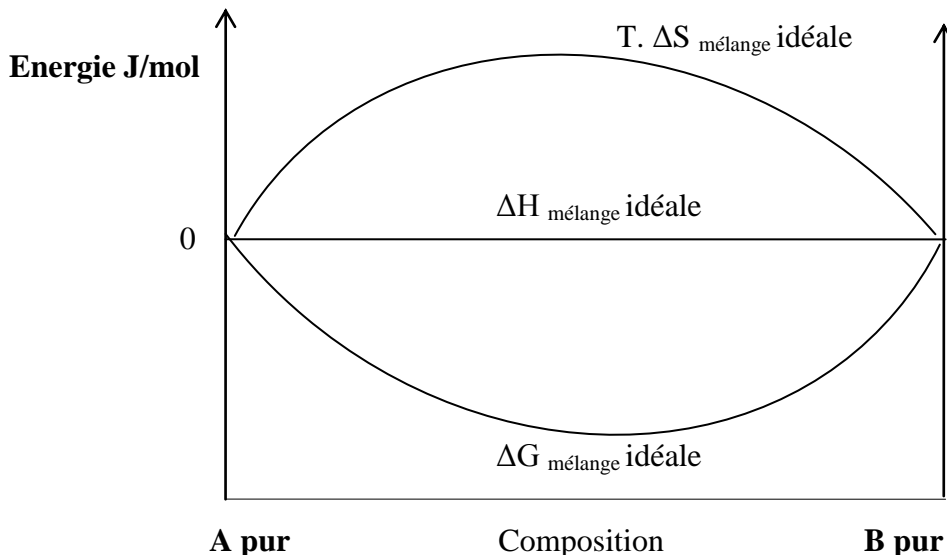
Donc la variation d'énergie libre, G, lors du mélange est due uniquement à un changement d'entropie. Les équations (II.83) et (II.84) mènent à établir les relations (II.85) et (II.86):

$$V^{M,id} = - \left( \frac{\partial G^{M,id}}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (\text{II.83})$$

$$V^{M,id} = 0 \quad (\text{II.84})$$

$$U^{M,id} = 0 \quad (\text{II.85})$$

$$F^{M,id} = 0 \quad (\text{II.86})$$



**Figure II.1:**  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$ , pour un mélange idéal de deux composés purs A et B [23].

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

On peut conclure dans un premier temps, qu'un mélange de deux constituants formant une solution idéale est réalisé sans changement de volume, sans variation d'enthalpie et donc, sans dégagement ou absorption de chaleur. La variation d'entropie au cours de la formation de la solution à partir de ses constituants purs (figure II.1) ne dépendra que de la quantité et des concentrations des constituants [23,36].

### II.4.3. Solutions réelles - Cas des mélanges binaires

La solution idéale traitée au précédent paragraphe est un cas limite que certaines solutions approchent. Cependant, le comportement de la plupart des solutions dévie en général de l'idéalité. Les principaux types de binaires réels à deux phases sont indiqués sur les diagrammes  $(P, x, y)$ ,  $(T, x, y)$  et  $(x, y)$  représentés sur les figures (II.2 a) à (II.2.d).

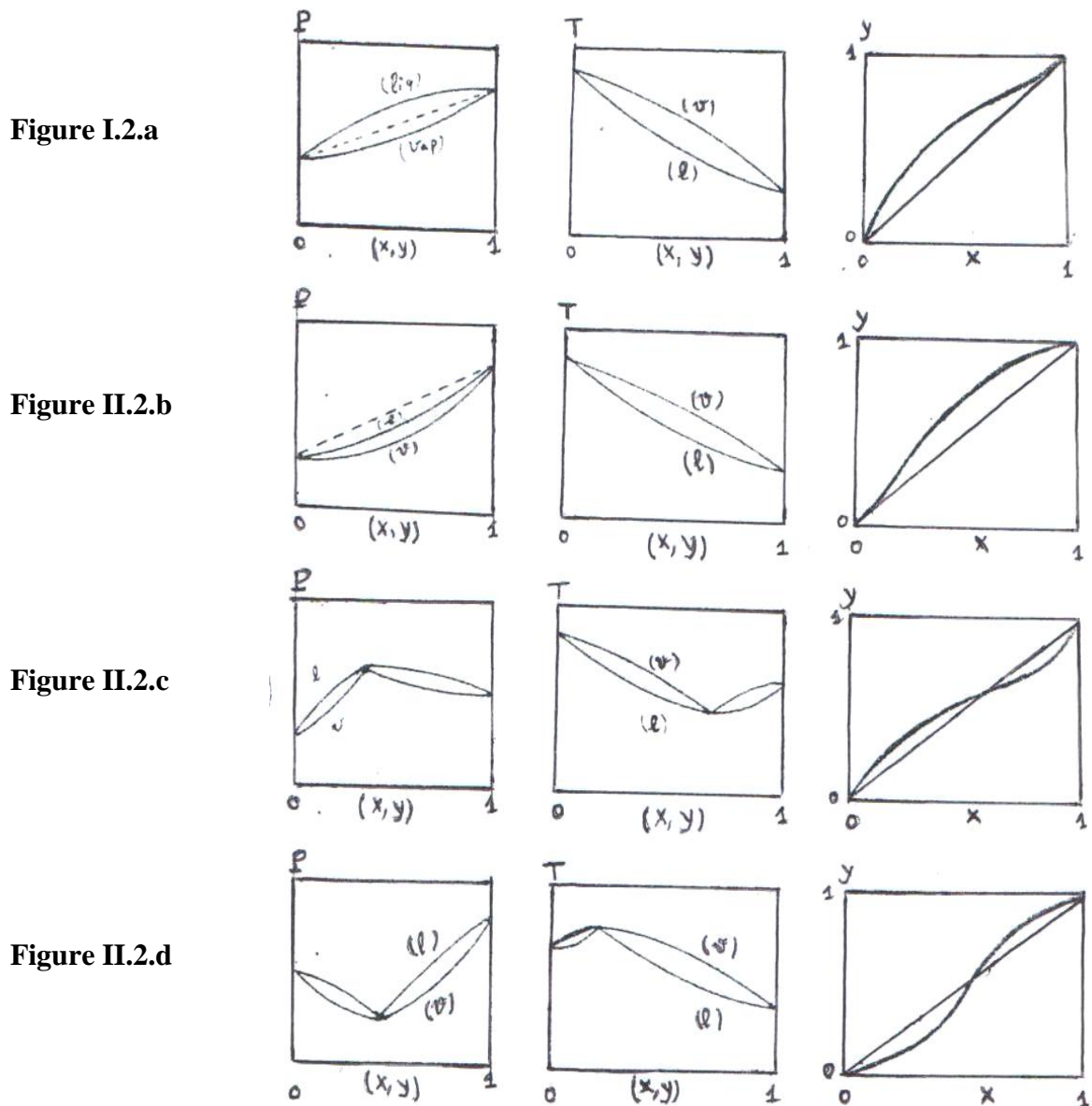


Figure II.2: Les différents types de solutions réelles (cas des mélanges binaires)

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

**Figure II.2.a:** La pression totale de vapeur saturante sur le binaire est plus élevée que dans le cas de la loi de Raoult (ligne discontinue).

**Figure II.2.b:** La pression totale de vapeur saturante sur le binaire est plus faible que dans le cas de la loi de Raoult.

**Figure II.2.c et II.2.d:** Cas particuliers des deux cas précédents ; des points extrêmes apparaissent sur les courbes (P, x, y) et (T, x, y) : les azéotropes. En ces points, la composition en phase liquide est égale à celle de la phase vapeur. Cela poserait un problème important en distillation : il n'est plus possible de séparer la solution donnée en ses constituants purs, dans les conditions fixées.

Dans leur traitement thermodynamique quantitatif, il est essentiel de comparer les propriétés des solutions réelles avec celles des solutions idéales. Ceci explique l'introduction de fonctions thermodynamiques supplémentaires.

### II.4.3.1. Fonctions d'excès

Etudier le comportement d'une solution réelle revient à discuter le comportement des fonctions d'excès, qui traduisent l'écart entre la solution réelle et la solution idéale (phase virtuelle). Soit  $Y$  une fonction thermodynamique et  $Y^E$ , la fonction d'excès, d'où l'on peut écrire [32-36]:

$$Y^E = Y^M - Y^{M,id} \quad (\text{II.87})$$

$$Y^E = \sum_{i=1}^k x_i \left( \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id} \right) \quad (\text{II.88})$$

La grandeur molaire partielle d'excès du constituant  $i$  est définie par:

$$\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - \bar{Y}_i^{id} \quad (\text{II.89})$$

L'équation (II.88) devient alors:

$$Y^E = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i^E \quad (\text{II.90})$$

Les expressions caractérisant les fonctions d'excès sont analogues à celles relatives aux composants purs:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{TS^E}{RT} \quad (\text{II.91})$$

$$C_p^E = \left( \frac{\partial H^E}{T} \right)_{P,X} = T \left( \frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (\text{II.92})$$

$$V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,X} \quad (\text{II.93})$$

$$S^E = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (\text{II.94})$$

### II.4.3.2. Activité et coefficient d'activité

L'activité est définie comme étant le rapport de la fugacité d'un constituant dans un état donné à la fugacité de ce constituant, à la même température et dans un état de référence quelconque [31].

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{II.95})$$

$a_i$  est l'activité du constituant  $i$  et  $f_i^0$ , la fugacité de ce constituant  $i$  pris dans le même état de référence à la même température. En considérant les équations (II.47) et (II.95), on aura :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) = RT \ln a_i \quad (\text{II.96})$$

Ainsi, l'activité est une mesure de la différence des potentiels chimiques dans les états de référence donnés. Sa valeur numérique dépend entre autres, du choix de l'état de référence, car si  $f_i^0$  varie, alors l'activité  $a_i$  varie également (équation II.95). Il est donc nécessaire de bien choisir l'état de référence qui serait convenable à la solution d'un problème donné.

### II.4.3.3. Variation de l'activité et du coefficient d'activité en fonction des variables d'état

De la relation (II.96), on déduit à  $T$  et  $x_i$  constants :

$$\ln a_i = \frac{1}{RT} (\mu_i - \mu_i^0) \quad (\text{II.97})$$

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T,x_i} = \frac{1}{RT} (\bar{v}_i - V_i^0) \quad (\text{II.98})$$

Finalement, puisque  $a_i = \gamma_i x_i$  :

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T,x_i} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x_i} \quad (\text{II.99})$$

L'équation (II.96) peut se mettre sous la forme:

$$\ln a_i = \frac{1}{R} \left( \frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} \right) \quad (\text{II.100})$$

En différentiant partiellement par rapport à  $T$  et en maintenant  $P$  et  $x_i$  constants, on aura:



$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (\text{II.101})$$

Finalement, en utilisant l'équation (II.58), on obtient:

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{(\bar{h}_i - \bar{h}_i^0)}{RT^2} \quad (\text{II.102})$$

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (\text{II.103})$$

Pour les solutions athermiques, la température n'influe pas sur les coefficients d'activité. Les relations donnant la variation de  $a_i$  et  $\gamma_i$  en fonction de la composition à T et P constantes, sont basées sur l'équation de Gibbs-Duhem:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (\text{II.104})$$

Or :  $a_i = \gamma_i x_i$ ,  $\sum x_i = 1$  et  $x_i d \ln x_i = dx_i$  et  $\sum dx_i = 0$ , donc  $\sum x_i d \ln x_i = 0$

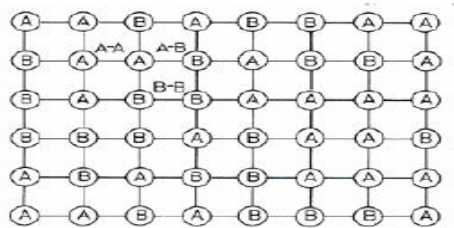
$$\text{Finalement: } x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{II.105})$$

D'où la nécessité d'avoir des valeurs expérimentales.

### II.5. Solutions régulières

Considérons une solution associée, formée des motifs élémentaires A et B (figure II.3) et supposons qu'il existe dans la solution toutes les espèces possibles que nous noterons  $A_i B_j$  (i et j pouvant prendre toutes les valeurs entières positives, y compris 0). Ce complexe résultera de l'association de i molécules de A et j molécules de B. Si les nombres totaux de moles de A et de B dans la solution sont respectivement,  $n_A$  et  $n_B$  et si le nombre de moles des différents complexes est représenté par  $n(A_i B_j)$ , nous aurons [37,38]:

$$n_A = \sum_i \sum_j i n(A_i B_j) \quad (\text{II.106})$$



**Figure II.3.** Les différentes interactions dans une solution régulière [38]

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Nous noterons  $\mu(A_i B_j)$  les potentiels chimiques des complexes dans la solution et  $\mu_A$  et  $\mu_B$ , les potentiels chimiques macroscopiques des espèces A et B. Les différents complexes  $A_i$  et  $B_j$  seront en équilibre entre eux et en particulier, avec les monomères  $A_1 B_1$ . Les réactions possibles sont représentées par:



A l'équilibre:

$$\mu(A_i B_j) = i \mu(A_1) + j \mu(B_1) \quad (\text{II.108})$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre à T et P constantes est évaluée par:

$$dG = \sum_i \sum_j \mu(A_i B_j) dn(A_i B_j) \quad (\text{II.109})$$

Compte tenu des équations (II.106) et (II.108), nous aurons :

$$dG = \mu(A_1) i dn(A_i B_j) + \mu(B_1) \sum_i \sum_j j (A_i B_j) dn(A_i B_j) \quad (\text{II.110})$$

$$dG = \mu(A_1) dn_A + \mu(B_1) dn_B \quad (\text{II.111})$$

Pour un système binaire à T et P constantes, nous avons:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (\text{II.112})$$

Ces deux équations doivent être identiques pour toute valeur de  $dn_A$  et de  $dn_B$ :

$$\mu_A = \mu(A_1) \text{ et } \mu_B = \mu(B_1) \quad (\text{II.113})$$

Les potentiels chimiques macroscopiques,  $\mu_A$ , sont égaux à ceux des espèces A:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A \quad (\text{II.114})$$

$\mu_A^*$ ,  $\gamma_A$  et  $x_A$  représentent respectivement, le potentiel chimique de A dans le liquide pur, le coefficient d'activité de A, la fraction molaire apparente de A.

De même pour l'espèce monomère  $A_1$  :

$$\mu(A_1) = \mu^0(A_1) + RT \ln \gamma(A_1) + RT \ln N(A_1) \quad (\text{II.115})$$

$\mu^0(A_1)$  est le potentiel chimique de  $A_1$  dans l'espèce pur (hypothétique),  $\gamma(A_1)$  le coefficient d'activité de  $A_1$  et  $N(A_1)$ , la fraction molaire réelle de  $A_1$ . En outre, il existe une relation entre  $\mu_A^*$  et  $\mu^0(A_1)$  :

$$\mu_A^* = \mu^0(A_1) + RT \ln \gamma^*(A_1) + RT \ln N^*(A_1) \quad (\text{II.116})$$

$\gamma^*(A_1)$  et  $N^*(A_1)$  représentent respectivement, le coefficient d'activité et la concentration de  $A_1$  dans A pur.

Les relations (II.114 à II.116) nous permettent d'écrire:

$$\gamma_A = \frac{\gamma(A_1)}{\gamma^*(A_1)} \times \frac{N(A_1)}{x_A N^*(A_1)} \quad (\text{II.117})$$

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Un raisonnement analogue nous conduit à écrire:

$$\gamma_B = \frac{\gamma(B_1)}{\gamma^*(B_1)} \times \frac{N(B_1)}{x_B N^*(B_1)} \quad (\text{II.118})$$

De sorte qu'apparaissent dans l'expression des coefficients d'activité apparents, une composante physique faisant intervenir le coefficient d'activité de l'espèce monomère et une composante chimique. L'expression de l'enthalpie libre d'excès sera alors:

$$\frac{G^E}{RT} = n_A \ln \frac{\gamma(A_1)}{\gamma^*(A_1)} + n_B \ln \frac{\gamma(B_1)}{\gamma^*(B_1)} + n_A \ln \frac{N(A_1)}{x_A N^*(A_1)} + n_B \ln \frac{N(B_1)}{x_B N^*(B_1)} \quad (\text{II.119})$$

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_P^E}{RT} + \frac{G_C^E}{RT} \quad (\text{II.120})$$

$G_P^E$  et  $G_C^E$  représentent respectivement, les parties physique et chimique de l'enthalpie libre d'excès.  $G_P^E$  est nulle dans le cas des solutions idéales associées. L'enthalpie libre d'excès pourra donc toujours se décomposer en une partie physique et une partie chimique.

Selon la forme choisie pour exprimer les coefficients d'activité  $\gamma$ , la composante physique dépendra des constantes d'équilibres chimiques. L'effet physique peut être rendu indépendant de l'effet chimique lorsqu'on adopte le modèle de polymérisation en chaîne de Flory [39-41], au prix de certaines relations imposées entre les  $\gamma(A_i, B_j)$ . Cependant, les effets ne sont pas séparables dans l'étude établie par H.G. Harris et J.M. Prausnitz.

Il conviendra d'exprimer l'enthalpie libre d'excès physique suivant une forme inspirée de la théorie des solutions régulières :

$$G_P^E = \sum_{ijkl} RT b(A_i, B_j, A_k, B_l) V \Phi(A_i, B_j) \Phi(A_k, B_l) \quad (\text{II.121})$$

Considérons les deux hypothèses:

1- Les volumes molaires sont additifs par rapport aux volumes des groupements constitutifs élémentaires:

$$V(A_i, B_j) = iV(A_1) + jV(B_1) \quad (\text{II.122})$$

2- Le paramètre d'interaction physique entre deux molécules quelconques peut être relié au paramètre d'interaction entre deux molécules monomères ; le terme de proportionnalité (en rapport de volumes) traduit la probabilité de contact entre deux éléments A et B.

$$b(A_i, B_j, A_k, B_l) = b(A_1, B_1) \left( \frac{iV(A_1)}{iV(A_1) + jV(B_1)} \times \frac{lV(B_1)}{lV(B_1) + kV(A_1)} \right) + b(A_1, B_1) \left( \frac{jV(B_1)}{jV(B_1) + iV(A_1)} \times \frac{kV(A_1)}{kV(A_1) + lV(B_1)} \right) \quad (\text{II.123})$$

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Nous aurons donc à établir les relations suivantes:

$$b(A_i, A_k) = 0 \quad (\text{II.124})$$

$$b(A_i, B_1) = b(A_1, B_1) \quad (\text{II.125})$$

$$b(A_1 B_1, A_1 B_1) = b(A_1, B_1) \frac{2V(A_1) V(B_1)}{[V(A_1) + V(B_1)]^2} \quad (\text{II.126})$$

Selon ces hypothèses, les coefficients d'activité  $\gamma^*(A_1)$  et  $\gamma^*(B_1)$  sont égaux à l'unité. Les quotients d'action de masse relatifs aux processus de complexation ou d'auto-association s'écrivent :

$$K(A_i B_j) = \frac{N(A_i B_j) \gamma(A_i B_j)}{[N(A_1)]^i [\gamma(A_1)]^i [N(B_1)]^j [\gamma(B_1)]^j} \quad (\text{II.127})$$

La partie physique de l'enthalpie libre d'excès sera représentée par l'expression:

$$G_p^E = RT \sum_{i,j} N(A_i B_j) \ln \gamma(A_i B_j) \quad (\text{II.128})$$

Ou encore par l'équation:

$$G_p^E = \sum_{i,j,k,l} b(A_i B_j) \left[ \sum_{i,j} V(A_i B_j) N(A_i B_j) \right] \left[ \begin{array}{l} \frac{iV(A_1)}{iV(A_1) + jV(B_1)} \times \frac{lV(B_1)}{lV(B_1) + kV(A_1)} \\ + \frac{jV(B_1)}{jV(B_1) + iV(A_1)} \times \frac{kV(A_1)}{kV(A_1) + lV(B_1)} \end{array} \right] \phi(A_i B_j) \phi(A_k B_l) \quad (\text{II.129})$$

$$\text{Or } \ln \gamma(A_i B_j) = \frac{\partial G_p^E}{\partial N(A_i B_j)} \quad (\text{II.130})$$

Les expressions (II.112) et (II.113) peuvent être liées d'une manière simple aux coefficients  $\gamma(A_i)$  et  $\gamma(B_j)$ .

$$\ln \gamma(A_i B_j) = i \ln \gamma(A_i) + j \ln \gamma(B_j) \quad (\text{II.131})$$

$$\text{Avec } \ln \gamma(A_i) = V(A_i) b(A_1, B_1) \left[ \sum_j \phi(B_j) \right]^2 \quad (\text{II.132})$$

Les quotients d'action de masse s'écrivent donc:

$$K(A_i B_j) = \frac{N(A_i B_j)}{[N(A_1)]^i [N(B_1)]^j} \quad (\text{II.133})$$

De cette relation, découle l'indépendance des effets, physique et chimique et nous aurons:

$$\sum_i \phi(A_i) = \phi_A \quad (\text{II.134})$$

D'une manière générale:

$$\ln \gamma(A_i) = V(A_i) b(A_1, B_1) \phi_B^2 \quad (\text{II.135})$$

Les relations liant les fractions molaires apparentes  $x_A$  et  $x_B$  aux fractions molaires réelles  $N(A_1)$  et  $N(B_1)$  se déduisent des lois d'action de masse et des bilans de matières. Tout particulièrement, trois modèles simples dérivant du modèle de Redlich [42] peuvent être envisagés : dimérisation d'un constituant (modèle schématisé A, B, B<sub>2</sub>), dimérisation et trimérisation (A, B, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>) et dimérisation et complexation 1-1 (A, AB, B, B<sub>2</sub>).

### II.6. Notion de phases

#### II.6.1. Définition de Gibbs

Gibbs [43] a défini un concept auquel il a attribué le nom de phase, en considérant des corps homogènes pouvant être formés d'un nombre quelconque de substances ; il sera utile de disposer d'un terme qui se référera à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération ni de leur quantité, ni de leur forme. On a ainsi les différentes phases de la matière considérée en ayant les corps qui ne diffèrent que par leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique. Des phases qui peuvent exister les unes avec les autres (les surfaces de séparation étant planes dans un équilibre qui ne dépend pas des résistances passives aux échanges) seront dites phases coexistantes [44].

#### II.6.2. Règle des phases et variance d'un système

La règle des phases est la loi qui relie la variance, le nombre de composés et le nombre de phases. Si le système est formé d'un nombre P de phases dans lesquelles on trouve un nombre N de composés, dans une phase, chaque composé a sa propre concentration. Ainsi, dans la phase 1 (P<sub>1</sub>), on trouve les concentrations C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, ..., C<sub>N</sub>. Cependant, comme la somme des compositions est nécessairement égale à l'unité, on a seulement (N-1) concentrations indépendantes. Ainsi, si l'on connaît (N-1) concentrations, la N<sup>ième</sup> est automatiquement déterminée. Il convient de déterminer P (N-1) concentrations pour connaître l'ensemble du système sans omettre les variables température et pression. Le nombre de variables d'un système à connaître est donc {P(N-1) + 2 = nombre de variables}. En thermodynamique, on montre que la concentration du produit chimique 1 dans la phase 1 est liée à la concentration dans la phase 2, qui est elle-même liée à la concentration dans la phase 3 et ainsi de suite. On obtient donc (P-1) relations thermodynamiques et cela pour chacun des N produits chimiques considérés. Globalement, le système est gouverné par N (P-1) relations thermodynamiques. La différence entre le nombre de variables en question et le nombre de relations thermodynamiques, fournit le nombre de paramètres réels à préciser pour définir complètement un système à l'équilibre. Cette différence est la variance, u, du système.

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

$$u = P(N-1) + 2 - N(P-1) = N + 2 - P \quad \text{et} \quad u = N + 2 - P \quad (\text{II.136})$$

La variance d'un système est égale au nombre de composés chimiques augmenté de 2 unités pour la variable et la pression et diminué du nombre de phases. Si tous les produits chimiques sont sous forme condensée, la relation devient plutôt:

$$u = N + 1 - P \quad (\text{II.137})$$

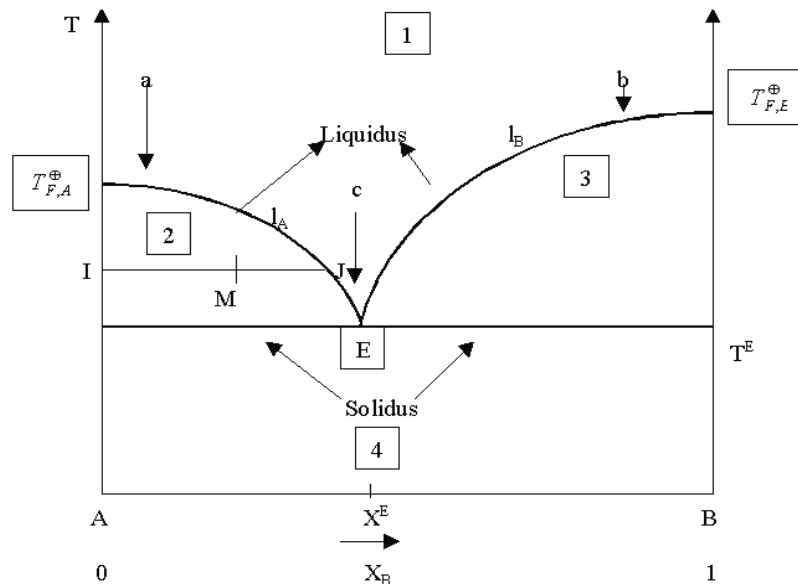
Alternativement, si le champ magnétique par exemple, constituait un paramètre expérimental au même titre que la pression et la température, la variance du système serait alors [45]:

$$u = N + 3 - P \quad (\text{II.138})$$

### II.7. Etude thermodynamique des diagrammes d'équilibre liquide-solide

#### II.7.1. Cas d'un système à simple eutectique

Ces systèmes présentent une miscibilité totale en phase liquide, une absence de composés intermoléculaires solide entre les constituants et une immiscibilité totale des constituants à l'état solide (figure II.4). Le calcul des courbes du liquidus s'effectue simplement en écrivant les conditions d'équilibre entre chacun des constituants purs à l'état solide et en solution [46-48].



**Figure II.4:** Diagramme de phases d'un système à eutectique simple.

La condition d'équilibre thermodynamique entre phases est donnée par l'équation:

$$\bar{G}_i(x_1, T) - G_i^s = 0 \quad ; \quad (i = 1, 2) \quad (\text{II.139})$$

$G_i^s(T)$  est l'enthalpie libre molaire du constituant  $i$  pur à l'état solide, à la température  $T$ ,  $\bar{G}_i(x_1, T)$ , son enthalpie libre partielle molaire (potentiel chimique) en phase liquide, à la

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

---

même température  $T$  et pour une fraction molaire  $x_1$ . L'équation (II.139) définit implicitement la fonction recherchée de la courbe du liquidus du constituant  $i$ :

$$T_i^{fx} = T_i^{fx}(x_1^f); (i = 1, 2) \quad (\text{II.140})$$

Pour résoudre l'équation (II.139), il faut connaître la variation de  $G_i^s(T)$  avec  $T$  et  $\bar{G}_i(x_1, T)$  avec  $T$  et  $x_1$ . La variation de l'enthalpie libre  $G$  d'un système en fonction de la température, ( $P$  et  $x$  constantes) est donnée par la relation (II.141):

$$\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{II.141})$$

et  $\frac{\partial H}{\partial T} = c_p$  (II.142)

$c_p$  est la capacité calorifique à pression constante. Pour exprimer la variation de  $G$  avec  $T$ , il suffit de connaître  $c_p$  en fonction de  $T$  dans tout le domaine de température considérée et puis les valeurs de  $H$  et  $G$  à une température arbitraire:  $T'$  pour  $H$  et  $T''$  pour  $G$ . Dans ce cas, on obtient par intégration  $H(T)$  à partir de  $c_p(T)$ :

$$H(T) = c_2 + \int_{T'}^T c_p dT \quad (\text{II.143})$$

$G(T)$  est obtenue à partir de  $H(T)$ :

$$\frac{G(T)}{T} = c_1 - \int_{T''}^T \frac{H}{T^2} dT \quad (\text{II.144})$$

Les constantes d'intégration  $c_2$  et  $c_1$ , sont définies par des valeurs connues de  $H(T')$  et  $G(T'')$ :

$$c_2 = H(T') \quad (\text{II.145})$$

$$c_1 = \frac{G(T'')}{T''} \quad (\text{II.146})$$

La fonction  $c_p(T)$  est souvent exprimée par une série de puissance en  $T$ :

$$c_p(T) = c_3 + \sum_{m=4}^M c_m T^{m-3} \quad (\text{II.147})$$

En intégrant de  $T' = T'' = 0 \text{ K}$  à  $T$ , on obtient:

$$H(T) = c_2 + c_3 T + \sum_{m=4}^M \left( \frac{c_m}{m-2} \right) T^{m-2} \quad (\text{II.148})$$

$$G(T) = c_1 T + c_2 - c_3 T \ln T - \sum_{m=4}^M \left( \frac{c_m}{(m-2)(m-3)} \right) T^{m-2} \quad (\text{II.149})$$

Ces formulations ont, malgré leur simplicité, quelques inconvénients ; la limite inférieure d'intégration zéro Kelvin étant largement en dehors du domaine d'applicabilité de ces formules, les coefficients  $c_2, c_1$  et  $c_3$  n'ont pas la signification qui résulterait des équations considérées.

$$c_p(T) = A_3 + \sum_{m=4}^M A_m \left( \frac{T}{T^0} - 1 \right)^{m-3} \quad (\text{II.150})$$

La température de référence,  $T^0$ , est située dans l'intervalle des mesures expérimentales. Il est important d'observer que les coefficients de l'équation (II.150) sont sans dimensions.

Soient les fonctions réduites suivantes :

$$\tilde{G} = \frac{G}{RT} \quad (\text{II.151})$$

$$\tilde{H} = \frac{H}{RT} \quad (\text{II.152})$$

$$\tilde{c}_p = \frac{c_p}{RT} \quad (\text{II.153})$$

$$\tau = \frac{T^0}{T} \quad (\text{II.154})$$

L'équation (II.150) s'écrira alors:

$$\tilde{c}_p = A_3 + \sum_{m=4}^M A_m (\tau^{-1} - 1)^{m-3} \quad (\text{II.155})$$

$$\tilde{c}_p = \frac{\partial(\tilde{H} \tau^{-1})}{\partial(\tau^{-1})} \quad (\text{II.156})$$

$$\text{et } \tilde{H} \tau^{-1} = \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tau} \quad (\text{II.157})$$

Par intégration de l'équation (II.156), on obtient l'enthalpie réduite:



$$\tilde{H} \tau^{-1} = A_2 + \int_1^{\tau^{-1}} \tilde{c}_p d(\tau^{-1}) \quad (\text{II.158})$$

$$\text{Soit: } \tilde{H} = h_2 \tau + h_3 \tau (\tau^{-1} - 1) + \sum_{m=4}^M h_m \tau (\tau^{-1} - 1)^{m-2} \quad (\text{II.159})$$

$$\text{Où: } h_2 = A_2 \quad (\text{II.160})$$

$$h_3 = A_3 \quad (\text{II.161})$$

$$h_m = \frac{A_m}{(m-2)} \quad (\text{II.162})$$

L'intégration de l'équation (II.157) conduit à l'enthalpie libre réduite:

$$\tilde{G} = g_1 + g_2 (\tau - 1) + g_3 \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_m (\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{II.163})$$

$$\text{Où: } g_1 = A_1 \quad (\text{II.164})$$

$$g_2 = A_2 - A_3 + \sum_{k=4}^M \frac{(-1)^{k-2} \cdot A_k}{(k-2)} \quad (\text{II.165})$$

$$g_3 = A_3 + \sum_{k=4}^M (-1)^{k-3} \cdot A_k \quad (\text{II.166})$$

$$g_m = - \sum_{k=4}^M \left( \frac{(-1)^{k-m}}{(m-3)} \right) Q_{k-2}^{k-m} \cdot \frac{A_k}{(k-2)} \quad \text{et } (3 < m \leq M) \quad (\text{II.167})$$

$$\text{Avec: } Q_{k-2}^{k-m} = \frac{(k-2)!}{(k-m)! (m-2)!} \quad (\text{II.168})$$

Il est intéressant de noter que:

$$A_1 = \tilde{G}(\tau = 1) = \frac{G(T^0)}{RT^0} \quad (\text{II.169})$$

$$A_2 = \tilde{H}(\tau = 1) = \frac{H(T^0)}{R T^0} \quad (\text{II.170})$$

$$A_3 = \tilde{c}_p(\tau = 1) = \frac{c_p(T^0)}{R} \quad (\text{II.171})$$

Dans le cas d'un constituant pur, les coefficients  $A_m$  sont évidemment des constantes (à P constante), tandis que dans le cas des mélanges, ils sont fonction de la composition x.

L'équation (II.139) peut être mise sous la forme réduite:

$$\tilde{\tilde{G}}_i(x_1, \tau) - \tilde{\tilde{G}}_i^s(\tau) = 0 \quad (\text{II.172})$$

Dans le cas d'une solution idéale, l'enthalpie libre partielle molaire réduite  $\tilde{\tilde{G}}_i(x_1, \tau)$  est donnée par :

$$\tilde{G}_i(x_1, \tau) = \ln x_i + \tilde{G}_i^l(\tau) \quad (\text{II.173})$$

$\tilde{G}_i^l(\tau)$  est l'enthalpie libre molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état liquide. Nous écrivons l'enthalpie libre partielle molaire réduite  $\tilde{G}_i(x_1, \tau)$  dans une solution non idéale sous la forme:

$$\tilde{G}_i(x_1, \tau) = \ln x_i + \tilde{G}_i^{El}(x_1, \tau) + \tilde{G}_i^l(\tau) \quad (\text{II.174})$$

$\tilde{G}_i^E(x_1, \tau) = \ln \gamma_i(x_1, \tau)$  est l'enthalpie libre partielle molaire d'excès réduite (le logarithme du coefficient d'activité  $\gamma_i$ ) du constituant  $i$  dans la phase liquide à la température réduite  $\tau$  et à la composition  $x_1$ . De l'équation (II.174), on obtient l'enthalpie partielle molaire réduite:

$$\tilde{H}_i(x_1, \tau) = \tilde{H}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{H}_i^l(\tau) \quad (\text{II.175})$$

$\tilde{H}_i^l(\tau)$  est l'enthalpie molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état liquide et  $\tilde{H}_i^E(x_1, \tau)$  est son enthalpie molaire partielle d'excès réduite.

$$\tilde{c}_{pi}(x_1, \tau) = \tilde{c}_{pi}^E(x_1, \tau) + \tilde{c}_{pi}^l(\tau) \quad (\text{II.176})$$

$\tilde{c}_{pi}^l(\tau)$  est la capacité calorifique molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état liquide et  $\tilde{c}_{pi}^E(x_1, \tau)$  est sa capacité calorifique partielle molaire d'excès réduite.

Notons par  $\tilde{H}_i^s(\tau)$  et  $\tilde{c}_{pi}^s(\tau)$  l'enthalpie et la capacité calorifique molaire réduite du constituant  $i$  pur à l'état solide. Les variations d'enthalpie et de capacité calorifique au passage du constituant  $i$  de l'état pur solide en solution, seront donc :

$$\tilde{H}(x_1, \tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) = \tilde{H}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) \quad (\text{II.177})$$

$$\tilde{c}_{pi}(x_1, \tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau) = \tilde{c}_{pi}^E(x_1, \tau) + \tilde{c}_{pi}^l(\tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau) \quad (\text{II.178})$$

Contrairement à la variation d'enthalpie libre qui est nulle à l'état d'équilibre (II.172), les variations d'enthalpie et de la capacité calorifique (équations II.177 et II.178) sont en général, différentes de zéro. La condition d'équilibre (équation II.172) peut donc s'écrire sous la forme:

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_1, \tau) + \tilde{G}_i^l(\tau) - G_i^s(\tau) = 0 \quad (\text{II.179})$$

Dans les équations (II.177) et (II.178), les grandeurs d'excès  $\tilde{H}_i^E$ ,  $\tilde{c}_{pi}^E$  et  $\tilde{G}_i^E$  représentent évidemment les propriétés de la solution (elles sont nulles pour une solution idéale). Par contre, les différences  $\tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau)$ ,  $\tilde{c}_{pi}^l(\tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau)$  et  $\tilde{G}_i^l(\tau) - \tilde{G}_i^s(\tau)$  ne dépendent que de la nature du constituant  $i$  pur et de la température. La variation avec la température de  $\tilde{G}_i^l(\tau)$  et  $\tilde{G}_i^s(\tau)$  peut s'exprimer par des équations du type:

$$\tilde{G} = g_1 + g_2(\tau - 1) + g_3 \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_m (\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{II.180})$$

Avec une série de coefficients  $g_{im}^s$  pour l'état solide et une série de coefficients  $g_{im}^l$  pour l'état liquide ( $i = 1, 2$  et  $m = 1, 2, \dots, M$ ).

Chacun de ces coefficients dépend d'un ensemble de coefficients  $A_{im}^s$  et  $A_{im}^l$  (équations II.164 et II.168) lesquels déterminent aussi les enthalpies  $\tilde{H}_i^l(\tau)$  et  $\tilde{H}_i^s(\tau)$  (équations II.159 et II.162) et les capacités calorifiques  $\tilde{c}_{pi}^l$  et  $\tilde{c}_i^s$  (équation II.155). Nous définissons les grandeurs de fusion:

$$A_{im}^f = A_{im}^l - A_{im}^s \quad (\text{II.181})$$

$$h_{im}^f = h_{im}^l - h_{im}^s \quad (\text{II.182})$$

$$g_{im}^f = g_{im}^l - g_{im}^s \quad (\text{II.183})$$

D'après les équations (II.164) et (II.167) :

$$g_{i1}^f = A_{i1}^f \quad (\text{II.184})$$

$$g_{i2}^f = A_{i2}^f - A_{i3}^f + \sum_{k=4}^M \frac{(-1)^{(k-2)} \cdot A_{ik}^f}{(k-2)} \quad (\text{II.185})$$

$$g_{i3}^f = A_{i3}^f + \sum_{k=4}^M (-1)^{(k-3)} \cdot A_{ik}^f \quad (\text{II.186})$$

$$g_{im}^f = -\sum_{k=m}^M \frac{(-1)^{(k-m)}}{(m-3)} \cdot \frac{Q_{(k-2)}^{(k-m)} \cdot A_{ik}^f}{(k-2)}, \quad (3 < m \leq M) \quad (\text{II.187})$$

En tenant compte des équations (II.160) et (II.162):

$$h_{i2}^f = A_{i2}^f \quad (\text{II.188})$$

$$h_{i3}^f = A_{i3}^f \quad (\text{II.189})$$

$$h_{im}^f = \frac{A_{im}^f}{(m-2)}, \quad (3 < m \leq M) \quad (\text{II.190})$$

nous pouvons écrire:

$$\tilde{H}_i^l(\tau) - \tilde{H}_i^s(\tau) = h_{i2}^f(\tau) + h_{i3}^f \tau (\tau^{-1} - 1) + \sum_{m=4}^M h_{im}^f \tau (\tau^{-1} - 1)^{m-2} \quad (\text{II.191})$$

$$\tilde{c}_{pi}^l(\tau) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau) = A_{i3}^f + \sum_{m=4}^M A_{im}^f (\tau^{-1} - 1)^{m-3} \quad (\text{II.192})$$

$$\tilde{G}_i^l(\tau) - \tilde{G}_i^s(\tau) = g_{i1}^f + g_{i2}^f (\tau - 1) + g_{i3}^f \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_{im}^f (\tau^{3-m} - 1) \quad (\text{II.193})$$

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Comme température de référence  $T^0$  nous prendrons la température de fusion  $T_i^f$  du constituant  $i$  pur. L'échelle des températures réduites sera alors :

$$\tau = \frac{T_i^f}{T} \quad (\text{II.194})$$

Elle sera donc différente pour les deux constituants. L'avantage de ce choix est: la condition d'équilibre, à la température  $T_i^f$  entre les phases solide et liquide du constituant  $i$  pur est :

$$G_i^l(T = T_i^f) - G_i^s(T = T_i^f) = 0 \quad (\text{II.195})$$

Sous forme réduite et avec le choix considéré (équation II.194), cette équation s'écrit:

$$\tilde{G}_i^l(\tau = 1) - \tilde{G}_i^s(\tau = 1) = 0 \quad (\text{II.196})$$

En considérant les équations (II.197 à II.199):

$$\tilde{G}_i^l(\tau = 1) = A_{i1}^l \quad ; \quad \tilde{G}_i^s(\tau = 1) = A_{i1}^s \quad (\text{II.197})$$

$$\tilde{H}_i^l(\tau = 1) = A_{i2}^l \quad ; \quad \tilde{H}_i^s(\tau = 1) = A_{i2}^s \quad (\text{II.198})$$

$$\tilde{c}_{pi}^l(\tau = 1) = A_{i3}^l \quad ; \quad \tilde{c}_{pi}^s(\tau = 1) = A_{i3}^s \quad (\text{II.199})$$

Nous aurons pour l'équation (II.193):

$$g_{i1}^f = A_{i1}^f = 0 \quad (\text{II.200})$$

L'équation (II.179) peut alors s'écrire sous la forme:

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_i, \tau) + g_{i2}^f(\tau - 1) + g_{i3}^f \ln \tau + \sum_{m=4}^M g_{im}^f (\tau^{3-m} - 1) = 0 \quad (\text{II.201})$$

A la température de fusion ( $\tau = 1$ ), l'enthalpie molaire réduite de fusion sera :

$$\tilde{H}_i^f = \frac{H_i^f}{RT_i^f} \quad (\text{II.202})$$

$H_i^f$  est l'enthalpie molaire de fusion donnée par:

$$H_i^f = \tilde{H}_i^l(\tau = 1) - \tilde{H}_i^s(\tau = 1) = A_{i2}^f \quad (\text{II.203})$$

D'autre part, la variation de la capacité calorifique molaire réduite à la fusion est :

$$\tilde{c}_{pi}^f = \frac{c_{pi}^f}{R} \quad (\text{II.204})$$

$c_{pi}^f$  est la variation de la capacité calorifique molaire à la fusion donnée par :

$$c_{pi}^f = \tilde{c}_{pi}^l(\tau = 1) - \tilde{c}_{pi}^s(\tau = 1) = A_{i3}^f \quad (\text{II.205})$$

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Par conséquent, en négligeant tous les coefficients  $A_{im}^f$  pour  $m > 3$ , nous obtenons une équation simplifiée de la condition d'équilibre (équation II.201).

$$\ln x_i + \tilde{G}_i^E(x_1, \tau) + (\tilde{H}_i^f - \tilde{c}_{pi}^f)(\tau - 1) + \tilde{c}_{pi}^f \ln \tau = 0 \quad (\text{II.206})$$

Pour une solution idéale,  $\tilde{G}_i^E(x_1, \tau) = 0$ , cette équation donne la formule de la courbe de la solubilité idéale :

$$\ln x_i^* = -\frac{H_i^f}{R T_i^f} \cdot \left( \frac{T_i^f}{T_i} - 1 \right) + \frac{c_{pi}^f}{R} \cdot \left( \frac{T_i^f}{T_i} - 1 - \ln \left( \frac{T_i^f}{T_i} \right) \right) \quad (\text{II.207})$$

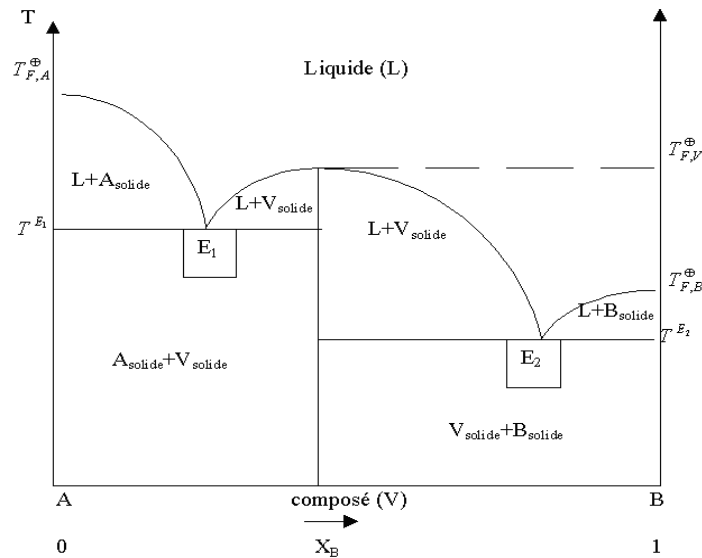
Avec  $c_{pi}^f = 0$ , on obtient l'équation de Shröder-Van Laar:

$$\ln x_i^{f*} = -\frac{H_i^f}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_i^f} \right) \quad (\text{II.208})$$

Pour une solution non idéale, il convient de préciser la forme de la fonction  $\tilde{G}_i^E(x_1, \tau)$ .

### II.7.2. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé congruent

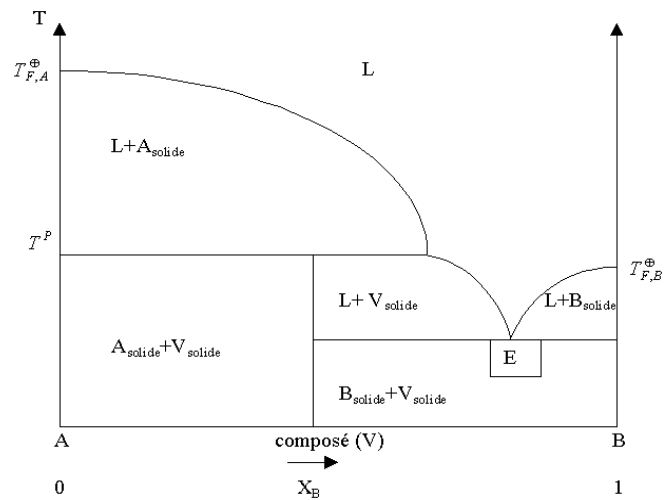
C'est le cas de la fusion congruente  $AB_{(\text{solide})} \rightarrow AB_{(\text{liquide})}$ . Les deux corps A et B donnent à l'état liquide une seule phase: il y a miscibilité totale mais par diminution de la température, il y a formation d'un composé solide (noté V) suivant la composition du liquide initial et la formation des deux solides non miscibles ( $A_{\text{solide}}$  et  $V_{\text{solide}}$ ) ou encore ( $B_{\text{solide}}$  et  $V_{\text{solide}}$ ) [48-53].



**Figure II.5:** Système eutectique avec formation d'un composé congruent [53].

## II.7.3. Cas d'un système eutectique avec formation d'un composé non congruent

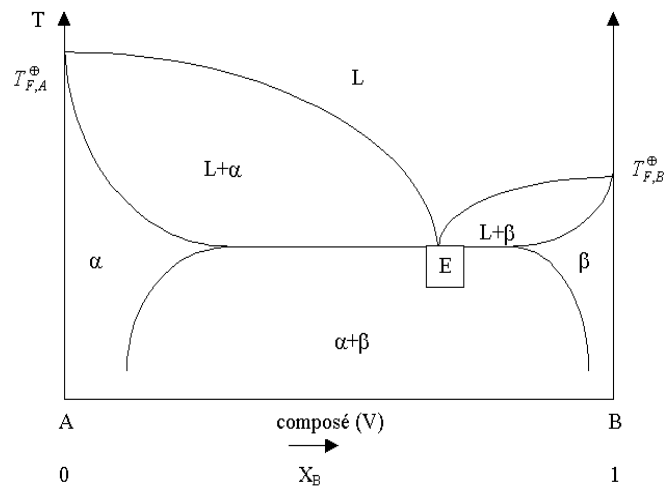
C'est le cas de la fusion non congruente  $AB_{(solide)} \rightarrow B_{(solide)} + \text{liquide}$  (figure II.6).



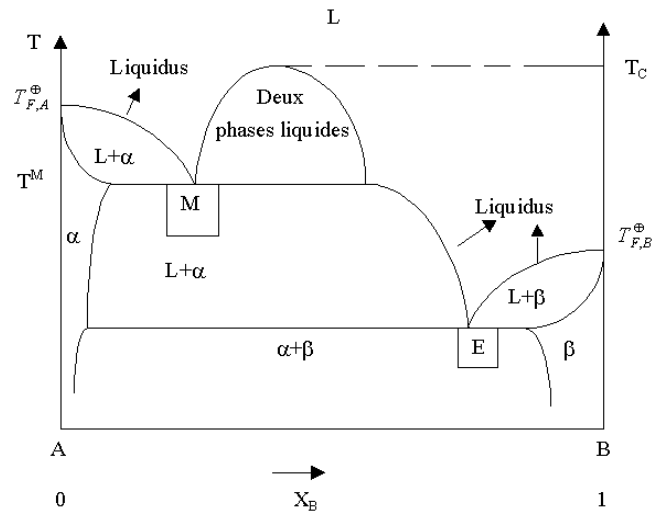
**Figure II.6:** Système eutectique avec formation d'un composé incongruent [53].

## II.7.4. Autres types de diagrammes liquide-solide

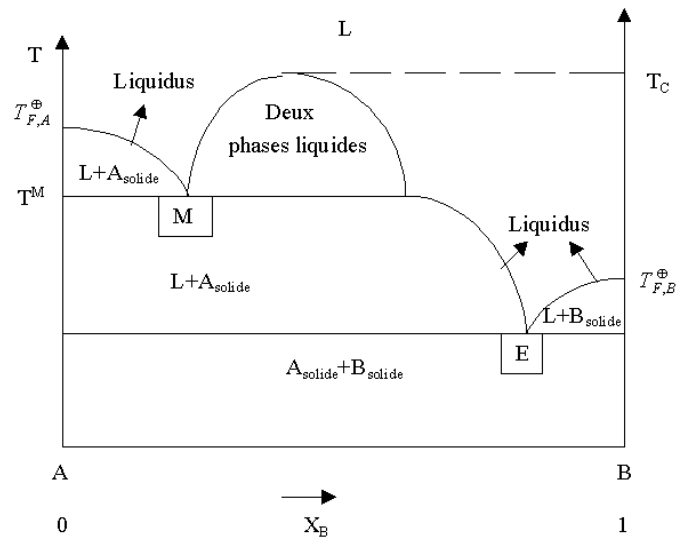
Les figures II.7 à II.10 illustrent d'autres types de diagrammes solide-liquide [53]:



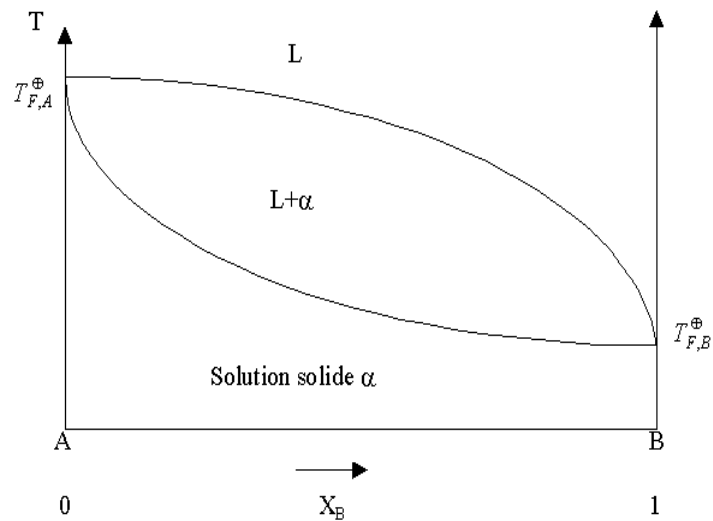
**Figure II.7:** Diagramme de phases liquide-solide avec miscibilité totale à l'état liquide et miscibilité partielle à l'état solide ( $\alpha$  et  $\beta$  solutions solides).



**Figure II.8:** Miscibilité partielle à l'état liquide et nulle à l'état solide.



**Figure II.9:** Diagramme liquide-solide avec miscibilité partielle aux phases liquide et solide



**Figure II.10:** Diagramme liquide-solide avec miscibilité totale aux états liquide et solide.

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

Les types de diagrammes liquide-solide les plus usuels sont recensés dans le tableau II.1:

**Tableau II.1:** Récapitulatif des types de diagrammes liquide-solide usuels [53].

Type	Miscibilité		Type
	Dans la phase liquide	Dans la phase solide	
<b>I</b>	Totale	Nulle	<b>Figures II.4, II.5 et II.6</b>
<b>II</b>	Totale	Partielle	<b>Figure II.7</b>
<b>III</b>	Totale	Totale	<b>Figure II.10</b>
<b>IV</b>	Partielle	Nulle	<b>Figure II.8</b>
<b>V</b>	Partielle	Partielle	<b>Figure II.9</b>

### II.7.5. Influence des transitions en phases solides sur les équilibres solide-liquide

Dans la majorité des mélanges, les cristaux qui se séparent de la solution sont formés par un corps pur. Nous écrirons l'égalité des potentiels chimiques du constituant qui cristallise dans chaque phase solide (de forme cristalline  $\alpha$ ) [47,48].

$$\mu_{li} + RT \ln a_i = \mu_{s\alpha i} \quad (\text{II.209})$$

$\mu_{li}$  est le potentiel chimique du liquide pur surfondu et  $\mu_{s\alpha i}$ , le potentiel chimique du solide de forme cristalline  $\alpha$ .

$$\text{Soit encore: } \ln a_i = \frac{(\mu_{s\alpha i} - \mu_{li})}{RT} = \frac{G_{\alpha i}^f}{RT} \quad (\text{II.210})$$

L'application de l'équation de Gibbs-Helmholtz donne:

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} \quad (\text{II.211})$$

La courbe de coexistence de la solution et des cristaux est donnée par la relation:

$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^T -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} dT \quad (\text{II.212})$$

$T_\alpha$  est la température de fusion du corps qui cristallise dans sa forme stable  $\alpha$  et  $H_{\alpha i}^f$  sa variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide à la température T. Si  $\nu$  transitions sont possibles dans la phase solide à  $T_B, \dots, T_\lambda, \dots, T_\nu$ , la courbe de coexistence cristaux-solutions (équation II.212), devient pour une température où la forme  $\mu$  est stable:



$$\ln a_i = \int_{T_\alpha}^{T_\beta} -\frac{H_{\alpha i}^f}{RT^2} dT + \sum_{\alpha=\beta}^{T_{\lambda+1}} \int_{T_\lambda} -\frac{H_{\lambda i}^f}{RT^2} dT + \int_{T_\mu}^T -\frac{H_{i\mu}^f}{RT^2} dT \quad (\text{II.213})$$

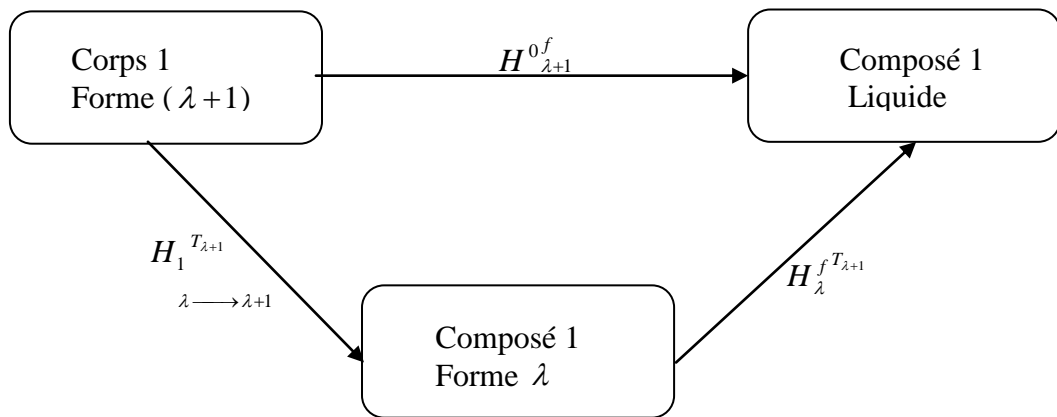
$H_i^f$  est la variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide pour l'espèce  $\lambda$  stable, aux températures comprises entre  $T_\lambda$  et  $T_{\lambda+1}$ . Le calcul de l'activité dans la phase liquide du constituant qui cristallise, nécessite la connaissance de l'expression de  $H_{\lambda i}^f$  en fonction de la température. L'application du théorème de Kirshoff donne:

$$H_{\lambda i}^f = H_{\lambda i}^{0f} + \int (c_{p\lambda_i}^s - c_{p_i}^l) dT \quad (\text{II.214})$$

$c_{p_i}^l$  désigne la capacité calorifique molaire à pression constante du constituant qui cristallise et  $c_{p\lambda_i}^s$  celle du même constituant dans l'état cristallin  $\lambda$ . Le coefficient d'activité à la température T du corps qui cristallise s'écrit :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -\ln x_i + \int_{T_\alpha}^{T_\beta} \left( -\frac{H_{\alpha i}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\alpha}^{T_\beta} (c_{p\alpha_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT + \sum_{\lambda=\beta}^{(\mu-1)} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} \left( -\frac{H_{\lambda i}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} (c_{p\lambda_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT \\ & + \int_{T_\mu}^T \left( -\frac{H_{i\mu}^{0f}}{RT^2} - \frac{\int_{T_\mu}^T (c_{p\mu_i}^s - c_{p_i}^l) dT}{RT^2} \right) dT \end{aligned} \quad (\text{II.215})$$

$H_{\lambda i}^{0f}$  est l'enthalpie de la transformation hypothétique solution-solide  $\lambda$ , si cette forme  $\lambda$  est en équilibre avec le liquide pur à  $T_\lambda$ . En effet, le schéma sur la figure (II.11) représente deux évolutions possibles pour passer d'un même état initial au même état final, à  $T_{\lambda+1}$ .



**Figure II.11:** Schéma représentant le passage d'un même état initial au même état final.

$H_{\lambda \rightarrow \lambda+1}^{T_{\lambda+1}}$  : Enthalpie de transition solide-liquide à la température  $T_{\lambda+1}$ .

$H_{\lambda}^{f T_{\lambda+1}}$  : Enthalpie de fusion à la température  $T_{\lambda+1}$  du composé 1 sous sa forme  $\lambda$ , calculée par l'équation (II.214).

$$H_{\lambda+1}^{0f} = H_{\lambda \longrightarrow \lambda+1}^{T_{\lambda+1}} + H_{\lambda}^{f T_{\lambda+1}} \quad (\text{II.216})$$

### II.8. Equilibre liquide-vapeur

#### II.8.1. Equations générales

Dans le calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires, la pression totale et la composition de la phase vapeur,  $y_i$  sont données par le système d'équation [47,51]:

$$P = x_1 p_1^0 \exp \left[ \frac{\bar{g}_1^E(x_1, T) - (B_{11} - v_1)(p - p_1^0) - p \delta_{12}(1 - y_1)^2}{RT} \right] + x_2 p_2^0 \exp \left[ \frac{\bar{g}_2^E(x_2, T) - (B_{22} - v_2)(p - p_2^0) - p \delta_{12}(1 - y_2)^2}{RT} \right] \quad (\text{II.217})$$

$$y_i = \frac{x_i p_i}{p} \exp \left[ \frac{\bar{g}_i^E(x_i, T) - (B_{ii} - v_i)(p - p_i^0) - p \delta_{12}(1 - y_i)^2}{RT} \right] \quad (\text{II.218})$$

$i = 1$  ou  $2$ ,  $p_1^0$  et  $p_2^0$  sont les pressions de vapeur des liquides pris à la température  $T$ . Aux pressions relativement basses des mesures d'équilibre liquide-vapeur, il est suffisant de tenir compte seulement des termes correctifs exprimés par les volumes molaires des liquides purs,  $v_i$  et les deuxièmes coefficients du Viriel,  $B_{11}$ ,  $B_{22}$  et  $B_{12}$ , avec  $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$ .

$\bar{g}_i^E(x_i, T)$  est l'enthalpie libre partielle molaire d'excès du constituant  $i$ , dans la phase liquide. Cette propriété est donnée par la méthode des contributions de groupes. Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires peuvent être aisément calculés connaissant les propriétés des constituants purs.

#### II.8.2. Equation de Clausius-Clapeyron

L'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur pour un constituant unique se traduit par la relation [32]:

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta v} \quad (\text{II.219})$$

$P^0$  est la pression de vapeur saturante ou pression d'équilibre.

$\Delta H_{vap}$  : Enthalpie de vaporisation.

La relation (II.219) peut être simplifiée en introduisant deux approximations :

**a-** Le volume molaire du liquide est négligeable devant celui de la vapeur, d'où :

$$\Delta v = v'' \quad (\text{II.220})$$

**b-** A basse pression, la phase vapeur est supposée parfaite :

$$v'' = \frac{RT}{P^0} \quad (\text{II.221})$$

En combinant ces deux dernières équations avec l'équation (II.219), on obtient les deux formes différentielles de l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{1}{P^0} \cdot \frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (\text{II.222})$$

$$\frac{d(\ln P^0)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \quad (\text{II.223})$$

L'intégration de ces équations permet d'exprimer la variation de la pression d'équilibre (dans ce cas,  $P^0$  est pression de vapeur) avec la température. L'une des relations les plus importantes à en déduire est l'équation d'Antoine:

$$\log_{10} P^0 = A - \frac{B}{t + C} \quad (\text{II.224})$$

A, B, C, constantes empiriques relatives à un constituant donné et t, la température (°C).

### II.8.3. Condition d'équilibre liquide-vapeur

Pour chaque constituant  $i$  du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre phases est donnée par l'égalité des potentiels chimiques des phases qui se réduit à l'égalité des fugacités dans chaque phase pour chaque constituant. Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur [32,51]:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (\text{II.225})$$

Le problème fondamental est de relier ces fugacités aux compositions de chacune des phases. En négligeant les effets dus aux forces de surface, gravité, champs électriques ou magnétiques et membranes semi-perméables, la fugacité d'un constituant dans un mélange ne dépendra que de la température, de la pression et de la composition de ce mélange. On exprime les compositions de la vapeur et du liquide par les fractions molaires,  $y_i$  et  $x_i$  respectivement. Si la pression est faible et le mélange idéal (peu d'interactions entre les molécules présentes dans le mélange), l'équation (II.225) se simplifie en la loi de Raoult [32]:

$$p_i = y_i P = x_i P_i^0 \quad (\text{II.226})$$

$P$  est la pression totale,  $(y_i P)$  représente la pression partielle du constituant  $i$  dans la phase vapeur et  $P_i^0$ , la pression de vapeur saturante du constituant  $i$  (une fonction de la température  $T$  que l'on peut calculer par la loi d'Antoine).

### II.8.4. Diagramme de phases liquide-vapeur

Les diagrammes de phases liquide-vapeur peuvent être présentés par des isothermes ou des isobares:

#### II.8.4.1. Equilibre liquide-vapeur isotherme

D'après l'équation (II.226), on peut écrire pour la phase liquide:

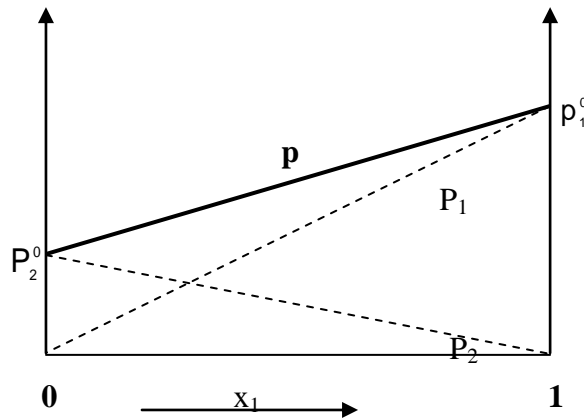
$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad \text{et} \quad p_2 = x_2 p_2^0 \quad (\text{II.227})$$

La pression totale est donnée par la loi de Dalton:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0 \quad (\text{II.228})$$

$$p = x_1(p_1^0 - p_2^0) + p_2^0 \quad (\text{II.229})$$

Pour une température donnée, cette pression totale est une fonction linéaire de  $x_1$  représentée sur la figure II.12:



**Figure II.12:** Cas d'un équilibre liquide - vapeur isotherme idéal [53].

D'après la loi de Dalton, pour la phase vapeur, on écrit:

$$p_1 = y_1 p \quad \text{et} \quad p_2 = y_2 p \quad (\text{II.230})$$

$y_1$  et  $y_2$  représentent respectivement, les fonctions molaires des constituants 1 et 2 dans la phase vapeur. A l'aide des relations II.227 à II.230, on peut écrire:

$$p_1 = x_1 p_1^0 = y_1 p \quad \text{et} \quad p_2 = x_2 p_2^0 = y_2 p \quad (\text{II.231})$$

D'où l'expression de la pression totale:

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_1^0 - y_1} (p_1^0 - p_2^0) \quad (\text{II.232})$$

Les variations de la pression fonction de  $y_1$  et  $x_1$  à température constante, sont données sur la figure II.13, représentant le diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un système binaire idéal à température constante.

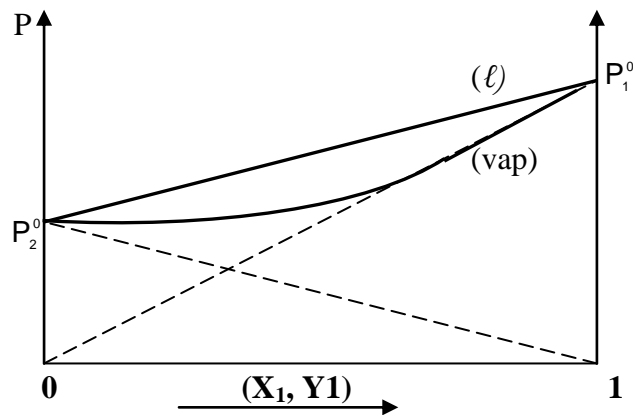


Figure II.13: Variation de la pression en fonction de  $(x_1, y_1)$  à température constante [53].

#### II.8.4.2. Equilibre liquide-vapeur isobare

Dans la pratique, la connaissance d'un équilibre liquide-vapeur à pression constante est plus intéressante:

$$p_1 = x_1 p_1^0(T) \text{ et } p_2 = x_2 p_2^0(T) \quad (\text{II.233})$$

$$\text{Et } p = x_1 p_1^0(T) + x_2 p_2^0(T) \quad (\text{II.234})$$

Les pressions  $p_1^0(T)$  et  $p_2^0(T)$  des constituants purs sont fonctions de la température qui est variable dans ce cas. L'équation d'Antoine (II.224) permet d'accéder à la pression  $p_i^0$  pour une température donnée, soit:

$$\log_{10} p_1^0 = A_1 - \frac{B_1}{C_1 + t} \quad (\text{II.235})$$

$$\log_{10} p_2^0 = A_2 - \frac{B_2}{C_2 + t} \quad (\text{II.236})$$

Pour construire le diagramme isobare représentant les variations de la température avec les fractions molaires  $x_1$  et  $y_1$  du constituant 1, on détermine (pour des températures connues) les pressions correspondantes de chaque constituant pur à l'aide de l'équation d'Antoine.

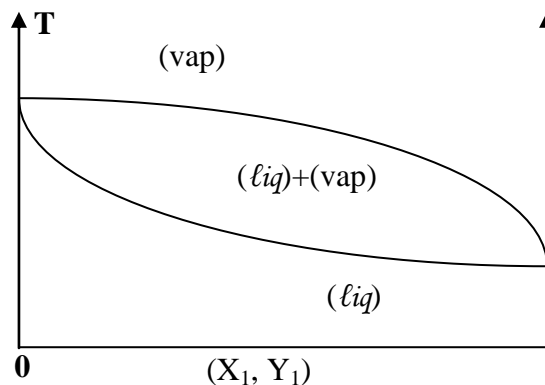


Figure II.14: L'équilibre liquide-vapeur isobare [53].

## CHAPITRE II : FORMALISME THERMODYNAMIQUE

On calcule par la suite les compositions  $x_1$  et  $y_1$  qui leur correspondent en utilisant les équations (II.233) et (II.231). On obtient ainsi les dépendances  $(T - x_1)$  et  $(T - y_1)$  représentées par les courbes (liq) et (vap) sur la figure II.14.

$(T - x_1)$  est représentée par la courbe d'ébullition (liq),  $(T - y_1)$  est représentée par la courbe de rosée (vap). On considère ainsi des courbes d'équilibre dans le cas d'un système binaire idéal, à pression constante. Nous pouvons donc déterminer un diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare d'une solution binaire idéale si les variations des pressions des constituants purs en fonction de la température, sont connues.

### II.9. Equilibre liquide-liquide

Les équilibres d'extraction liquide-liquide peuvent être subdivisés ainsi: ceux qui s'établissent suivant un mécanisme physique (interactions soumises aux forces de Van der Waals, par exemple lors de l'extraction des non-électrolytes), ceux qui s'établissent grâce à un mécanisme de solvation et ceux qui s'effectuent par un mécanisme d'échange.

Le système le plus simple pour l'extraction liquide-liquide est le système ternaire : un soluté se répartissant entre deux liquides non ou peu miscibles. Il est utile de considérer le cas du système binaire pour préciser les notions d'équilibres de phases applicables à des systèmes plus complexes [32,54].

#### II.9.1. Cas d'un système à deux phases

Si l'on considère deux liquides partiellement miscibles entre eux, alors la composition des phases varie généralement peu avec la pression. L'équilibre du système est représenté par un diagramme rectangulaire température-composition (figure II.15).

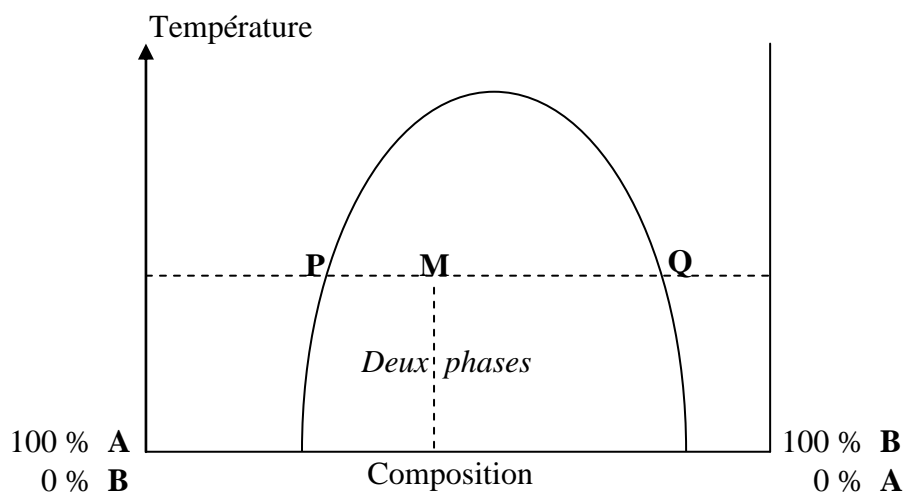


Figure II.15: Courbe de solubilité pour un système binaire [52]

Comme première approximation, en négligeant l'influence de la pression et la présence de la phase vapeur, si l'on considère un liquide A et l'on ajoute une petite quantité de liquide B, il y a dissolution, le nombre de phases est de deux (liquide et vapeur) et la variance du système est de deux, ce qui veut dire qu'à température donnée, la composition du système peut varier sans que n'apparaisse une nouvelle phase. Mais quand la saturation du liquide A en liquide B est atteinte, une seconde phase liquide apparaît. La variance devient égale à 1, c'est-à-dire pour une température donnée, la composition des deux phases est fixée.

Soit M le point figuratif (figure II.15) d'un mélange constitué par deux phases dont les compositions correspondent aux abscisses des points P et Q, respectivement liquide A saturé en liquide B et liquide B saturé en liquide A, à la température T. Les quantités relatives des deux phases saturées sont dans le rapport inverse des segments MQ et PM et la courbe limitant la zone d'existence des deux phases liquides est appelée courbe de solubilité.

### II.9.2. Système à plus de trois constituants

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial (par exemple, tétraédrique), car une représentation graphique complète est très difficile. En fait, dans la plupart des systèmes liquide-liquide d'intérêt industriel, le nombre des constituants est même parfois difficile à identifier. En pratique, dans la plus part des cas, il est possible de grouper ces constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité ; ce qui permet de considérer des systèmes ternaires [54].

**CHAPITRE III**

**NOTIONS SUR LES MODELES**

**STATISTIQUES USUELS**



### NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

L'utilisation et le développement de modèles théoriques sont nécessaires pour la détermination de propriétés thermodynamiques des mélanges binaires hydrocarbonés et tendent à se généraliser avec la progression de l'outil informatique. En effet, pour relier l'état d'un système donné à ses propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de considérer un modèle moléculaire pour ce système ; il en est de même pour définir la structure des molécules et les interactions moléculaires existantes. Les propriétés thermodynamiques de ce système sont alors déduites à partir du modèle moléculaire, soit pour une simulation informatique, soit par le biais d'un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique [47,54].

Pour le calcul d'installations de séparation par distillation, extraction ou cristallisation, il est essentiel de disposer de relations analytiques entre les fonctions thermodynamiques et la composition des mélanges binaires considérés. Plusieurs relations (Redlich-Kister, Wilson, NRTL, Van Laar, etc.) peuvent être utiles; elles font intervenir un certain nombre de paramètres dépendant de la température pour représenter les coefficients d'activité dans les systèmes à considérer. Ces paramètres sont déduits par ajustement sur des données expérimentales obtenues à partir de mesures réalisées. La méthode de contribution de groupes est une technique permettant l'estimation des propriétés thermodynamiques.

#### III.1. Méthode de contribution des sous structures

Un seul système binaire contenant un couple spécifique de groupes structuraux suffit pour déterminer les paramètres de groupes correspondants ; avec ces paramètres, il est alors possible d'estimer les propriétés d'autres systèmes formés de plusieurs corps et contenant les mêmes groupes structuraux. Cette approche permet d'éviter de nombreuses mesures expérimentales difficiles à réaliser. Cette méthode est basée [47,51] d'une part, sur une hypothèse générale relative aux propriétés des molécules qui peut être formulée comme suit : les molécules étudiées sont assimilées à un ensemble de groupes d'atomes donnés. Chaque groupe étant situé dans un environnement intramoléculaire bien défini, qui admet que les degrés de liberté internes et le champ de forces externes autour de lui, soient indépendants de la catégorie de molécules dans lesquelles le groupe est situé. D'autre part, la méthode de contribution des groupes s'articule sur des hypothèses particulières relatives au modèle de

solutions adopté pour décrire le mélange liquide étudié. L'applicabilité de la méthode de contribution de groupes ne dépend pas seulement des caractéristiques des molécules considérées, mais aussi du modèle théorique (ou empirique) utilisé.

### III.2. Le modèle DISQUAC

Le modèle dispersif quasi-chimique DISQUAC (DISpersive Quasi Chemical) est une simple extension du modèle de contribution de groupes quasi-chimique basé sur la théorie du réseau rigide de Guggenheim-Barker [14]. Dans le modèle classique [15], les molécules sont supposées avoir un ou plusieurs types de contacts,  $s$  ou  $t$  et occuper les sites du réseau avec un nombre de coordinations  $Z$ . Le type de réseau et la répartition des points sont arbitraires et inadéquats pour l'application aux solutions liquides. Cependant, cette difficulté peut être contournée en utilisant la théorie dans sa version interaction entre surfaces de groupes structuraux [55]. Les énergies d'inter-échange d'un contact ( $st$ ) quelconque, génèrent un certain caractère non aléatoire, exprimé par  $Z$ , qui est le même pour tous les contacts. Pour des systèmes non polaires, les équations dans l'approximation zéro (caractère aléatoire) sont obtenues pour  $Z$  infini. Dans les solutions contenant un seul type de contact,  $Z$  peut être considéré comme un paramètre ajustable. Le modèle DISQUAC contourne la difficulté de traitement des mélanges contenant des couples de groupes de polarités différentes, en prenant en compte une contribution aléatoire dispersive pour chaque contact ( $Z$  infini), éventuellement remplacée par une contribution électrostatique non aléatoire, traitée de manière quasi-chimique avec  $Z$  constant. L'un des avantages du modèle DISQUAC est d'utiliser un seul nombre de coordination pour calculer le terme quasi-chimique, ce qui permet son application aux mélanges contenant des groupes de différentes polarités. Les termes interactionnels dans les expressions des propriétés thermodynamiques d'excès,  $G^E$  et  $H^E$ , contiennent un terme dispersif et un terme quasi-chimique, calculés indépendamment à l'aide des formules classiques [55]. Ces deux termes sont ensuite tout simplement additionnés.

Les équations à utiliser pour calculer  $G^E$  et  $H^E$  d'un système binaire, peuvent être recensées dans la littérature [56,14] :

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (\text{III.1})$$

$$G^E = G_{Comb}^E + G_{Int}^{E.Disp} + G_{Int}^{E.Quac} \quad (\text{III.2})$$

$$H^E = H_{INT}^{E.Disp} + H_{Int}^{E.Quac} \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{G_{Comb}^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) \quad (\text{III.4})$$

$$G_{Int}^{E.Disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{disp} \quad (III.5)$$

$$H_{Int}^{E.Disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}^{disp} \quad (III.6)$$

$$g_{12}^{disp} = -\left(\frac{1}{2}\right) \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st}^{disp} \quad (III.7)$$

$$h_{12}^{disp} = -\left(\frac{1}{2}\right) \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}^{disp} \quad (III.8)$$

$$G_{int}^{E.quac} = x_1 g_{int.1}^{E.quac} + x_2 g_{int.2}^{E.quac} \quad (III.9)$$

$$g_{int}^{E.quac} = zq \sum_s \alpha_s \ln\left(\frac{X_s \alpha_s}{X_{st} \alpha_s}\right) \quad (i=1,2) \quad (III.10)$$

$$H^{E.quac} = \frac{1}{2} (q_1 x_1 + q_2 x_2) \sum_s \sum_t [X_s X_t - (\zeta_1 X_{s1} X_{t1} + \zeta_2 X_{s2} X_{t2})] \eta_{st} h_{st}^{quac} \quad (III.11)$$

$$\eta_{st} = \exp\left(\frac{-g_{st}^{quac}}{ZRT}\right) \quad (III.12)$$

Les quantités  $X_s$  et  $X_t$  sont obtenues [57] par résolution du système de l'équation (III.13).

$$X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s, \quad (s, t = a, b, c, h, m) \quad (III.13)$$

Chaque contact (st) est caractérisé par deux coefficients dispersifs d'énergie d'inter-échange,  $C_{st.1}^{Disp}$  et deux coefficients quasi-chimiques d'énergie d'inter-échange,  $C_{st.1}^{quac}$  (avec  $i = 1$ : enthalpie libre et  $i = 2$ : enthalpie). Les énergies d'inter-échange  $g_{st}$  et  $h_{st}$ , varient avec la température:

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st.1} + C_{st.2} \left[ \left(\frac{T_0}{T}\right) - 1 \right] + C_{st.3} \left[ \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - \left(\frac{T_0}{T}\right) + 1 \right] \quad (III.14)$$

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st.2} \left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (III.15)$$

où :  $T_0 = 298.15 K$

$$C_{st.1} = \frac{g_{st}(T_0)}{RT_0} \text{ et } C_{st.2} = \frac{h_{st}(T_0)}{RT_0} \quad (III.16)$$

Les valeurs du terme  $C_{st.3}$  sont ajustées sur des valeurs expérimentales de  $C_p^E$ . Ces derniers termes sont généralement négligeables et non disponibles. De ce fait, ils ne sont pas considérés dans nos calculs.

L'application du modèle DISQUAC nécessite la connaissance des paramètres géométriques des molécules et de leurs groupes, des coefficients d'énergie d'inter-échange caractérisant

chaque contact entre groupes différents et des données expérimentales,  $G^E$  et  $H^E$ , à une température donnée pour des mélanges équimolaires (à  $x=0.5$ ). Les paramètres géométriques sont les volumes réduits  $r_i$  et les surfaces réduites  $q_i$  relatifs aux molécules  $i$ , ainsi que les fractions de surface  $\alpha_{si}$  de chaque type de groupement  $s$  constituant une molécule. Les volumes  $V_g$  et les surface  $A_g$  de chaque type de groupement sont estimés par la méthode de Bondi [58]. Ces volumes sont déterminés à partir des distances inter-atomiques et des rayons de Van der Waals des atomes. Ces valeurs réduites, de  $r_i$  et de  $q_i$ , sont rapportées au volume molaire absolu  $V_{(CH_4)} = 17.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et à la surface molaire absolue  $A_{(CH_4)} = 2.90 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de la molécule de méthane.

$r_g = V_g/V_{(CH_4)}$  et  $q_g = A_g/A_{(CH_4)}$  sont respectivement, les volumes relatifs et les surfaces relatives pour chaque type de groupement fonctionnel  $g$ , constituant une molécule. Ainsi, par additivité, le volume et la surface de chaque constituant  $i$  sont calculés par l'équation :

$$r_i = \sum r_g \quad \text{et} \quad q_i = \sum q_g \quad (\text{III.17})$$

### III.3. Modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson [59] fondé sur le concept de composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartant de l'idéalité. Le modèle n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire; l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par :

$$\frac{G_m^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^n A_{ij} x_j \right] \quad (\text{III.18})$$

$$A_{ij} = \frac{V_j^l}{V_i^l} \exp \left[ - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad \text{et} \quad A_{ii} = 1 \quad \forall i \quad (\text{III.19})$$

$V_i^l$  représente le volume molaire liquide du composant  $i$  pur.  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$  est un terme d'énergie déterminé empiriquement et en première approximation, indépendant de la température,  $(\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \text{ et } \lambda_{ij} < 0)$ . On obtient ainsi le coefficient d'activité:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^n x_j A_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[ \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{kj}} \right] \quad (\text{III.20})$$

L'écart des paramètres  $A_{ij}$  par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution: lorsque  $A_{12} = A_{21} = 1$ , la solution est idéale. Si  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont supérieurs à 1, la solution présente un écart négatif ( $G_m^E < 0$ ). Si  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont inférieurs à 1, l'écart est positif ( $G_m^E > 0$ ). Pour un mélange binaire, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  peut être calculé par :

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + A_{ij}x_j) + x_j \left[ \frac{A_{ij}}{x_i + A_{ij}x_j} - \frac{A_{ji}}{A_{ji}x_i + x_j} \right] \quad (\text{III.21})$$

Avec:  $i \neq j$  et  $i=1$  ou  $2$ .

Le modèle de Wilson ne peut être utilisé pour des liquides partiellement miscibles qu'en ajoutant un troisième paramètre. De plus, il n'est pas possible d'obtenir un maximum ou un minimum du coefficient d'activité, contrairement au mélange chloroforme-alcool par exemple.

#### III.4. Equation NRTL (Non Random Two Liquids)

Proposée par J.M. Prausnitz et H. Renon [32], cette équation stipule que le coefficient d'activité d'un constituant  $i$  présent dans une solution contenant  $M$  constituants, est donné par la relation:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_l G_{li} X_l} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_l G_{li} X_l} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_r X_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_l G_{lj} X_l} \right] \quad (\text{III.22})$$

$$\tau_{ij} = \left( \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) \quad \text{et} \quad g_{ji} = g_{ij}, \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (\text{III.23})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad \text{et} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{III.24})$$

La sommation dans l'équation (III.22) porte sur tous les constituants présents dans la solution. Les paramètres  $g_{ji} = g_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$  et  $\alpha_{ji}$  peuvent être obtenus à partir de données binaires des équilibres liquide-vapeur. L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges non électrolytiques. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. L'équation NRTL a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour engendrer une bonne représentation des fortes déviations à l'idéalité, incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes non électrolytiques. Son extension aux mélanges multicomposants ne nécessite pas de paramètres additionnels (Renon et al., 1968).

#### III.5. Modèle UNIFAC

L'idée fondamentale d'un modèle de solutions de groupes est d'utiliser les données d'équilibre entre phases existantes, pour prédire les équilibres entre phases des systèmes dont les données expérimentales ne sont pas disponibles. La méthode nécessite une réduction convenable de données de coefficients d'activité obtenus expérimentalement, pour obtenir des paramètres caractérisant les interactions entre les paires de groupes structuraux dans les

systèmes non électrolytes et l'utilisation de ces paramètres pour prédire les coefficients d'activité pour d'autres systèmes non étudiés expérimentalement mais contiennent les mêmes groupes fonctionnels. Une de ces méthodes est le modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) qui a été proposé par Fredenslund et al. [16] et résulte de la méthode UNIQUAC [60] (Universal Quasi Chemical, Abrams et Prausnitz, 1975) dérivée de la théorie de Guggenheim [14], des mélanges liquides appropriés à l'établissement d'une corrélation de contribution de groupes où, les variables indépendantes importantes sont les concentrations des groupements fonctionnels plutôt que celles des molécules elles-mêmes. Comme toute méthode de contribution de groupes, le modèle UNIFAC s'appuie sur le fait que le nombre de composés chimiques est continuellement élevé, tandis que celui de groupements fonctionnels les formant, est beaucoup plus faible.

### III.5.1. Partie combinatoire

Dans la méthode UNIFAC, la contribution combinatoire relative aux coefficients d'activité est représentée par une équation analogue à celle du modèle UNIQUAC. Seulement, les propriétés des constituants purs sont introduites dans cette équation.

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{X_i} - \frac{\phi_i}{X_i} + 1 + \frac{1}{2} Z q_i \left( \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 \right) \quad (\text{III.25})$$

Les paramètres  $r_i$  et  $q_i$  sont calculés par la sommation des paramètres de volume de groupe et de surface,  $R_K$  et  $Q_K$ .

$$r_i = \sum_K v_K^{(i)} R_K \quad \text{et} \quad q_i = \sum_K v_K^{(i)} Q_K \quad (\text{III.26})$$

$v_K^{(i)}$  entier représentant le nombre de groupements de type k dans une molécule i. Les paramètres de groupe  $R_K$  et  $Q_K$  sont obtenus à partir du volume de groupe de Van der Waals et les paramètres de volume et de surface  $V_{wK}$  et  $A_{wK}$  sont donnés par Bondi (1968).

$$R_K = V_{wK} / 15.17 \quad \text{et} \quad Q_K = A_{wK} / (2.5 \cdot 10^9) \quad (\text{III.27})$$

Les facteurs de normalisation 15.17 et  $2.5 \cdot 10^9$  sont ceux donnés par Abrams et Prausnitz (1975). La contribution combinatoire au coefficient d'activité (équation III.25) dépend uniquement de la taille et de la forme des molécules présentes. Pour des molécules à chaîne large,  $\frac{r_i}{q_i} \rightarrow 1$  et dans cette limite, l'équation (III.25) se réduit à l'équation de Flory-Huggins utilisée dans la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) [61].

**III.5.2. Partie résiduelle**

La partie résiduelle du coefficient d'activité est établie grâce au concept de solution de groupes. Nous écrivons alors :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_K v_K^{(i)} [\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^{(i)}] \quad (\text{III.28})$$

$\Gamma_K$  est le coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution et  $\Gamma_K^{(i)}$ , le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules de type i. Le terme  $\Gamma_K^{(i)}$  est nécessaire pour atteindre la normalisation où le coefficient d'activité  $\gamma_i$  tend vers l'unité quand  $X_i \rightarrow 1$ .

Le coefficient d'activité pour le groupe k dans une molécule i dépend de la molécule i dans laquelle k est placé. Par exemple,  $\Gamma_K^{(i)}$  pour le groupement COH dans l'éthanol se réfère à une solution contenant 50% du groupement COH et 50% du groupement CH<sub>3</sub> à la température du mélange, alors que  $\Gamma_K^{(i)}$  pour le groupement COH dans le n-butanol, se réfère à une solution contenant 25% du groupement COH, 50% du groupement CH<sub>2</sub> et 25% du groupement CH<sub>3</sub>.

$$\ln \Gamma_K = Q_K \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mK} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{K m}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{III.29})$$

La même relation est obtenue pour  $\Gamma_K^{(i)}$ .

Dans l'équation (III.30),  $\theta_m$  est la fraction de surface du groupe m et les sommations portent sur tous les groupes.  $\theta_m$  est calculé de la même manière que celle donnant  $\theta_i$ .

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{III.30})$$

$X_m$  est la fraction molaire du groupe m dans le mélange, son expression est:

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} \quad (\text{III.31})$$

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

$$\psi_{mn} = \exp \left[ - \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp \left( - \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (\text{III.32})$$

$$\psi_{nm} = \exp \left[ - \frac{U_{nm} - U_{mm}}{RT} \right] = \exp \left( - \frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (\text{III.33})$$

$U_{nm}$  et  $U_{mm}$  représentent les énergies d'interaction entre les groupes n et m d'une part et m et n, d'autre part. Les paramètres d'interactions de groupes  $a_{nm}$  et  $a_{mn}$  (deux paramètres par mélange binaire de groupes) sont ceux qui doivent être évalués à partir de données expérimentales des équilibres de phases.  $a_{nm}$  est exprimé en Kelvin et  $a_{nm} \neq a_{mn}$ . Les paramètres  $a_{nm}$  et  $a_{mn}$  peuvent être obtenus à partir d'une base de données utilisant une gamme large de résultats expérimentaux. La contribution résiduelle aux coefficients d'activité dépend des surfaces de groupes et des interactions entre groupes.

### III.5.3. Groupements fonctionnels

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes. Dans le cas du modèle UNIFAC, Fredenslund et al. (1975) ont défini des groupes principaux tels que, CH<sub>2</sub>, Cl, C≡C, etc.

A ces groupes principaux, sont associés des sous-groupes, tels que CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH et C pour le groupe principal CH<sub>2</sub>. Ces sous-groupes ont des paramètres structuraux, de volume r et de surface q, différents et liés à leur géométrie mais ils possèdent les mêmes paramètres d'interaction, puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, ACH. Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience. Les groupes principaux étaient au nombre de 18 à l'origine du modèle (Fredenslund et al. 1975) [62] et cette liste a été régulièrement révisée et élargie par Fredenslund et al. [16], Skjold et al. [63], Gmehling et al. [64], Macedo et al. [65], Tiegs et al. [66], et Hansen et al. [67]. Ainsi, à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer ses propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres entre phases.

### III.5.4. Domaines d'application du modèle UNIFAC

On ne peut appliquer le modèle UNIFAC que si les paramètres structuraux, de surface et de volume  $R_K$  et  $Q_K$  et les paramètres d'interaction  $a_{nm}$  et  $a_{mn}$ , sont disponibles. Ceux-ci étant estimés à partir de données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur. Ce modèle est généralement utilisé pour prévoir les coefficients d'activité de la phase liquide pour des mélanges ne contenant ni polymères, ni électrolytes, à des pressions relativement basses et pour des températures comprises entre 275 et 425 K. Tous les constituants des systèmes à étudier doivent être condensables dans le domaine de T et P considéré, ce qui exclut les états gazeux.



Le modèle UNIFAC est une méthode simple et prédictive. Il donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (Larsen et al., 1987) [17]. Néanmoins, il présente quelques limitations liées souvent aux hypothèses sur lesquelles il a été établi. Il en est ainsi de la mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie, mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide, mauvaise restitution des enthalpies de mélange, non prise en compte des isomères et enfin, les effets de proximité sont ignorés.

Le modèle UNIFAC suppose que l'accessibilité à une interaction d'un groupement fonctionnel est déterminée par son paramètre de surface Q qui est indépendant de la taille, du nombre et de la nature des autres groupes fonctionnels dans la même molécule. Cette supposition n'est pas valide pour les polymères.

### III.5.5. Modification du modèle UNIFAC (Gmehling et al., Dortmund)

Les limitations du modèle UNIFAC ont généré un certain nombre d'études sur le modèle lui-même. En effet, différents auteurs (Skjold et al. [63], Larsen et al. [17] et Weidlich et Gmehling, [18]) ont apporté des améliorations au modèle. Ainsi pour ces derniers [17,18], les modifications apportées se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

#### III.5.5.1. Terme combinatoire

La nouvelle expression permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie,  $\gamma^\infty$ , pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant (3/4) a été introduit dans le terme de Flory-Huggins [68].

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \frac{\phi_i'}{X_i} + \ln \frac{\phi_i'}{X_i} - \frac{1}{2} Z q_i \left( 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{III.34})$$

Z est le nombre de coordinations, pris égal à 10.  $\phi_i$ , la fraction de volume définie par la relation :

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (\text{III.35})$$

$\phi_i'$  étant la fraction de volume modifiée :

$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4} X_i}{\sum_j r_j^{3/4} X_j} \quad (\text{III.36})$$

$\theta_i$  est la fraction de surface du constituant i dans le mélange :

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (\text{III.37})$$

Les paramètres structuraux sont calculés de la même manière que dans le modèle UNIFAC :

$$r_i = \sum_k v_K^{(i)} R_K \quad (\text{III.38})$$

$$q_i = \sum_k v_K^{(i)} Q_K \quad (\text{III.39})$$

### III.5.5.2. Terme résiduel

L'expression du terme résiduel est donnée par la même expression que celle utilisée dans le modèle UNIFAC original.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_K v_K^{(i)} [\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^{(i)}] \quad (\text{III.40})$$

$$\text{Avec : } \ln \Gamma_K = Q_K \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mK} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{Km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{III.41})$$

La même relation est obtenue pour  $\Gamma_K^{(i)}$  avec  $i, j = 1, 2, \dots, c$  constituants et  $n, m, k = 1, 2, 3, \dots, N$  groupes.

$\theta_m$  est la fraction de surface du groupement m dans le mélange, elle est donnée par :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{III.42})$$

$$\text{Avec : } X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} \quad (\text{III.43})$$

Les paramètres d'interactions  $\psi_{mK}$  et  $\psi_{Km}$  s'expriment en fonction de la température:

$$\psi_{mK} = \exp \left( - \frac{a_{mK} + b_{mK} T + c_{mK} T^2}{T} \right) \quad (\text{III.44})$$

Les paramètres géométriques  $R_K$  et  $Q_K$  ne sont plus calculés à partir des paramètres structuraux de Bondi [58]. Ils sont ajustés de la même façon que les paramètres d'interactions énergétiques. Les groupements fonctionnels sont les mêmes que ceux utilisés dans le modèle UNIFAC original. Les paramètres d'interactions ont été obtenus en 1987 pour 20 groupements principaux par Weidlich et al., puis ce nombre a été étendu à 45 en 1993, puis à 64 en 2000. Un élargissement à 103 groupements est à l'étude par les mêmes auteurs [18].

**III.5.6. Modification du modèle UNIFAC (Larsen et al., Lyngby)**

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [17] incluent des modifications de la partie combinatoire et son expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction  $a_{nm}$ . Les travaux effectués par Sayegh et Vera [69] ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavermann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives.

L'expression combinatoire utilisée dans le modèle UNIFAC modifiée par Larsen devient :

$$\ln(\gamma_i^C) = \ln\left(\frac{w_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (\text{III.45})$$

Donohue et Prausnitz, en 1975, ont montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie [70]:

$$w_i = \frac{x_i r_i^{p_i}}{\sum_j x_j r_j^{p_j}} \quad (\text{III.46})$$

$p_i$  est relatif au paramètre de volume  $r_i$  de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. Kikic et al. [71] ont fixé sa valeur à 2/3:

$$w_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{III.47})$$

La partie résiduelle suit la même démarche de calcul que le modèle original sauf que, Larsen et al. [17] utilisent trois paramètres pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interactions, d'où:

$$a_{nm} = a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3}\left(T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + T - T_0\right) \quad (\text{III.48})$$

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3}\left(T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + T - T_0\right)}{T}\right) \quad (\text{III.49})$$

Dans ces expressions,  $T_0$  est fixée à 298.15 K. La relation (III.50) a été établie en considérant que le terme  $a_{nm}$  est relié à une fonction d'intégration de Gibbs:

$$\Delta g_{nm} = a_{nm} k \quad (\text{III.50})$$

$k$  est la constante de Boltzmann. Dans ce modèle, le coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  ainsi que la fraction surfacique du groupe  $m$  dans le mélange, sont définis par:

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{III.51})$$

$$\theta_m = \frac{X_m \frac{z}{2} Q_m}{\sum_n X_n \frac{z}{2} Q_n} \quad (\text{III.52})$$

Après simplification, la relation (III.52) nous rapproche de l'équation (III.31).

$$\text{D'où } \frac{z}{2} Q_m = \frac{A_{wm}}{2.510^9} \quad (\text{III.53})$$

### III.6. Théorie du réseau rigide

Les molécules des corps purs et du mélange sont placées dans un réseau rigide [72] avec un nombre de coordination  $Z$ . Elles sont de tailles voisines pour pouvoir occuper chacune un site. Dans l'approche statistique de la structure de l'état liquide, la détermination de la fonction de partition, elle même liée aux formes possibles d'interactions moléculaires, constitue le problème majeur. En effet, la thermodynamique statistique montre qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamique une fois la fonction de partition définie. Il est possible de montrer ainsi [37]:

$$F = -kT \text{Ln}(\Omega) \quad (\text{III.54})$$

$F$  est l'énergie de Helmholtz et  $\Omega$ , la fonction de partition configurationnelle, exprimée en fonction du facteur combinatoire  $g_r$ :

$$\Omega = \sum_r g_r (e^{-\beta E_r}) \quad (\text{III.55})$$

Pour un système binaire constitué des corps  $i$  et  $j$ , on définit trois énergies d'interactions  $U_{ii}, U_{jj}$  et  $U_{ij}$ , le nombre d'interactions dépend du nombre de coordination  $Z$ . Le nombre total d'interactions pour un mélange de  $N_i$  molécules de type  $i$  et  $N_j$  molécules de type  $j$ , est lié à la composition par la relation:

$$N_{ij} = \frac{1}{2} Z (N_i + N_j). \quad (\text{III.56})$$

Cependant, il existe une approximation (approximation zéro) qui suppose que les interactions ne modifient pas la distribution aléatoire des molécules. Cette approximation n'est pas rigoureuse au point où Guggenheim [72] proposa une équation (qui a la même forme que la loi d'action de masse) appelée approximation quasi-chimique et qui relie les différents types de contact :  $(i-i) + (j-j) \rightarrow 2(i-j)$ .

$$\frac{N_{ij}^2}{N_{ii} N_{jj}} = \exp\left(\frac{-2 E_{ij}}{KT}\right) \quad (\text{III.57})$$

$E_{ij}$  est l'énergie de formation de la paire i-j.

Dans un calcul statistique du diagramme d'équilibre, l'enthalpie partielle molaire d'excès,  $\overline{G}_i^E$ , est obtenue à partir d'un modèle statistique appliqué à un mélange liquide. Ce modèle a été élaboré par Kehiaian [55] à partir de la théorie du réseau de Guggenheim [14]. Les équations générales dans l'approximation quasi-chimique sont essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Barker [57], mais font intervenir les surfaces moléculaires au lieu des points de contact. De plus, les paramètres sont déterminés d'une manière très systématique. Considérons un mélange de c constituants i. Soit  $N_i$  le nombre de molécules de type i. Notons par N le nombre total de molécules du système considéré:

$$N = \sum_i N_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, c) \quad (\text{III.58})$$

La fraction molaire du constituant i dans le mélange est:

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad (\text{III.59})$$

Chaque type i de molécules est caractérisé par un volume  $r_i$  et une surface de contact  $q_i$ , la surface totale de toutes les molécules de type i est:

$$A_i = q_i N_i \quad (\text{III.60})$$

La surface totale de toutes les molécules du système est:

$$A = \sum_i q_i N_i = N \sum_i q_i x_i \quad (\text{III.61})$$

La fraction de surface du constituant i dans le mélange est  $A_i = A \xi_i$ , avec :

$$\xi_i = \frac{q_i N_i}{A} = \frac{q_i x_i}{\sum_{ji} q_j x_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (\text{III.62})$$

La fraction volumique du constituant i dans le mélange est définie par :

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (\text{III.63})$$

En considérant que la surface de chaque type de molécules est constituée de différents types de surfaces, chaque type de surface étant caractérisé par un potentiel d'interaction propre, la surface de type s sur une molécule de type i est :

$$q_{si} = \alpha_{si} q_i \quad (s = a, b, \dots; i = 1, 2, \dots, c) \quad (\text{III.64})$$

La surface totale de type s sur toutes les molécules est :

$$A_s = \sum_i q_{si} N_i = \sum_i \alpha_{si} q_i N_i = N \left( \sum_i q_i x_i \right) \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) = A \alpha_s \quad (\text{III.65})$$

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

$$\sum_s \alpha_{si} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_s \alpha_s = 1 \quad (\text{III.66})$$

Dans le mélange, les molécules sont en contact les unes avec les autres sur toute l'étendue de leur surface, indépendamment de la configuration du système, c'est-à-dire, des positions relatives des molécules. Par conséquent, la surface totale de contact est égale à  $(A/2)$ , la moitié de la surface de toutes les molécules, soit :

$$\frac{A}{2} = \frac{1}{2} N \left( \sum_i q_i X_i \right) \quad (\text{III.67})$$

On distingue ainsi des contacts (ss) entre surfaces de types différents. En notant par  $A_{ss}$  et  $A_{st}$ , les aires respectives de contact, toute surface s est en contact soit avec une surface s, soit avec une surface t. En faisant ainsi le bilan des surfaces s, nous obtenons:

$$2A_{ss} + \sum_t A_{st} = A \alpha_s \quad (s = a, b, \dots, \sigma) \quad (\text{III.68})$$

Ceci en tenant compte du fait que les contacts (ss) impliquent deux surfaces de type s. En général, les surfaces de contact  $A_{ss}$  et  $A_{st}$ , dépendent non seulement des fractions de surface  $\alpha_s$  et  $\alpha_t$  à une composition donnée du mélange, mais également de l'énergie d'interaction. Une forte énergie d'interaction (ss) favoriserait par exemple, la formation d'une surface de contact  $A_{ss}$  plus grande.

Dans les mélanges hydrocarbonés, les énergies d'interaction sont relativement faibles. En faisant donc abstraction de ce facteur énergétique, nous pouvons admettre que les surfaces de contact sont effectivement proportionnelles aux fractions de surfaces :

$$A_{ss} = \frac{A}{2} \alpha_s^2; \quad A_{tt} = \frac{A}{2} \alpha_t^2; \quad A_{st} = A \alpha_s \alpha_t \quad (\text{III.69})$$

L'énergie configurationnelle totale U du système est égale à la somme des énergies d'interaction de tous les contacts. Soient  $\varepsilon_{ss}$  et  $\varepsilon_{st}$ , les énergies d'interaction par unité de surface entre deux surfaces (ss) et (st), nous aurons alors :

$$U = \sum_s A_{ss} \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st} \varepsilon_{st} \quad (\text{III.70})$$

La double somme s'étend à toutes les paires ordonnées (st) et les paires (st) et (ts) sont comptées séparément. En substituant le terme  $A_{ss}$  par la valeur déduite de la relation (III.69) on obtient :

$$U = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st} \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{III.71})$$

## CHAPITRE III : NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

Les énergies d'inter-échange sont exprimées par:

$$\Delta \varepsilon_{st} = \varepsilon_{st} - \frac{(\varepsilon_{ss} - \varepsilon_{tt})}{2} \quad (\text{III.72})$$

La fonction de partition configurationnelle,  $\Omega$ , du système est donnée par:

$$\Omega = g \exp\left(\frac{-U}{KT}\right) \quad (\text{III.73})$$

$g$  est le facteur combinatoire du système, c'est-à-dire, le nombre de configurations correspondant à l'énergie  $U$ . L'énergie libre configurationnelle,  $F$ , du système est liée à la fonction de partition,  $\Omega$ , par la relation (III.74):

$$\frac{F}{KT} = -\ln \Omega_i \quad (\text{III.74})$$

Pour un ensemble de  $N_i$  molécules du constituant  $i$  pur:

$$\frac{F_i}{KT} = -\ln \Omega_i \quad (\text{III.75})$$

Par conséquent, l'énergie libre du mélange,  $F^M = F - \sum_i F_i$ , est donnée par:

$$\frac{F^M}{KT} = -\ln \Omega + \sum_i \ln \Omega_i \quad (\text{III.76})$$

D'après la relation (III.73),  $\ln \Omega = \ln g - \frac{U}{KT}$  (III.77)

donc: 
$$\frac{F^M}{KT} = \frac{U^E}{KT} - \frac{S_{comb}^M}{K} \quad (\text{III.78})$$

et l'énergie de mélange (ou d'excès) est:

$$U^E = U - \sum_i U_i \quad (\text{III.79})$$

$\frac{S_{comb}^M}{k} = \ln g - \sum_i \ln g_i$  est l'entropie combinatoire du mélange.

En combinant les équations (III.71) et (III.70), on aura :

$$U = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} A \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{III.80})$$

$$U_i = \frac{1}{2} N_i q_i \sum_s \alpha_{si} \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} N_i q_i \sum_s \sum_t \alpha_{si} \alpha_{ti} \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{III.81})$$

Par conséquent : 
$$\sum_i U_i = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss} + \frac{1}{2} A \sum_s \sum_t \left( \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \right) \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{III.82})$$

$$U^E = \frac{1}{2} A \sum_s \sum_t (\alpha_s \alpha_t - \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti}) \Delta \varepsilon_{st} \quad (\text{III.83})$$

## CHAPITRE III : NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

Les grandeurs  $U^E$  et  $S_{comb}^M$  se rapportent à l'ensemble de N molécules. En divisant par N et en multipliant par le nombre d'Avogadro,  $N_A$ , nous obtenons les fonctions molaires,  $U^E$  et  $S_{comb}^M$ . Pour le facteur combinatoire, g, il conviendra de choisir l'expression de Flory [68]. Elle conduit à l'entropie molaire combinatoire de mélange (équation III.84).

$$S_{comb}^M = -R \sum_i x_i \ln \varphi_i \quad (III.84)$$

L'entropie molaire de mélange idéale étant :

$$S_{id}^M = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (III.85)$$

Nous déduisons pour l'entropie molaire combinatoire d'excès :

$$S_{comb}^E = S_{comb}^M - S_{id}^M = -R \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (III.86)$$

En notant  $U_{st} = N_A \Delta \varepsilon_{st}$  l'énergie molaire d'inter-échange. Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} U^E &= \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t (\alpha_s \alpha_t - \sum_i \xi_i \alpha_{si} \alpha_{ti}) U_{st} \\ &= \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t \left[ \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) \left( \sum_i \alpha_{ti} \xi_i \right) - \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i \right] U_{st} \end{aligned} \quad (III.87)$$

$$\text{et } \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) \left( \sum_i \alpha_{ti} \xi_i \right) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{tj} + \alpha_{sj} \alpha_{ti}) \xi_i \xi_j \quad (III.88)$$

$$\sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i = \frac{1}{2} \left( \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i + \sum_j \alpha_{sj} \alpha_{tj} \xi_j \right) \quad (III.89)$$

En multipliant par  $\sum_i \xi_i = \sum_j \xi_j = 1$

$$\begin{aligned} \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i &= \frac{1}{2} \left( \sum_j \xi_j \right) \left( \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i \right) + \left( \sum_i \xi_i \right) \left( \sum_j \alpha_{sj} \alpha_{tj} \xi_j \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{ti} + \alpha_{sj} \alpha_{tj}) \xi_i \xi_j \end{aligned} \quad (III.90)$$

$$\begin{aligned} \left( \sum_i \alpha_{si} \xi_i \right) \left( \sum_j \alpha_{ti} \xi_i \right) - \sum_i \alpha_{si} \alpha_{ti} \xi_i &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} \alpha_{tj} + \alpha_{sj} \alpha_{ti} - \alpha_{si} \alpha_{ti} - \alpha_{sj} \alpha_{ti}) \xi_i \xi_j \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \xi_i \xi_j \end{aligned} \quad (III.91)$$

En changeant l'ordre de sommation, on aura:

$$U^E = \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j U_{ij} \quad (III.92)$$

$$U_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) U_{st} \quad (III.93)$$



## CHAPITRE III : NOTIONS SUR LES MODELES STATISTIQUES USUELS

L'équation (III.93) fait intervenir pour chaque contact (st), un seul paramètre d'inter-échange  $U_{st}$ . L'enthalpie libre molaire d'excès réduite,  $G^E$ , dans l'approximation zéro, est donc la somme de deux termes.

$$\tilde{G}^E = \tilde{G}_{comb}^E + \tilde{G}_{int}^E \quad (\text{III.94})$$

Le terme combinatoire  $\tilde{G}_{comb}^E$  est donné par l'entropie combinatoire molaire d'excès (équation III.86).

$$\tilde{G}_{comb}^E = \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (\text{III.95})$$

Le terme interactionnel  $\tilde{G}_{int}^E$  est donné par une équation identique à l'équation (III.92):

$$\tilde{G}_{int}^E = \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left( \tilde{G}_{st} \right) \quad (\text{III.96})$$

$$\text{avec } \tilde{G}_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) \tilde{G}_{st} \quad (\text{III.97})$$

et l'enthalpie libre d'inter-échange réduite sera :

$$\tilde{G}_{st} = \frac{G_{st}}{RT} \quad (\text{III.98})$$

Pour un système binaire :

$$\tilde{G}^E = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{III.99})$$

$$\tilde{G}_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{G}_{st} \quad (\text{III.100})$$

Les enthalpies libres partielles molaires d'excès réduites s'obtiennent en appliquant l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\tilde{G}_1^E = \tilde{G}^E - x_2 \frac{\partial \tilde{G}^E}{\partial x_2} \quad (\text{III.101})$$

$$\tilde{G}_2^E = \tilde{G}^E - x_1 \frac{\partial \tilde{G}^E}{\partial x_1} \quad (\text{III.102})$$

$$\tilde{G}_1^E = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} - 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + q_1 \xi_2^2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{III.103})$$

$$\tilde{G}_2^E = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} - 1 - \frac{\varphi_2}{x_2} + q_2 \xi_1^2 \tilde{G}_{12} \quad (\text{III.104})$$

Chaque paramètre d'inter-échange réduit,  $G_{st}$ , peut être exprimé en fonction de la température:

$$G_{st} = g_{st,1} + g_{st,2}^{(\tau-1)} + g_{st,3}^{(\ln \tau)} + \sum_{m=4}^M g_{st,m}^{(\tau^{3-m}-1)} \quad (\text{III.105})$$

Par conséquent :

$$\tilde{G}_{12} = g_{12,1} + g_{12,2}^{(\tau-1)} + g_{12,3}^{(\ln \tau)} + \sum_{m=4}^M g_{12,m}^{(\tau^{3-m}-1)} \quad (\text{III.106})$$

$$g_{12,m} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st,m} \quad (\text{III.107})$$

L'enthalpie d'excès molaire réduite  $\tilde{H}^E$  et la capacité calorifique molaire d'excès réduite  $\tilde{c}_p^E$  seront données par:

$$\tilde{H}^E = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{H}_{12} \quad (\text{III.108})$$

$$\tilde{H}^E = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \tilde{c}_{p12} \quad (\text{III.109})$$

$$\tilde{H}_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{H}_{st} \quad (\text{III.110})$$

$$\tilde{c}_{p12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) \tilde{c}_{pst} \quad (\text{III.111})$$

### III.7. Identification paramétrique

Les modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque couple de substances présentes dans le mélange à étudier. Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique s'appliquant aux équilibres de phases et qui permettra au modèle thermodynamique choisi, la meilleure restitution des valeurs expérimentales d'équilibre de phases, en optimisant les paramètres d'interactions intervenant dans le modèle. La plupart des modèles thermodynamiques appliqués sont non linéaires et à réponses multiples. Ainsi, en se fixant certaines conditions (la température et la composition d'un liquide, par exemple), il est possible de calculer simultanément (et de mesurer) plusieurs grandeurs thermodynamiques qui dépendent toutes des mêmes paramètres. Les modèles disponibles étant imparfaits, il est illusoire d'espérer qu'ils puissent reproduire le comportement de tous les systèmes. Il conviendra donc d'accepter que certaines variables soient moins bien reproduites que d'autres et de donner latitude à la méthode d'optimisation des paramètres et enfin, de privilégier certaines classes au détriment d'autres. Une procédure d'identification paramétrique sera donc toujours précédée d'une analyse des données expérimentales. L'ajustement des paramètres se fera en recherchant l'optimum d'une fonction dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par le modèle.

**CHAPITRE IV**

**RESULTATS, INTERPRETATION**

**ET DISCUSSION**

### RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

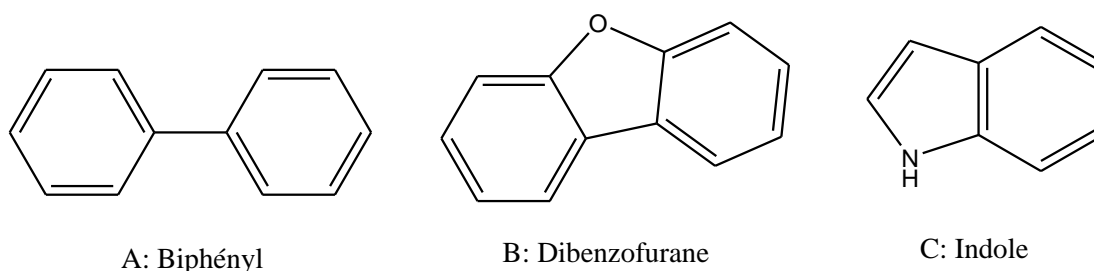
Les équilibres liquide-solide sont un moyen crucial à utiliser comme méthode de calcul des propriétés thermodynamiques, en particulier des solutions fortement non idéales. Un important développement expérimental a été réalisé, dans ce chapitre, dans le domaine de la détermination de la solubilité de trois séries homologues de systèmes moléculaires composé de *n*-alcanes et d'un aromatique polaire (dibenzofurane, et indole) ou non polaire (biphényle). L'étude des propriétés thermodynamiques de ces systèmes précurseurs et complexes permettra de caractériser la nature et l'intensité des interactions entre groupements fonctionnels, responsables de la structure et du comportement de mélanges formés de composés lourds.

Un calorimètre différentiel à balayage (DSC) a été utilisé pour la détermination des équilibres liquide-solide. Cette procédure servira à la détermination expérimentale de diagrammes de phases liquide-solide et à la mise en évidence des domaines de précipitation du solide d'une phase liquide, aux températures élevées. Le choix des systèmes étudiés est dicté par le souhait de compléter les banques de données existantes dans la littérature, dans le but de mieux restituer les déterminations expérimentales, et le souci de mieux appréhender l'influence de ces classes de composés sur les performances de modèles thermodynamiques à tester. Par la suite, nous essayons d'établir un lien entre la structure moléculaire et les propriétés thermodynamiques des corps purs en mélange et d'avoir la variation des solubilités des aromatiques en solution dans les paraffines à longue chaîne.

L'analyse et la valorisation des résultats expérimentaux obtenus feront l'objet de ce chapitre, après avoir décrit la méthode expérimentale utilisée pour la mesure des solubilités.

#### IV.1. Propriétés physico-chimiques des constituants étudiés

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à trois familles de composés, les *n*-alcanes à longue chaîne, les polyaromatiques polycycliques et les hétéropolyaromatiques polycycliques. Les HAP sont formés d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés: on en distingue un non polaire constitués de carbone et d'hydrogène (biphényle) et deux polaires ayant en plus dans leur structure, un atome d'oxygène (dibenzofurane) ou d'azote (indole). La stabilité de ces molécules dépend de l'arrangement des cycles et de leur polarité. Les formules développées des composés étudiés sont présentées sur la **figure IV.1**.



**Figure IV.1:** Structure chimique des composés aromatiques étudiés.

Dans le **tableau IV.1**, nous présentons la provenance et la pureté des composés étudiés. La pureté a été vérifiée par la mesure des températures de fusion des corps purs. Nous avons utilisé d'une façon générale, des paraffines les plus purs disponibles dans le commerce sans opérer de purification supplémentaire. Il en est de même de l'aromatique étudié.

**Tableau IV.1:** Origine et pureté des composés utilisés.

Composé	Pureté (%)	M (g/mol)	Numéro CAS	Origine
<i>n</i> -octadécane	99	254.502	593-45-3	Acros
<i>n</i> -eicosane	99	282.550	112-95-8	Avocado
<i>n</i> -heneicosane	>98	296.574	629-94-7	Alfa Aesar
<i>n</i> -tétracosane	99	338.650	646-31-1	Merck
<i>n</i> -pentacosane	>98	352.680	629-99-2	Fluka
<i>n</i> -triacontane	>98	422.810	638-68-6	Fluka
<i>n</i> -hentriacontane	>99	436.839	630-04-6	Fluka
<i>n</i> -hentetracontane	>99	577.105	7194-87-8	Fluka
<i>n</i> -pentacontane	>97	703.359	6596-40-3	Fluka
Biphényl	>98	154.211	92-52-4	Acros
Dibenzofurane	≥ 0.99	168.190	132-64-9	Avocado
Indole	>99	117.150	120-72-9	Acros

Les propriétés physiques des composés à haut poids moléculaire sont en règle générale, peu connues. Dans le **tableau IV.2**, sont rassemblées les températures et les enthalpies de fusion et de transition dans la phase solide (si elle a lieu) des composés étudiés. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour calculer les coefficients d'activité des composés à partir de la courbe de solubilité.

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.2:** Propriétés de changement de phase des corps purs étudiés

Composés	$T_f$ (K)	$\Delta H_i^f$ (kJ/mol)	$T_{tr}$ (K)	$\Delta H_i^{tr}$ (kJ/mol)
Biphényl	342.17 <sup>a1</sup>	19.029 <sup>a1</sup>		
	341.40 <sup>a2</sup>	18.780 <sup>a2</sup>		
	342.10 <sup>b</sup>	18.530 <sup>b</sup>		
	342.10 <sup>c</sup>	18.570 <sup>c</sup>		
	341.62 <sup>d</sup>	-		
	340.69 <sup>e</sup>	18.608 <sup>e</sup>		
	341.99 <sup>f</sup>	18.600 <sup>f</sup>		
Dibenzofurane	355.45 <sup>a1</sup>	18.500 <sup>a1</sup>		
	355.50 <sup>a2</sup>	18.500 <sup>a2</sup>		
	355.70 <sup>g</sup>	18.600 <sup>g</sup>		
	355.05 <sup>h</sup>	15.240 <sup>h</sup>		
	355.20 <sup>i</sup>	18.600 <sup>i</sup>		
	355.20 <sup>j</sup>	17.640 <sup>j</sup>		
	-	19.410 <sup>k</sup>		
Indole	325.52 <sup>a2</sup>	12.150 <sup>a2</sup>		
	326.26 <sup>f</sup>	10.900 <sup>f</sup>		
	325.9 <sup>R3</sup>	10.600 <sup>R3</sup>		
	324.95 <sup>R4</sup>	-		
<i>n</i> -octadécane ( <i>n</i> -C <sub>18</sub> )	300.32 <sup>a1</sup>	65.329 <sup>a1</sup>		
	300.40 <sup>w</sup>	61.705 <sup>w</sup>		
	301.10 <sup>R2</sup>	60.100 <sup>R2</sup>		
<i>n</i> -eicosane ( <i>n</i> -C <sub>20</sub> )	309.93 <sup>a1</sup>	67.455 <sup>a1</sup>		
	310.05 <sup>a2</sup>	68.800 <sup>a2</sup>		
	310.00 <sup>j</sup>	69.880 <sup>j</sup>		
	311.60 <sup>l</sup>	69.030 <sup>l</sup>		
	308.95 <sup>m</sup>	66.820 <sup>m</sup>		
	308.70 <sup>n</sup>	75.500 <sup>n</sup>		
	309.65 <sup>o</sup>	69.920 <sup>o</sup>		
	309.79 <sup>p</sup>	69.870 <sup>p</sup>		
<i>n</i> -heneïcosane ( <i>n</i> -C <sub>21</sub> )	312.50 <sup>a2</sup>	48.260 <sup>a2</sup>		
	313.35 <sup>p</sup>	47.700 <sup>p</sup>	305.50 <sup>p</sup>	28.200 <sup>p</sup>
	313.20 <sup>q</sup>	47.700 <sup>q</sup>	305.60 <sup>q</sup>	16.300 <sup>q</sup>
	312.60 <sup>n</sup>	47.600 <sup>n</sup>	304.60 <sup>n</sup>	16.600 <sup>n</sup>
	313.65 <sup>r</sup>	47.700 <sup>r</sup>	-	-
	312.80 <sup>s</sup>	46.900 <sup>s</sup>	304.30 <sup>s</sup>	15.700 <sup>s</sup>
	<i>n</i> -tétracosane ( <i>n</i> -C <sub>24</sub> )	324.18 <sup>a1</sup>	49.598 <sup>a1</sup>	321.49 <sup>a1</sup>
324.10 <sup>a2</sup>		51.350 <sup>a2</sup>	321.60 <sup>a2</sup>	29.180 <sup>a2</sup>
323.75 <sup>p</sup>		54.890 <sup>p</sup>	321.25 <sup>p</sup>	31.300 <sup>p</sup>
323.00 <sup>n</sup>		57.200 <sup>n</sup>	319.90 <sup>n</sup>	29.900 <sup>n</sup>
323.65 <sup>t</sup>		57.310 <sup>t</sup>	318.90 <sup>t</sup>	27.680 <sup>t</sup>
324.45 <sup>m</sup>		55.510 <sup>m</sup>	320.38 <sup>m</sup>	31.180 <sup>m</sup>
323.75 <sup>u</sup>		54.900 <sup>u</sup>	-	-
324.10 <sup>i</sup>		59.300 <sup>i</sup>	321.03 <sup>i</sup>	33.180 <sup>i</sup>
323.75 <sup>v</sup>		54.840 <sup>v</sup>	321.25 <sup>v</sup>	31.272 <sup>v</sup>
<i>n</i> -pentacosane ( <i>n</i> -C <sub>25</sub> )		327.12 <sup>a1</sup>	51.230 <sup>a1</sup>	318.75 <sup>a1</sup>
	326.00 <sup>j</sup>	54.040 <sup>j</sup>	319.30 <sup>j</sup>	24.430 <sup>j</sup>
	325.92 <sup>l</sup>	55.530 <sup>l</sup>	309.00 <sup>l</sup> ; 312.90 <sup>l</sup>	23.900 <sup>l</sup> ; 1.070 <sup>l</sup>

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.2** (suite)

<i>n</i> -triacontane ( <i>n</i> -C <sub>30</sub> )	338.04 <sup>a1</sup>	70.126 <sup>a1</sup>	331.22 <sup>a1</sup>	36.475 <sup>a1</sup>
	338.11 <sup>w</sup>	67.072 <sup>w</sup>	-	-
	-	-	335.25 <sup>x</sup>	37.489 <sup>x</sup>
<i>n</i> -hentriacontane ( <i>n</i> -C <sub>31</sub> )	341.30 <sup>a2</sup>	81.860 <sup>a2</sup>	334.70 <sup>a2</sup>	27.530 <sup>a2</sup>
	340.00 <sup>n</sup>	73.300 <sup>n</sup>	335.20 <sup>n</sup>	36.600 <sup>n</sup>
<i>n</i> -hentetracontane ( <i>n</i> -C <sub>41</sub> )	355.10 <sup>a2</sup>	176.170 <sup>a2</sup>		
	354.80 <sup>n</sup>	149.200 <sup>n</sup>		
	357.45 <sup>y</sup>	134.500 <sup>y</sup>		
<i>n</i> -pentacontane ( <i>n</i> -C <sub>50</sub> )	364.95 <sup>a2</sup>	195.340 <sup>a2</sup>		
	364.75 <sup>w</sup>	163.468 <sup>w</sup>		
	365.25 <sup>z</sup>	162.434 <sup>z</sup>		
	366.85 <sup>R1</sup>	184.983 <sup>R1</sup>		

<sup>a1</sup>[Notre travail, Analyse par DSC 7 de Perkin Elmer]; <sup>a2</sup>[Notre travail, Analyse par DSC 204F1 Phoenix ASC]; <sup>b</sup>[73]; <sup>c</sup>[74]; <sup>d</sup>[75]; <sup>e</sup>[12]; <sup>f</sup>[76]; <sup>g</sup>[77]; <sup>h</sup>[13]; <sup>i</sup>[11]; <sup>j</sup>[8]; <sup>k</sup>[7]; <sup>l</sup>[10]; <sup>m</sup>[78]; <sup>n</sup>[42]; <sup>o</sup>[39]; <sup>p</sup>[40]; <sup>q</sup>[41]; <sup>r</sup>[79]; <sup>s</sup>[80]; <sup>t</sup>[81]; <sup>u</sup>[82]; <sup>v</sup>[83]; <sup>w</sup>[9]; <sup>x</sup>[84]; <sup>y</sup>[85]; <sup>z</sup>[86]; <sup>R1</sup>[72]; <sup>R2</sup>[87]; <sup>R3</sup>[88]; <sup>R4</sup>[89].

### IV.2. Principe et procédure de mesure

#### IV.2.1.Appareillage D.S.C

Le développement des méthodes thermiques d'analyse peut être retracé jusqu'aux expériences de Le Chatelier [90] en 1887. L'amélioration des techniques et des matériaux au cours des années a permis le passage de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD en français et Differential Scanning Calorimetry, D.S.C en anglais). L'A.T.D caractérise un effet thermique essentiellement par la température à laquelle il se produit, tandis que la D.S.C procède, en plus à la détermination de la quantité de chaleur associée. Le passage de l'A.T.D à la D.S.C s'est effectué très progressivement.

Le premier appareil d'A.T.D. «quantitative» est dû à Boersma [91]. Il a repensé la structure d'un dispositif d'A.T.D classique dont il a rendu les chemins thermiques reproductibles .Ceci dans un domaine de température où le transfert de chaleur s'effectue essentiellement par conduction (100 à 800K), ouvrant la voie à une mesure de la quantité de chaleur via un étalonnage. Calvet a prouvé qu'il était possible d'utiliser le « microcalorimètre différentiel Calvet » en programmation de température, créant ainsi un appareil d'analyse calorimétrique différentiel [92,62]. Les vitesses de chauffe et le domaine de température étaient très réduits. Le premier appareil moderne d'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) a été imaginé par O'Neil [93,94] et Hakl [95] et sa commercialisation a été assurée par Perkin –Elmer, sous le nom original (marque déposée) de « Differential Scanning Calorimetry » qui est abrégé sous la forme D.S.C.

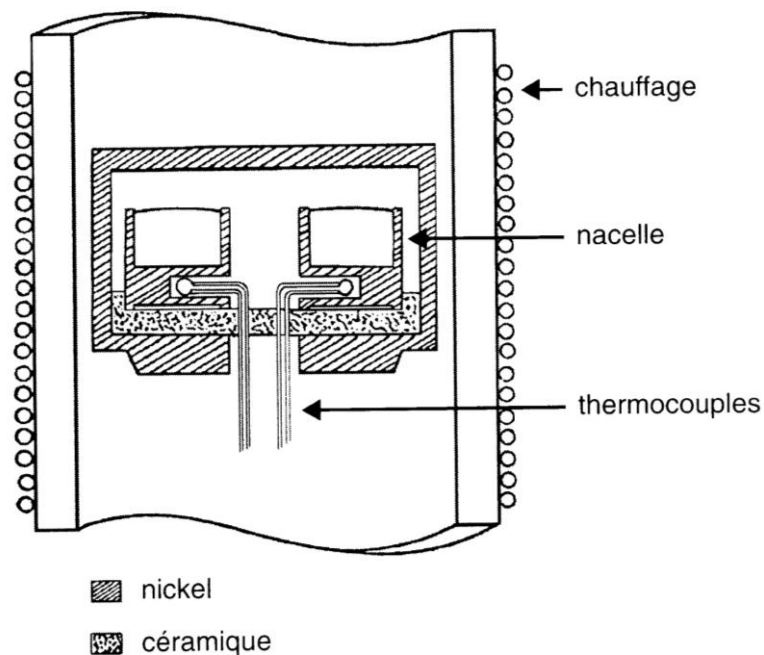


Figure IV.2 : Appareil ATD de Boersma [91].

### IV.2.2. Principe des appareils de D.S.C

Ils sont constitués de deux dispositifs calorimétriques identiques que possible. L'un reçoit l'échantillon testé dans la partie «référence», un matériau dont on sait qu'il reste inchangé au cours du temps dans le domaine de température étudié. Ces deux dispositifs sont placés dans le même environnement thermique et physicochimique : température, liaisons thermiques avec l'extérieur, nature et pression gazeuse.

Il est donc raisonnable d'admettre que la différence de quantité de chaleur par unité de temps (le flux de chaleur ou la puissance) échangée entre chaque dispositif calorimétrique et l'extérieur sera nul, si le dispositif calorimétrique contenant l'échantillon. Le montage différentiel permet d'éliminer de la mesure qui est dû à l'appareillage, et de ne conserver que ce qui revient à la capacité thermique apparente de l'échantillon. Ceci reste vrai si la température  $T$  de l'ensemble devient une fonction du temps, et en particulier, si elle suit la loi:  $T = T_0 + \beta.t$  (IV.1)

Avec :  $T_0$ : température initiale (K)

$\beta$ : vitesse de chauffe ( $K.s^{-1}$ )

$t$ : temps (s)

Par définition, un appareil de D.S.C est un calorimètre différentiel, qui permet la détermination de la différence de quantité de chaleur échangée entre le four et les côtés produit et référence, lors d'un programme de chauffe trois grandes familles d'appareils de D.S.C sont disponibles commercialement. Ils appartiennent à plusieurs types caractérisés par

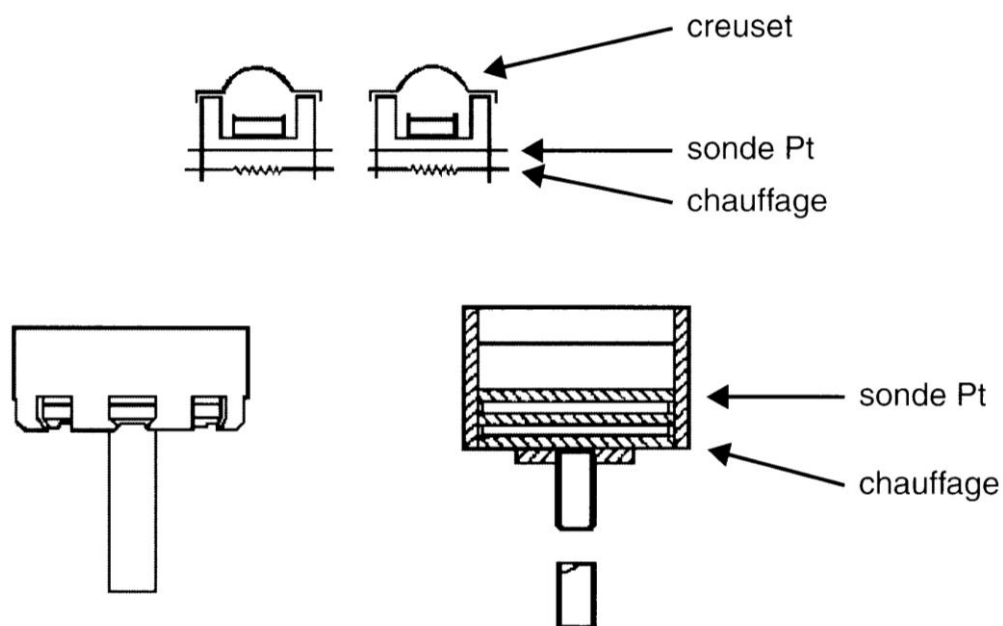


des modes différents de mesure de la puissance ou de la quantité de chaleur : à compensation, à flux adiabatique. Indépendamment de leur mode de fonctionnement, l'appellation générique de ces appareils est D.S.C selon les recommandations de l'ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) [96,97].

### IV.2.3. D.S.C à compensation de puissance

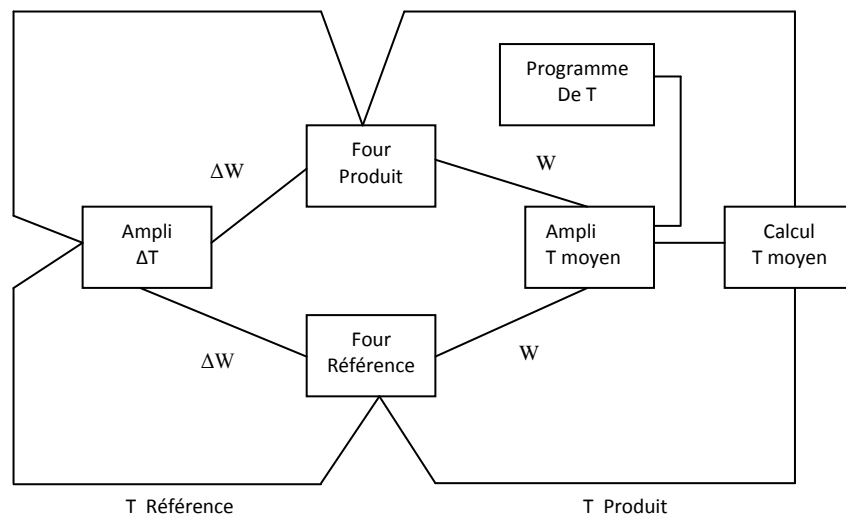
Un appareil D.S.C à compensation de puissance est constitué de deux micro-fours placés dans le même environnement isotherme, l'un des fours reçoit un échantillon en cours d'étude et l'autre un matériau inerte dont on sait qu'il n'a aucune transformation dans le domaine de température exploré. Ils sont enfoncés dans des creusets métalliques pour chauffer simultanément les deux fours à la même vitesse  $\beta$ , ils reçoivent une puissance électrique  $W_1$  et  $W_2$  respectivement. Cette différence de puissance est le signal calorimétrique  $\Delta_w = W_1 - W_2$  [98].

Dans la **figure IV.3** sont schématisés les micro-fours de l'appareil, commercialisés par la société Perkin-Elmer sous le nom de D.S.C (Differential scanning Calorimetry) ils sont placés dans un environnement à température constante : un bloc métallique balayé par un courant gazeux inerte (Hélium, He).



**Figure IV.3:** D.S.C à compensation : les micro-fours [98]

Chaque micro-four reçoit un dispositif de mesure de sa température (Sonde de Platine) un élément chauffant. La régulation (programmation) de la température est explicitée dans la **figure IV.4**. Son rôle est d'assurer l'égalité de la température des fours avec la température de consigne  $T_p$  en ajustant la puissance envoyée dans chaque four [99].



**Figure IV.4:** Principe de la régulation [99].

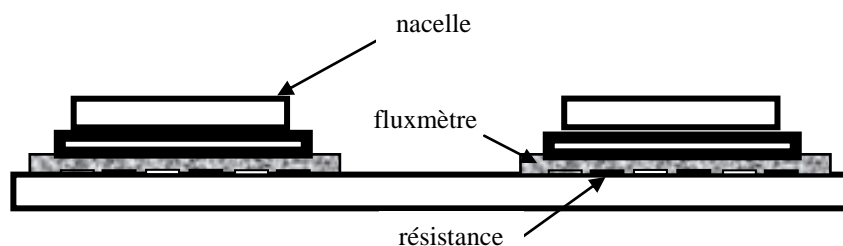
La réalisation mécanique d'un micro-four avec une mesure précise de sa température n'est pas facile. Les très faibles dissymétries entraînent une dérive de l'appareil, corrigée par un circuit spécialisé [100].

Dosch a proposé d'utiliser un transistor comme four et capteur de température. En effet, lorsqu'il est alimenté à intensité constante  $i$ , la puissance dissipée  $W$  dépend de la tension collecteur émetteur  $V_{CE}$  (avec  $W = i V_{CE}$ ). Cette tension est contrôlée par l'intensité du courant fourni à la base. La température du transistor est mesurée par la tension de la diode base émetteur  $V_{BE}$ . Il est alors possible d'asservir deux transistors identiques à la même loi de température et de connaître la différence de puissance absorbée [101].

Une autre solution, plus simple, est d'utiliser comme élément chauffant du micro four, une résistance dont il est possible de mesurer simultanément la température. Des réalisations utilisent des résistances de platine ayant les propriétés recherchées [102,103].

### IV.2.3.1. Appareil à flux et à compensation

Un autre modèle de D.S.C. à compensation de puissance est représenté dans la **figure IV.5**. Le constructeur intègre un fluxmètre entre la plaque chauffée par un four et le support des creusets. Ces fluxmètres portent aussi une résistance électrique.



**Figure IV.5:** D.S.C à compensation [104].

Si un fluxmètre détecte un écart de température  $\Delta T$  entre la nacelle et la plaque, l'intensité envoyée dans la résistance rétablira  $\Delta T = 0$ . La différence de puissance fournie à chacun des deux creusets est ainsi déterminée. Les appareils de D.S.C. à compensation peuvent fonctionner dans le domaine de température de 77 à 1000 K [104].

### IV.2.4. D.S.C. à flux de chaleur

Un appareil de D.S.C. à flux de chaleur [91] est constitué d'un four contenant un échantillon et un matériau inerte, dit de référence, enfermés dans des creusets métalliques. Un programmeur régulateur asservit la température du four à une loi déterminée. Le plus souvent une loi linéaire est imposée (**équation IV.1**). Le principe de fonctionnement est celui d'un calorimètre (ou microcalorimètre) différentiel à flux de chaleur. En régime établi, le signal électrique délivré par les thermocouples, est proportionnel à la différence des températures produit et référence. Il est donc proportionnel, à la différence de la puissance échangée entre chaque creuset et le four.

La mesure des températures de chaque nacelle peut s'effectuer avec des thermo- couples massifs. Il est aussi possible de trouver un système de fluxmètres, réalisés par dépôt sous vide de métaux, qui permet la mesure de la différence des flux de chaleur échangés entre le four et chacun des creusets au cours d'un programme de chauffe.

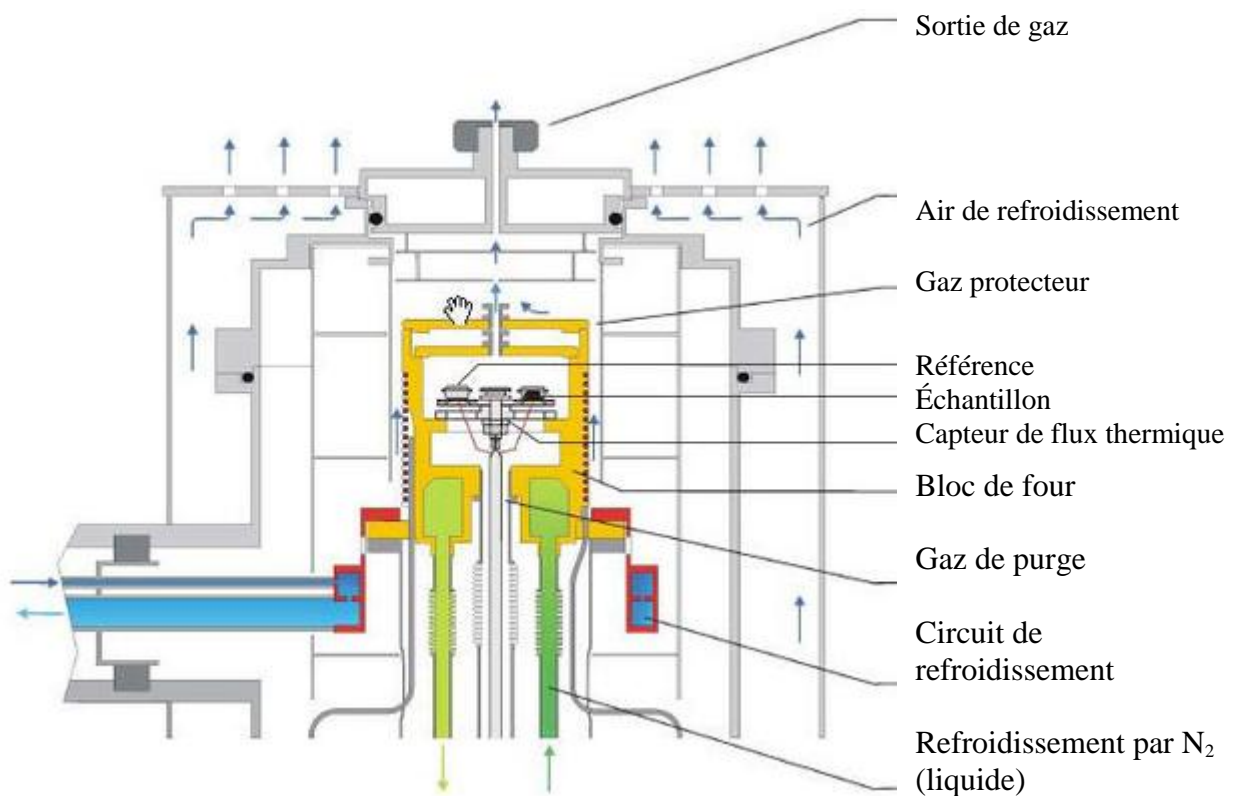
### IV.2.5. Protocole opératoire

#### IV.2.5.1. Préparation des échantillons

L'échantillon, corps pur ou mélange binaire, est pesé dans un creuset initialement taré, avec une balance de  $10^{-4}$  g de précision. Après la pesée, le creuset rempli d'échantillon est serti sous presse. Dans toutes les expériences, la vitesse de montée en température est de  $0.8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  et la masse utilisée est de 5 à 10 mg en moyenne. Hormis les deux corps purs, les échantillons sont, au début, pesés dans les proportions appropriées, mélangés, fondus et refroidis rapidement dans de l'azote liquide pour une meilleure recristallisation du mélange. Le système préparé subit un broyage pour obtenir une bonne finesse des particules. Après la pesée, le matériau est étalé sur toute la surface de la capsule pour assurer un bon contact thermique afin d'améliorer le transfert de chaleur du produit vers le capteur de mesure. La capsule est mise dans le dispositif calorimétrique au même titre que la capsule vide de référence.

### IV.2.5.2. Mesure par DSC

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC 7 de Perkin Elmer, ou DSC 204F1 Phoenix ASC), il permet de mesurer une différence de flux thermique entre la cellule de mesure et celle de référence, en fonction de la température (**figure IV.6**). Un micro-ordinateur couplé au calorimètre permet d'enregistrer un signal électrique en fonction du temps et de la température. L'acquisition des données expérimentales se fait au moyen d'un logiciel (Perkin Elmer's Pyris, ou Proteus) sous MS Windows. Il permet un retour automatique du signal calorimétrique à l'équilibre. En l'absence de thermogénèse ou de tout autre phénomène perturbateur, le signal enregistré reste stable. Lorsqu'une transformation se produit dans la cellule de mesure (fusion ou éventuellement, transition solide-solide), le signal électrique est perturbé et on observe un pic représentatif de cette transformation.



**Figure IV.6:** Schéma descriptif du DSC (DSC 204F1 Phoenix ASC, Netzsch)

L'étalonnage du DSC s'effectue en déterminant la constante de calibration,  $K$ , en utilisant l'indium ayant une pureté de 99,99 % comme produit de référence et en appliquant la relation **IV.2**.

$$K = \frac{\Delta H_f \text{ (théorique)}}{\Delta H_f \text{ (pratique)}} \quad (\text{IV.2})$$

La constante de calibration est la moyenne des  $K_i$  consignés dans le **tableau IV.3**:

$$K = \frac{0.989 + 1.006 + 0.986}{3} = 0.9937$$

Le principe de la technique d'analyse et les conditions opératoires sont donnés en **Annexe 1**.

**Tableau IV.3:** Résultats issus de l'étalonnage du DSC (Exemple de DSC 7 de Perkin Elmer)

Echantillon (Indium)	Origine Aldrich	Etalonnage 1	Etalonnage 2	Etalonnage 3
$\Delta H_{f \text{ indium}} \text{ (J / g)}$	28,45	28,75	28,28	28,85
$K_i$	-	0,989	1,006	0,986

### IV.3. Généralités sur les constituants étudiés

Le choix des substances a été dicté par le souci d'une analyse plus fondamentale des diagrammes de phases et également par des contraintes expérimentales. En effet, Les molécules étudiées sont de deux types : des *n*-alcane à longue chaîne et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

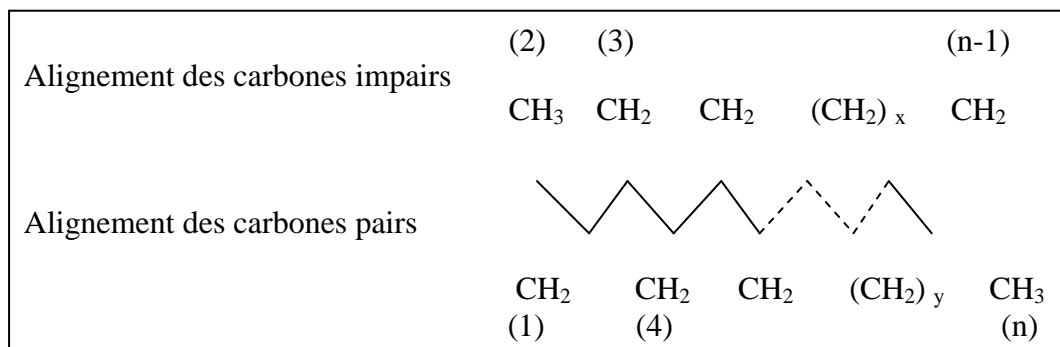
#### IV.3.1. Les alcanes normaux (*n*-alcane)

Les alcanes linéaires ou paraffines linéaires, notés par la suite *n*-alcane, sont des hydrocarbures (formés uniquement de carbone et d'hydrogène) de formule générale ( $C_nH_{2n+2}$ ). Ils appartiennent à la série aliphatique, c'est-à-dire que leur squelette carboné ne comporte pas d'enchaînement cyclique. Ils sont saturés, car leur structure ne présente que des liaisons simples. Leurs origines peuvent être aussi diverses que le milieu animal, végétal, ou industriel. Dans le domaine pétrochimique, les *n*-alcane, à l'état naturel dans le pétrole brut, se retrouvent à de nombreuses étapes du processus de raffinage, que ce soit au niveau du gisement ou de la raffinerie. Ils représentent alors les composants principaux soit d'un sous-produit à éliminer dans les cas des dépôts solides apparaissant aux basses températures lors de l'exploitation, du transport ou du raffinage du pétrole brut, soit d'un sous-produit à revaloriser après les divers traitements imposés aux coupes de distillation [105].

La réactivité chimique des *n*-alcane est essentiellement de nature radicalaire, à l'exception de l'action des réactifs très fortement électrophiles. Cette faible réactivité globale les a fait désigner autrefois sous le nom de paraffines (parum affinis : de faible affinité). Ils

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

sont gazeux jusqu'en C<sub>4</sub>, liquides de C<sub>5</sub> à C<sub>16</sub>, puis au delà, les alcanes à longue chaîne auxquels nous nous intéressons, sont solides à la température ordinaire.



**Figure IV.7:** Structure moléculaire des n-alcanes à l'état solide [105].

Une propriété remarquable des alcanes linéaires est la variation de leur température de fusion en fonction de la condensation en carbone de la chaîne: pour les premiers termes et jusqu'en C<sub>18</sub>, l'alcane à nombre pair d'atomes de carbone fond à quelques dizaines de degrés plus haut que son homologue immédiatement inférieur à nombre impair de carbone. L'explication de cette absence de monotonie des points de fusion de ces alcanes se trouve dans la conformation des chaînes carbonées qui, étant en zigzag, s'arrangent mieux dans le réseau cristallin (donc fondent plus haut) lorsque les groupes méthyle terminaux (n pair) sont en opposition, par suite d'une augmentation des forces intermoléculaires d'association. Les températures d'ébullition, par contre, qui ne sont pas soumises dans l'état liquide et l'état gazeux, aux mêmes interactions spécifiques, suivent une évolution monotone en fonction de la condensation en carbone [105].

Les recherches de Müller fut, dès 1925 [106-109], sur la structure cristalline des *n*-alcanes nous apporté de réponses pertinentes sur le comportement spécifique des *n*-alcanes, notamment au niveau de l'arrangement structural des molécules, du polymorphisme en température et des effets d'alternance en fonction de la parité du nombre d'atomes de carbone [106]. Le tableau ci-dessous (**Tableau IV.4**) résume l'ensemble des structures cristallines, caractérisées par la valeur de Z (nombre de molécules par maille élémentaire), rencontrées pour les *n*-alcanes pairs et impairs en fonction de la longueur de chaîne. Il est important de noter qu'un très faible taux d'impureté (<1 % molaire) modifie de façon conséquente les structures cristallines de basses températures [110].

Les *n*-alcanes sont des composés à liaisons fortes et apolaires, ils présentent une faible constante diélectrique, une très faible conductivité électrique et sont insolubles dans l'eau. Ils sont également très peu réactifs chimiquement et les seules grandes réactions chimiques dans

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

lesquelles ils trouvent leur utilité sont des réactions de combustion ce qui explique leur application essentielle en tant que carburants.

**Tableau IV.4:** Structure cristalline et nombre de molécules par maille des n-alcane [107].

Domaine	$n_c$	Structure cristalline	Z	Paramètres cristallins
<b><math>n_c</math> impairs</b>	$13 \leq n_c \leq 69$	Orthorhombique	4	$a, b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	$6 \leq n_c \leq 26$	Triclinique	1	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
<b><math>n_c</math> pairs</b>	$28 \leq n_c \leq 36$	Monoclinique	2	$a, b, c, \beta, \alpha = \gamma = 90^\circ$
	$38 \leq n_c \leq 44$	Orthorhombique	4	$a, b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	$46 \leq n_c \leq 100$	Orthorhombique	4	$a, b, c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

### IV.3.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Ce sont des hydrocarbures composés d'atomes de carbone et d'hydrogène, qui font partie ou sont proches des hydrocarbures insaturés de type arènes, c'est-à-dire composés uniquement de noyaux benzéniques appelés aussi cycles aromatiques, avec au moins deux cycles. Le seul arène monocyclique est le benzène [111,112]. on en distingue des non polaires (biphényle) constitués de carbone et d'hydrogène et des polaires ayant dans leur structure également des atomes de soufre (dibenzothiophène), d'oxygène (dibenzofurane) ou d'azote (indole)[113]. On les nomme aussi hydrocarbures polyaromatiques (en Anglais PAH : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, polyaromatic hydrocarbons ou polyaromates). Les HAP purs sont des substances colorées et cristallines à température ambiante. Les propriétés physiques des HAP varient selon leur masse moléculaire et leur structure moléculaire. Selon le nombre de cycles benzéniques, ces composés sont classés en HAP légers ( $\leq 3$  cycles), et HAP lourds ( $\geq 4$  cycles).

Il est établi que la majeure partie des HAP est d'origine pyrolytique [114]. Ils proviennent de la combustion incomplète de la matière organique à haute température ( $>500^\circ\text{C}$ ) et dans une période de temps extrêmement courte [115]. Cette origine peut être naturelle (feux de forêts, éruptions volcaniques) ou anthropique (activité industrielle, production d'énergie, automobile, incinération des déchets, chauffage domestique). Les principales sources anthropiques de HAP sont le déversement de produits pétroliers (carburants, huiles lubrifiantes...) [116].

Les HAP peuvent également être d'origine pétrogénique, issus de la maturation lente de la matière organique dans le milieu sédimentaire profond. Ces mécanismes produisent des mélanges complexes appelés pétroles dont la part massique des composés aromatiques atteint 20 à 45%. Ces composés sont ainsi introduits dans le milieu marin soit lors de déversements pétroliers dus à l'activité humaine (naufages, dégazages, activité des plates-formes pétrolières), soit par des fuites de réservoirs naturels à travers l'écorce terrestre [113].

### IV.3.3. Interactions mises en jeu dans le mélange des molécules étudiées

Afin de mieux comprendre le comportement des mélanges étudiés, il convient de décrire les différents types d'interactions intermoléculaires pouvant exister dans ces mélanges, en l'occurrence les interactions aromatique/aromatique, aromatique/*n*-alcane et *n*-alcane/*n*-alcane. Les *n*-alcanes ne possèdent pas de moments dipolaires permanents ; ils ne sont caractérisés que par des interactions de Van der Waals, type forces de London; à un instant donné, l'arrangement des noyaux et des électrons peut cependant présenter une dissymétrie entraînant l'apparition instantanée d'un moment électrique et par conséquent, de moments induits dans les molécules voisines. Ces interactions, tout en étant faibles, sont cependant d'autant plus importantes que l'aliphatique possède une longue chaîne carbonée, une surface moléculaire importante étant alors disponible pour pouvoir interagir.

Concernant les interactions aromatique/*n*-alcane, trois situations peuvent intervenir selon la polarité du composé aromatique [117]:

- Interactions faibles, type forces de dispersion ou de London, c'est le cas des mélanges biphenyl/*n*-alcane.
- Interaction faibles de type moment dipolaire induit/moment dipolaire induit ou moment dipolaire induit/moment dipolaire permanent : cas du mélange dibenzofurane/*n*-alcane.
- Interactions faibles de type moment dipolaire induit /moment dipolaire permanent : cas du mélange indole/*n*-alcane.

Pour les interactions aromatique/aromatique, nous distinguons selon le cas également trois situations:

- Interactions faibles type moment dipolaire induit/moment dipolaire induit : biphenyl/biphenyl.
- Interactions faibles type moment dipolaire induit/moment dipolaire induit ou moment dipolaire induit/moment dipolaire permanent : dibenzofurane/dibenzofurane.
- Interactions fortes type moment dipolaire permanent/moment dipolaire permanent : indole/indole.



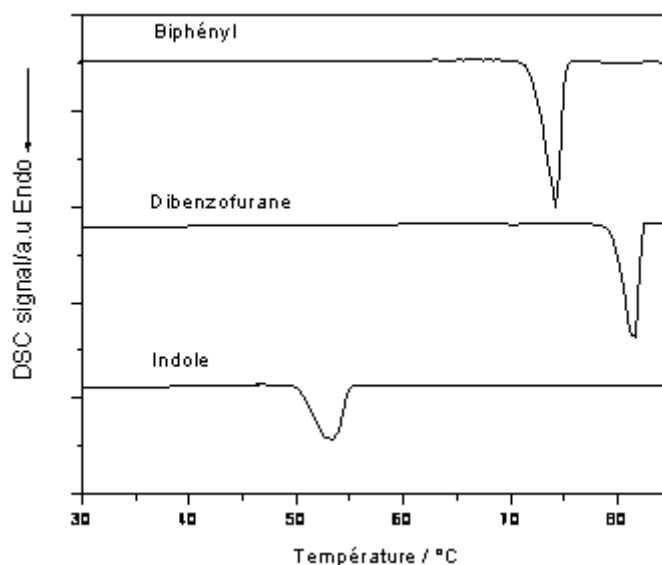
### IV.4. Exploitation des thermogrammes obtenus

Dans le cas des composés miscibles ou partiellement miscibles, le début d'apparition du pic désigne la température du solidus et le sommet du pic, la température du liquidus (voir **Figure II.10**). Si le mélange est non miscible à l'état solide (voir **Figure II.4**), deux pics sont observés sur chaque thermogramme ; le premier correspond au palier eutectique, le deuxième correspond à la fusion du système constitué par le mélange liquide en équilibre avec un corps pur solide.

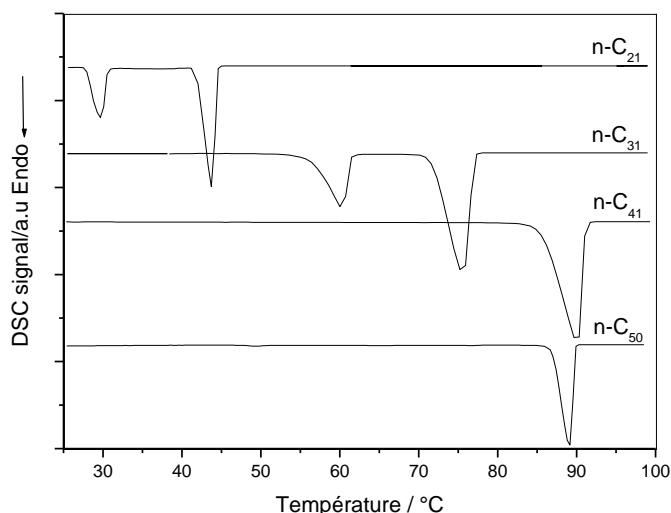
Le début d'apparition du premier pic désigne la température d'eutectique, alors que le maximum du second pic correspond à la température du liquidus. Quand la pente du liquidus est très raide (voir **Figure II.4**), le second pic peut ne pas apparaître.

Si l'un des composés en mélanges présente une transition solide-solide, on pourra observer un troisième pique correspondant à cette transition, se situant entre les deux piques décrits précédemment.

Ainsi, dans le cas d'un corps pur, le début d'apparition du pic désigne la température de transition solide-solide ou de fusion. L'ensemble des thermogrammes obtenus pour chaque corps pur étudié est illustré sur les figures **IV.8** et **IV.9**.



**Figure IV.8:** Thermogrammes des aromatiques purs étudiés.



**Figure IV.9:** Thermogrammes des *n*-alcanes purs étudiés.

## IV.5. Mesures expérimentales des équilibres solide-liquide

La détermination des solubilités des trois séries homologues (dix-neuf systèmes binaires étudiés) et l'étude de leurs propriétés thermodynamiques permettront de caractériser la nature et l'intensité des interactions entre les groupements fonctionnels responsables du comportement des corps purs considérés dans le mélange. Les thermogrammes obtenus pour les systèmes binaires étudiés sont présentés en **annexe 2**.

### IV.5.1. Systèmes {biphényle (1) + *n*-alcanes (2)}

Ci-dessous est donnée la liste des systèmes précurseurs étudiés expérimentalement et constituant cette série homologue.

- 1) Biphényle (1) + *n*-octadécane (2)
- 2) Biphényle (1) + *n*-eïcosane (2)
- 3) Biphényle (1) + *n*-heneïcosane (2)
- 4) Biphényle (1) + *n*-tétraïcosane (2)
- 5) Biphényle (1) + *n*-pentacosane (2)
- 6) Biphényle (1) + *n*-triacontane (2)
- 7) Biphényle (1) + *n*-hentriacontane (2)
- 8) Biphényle (1) + *n*-hentaïcacontane (2)

Les **tableaux IV.4 à IV.11** présentent les données d'équilibre liquide – solide (ELS) des huit (08) systèmes binaires étudiés.

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.4:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-octadécane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	300.32	256,70557	0
0.0990*	299.39*	0	248,38366
0.1990	309.55	15,092	230,567
0.3001	315.89	25,027	206,004
0.3980	320.08	44,186	174,727
0.5000	325.87	58,201	139,519
0.5480	327.10	65,652	122,653
0.5980	329.12	73,103	118,886
0.7020	332.89	88,892	89,738
0.8020	336.69	99,713	59,934
0.8990	339.20	110,357	26,365
1.0000	342.17	123,39587	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.5:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-eicosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	309.93	207,79233	0
0.0912	309.28	203,26146	35,0248
0.1846*	309.26*	0	199,59722
0.2724	314.63	16,826	181,522
0.3672	319.02	24,932	158,556
0.4525	322.77	42,24891	131,659
0.5456	327.36	57,6	109,798
0.6408	331.61	65	85,111
0.7300	335.20	88,55	61,654
0.8172	336.17	92,603	42,126
0.9111	339.28	101,815	24,317
1.0000	342.17	123,39587	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.6:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-heneicosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	312,50	162,72499	0
0,1203	310,36	114,3354	45,48777
0,2097	308,59	78,6148	75,54966
0,3103	306,37	36,29237	114,80696
0,4051*	303,99*	0	152,01856
0,6062	317,39	39,3575	99,54023
0,7122	324,74	62,28706	75,0781
0,7951	329,97	79,1453	51,61804
0,9014	336,13	102,07486	24,56233
1.0000	341,40	121,7812	0

\* Correspondant au point eutectique

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.7:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-tétracosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	324.18	134,6448	0
0.0993	323.79	96,124	41,839
0.1765	322.93	59,033	87,364
0.2817*	321.34*	0	132,94032
0.3641	324.93	14,656	120,605
0.4546	327.90	29,23	102,674
0.5490	331.67	42,985	81,959
0.6499	333.99	60,589	63,291
0.7295	336.13	73,608	47,161
0.8177	338.72	93,094	36,517
0.9100	339.47	111,026	15,802
1.0000	342.17	123,39587	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.8:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-pentacosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	327.12	145,259	0
0.1020	324.65	101	32,56
0.2040	322.81	61,213	75,846
0.2501	322.56	29,035	93,971
0.2997	321.95	24,955	113,841
0.3497*	320.62*	0	123,396
0.4003	322.08	13,265	133,144
0.4482	324.00	17,365	123,799
0.5006	326.19	34,315	105,061
0.6001	330.88	45,45	80,519
0.7993	336.12	89,865	42,525
1.0000	342.17	123,396	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.9:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-triacontane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	338.04	165,856	0
0.1020	335.93	135,982	37,109
0.2010	334.73	97,168	63,787
0.2500	334.47	79,38	83,094
0.2980	333.96	61,646	96,734
0.3510	332.09	39,929	115,991
0.4000	331.49	26,124	132,79
0.4490*	330.21*	0	156,128
0.5020	330.76	6,372	138,356
0.6010	333.72	28,778	119,702
0.7990	338.59	72,849	61,33

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

1.0000	342.17	123,396	0
--------	--------	---------	---

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.10:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-hentriacontane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	341,30	187,39169	0
0,1046	339,99	155,00295	29,45034
0,2483	337,96	112,34159	65,77513
0,3343	336,55	87,43737	90,60566
0,4305	334,77	53,69142	119,34129
0,5515	332,07	17,95609	146,75066
0,6176*	330,29*	0	163,56753
0,8121	330,99	63,85942	81,69024
0,9058	336,37	91,26879	40,87091
1.0000	341,40	121,7812	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.11:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système biphényl (1) + *n*-hentetracontane (2).

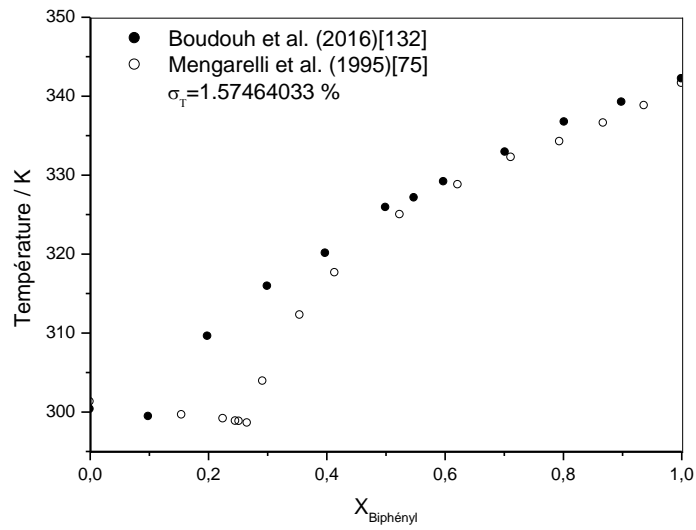
$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	355,10	141,84594	0
0,0250	354,95	137,61273	4,03183024
0,0875	354,55	127,95756	12,3076923
0,1882	353,86	113,74005	26,5251989
0,3003	352,99	96,28647	42,1220159
0,4401	351,68	74,74801	58,6737401
0,5381	350,56	60,05305	71,9893899
0,6028	349,69	49,92042	81,1671088
0,6725	348,58	39,84085	90,7692308
0,7829	346,24	23,76658	104,562334
0,8231	345,08	16,87003	108,700265
0,8790	342,96	10,02653	117,400531
0,9439*	338,75*	0	125,432004
1.0000	341.40	121,7812	0

\* Correspondant au point eutectique

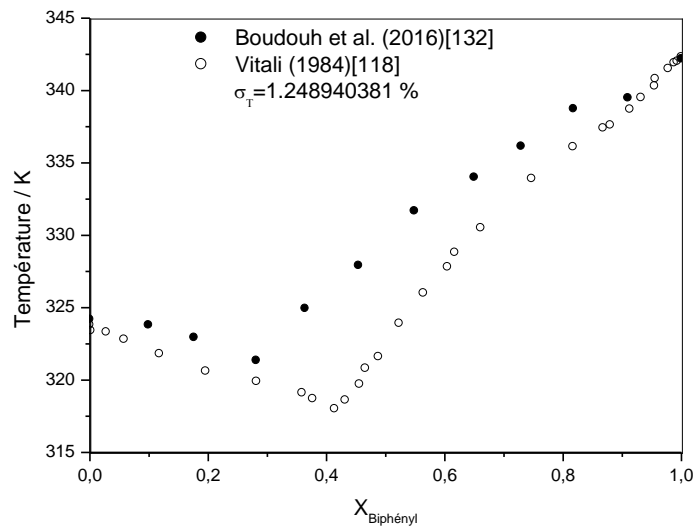
Les données disponibles dans la littérature concernent le système {biphényl + *n*-octadécane} mesuré par Mengarelli et al. [75]. Pour ce système, l'écart entre les températures de liquidus expérimentales et celles mesurées par l'auteur, paraissent non significatives ( $\sigma_T=1.57\%$ ), ainsi que l'illustre la **figure IV.10**. La même observation est établie dans le cas du système {biphényl + *n*-tétraocosane} mesuré par Vitali [118] où une valeur de 1.25 % est obtenue pour un écart quadratique moyen sur les températures (voir **figure IV.11**). Les diagrammes de Tammann [119] obtenus à toute composition pour les systèmes {biphényl (1) + *n*-alcanes (2)} sont illustrés sur les **figures IV.12 à IV.19**. La construction des diagrammes

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

de Tammann permet de déterminer la composition des eutectiques existants dans les systèmes binaires étudiés.



**Figure IV.10:** Equilibre liquide solide du système biphenyl (1) + *n*-octadécane (2).



**Figure IV.11:** Equilibre liquide solide du système biphenyl (1) + *n*-tétracosane (2).

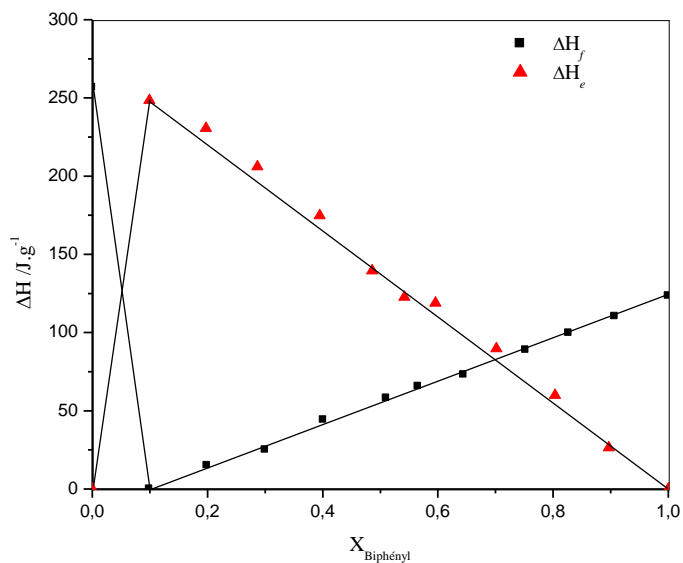


Figure IV.12: Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + *n*-octadécane (2).

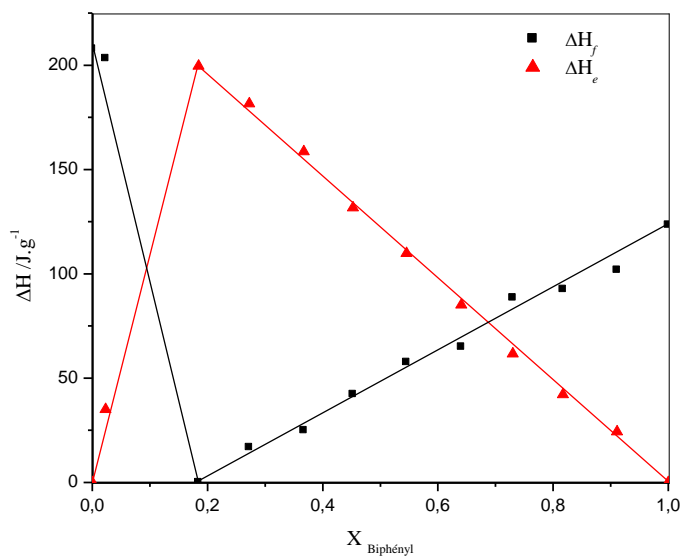


Figure IV.13: Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + *n*-éicosane (2).

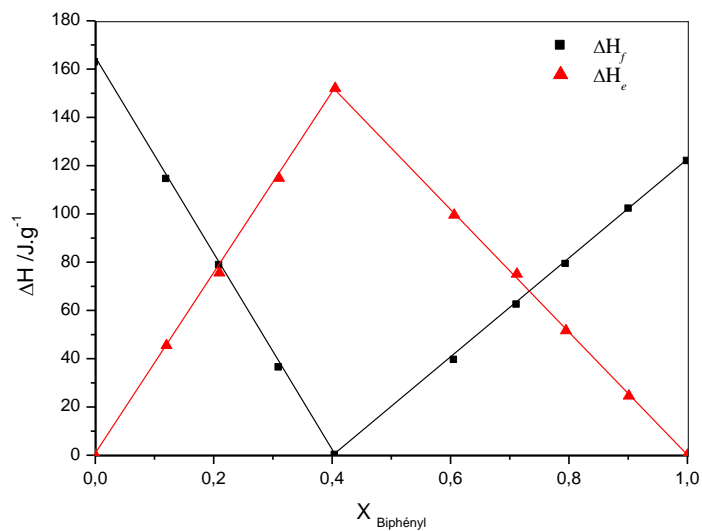


Figure IV.14: Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + *n*-heneicosane (2).

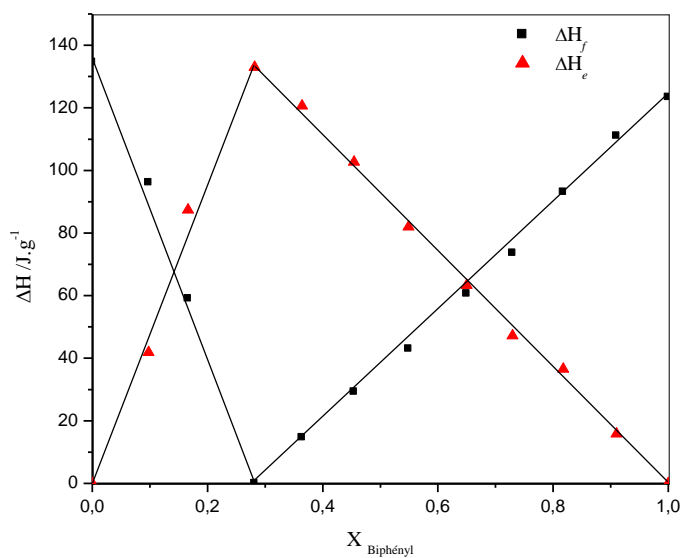


Figure IV.15: Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + *n*-tétracosane (2).



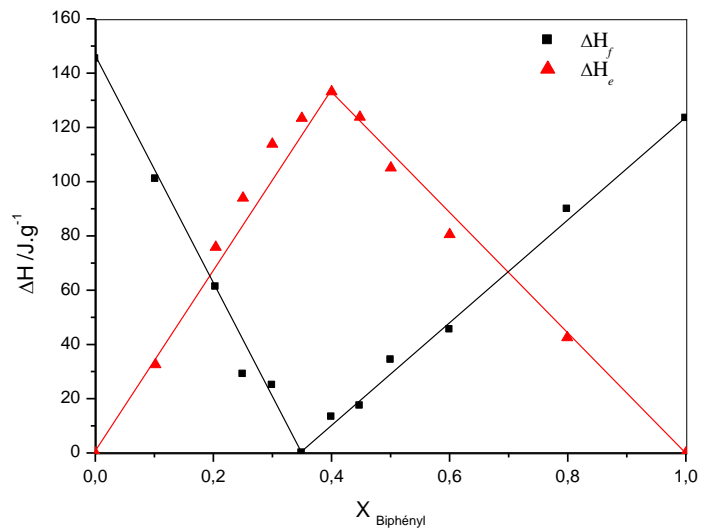


Figure IV.16: Diagramme de Tamman du système biphényl (1) + *n*-pentacosane (2).

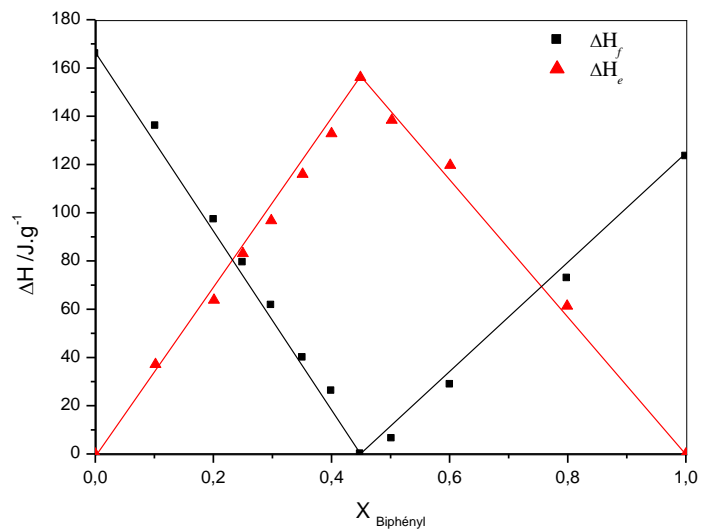
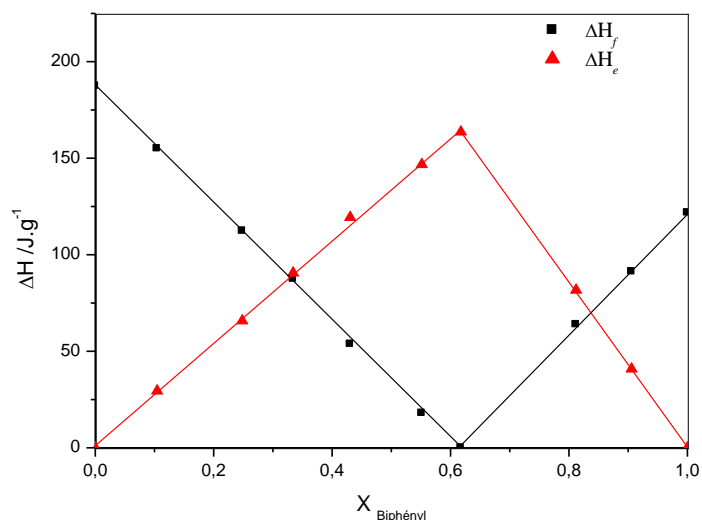
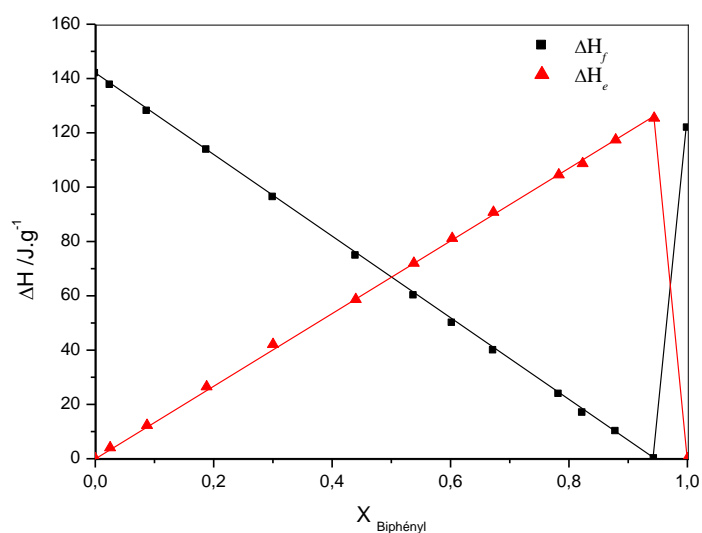


Figure IV.17: Diagramme de Tamman du système biphényl (1) + *n*-triacontane (2).



**Figure IV.18:** Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + *n*-hentriacontane (2).



**Figure IV.19:** Diagramme de Tammann du système biphényl (1) + *n*-hentetracontane (2).

## IV.5.2. Systèmes {dibenzofurane (1) + *n*-alcanes (2)}

Huit (08) systèmes binaires ont été mesurés expérimentalement dans ce travail et constituant cette série homologue (deuxième série homologue).

- 1) Dibenzofurane (1) + *n*-octadécane (2)
- 2) Dibenzofurane (1) + *n*-eïcosane (2)
- 3) Dibenzofurane (1) + *n*-heneïcosane (2)
- 4) Dibenzofurane (1) + *n*-tétracosane (2)
- 5) Dibenzofurane (1) + *n*-pentacosane (2)
- 6) Dibenzofurane (1) + *n*-triacontane (2)
- 7) Dibenzofurane (1) + *n*-hentriacontane (2)
- 8) Dibenzofurane (1) + *n*-hentetracontane (2)

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

Les **tableaux IV.12 à IV.19** présentent les données d'équilibre liquide – solide (ELS) des huit (08) systèmes binaires étudiés.

**Tableau IV.12:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-octadécane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	300.32	256,693464	0
0.0916	300.07	117,911877	133,429119
0.1725*	299.25*	0	238,937112
0.2779	323.75	14,2720307	210,91954
0.3611	328.58	26,8199234	184,770115
0.4559	333.95	38,5057471	158,62069
0.5409	339.61	51,0536398	131,51341
0.6352	344.08	60,7279693	109,195402
0.7250	346.68	70,4022989	82,0881226
0.8099	349.67	82,0881226	56,8965517
0.9089	352.55	96,5517241	28,7356322
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.13:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-eicosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	309.93	238,736507	0
0.0750	309.70	155,194518	82,780725
0.1985*	306.25*	0	222,201742
0.2899	320.75	13,9036251	194,54023
0.3385	329.00	19,2970822	187,378426
0.4981	334.75	40,694076	138,218391
0.6127	340.30	53,2493369	106,918656
0.7115	343.55	66,688771	77,3872679
0.7961	346.90	81,0123784	58,642794
0.8947	350.25	96,2201592	29,1114058
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.14:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-heneicosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	312,50	162,72499	0
0,1049	311.45	105,2389	54,6947
0,1975	310.75	52,6545	99,9911
0,2875*	309.85*	0	152,91162
0,3897	313.55	15,1504	130,1828
0,4715	317.15	28,6194	114,9793
0,5617	323.75	43,8495	93,3244
0,7025	330.65	64,407	61,8289
0,8016	338.65	83,4424	45,3303

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

0,9007	345.05	95,6283	21,2616
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.15:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-tétracosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	324.18	146,457995	0
0.0948	321.85	96,7108753	48,9655172
0.1949	320.35	50,0265252	87,5862069
0.3075*	318.95*	0	139,874985
0.4009	324.15	14,0583554	121,37931
0.5005	330.30	29,6551724	101,007958
0.6055	336.85	47,3209549	80,1061008
0.6879	341.25	59,1511936	62,3872679
0.7957	346.95	76,8700265	38,2493369
0.8895	351.35	94,0583554	20,530504
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.16:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-pentacosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	327.12	145,259158	0
0.1085	326.55	97,6657825	45,8355438
0.1895	325.20	66,9496021	74,748016
0.2975	323.55	22,8647215	116,02122
0.3519*	321.65*	0	138,005954
0.4475	329.88	15,9681698	117,440053
0.5001	333.45	23,7665782	106,419098
0.5979	339.25	40,7427056	85,729443
0.6988	343.50	57,2944297	63,2360743
0.7941	347.65	74,7480106	44,4562334
0.9005	351.45	91,2466844	21,4854111
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.17:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-triacontane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	338.04	165,857004	0
0.0985	337.05	132,195697	32,2251695
0.1995	336.25	98,0076628	58,7503684
0.2975	335.55	66,4132037	89,3427645
0.3985	334.45	33,7577365	115,867963
0.5045*	333.85*	0	149,753873
0.6095	339.75	19,9646331	118,933089
0.6995	343.85	41,8921309	90,3448276

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

0.7975	347.75	67,4152667	60,2829355
0.8995	351.35	87,8101975	28,6295314
1.0000	355.45	109,994649	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.18:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-hentriacontane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	341.30	187,39169	0
0.0990	340.31	156,8362	20,5103
0.2000	339.51	137,8539	46,938
0.2980	338.81	104,6017	64,289
0.3990	337.71	72,4778	89,0117
0.5050	336.68	51,8362	114,1356
0.6645*	335.75*	0	153,92031
0.7125	343.33	18,5176	135,7994
0.7980	348.11	39,2256	92,4719
0.8990	352.43	81,6371	44,3303
1.0000	355.45	110,0182	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.19:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système dibenzofurane (1) + *n*-hentetracontane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	355.10	305,26507	0
0.0998	354.90	259,9705	28,8716
0.2005	354.50	223,4218	47,2566
0.2995	353.95	197,5073	70,1548
0.4015	353.35	158,2743	105,1991
0.5055	352.95	109,1297	117,2123
0.5975	352.45	74,3362	143,6283
0.7060	352.05	35,1032	172,8982
0.8031*	351.75*	0	199,23568
0.9138	354.05	70,8259	100,0221
1.0000	355.45	110,0182	0

\* Correspondant au point eutectique

Les systèmes binaires (dibenzofurane + *n*-C<sub>20</sub>), (dibenzofurane + *n*-C<sub>24</sub>), et (dibenzofurane + *n*-C<sub>25</sub>) ont déjà fait l'objet d'étude dans la littérature [8,11]. Sur les **figures IV.20 à IV.22** sont représentées nos valeurs en comparaison avec celles de la littérature. Les liquidus sont très comparables, bien que nos résultats soient légèrement plus hauts. Ceci est cohérent avec la température de fusion des corps purs, relativement plus hautes, utilisées pendant nos expériences. Il apparaît que les écarts quadratiques moyens sur les températures de liquidus sont faibles. Si l'on considère seulement les compositions similaires dans les deux séries de données, l'erreur quadratique moyenne est de 1.57 %, 0.50 %, et 0.35 % respectivement pour les systèmes contenant le dibenzofurane en solution dans le *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>24</sub>,

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

et n-C<sub>25</sub>. Les diagrammes de Tammann [119] obtenus à toute composition pour les systèmes {dibenzofurane (1) + n-alcanes (2)} sont illustrés sur les figures IV.23 à IV.30. Ces diagrammes enthalpiques nous ont permis une meilleure localisation du point eutectique.

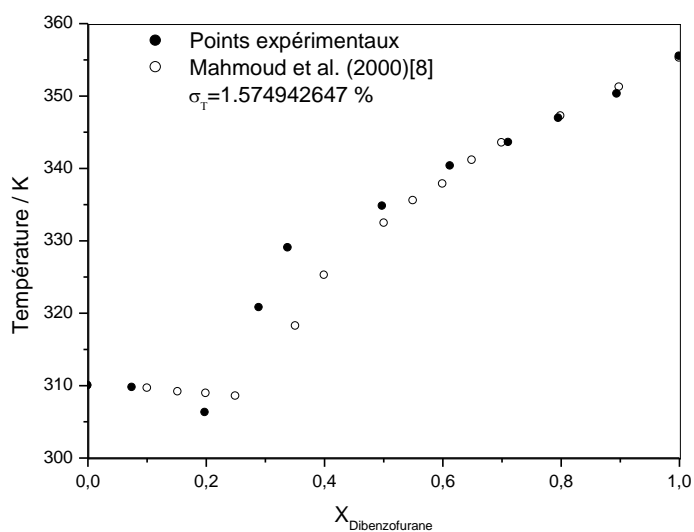


Figure IV.20: Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-eicosane (2).

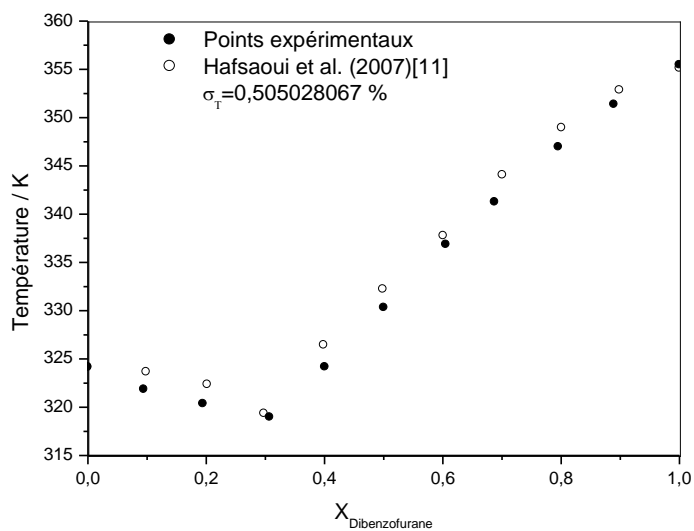


Figure IV.21: Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + n-tétracosane (2).

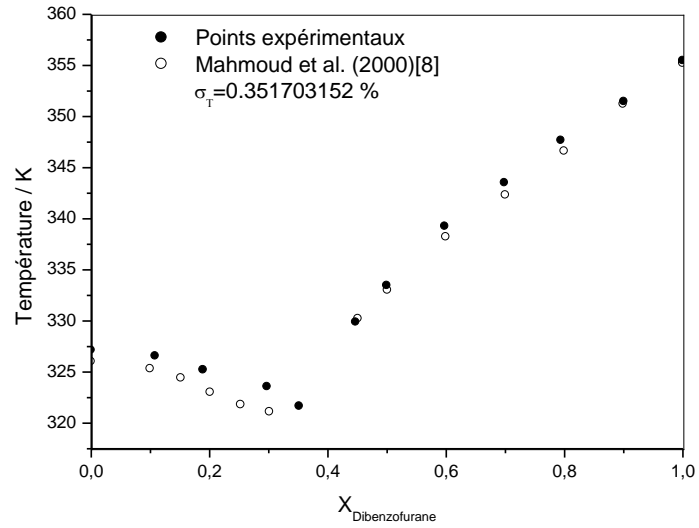


Figure IV.22: Equilibre liquide solide du système dibenzofurane (1) + *n*-pentacosane (2)

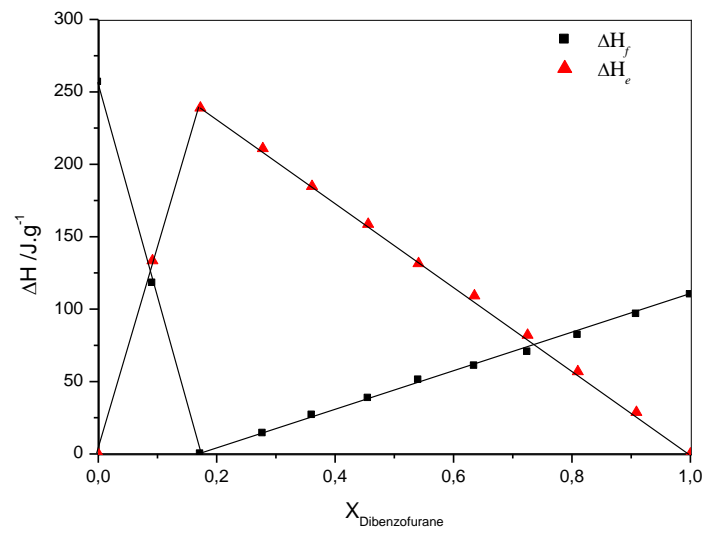


Figure IV.23: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + *n*-octadécane (2).

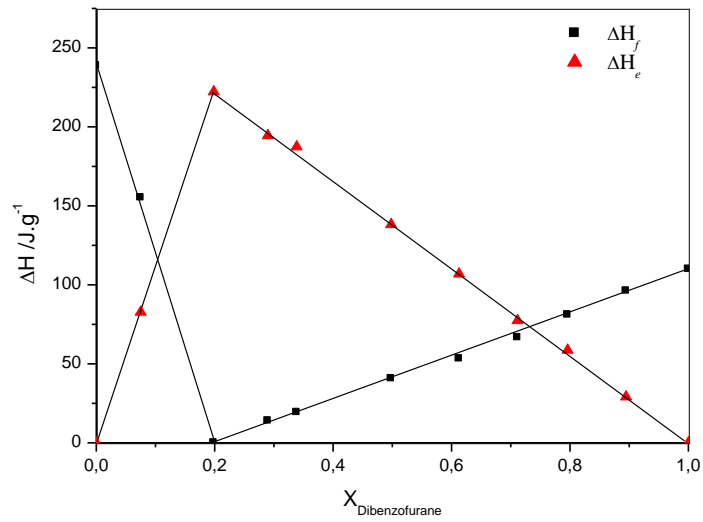


Figure IV.24: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + *n*-eicosane (2).

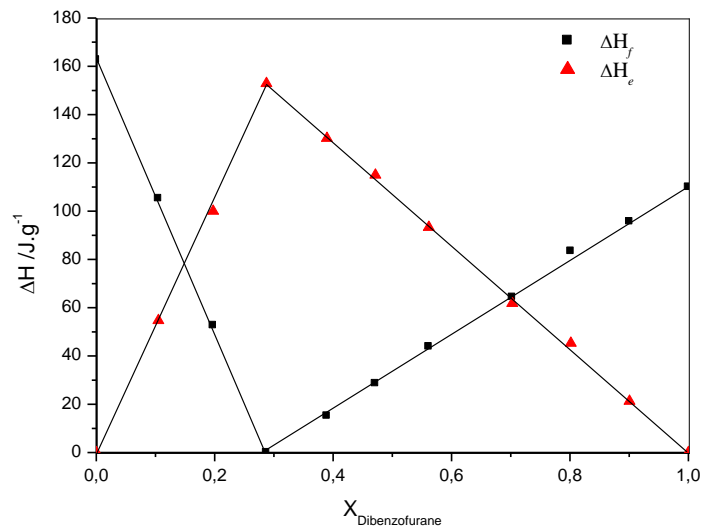


Figure IV.25: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + *n*-heneicosane (2).



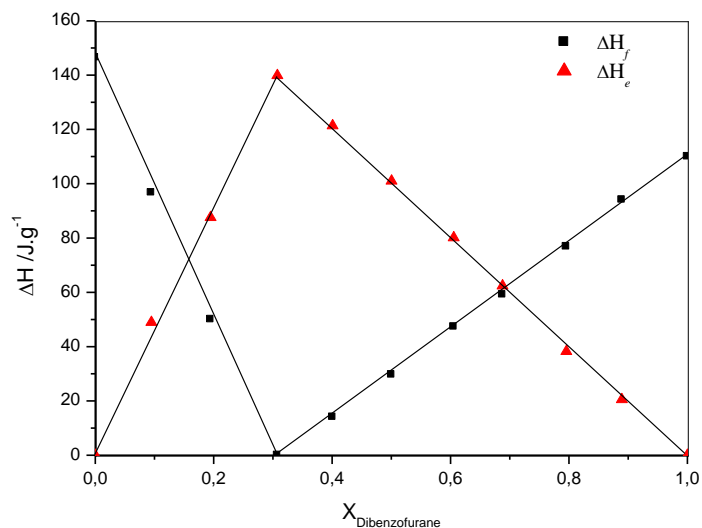


Figure IV.26: Diagramme de Tamman du système dibenzofurane (1) + *n*-tétracosane (2).

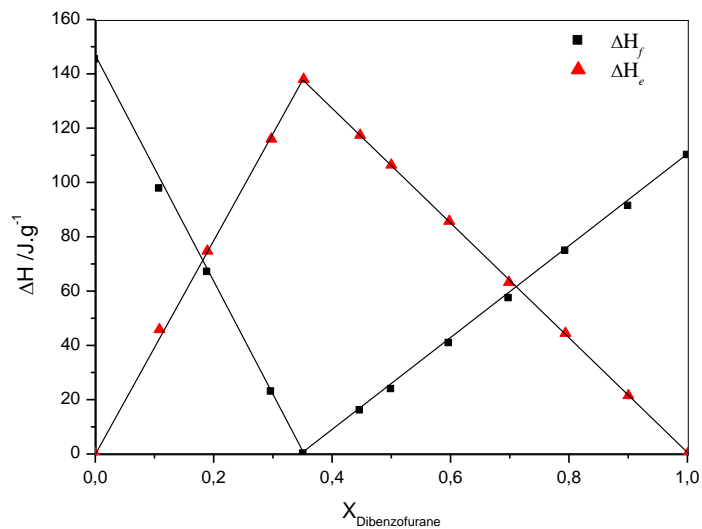


Figure IV.27: Diagramme de Tamman du système dibenzofurane (1) + *n*-pentacosane (2).

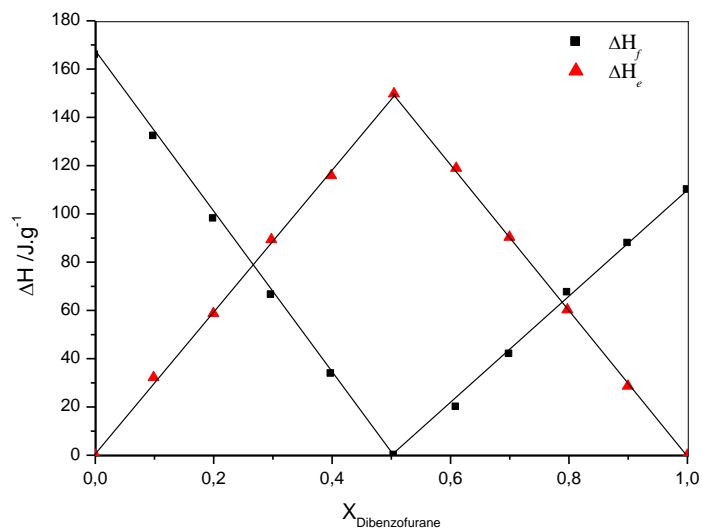


Figure IV.28: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + *n*-triacontane (2).

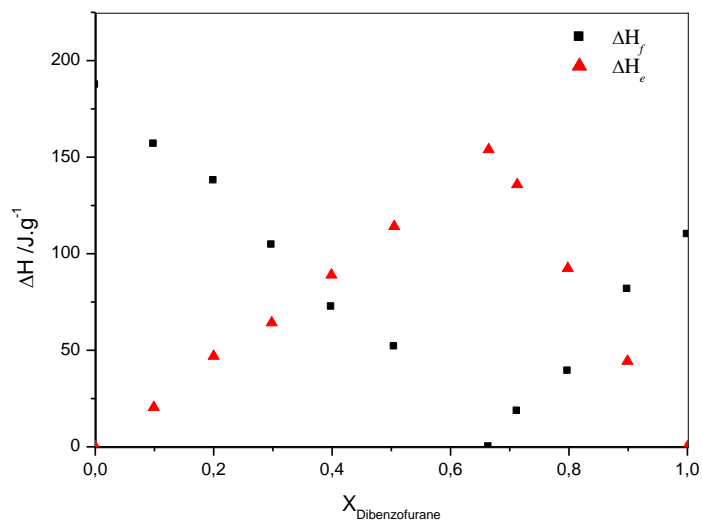


Figure IV.29: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + *n*-hentriacontane (2).

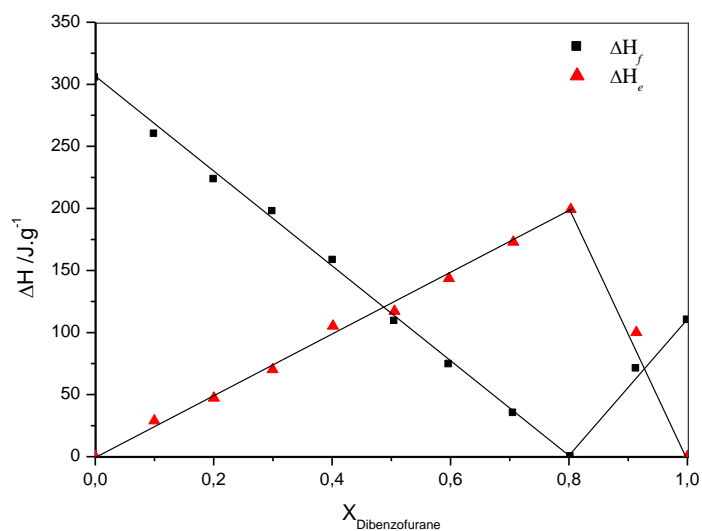


Figure IV.30: Diagramme de Tammann du système dibenzofurane (1) + *n*-hentetracontane (2).

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

### IV.5.3. Systèmes {indole (1) + *n*-alcanes (2)}

Pour la troisième série homologue, les systèmes que nous avons considérés n'ont pas été étudiés auparavant. Elle est constituée de systèmes suivants:

- 1) Indole (1) + *n*-eïcosane (2)
- 2) Indole (1) + *n*-tétracosane (2)
- 3) Indole (1) + *n*-pentacontane (2)

Les **tableaux IV.20** à **IV.22** présentent les données d'équilibre liquide – solide (ELS) des trois (03) systèmes binaires étudiés.

**Tableau IV.20:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système indole (1) + *n*-eïcosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	310.05	243,499312	0
0.1802	307.79	153,8053	84,4911
0.2701	306.46	96,2905	125,2433
0.3625	304.94	49,9705	165,9955
0.4529*	303.23*	0	207,780222
0.5535	313.25	19,8746	169,9778
0.6440	317.28	37,3967	136,7256
0.7349	320.88	54,1887	102,8761
0.8211	323.97	70,3318	67,8982
0.9105	324.90	87,205	32,8539
1.0000	325.52	103,713188	0

\* Correspondant au point eutectique

**Tableau IV.21:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système indole (1) + *n*-tétracosane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	324,10	151,629687	0
0,1746	321,71	109,823	36,0619
0,2649	320,26	91,1681	55,2212
0,3649	318,47	67,348	75,0884
0,4534	316,65	46,938	93,4513
0,5545	314,23	21,8141	116,7699
0,6446*	311,61*	0	133,156401
0,7289	320,65	25,2743	103,761
0,8194	323,91	49,5457	65,1327
0,9092	324,86	76,4247	34,9115
1.0000	325,52	103,713188	0

\* Correspondant au point eutectique

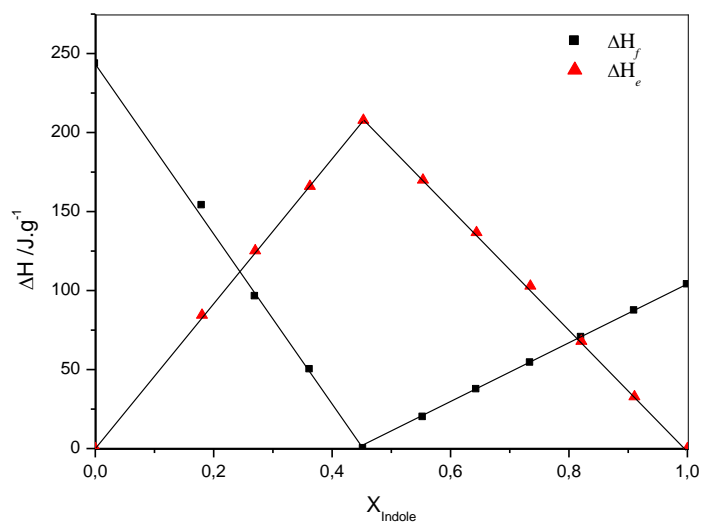
## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.22:** Température expérimentale d'équilibre solide-liquide,  $\Delta H_f$ , et  $\Delta H_e$  pour le système indole (1) + *n*-pentacontane (2).

$x_1$	$T_{ESL}/K$	$\Delta H_f/J.g^{-1}$	$\Delta H_e/J.g^{-1}$
0.0000	364,95	277,724462	0
0,1102	363,12	245,0442	19,4336
0,1988	361,48	216,7256	35,469
0,2999	359,40	191,5044	54,3185
0,3974	357,12	158,584	72,1223
0,4932	354,52	127,2566	89,2035
0,5990	351,07	98,938	107,5752
0,7008	346,84	66,0176	127,2743
0,7961	341,46	37,6991	144,2654
0,9149*	323,01*	0	166,068422
1.0000	325,52	103,713188	0

\* Correspondant au point eutectique

Les diagrammes de Tammann [119] obtenus à toute composition pour les systèmes {indole (1) + *n*-alcanes (2)} sont illustrés sur les figures **IV.31** à **IV.33**.



**Figure IV.31:** Diagramme de Tammann du système indole (1) + *n*-eicosane (2).

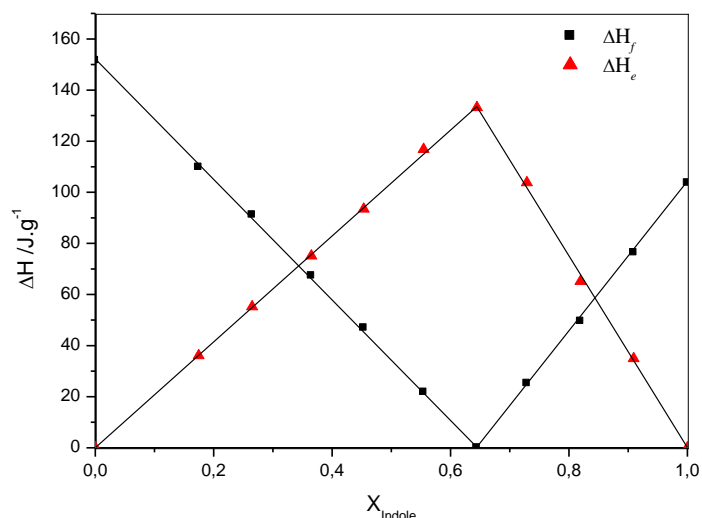


Figure IV.32: Diagramme de Tammann du système indole (1) + *n*-tétracosane (2).

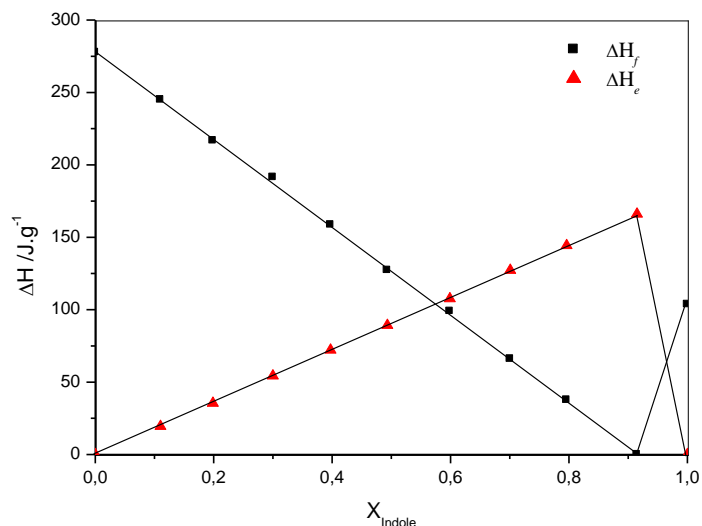


Figure IV.33: Diagramme de Tammann du système indole (1) + *n*-pentacontane (2).

#### IV.5.4. Evolution des compositions eutectiques

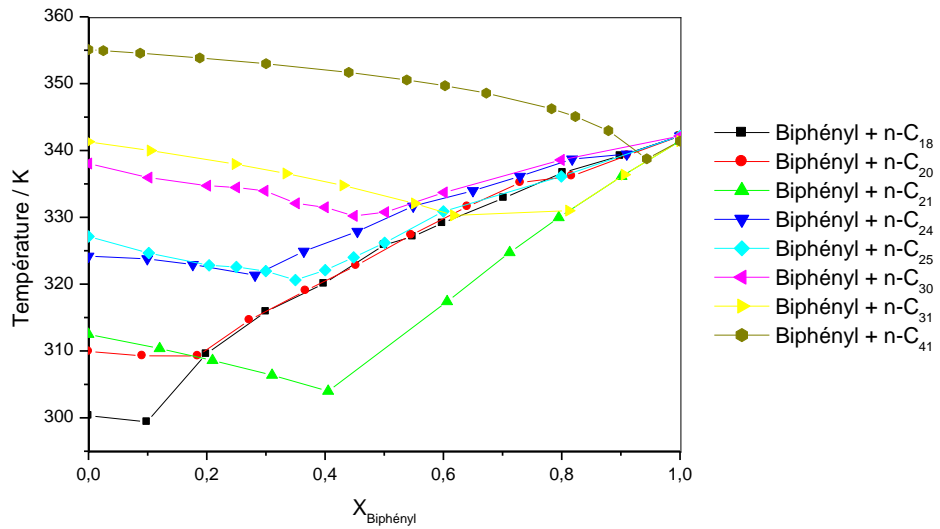
Les coordonnées des points eutectiques sont rapportées dans le **tableau IV.23** : pour une composition donnée, l'équilibre se trouve sous la seule influence de la température. Tous les systèmes donnent des diagrammes à eutectique simple. Les températures eutectiques sont légèrement inférieures à la température de fusion de l'alcane. Globalement, l'abaissement eutectique de la température se place dans une gamme de plusieurs Kelvin. Les **figures IV.34** à **IV.36** illustrent cette évolution, pour les trois séries homologues étudiées.

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

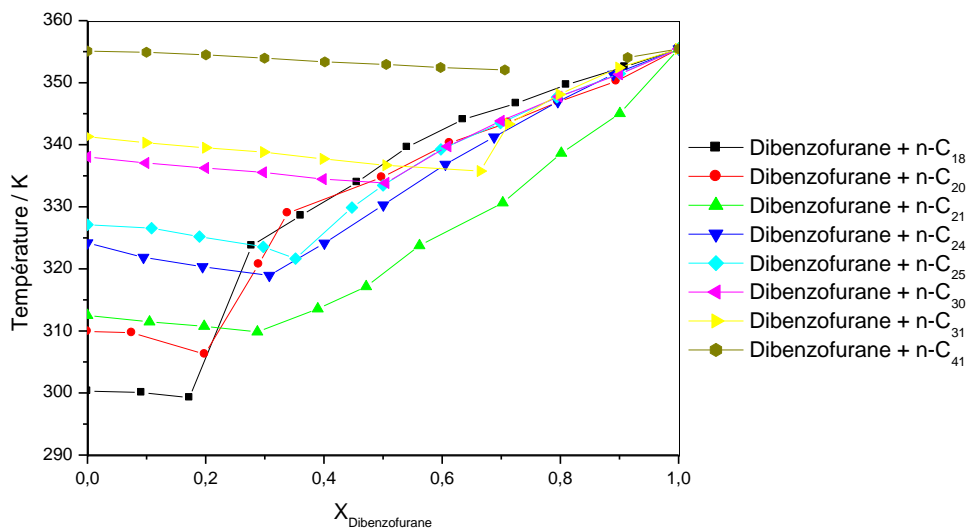
**Tableau IV.23:** Coordonnées eutectiques expérimentales correspondant aux systèmes binaires étudiés.

<i>Système</i>	$x_1$	$T_e/K$
Biphényl (1) + <i>n</i> -octadécane (2)	0.0990	299.39
Biphényl (1) + <i>n</i> -eïcosane (2)	0.1846	309.26
Biphényl (1) + <i>n</i> -heneicosane (2)	0.4051	303.99
Biphényl (1) + <i>n</i> -tétracosane (2)	0.2817	321.34
Biphényl (1) + <i>n</i> -pentacosane (2)	0.3497	320.62
Biphényl (1) + <i>n</i> -triacontane (2)	0.4490	330.21
Biphényl (1) + <i>n</i> -hentriacontane (2)	0.6176	330.29
Biphényl (1) + <i>n</i> -hentetracontane (2)	0.9439	338.75
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -octadécane (2)	0.1725	299.25
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -eïcosane (2)	0.1985	306.25
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -heneicosane (2)	0.2875	309.85
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -tétracosane (2)	0.3075	318.95
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -pentacosane (2)	0.3519	321.65
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -triacontane (2)	0.5045	333.85
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentriacontane (2)	0.6645	335.75
Dibenzofurane (1) + <i>n</i> -hentetracontane (2)	0.8031	351.75
Indole (1) + <i>n</i> -eïcosane (2)	0.4529	303.23
Indole (1) + <i>n</i> -tétracosane (2)	0.6446	311.61
Indole (1) + <i>n</i> -pentacontane (2)	0.9149	323.01

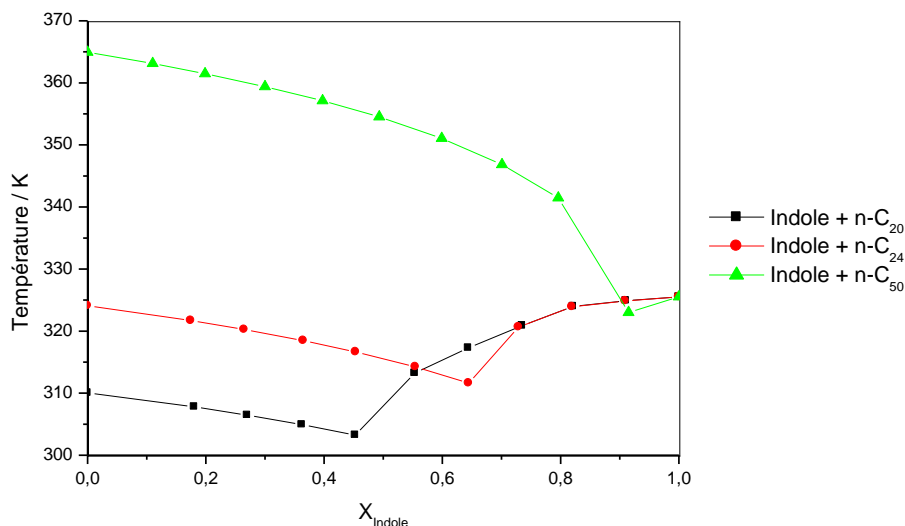
Les valeurs des concentrations eutectiques les plus riches en aromatique sont observées pour la troisième série homologue, dans le cas du système contenant l'indole dont la température de fusion est la plus basse des trois composés polycycliques considérés. Nous constatons que les concentrations eutectiques pour les trois séries homologues augmentent avec l'augmentation de la chaîne aliphatique, à l'exception de système {Biphényl (1) + *n*-heneicosane (2)}, qui représente une anomalie remarquable. (Voir la **figure IV.37**).



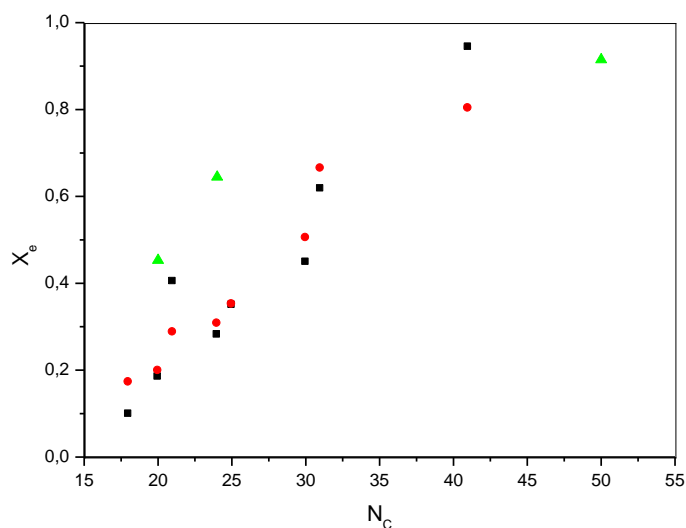
**Figure IV.34:** Diagramme de solubilité du biphényl en solution dans n-alcane



**Figure IV.35:** Diagramme de solubilité du dibenzofurane en solution dans n-alcane



**Figure IV.36:** Diagramme de solubilité d'indole en solution dans *n*-alcane



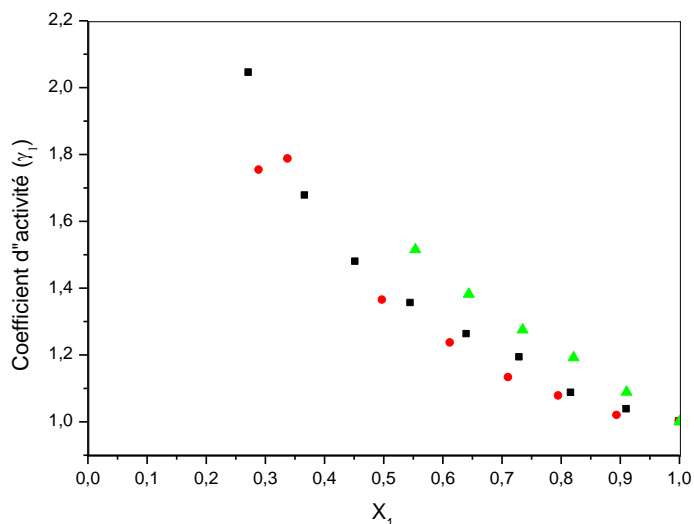
**Figure IV.37:** Evolution de la composition en aromatique du point eutectique,  $x_e$ , en fonction de la longueur de la chaîne du *n*-alcane,  $N_c$ .

■ Biphényl + *n*-alcane, ● Dibenzofurane + *n*-alcane, ▲ Indole + *n*-alcane

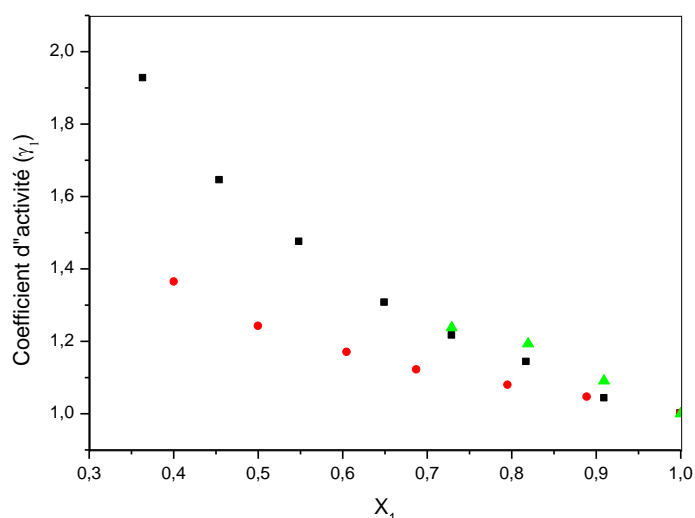
## IV.5.5. Influence de la structure sur le comportement thermodynamique d'un mélange

Afin d'étudier l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés thermodynamiques des mélanges à étudier, nous avons représenté simultanément l'évolution du coefficient d'activité du *n*-éicosane (*n*-C<sub>20</sub>) ou du *n*-tétracosane (*n*-C<sub>24</sub>) en phase liquide, respectivement dans le biphényl (HAP non polaire), le dibenzofurane (hétéropolycyclique) et l'indole (hétéropolycyclique) (**Figure IV.38** et **Figure IV.39**).





**Figure IV.38:** Evolution des coefficients d'activité expérimentaux du  $n$ -éicosane ( $n\text{-C}_{20}$ ) en solution dans un HAP : ■ Biphényle, ● Dibenzofurane, ▲ Indole



**Figure IV.39:** Evolution des coefficients d'activité expérimentaux du  $n$ -tétracosane ( $n\text{-C}_{24}$ ) en solution dans un HAP : ■ Biphényle, ● Dibenzofurane, ▲ Indole

Les deux composés dibenzofurane et indole présentent un squelette cyclique substitué, dans le cas du dibenzofurane par l'oxygène et dans le cas d'indole par l'azote. L'influence de la présence de ces hétéroatomes dans la structure polycyclique sur les propriétés thermodynamiques peut être étudiée directement à partir des résultats expérimentaux.

On remarque que l'introduction d'un hétéroatome dans la structure polycyclique influence grandement sur la valeur des coefficients d'activité : pour une composition donnée (0.8), le coefficient d'activité en phase liquide du biphényle (molécule non polaire) en solution dans

le  $n$ -C<sub>20</sub> est de 1.08598. Il est de 1.07652 en présence du dibenzofurane, molécule ayant un atome d'oxygène à l'intérieur du cycle en position éther. La valeur du coefficient d'activité est pour la même composition égale à 1.19199 en présence de l'indole, molécule polaire ayant un atome d'azote à l'intérieur du cycle (voir la **Figure IV.38**).

Les mélanges biphényl/ $n$ -C<sub>20</sub> et biphényl/ $n$ -C<sub>24</sub> présentent une déviation positive à l'idéalité. Ils sont caractérisés par une évolution décroissante des coefficients d'activité en fonction de l'augmentation de la fraction molaire de l'aromatique ; pour le premier système, la valeur maximale atteinte est de 2.04415 pour une fraction molaire égale à 27.24 % en biphényl. Le coefficient d'activité atteint ainsi une valeur maximale de 1.92595 pour le mélange biphényl/ $n$ -C<sub>24</sub> correspondant à 63.59 % en  $n$ -C<sub>24</sub> (voir la **Figure IV.39**). Plus le mélange s'enrichit en biphényl, moins est l'influence du groupement aromatique sur la propriété thermodynamique considérée.

Le mélange dibenzofurane/ $n$ -C<sub>20</sub> présente un comportement proche de l'idéalité. L'atome d'oxygène présent, n'exerce pratiquement pas une influence sensible sur le comportement en phase du mélange. Cela confirme d'autres travaux réalisés par Hafsaoui et al. [11] avec des systèmes s'apparentant à ce système précurseur.

Ainsi, les mélanges indole/ $n$ -C<sub>20</sub> et indole/ $n$ -C<sub>24</sub> sont caractérisés par une forte déviation à l'idéalité en particulier dans la zone à grande concentration en aromatique : pour le système indole/ $n$ -C<sub>20</sub>, les coefficients d'activité ont des valeurs allant jusqu'à 1.51534 pour une composition égale à 45 % en  $n$ -C<sub>20</sub>. Ceci est attribué aux fortes interactions que présente le groupement -NH. La même observation est établie dans le cas du système indole/ $n$ -C<sub>24</sub> où une valeur maximale des coefficients d'activité de 1.23773 est obtenue pour une fraction molaire de 0.7289 en indole. Ces observations confirment les résultats issus des travaux de Yokoyama et al. [76], pour d'autres systèmes binaires à haut poids moléculaire. Il a été également remarqué que, plus la chaîne du normal alcane est longue, plus les interactions énergétiques dans ce type de mélanges, sont importantes. Cela s'explique plutôt par l'augmentation de la surface d'interactions entre les molécules formant ces mélanges, influant très fortement sur la valeur du coefficient d'activité.

### IV.6. Application des méthodes de Contributions de groupes

Les méthodes de contribution de groupes sont utilisées pour la prédiction de larges variétés de propriétés physico-chimiques, allant des constantes de composés purs (le point d'ébullition, les constantes critiques) aux propriétés des mélanges complexes (propriétés de transport, description des équilibres entre phases). La faible quantité de données

expérimentales existant dans la littérature et concernant les propriétés des hydrocarbures lourds, mène à la nécessité d'utiliser les méthodes prévisionnelles.

La méthode est basée sur le fait que les propriétés physiques d'une substance peuvent être décomposées en contributions à partir de groupes des atomes constituant la molécule. L'avantage de cette approche est qu'un très grand nombre de molécules peut être construit à partir de l'association d'un nombre relativement faible de groupes chimiques: quelques paramètres de groupes estimés peuvent représenter une très large gamme de substances chimiques. Une limitation intrinsèque de la méthode est relative à son incapacité à différencier les isomères puisqu'elle est basée sur le concept de solutions de 96 groupes [120]. Les domaines d'application relatifs à la température et à la pression sont relativement restreints, de l'ordre de 0 à 15 bars pour la pression et de 275 à 425 K pour la température.

La qualité des résultats des simulations d'équilibre solide-liquide repose sur la valeur de l'information concernant les propriétés physico-chimiques des substances impliquées. Souvent, les paramètres des modèles utilisés peuvent être recensés dans des banques de données d'équilibres de systèmes complexes, en particulier celles spécialisées en thermodynamique comme les tables DECHEMA. Sont utilisées également des banques de données de substances pures de composés d'usage courant, en particulier les tables TRC, DIPPR et JANAF. D'autres banques de données utilisées sont associées à des logiciels d'évaluation des grandeurs thermodynamiques comme ProSim ou PRO/II. Ainsi, une analyse fine des données expérimentales doit être effectuée pour mener à bien une détermination correcte des paramètres du modèle à considérer. Cependant, il est parfois préférable de les réajuster en utilisant une base sélectionnée de données, afin de trouver une réponse appropriée aux problèmes spécifiques posés.

Dans cette partie, les performances des modèles DISQUAC et UNIFAC modifié (version Larsen, et version Gmehling), en tant que méthodes basées sur les contributions des sous structures, ont été testées.

### IV.6.1. Application du modèle DISQUAC

L'application du modèle DISQUAC [15] nécessite la connaissance de deux types de paramètres: Les paramètres géométriques et énergétiques.

Les paramètres géométriques sont les fractions volumiques ( $r_i$ ) et les fractions de surfaces ( $q_i$ ). Ces deux grandeurs sont calculées par la méthode de contribution de groupe développée par Bondi [58]. Ces paramètres sont reportés dans le **tableau IV.24**. Les systèmes étudiés sont considérés comme possédant quatre types de surface :

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

- une surface aliphatique de type "a" (groupes CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>) dans les *n*-alcanes
- une surface aromatique de type "b" (groupes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) dans respectivement le biphényl, ou le dibenzofurane, et l'indole.
- une surface éther de type "e" (-O- dans l'éther cyclique) dans le dibenzofurane.
- une surface amine de type "n" (>NH) dans l'indole.

Les paramètres énergétiques ( $g_{st}/RT$ ) et ( $h_{st}/RT$ ) de chaque contact ont été soit pris dans des tables soit ajustés sur des valeurs expérimentales de  $G^E$  et  $H^E$ . La dépendance en température des paramètres d'interaction est exprimée en termes de coefficients d'échange DIS et QUAC [121],  $C_{st,l}^{DIS}; C_{st,l}^{QUAC}$  où  $s \neq t$  sont deux surfaces de contact présentes dans le mélange et  $l = 1$  (énergie de Gibbs);  $l = 2$  (enthalpie),  $l = 3$  (capacité thermique).

Pour l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide, nous avons testé des modèles basés sur la notion de la composition locale. Concernant la procédure adoptée et comme le montre la relation **IV.2**, l'ajustement des paramètres s'est effectué en recherchant un minimum d'une fonction objectif, dépendant des paramètres d'interactions et de l'écart entre les températures mesurées et les valeurs calculées par le modèle à tester.

$$F_O = \frac{1}{N} \left\{ \sum_i (T_{i,exp} - T_{i,cal}) \right\}^2 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \text{IV.2}$$

$T_{i,exp}$  est la température expérimentale,  $T_{i,cal}$  la température calculée et  $N$  le nombre de points expérimentaux. L'écart quadratique moyen sur la température est évalué à l'aide de la relation **IV.3** et la déviation principale absolue ( $\Delta T$ ) est donnée par la relation (**IV.4**)

$$\sigma_T = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{T_{i,exp} - T_{i,cal}}{T_{i,exp}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{IV.3}$$

$$\Delta T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{i,exp} - T_{i,cal}| \quad \text{IV.4}$$

Les valeurs des coefficients d'activité calculés au moyen du modèle à appliquer sont comparées à celles obtenues expérimentalement, en calculant les déviations quadratiques définies par l'équation **IV.5**. La déviation principale absolue est donnée par l'équation (**IV.6**).

$$\sigma_\gamma (\%) = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal}}{\gamma_{i,exp}} \right)^2 \right]^{1/2} \times 100 \quad \text{IV.5}$$

$$\Delta \gamma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal}| \quad \text{IV.6}$$

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.24:** Volumes et surfaces relatifs des groupes fonctionnels étudiés selon DISQUAC

Groupe	$r_G$	$q_G$	Référence
- CH <sub>3</sub>	0.79848	0.73103	[55]
- CH <sub>2</sub> -	0.59755	0.46552	[55]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	2.67757	1.83793	[55]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.8248	2.0724	[55]
CH (cycle aromatique)	0.4708	0.3454	[122]
H (cycle aromatique)	0.1473	0.2344	[122]
- O -	0.21612	0.20690	[56]
>NH	0.47196	0.34138	[56]

### IV.6.1.1. Systèmes binaires biphényl + n-alcanes :

Ces mélanges sont caractérisés par un contact unique (a,b), supposé être représenté par les paramètres DIS. C'est-à-dire que seules les interactions dispersives sont considérées [123,124]. Cette approche est basée sur le fait que les deux composants n'ont pas de moments dipolaires permanents [125]. En raison du manque de données concernant l'enthalpie molaire en excès, les coefficients ( $l = 2,3$ ) ont été supposés être les mêmes que dans les mélanges de naphthalène. Les valeurs des paramètres d'interaction sont rassemblées dans le **tableau IV.25**.

**Tableau IV.25:** Coefficients d'interéchange dispersive,  $C_{ab,l}^{DIS}$  ( $l = 1$ , énergie de Gibbs;  $l = 2$ , enthalpie;  $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (a,b).

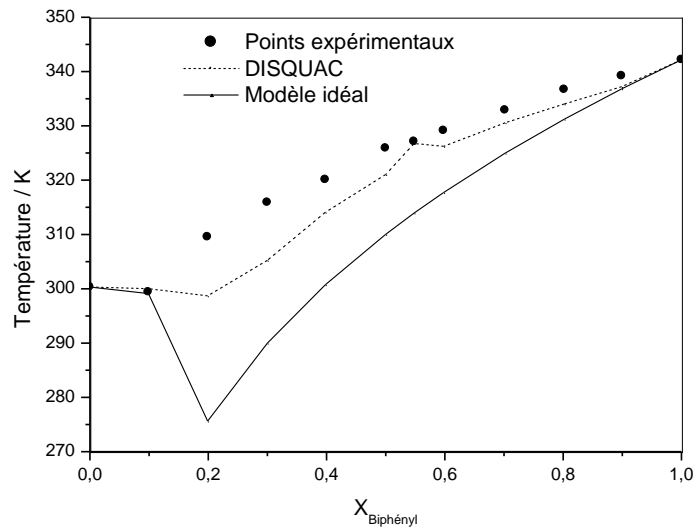
$n$	$C_{ab,1}^{DIS}$	$C_{ab,2}^{DIS}$	$C_{ab,3}^{DIS}$
$n = 7$	0.37	0.465	-0.2
$n = 18$	0.23	0.465	-0.2
$n > 18$	0.17	0.465	-0.2

type a: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> dans n-alcanes; type b : aromatique dans HAP;  $n$  : nombre de carbone

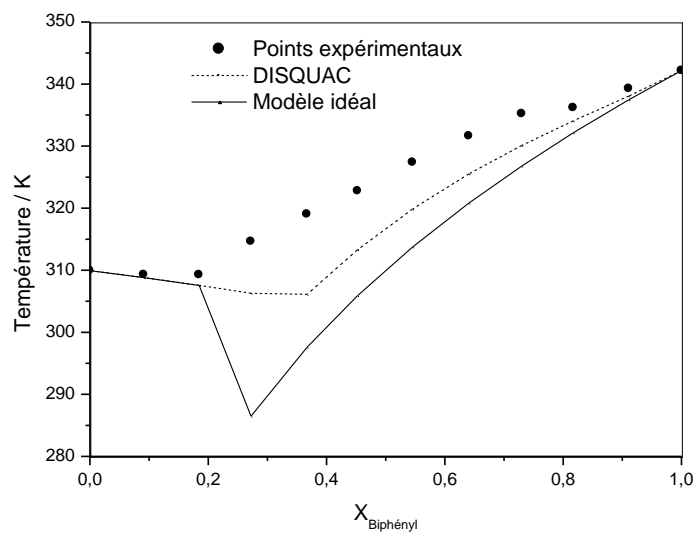
Dans le cas de cette série homologue, les déviations moyennes  $\sigma_T$  sur les températures et les écarts quadratiques moyens  $\sigma_\gamma$  sur les coefficients d'activité sont rapportés également dans le **tableau IV.26**. Ces valeurs montrent la capacité de modèles DISQUAC à restituer la majorité des points expérimentaux de manière satisfaisante, comme le montrent les **figures IV.40 à IV.42**. Un résultat important est que les paramètres d'interaction pour  $n > 18$  sont les mêmes que ceux obtenus pour les systèmes correspondants avec du naphthalène. Cela suggère

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

que les deux types de solutions se comportent de manière similaire et montre la cohérence de notre traitement.



**Figure IV.40:** Diagramme d'ELS du système biphenyl (1) + *n*-octadecane (2).



**Figure IV.41:** Diagramme d'ELS du système biphenyl (1) + *n*-eicosane (2).

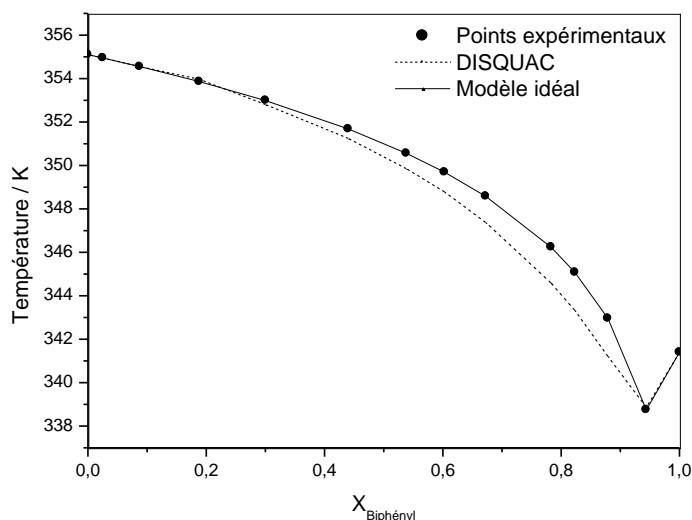


Figure IV.42: Diagramme d'ELS du système biphényl (1) + *n*-hentetracontane (2).

Tableau IV.26: Ecarts quadratiques sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système biphényl (1) + *n*-alcane (2).

<i>n</i> -alcane	<i>N</i>	DISQUAC			
		$\sigma_T$	$\Delta_T/K$	$\sigma_\gamma$	$\Delta_\gamma$
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	10	0.018	4.6	0.22	0.28
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	10	0.021	5.8	0.27	0.28
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	08	0.009	2.1	0.070	0.053
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	10	0.021	5.6	0.24	0.29
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	10	0.015	3.4	0.21	0.22
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	10	0.0081	1.6	0.17	0.14
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	08	0.0024	0.55	0.039	0.028
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	12	0.0029	0.73	0.16	0.11

N: le nombre de points expérimentaux

#### IV.6.1.2. Systèmes binaires dibenzofurane + *n*-alcane :

Les mélanges {dibenzofurane + *n*-alcane} sont constitués de trois surfaces (groupes): type a, aliphatiques (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), en *n*-alcane; type b, aromatique dans le dibenzofurane, et type e, l'oxygène (-O- dans le dibenzofurane). Les paramètres géométriques des groupes cités dans ce travail sont disponibles dans la littérature [126]. Pour le dibenzofurane,  $r = 5,2766$ ,  $q = 3,44140$ ,  $\alpha_b = 0,9399$ ,  $\alpha_e = 0,0606$ . Ces surfaces génèrent trois contacts: (a,b); (a,e) et (b,e). Le contact (a,b) est supposé être caractérisé par des paramètres d'interaction purement dispersifs égaux à ceux des mélanges naphthalène + *n*-alcane [126]. Les paramètres d'interaction pour les contacts (a,e) et (b,e) sont représentés par les coefficients

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

d'échange DIS et QUAC. A cause du manque de données expérimentales pour les systèmes étudiés, les paramètres d'interaction QUAC utilisés pour les contacts (a,e) et (b,e) sont ceux indiqués pour les systèmes éther aromatique ( $C_6H_5-(CH_2)_n-O-CH_3$ ) + *n*-alcane [127]. Le **tableau IV.27** montre les valeurs des paramètres d'interaction pour les contacts mentionnés. Les déviations moyennes  $\sigma_T$  sur les températures et les écarts quadratiques moyens  $\sigma_\gamma$  sur les coefficients d'activité sont rapportés également dans le **tableau IV.28**.

**Tableau IV.27:** Coefficients d'interéchange dispersive,  $C_{st,l}^{DIS}$  et  $C_{st,l}^{QUAC}$  ( $l = 1$ , énergie de Gibbs;  $l = 2$ , enthalpie;  $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (s,t).

Contact	<i>n</i>	$C_{st,1}^{DIS}$	$C_{st,2}^{DIS}$	$C_{st,3}^{DIS}$	$C_{st,1}^{QUAC}$	$C_{st,2}^{QUAC}$	$C_{st,3}^{QUAC}$
(a,e)	$n < 24$	39.2	27.5	20	-0.5	-1	20
(a,e)	$n \geq 24$	39.7	27.5	20	-0.5	-1	20
(b,e)		34.5	27.33		6	12	

type a: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> dans *n*-alcanes; type b: aromatique dans HAP; type e : -O- dans dibenzofurane  
*n* : nombre de carbone

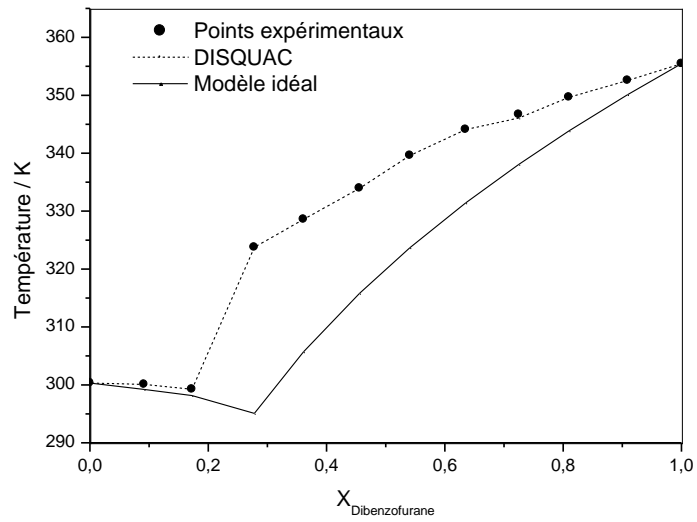
L'utilisation des paramètres d'interéchange pour le contact (a,e) et (b,e) a conduit aux résultats très satisfaisantes. La bonne performance de DISQUAC pourrait être due au fait que ces paramètres sont adéquats. En fait, les paramètres d'interéchange pour le contact (b,e) ont été évalués sur des données binaires d'un éther aromatique avec un *n*-alcane (*n*-heptane), et il apparaît que le contact (b,e) dans le système dibenzofurane + *n*-alcane est presque le même que celui dans l'éther aromatique + *n*-heptane [127].

**Tableau IV.28:** Ecarts quadratiques sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) + *n*-alcane (2).

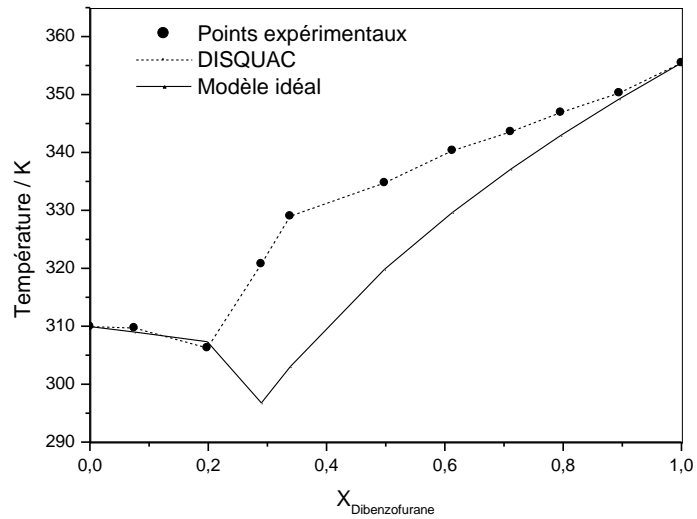
<i>n</i> -alcane	<i>N</i>	DISQUAC			
		$\sigma_T$	$\Delta_T / K$	$\sigma_\gamma$	$\Delta_\gamma$
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	10	0.0087	2.6	0.06	0.081
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	09	0.016	4.0	0.11	0.13
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	09	0.01	2.7	0.11	0.10
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	09	0.0043	1.2	0.036	0.035
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	10	0.0053	1.6	0.083	0.071
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	09	0.0079	2.5	0.13	0.14
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	09	0.0074	1.9	0.16	0.17
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	09	0.0065	2.0	0.31	0.48

N: le nombre de points expérimentaux





**Figure IV.43:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + *n*-octadécane (2).



**Figure IV.44:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + *n*-éicosane (2).

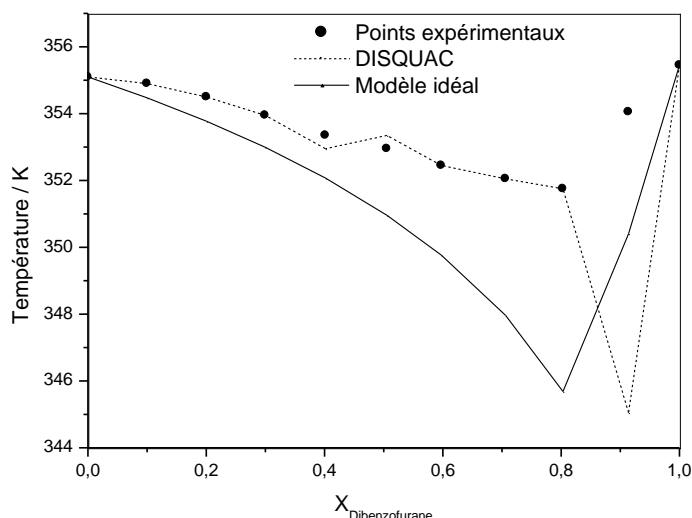


Figure IV.45: Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) + *n*-hentetracontane (2).

#### IV.6.1.3. Systèmes binaires indole + *n*-alcane :

Les principales caractéristiques du modèle sont décrites brièvement.

(i) Le modèle de contribution de groupe DISQUAC est basé sur la théorie du réseau rigide développée par Guggenheim [14].

(ii) Les volumes moléculaires totaux,  $r_i$ , surfaces,  $q_i$  et les fractions de surface moléculaires,  $\alpha_i$ , des composés du système sont calculés de manière additive sur la base des volumes de groupe  $R_G$  et des surfaces  $Q_G$  recommandés par Bondi [58]. En volume et en unités de surface, les volumes  $R_{CH_4}$  et  $Q_{CH_4}$  de méthane en surface sont pris arbitrairement [55]. Pour le groupe  $>NH$ ,  $r_{NH} = 0.47196$ ,  $q_{NH} = 0.34138$  [56]. Les paramètres géométriques

Les paramètres géométriques de l'indole sont les suivants:  $r = 3.9438$ ;  $q = 2.6356$ ;

$\alpha_{NH} = 0.1295$  et  $\alpha_{AROM} = 0.8705$ .

(ii) Les fonctions d'excès sont calculées comme la somme de deux contributions: un terme dispersif (DIS) qui représente la contribution des interactions dispersives; et un terme quasi chimique (QUAC) issu de l'anisotropie des forces de champ créées par les molécules de la solution. Pour l'enthalpie libre d'excès (molar excess Gibbs energy),  $G_m^E$ , un terme combinatoire,  $G_m^{E,COMB}$ , donné par l'équation de Flory-Huggins [55,128] doit être considéré.

Ainsi,

$$G_m^E = G_m^{E,COMB} + G_m^{E,DIS} + G_m^{E,QUAC} \quad (IV.4)$$

$$H_m^E = H_m^{E,DIS} + H_m^{E,QUAC} \quad (IV.5)$$

(iv) Les paramètres d'interaction dépendent de la structure moléculaire.

(v) La valeur  $Z = 4$ , pour le nombre de coordination est utilisé pour tous les contacts polaires.

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

Ces mélanges sont caractérisés par trois contacts: (a,b), (a,n) et (b,n). Les paramètres d'interaction pour les contacts (a,b) et (b,n) sont déjà connus. En particulier, les paramètres d'interaction pour le contact (a,b) sont simplement dispersifs et ont été déterminés à partir de l'étude de mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques + *n*-alcanes [126]. Dans le but de mieux prédire les solubilités des systèmes {indole + *n*-alcane}, nous avons réévalué les paramètres d'interéchange (paramètres d'interaction) DIS et QUAC pour les contacts (a,n) sur nos données binaires d'équilibre solide- liquide rapportées dans ce travail. La procédure est un peu compliquée en raison de l'absence des enthalpies molaires d'excès (excess molar enthalpies,  $H_m^E$ ) pour les systèmes étudiés. Les paramètres d'interéchange  $C_{st,l}^{DIS}$  et  $C_{st,l}^{QUAC}$  ( $l = 1$ , énergie de Gibbs;  $l = 2$ , enthalpie;  $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (s,t) sont donnés dans le **Tableau IV.29**. L'indice "st" symbolise les trois types de contact (a,b), (a,n) ou (b,n).

**Tableau IV.29:** Coefficients d'interéchange dispersive,  $C_{st,l}^{DIS}$  et  $C_{st,l}^{QUAC}$  ( $l = 1$ , énergie de Gibbs;  $l = 2$ , enthalpie;  $l = 3$ , capacité thermique), pour les contacts (s,t).

Contact	$C_{st,1}^{DIS}$	$C_{st,2}^{DIS}$	$C_{st,3}^{DIS}$	$C_{st,1}^{QUAC}$	$C_{st,2}^{QUAC}$	$C_{st,3}^{QUAC}$
(a,b) <sup>b</sup>	0.37 <sup>c</sup> 0.17 <sup>d</sup>	0.465	-0.2			
(a,n) <sup>e</sup>	5.2 -2.5 <sup>g</sup>	2.5 <sup>h</sup> 2.5 <sup>h</sup>		3.5 3.5	0.5 <sup>g</sup> 0.5 <sup>g</sup>	
(b,n) <sup>f</sup>	4.1	2.5		4.0	0.5 <sup>g</sup>	

type a: aliphatique dans *n*-alcanes ou alkyl-naphthalène; type b: aromatique dans benzène, alkyl-naphthalène ou indole; type *n*: >NH dans indole; <sup>b</sup>dans aromatique hétérocyclique, or dans HAP + *n*-alcane; <sup>c</sup>Pour *n* (nombre de carbone dans *n*-alcane) <7; <sup>d</sup>Pour *n* > 18; <sup>e</sup>dans indole + *n*-alcane; <sup>f</sup>dans indole + hydrocarbure aromatique ou + alkyl-naphthalène; <sup>g</sup>Pour  $n \geq 36$ ; <sup>h</sup>valeurs réajustées.

Les systèmes comprenant *n*-C<sub>20</sub> ou *n*-C<sub>24</sub> montrent des déviations positives par rapport à la loi de Raoult à  $x_1 > x_{1eu}$  (voir **Figures IV.46** et **IV.47**), ce qui révèle l'existence d'interactions assez fortes indole-indole dans cette région. En  $x_1 < x_{1eu}$ , il existe une certaine compensation enthalpique-entropique et le modèle de solubilité idéal représente correctement les données des équilibres solide-liquides (ELS). Ce comportement est dû à la différence de taille entre les mélanges, car il est bien connu qu'une telle différence de taille provoque une hétérocoordination [129,130]. Dans le cadre du modèle DISQUAC, la taille des composés est considérée à travers le terme de Flory-Huggins. A  $x_1 = 0,5$  et 333,15 K, le terme combinatoire

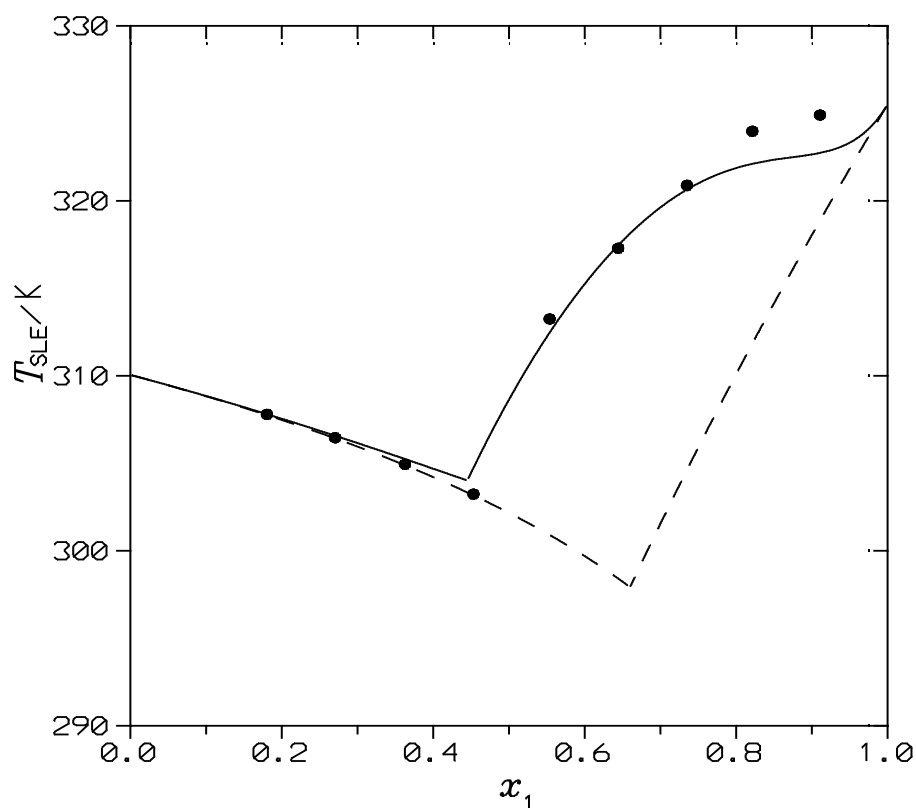
## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

est: (- 424, - 563 et - 1242) J. mol<sup>-1</sup> pour les mélanges avec *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>24</sub> et *n*-C<sub>50</sub>, respectivement. Par conséquence en raison de la valeur importante et négative de l'enthalpie libre d'excès,  $G_m^{E,COMB}$ , de dernier système {indole (1) + *n*-pentacontane (2)} qui présente un écart négatif par rapport à la loi de Raoult, le coefficient  $C_{an,1}^{DIS}$  doit être modifié (**Tableau IV.29**) afin d'améliorer les résultats. Les déviations moyennes  $\sigma_T$  sur les températures et les écarts quadratiques moyens  $\sigma_\gamma$  sur les coefficients d'activité sont rapportés également dans le **tableau IV.30**.

**Tableau IV.30:** Ecart quadratique sur les températures ( $\sigma_T$ ) et les déviations relatives moyennes sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système indole (1) + *n*-alcane (2).

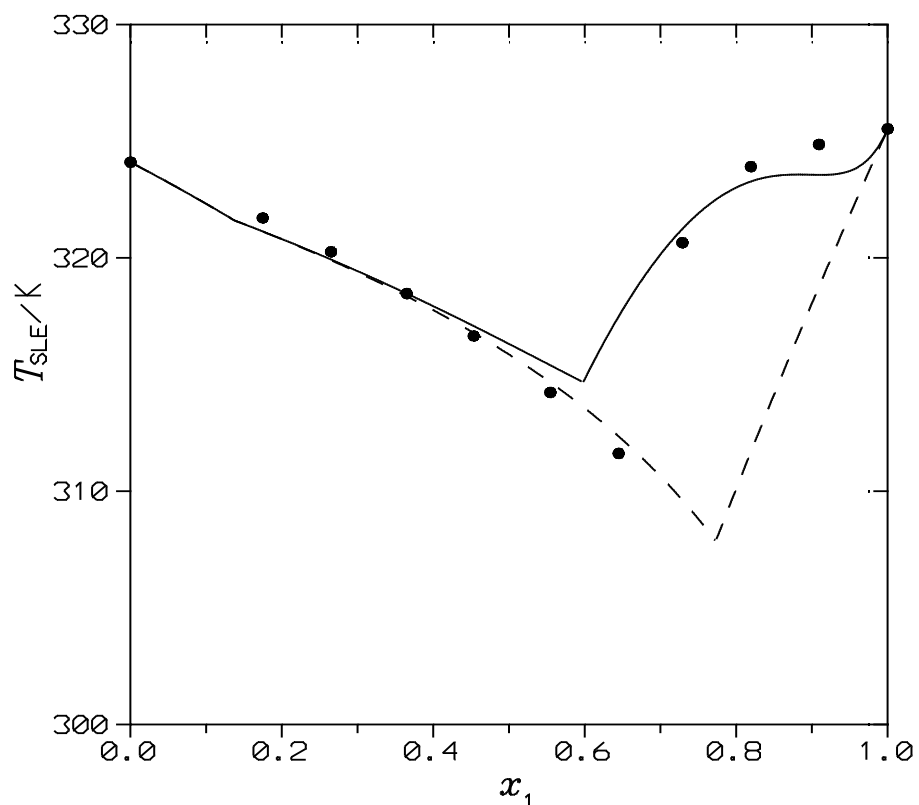
<i>n</i> -alcane	<i>N</i>	DISQUAC			
		$\sigma_T$	$\Delta_T/K$	$\sigma_\gamma$	$\Delta_\gamma$
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	09	0.0035	0.79	0.02	0.02
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	09	0.0066	1.2	0.058	0.046
<i>n</i> -C <sub>50</sub>	09	0.01	3.3	1	0.25

N: le nombre de points expérimentaux



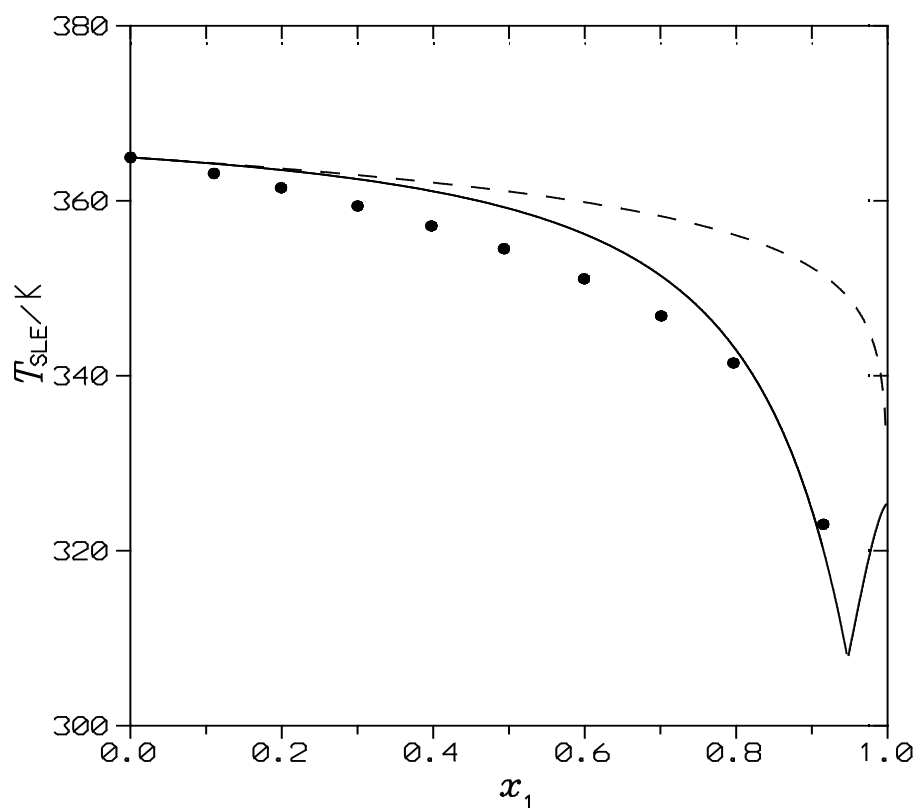
**Figure IV.46:** Diagramme d'ELS du système indole (1) + *n*-éicosane (2).

● Points expérimentaux ; ----- DISQUAC ; ——— Modèle idéal



**Figure IV.47:** Diagramme d'ELS du système indole (1) + *n*-tétracosane (2).

● Points expérimentaux ; ----- DISQUAC ; — Modèle idéal



**Figure IV.48:** Diagramme d'ELS du système indole (1) + *n*-pentacontane (2).

● Points expérimentaux ; ----- DISQUAC ; — Modèle idéal

### IV.6.2. Application du modèle UNIFAC modifié

Dans cette partie de notre travail, deux versions de la méthode UNIFAC modifié Gmehling et al. [16-22] et Larsen et al. [16,17] ont été utilisés pour décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes contenant les aromatiques polycycliques avec les *n*-alcanes. Après avoir défini les différents systèmes utilisés, les molécules mises en jeu sont subdivisées en différents groupes ; Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes. D'une manière générale, pour les composés aromatiques, nous avons défini les groupes AC et ACH (appartenant au même groupe principal AC) pour le biphényl, AC, ACH et ACO pour le dibenzofurane et AC, ACH et CHNH pour l'indole. Pour les *n*-alcanes, nous avons défini deux groupes aliphatiques, CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> (**Tableau IV.31**). L'ensemble des groupes définis ainsi que leurs paramètres énergétiques et structuraux, de surface et de volume, sont présentés dans les **tableaux IV.32 à IV.35** [16-22].

**Tableau IV.31:** Découpage des molécules en groupements fonctionnels (UNIFAC modifié)

Composé	Version Dortmund	Version Lyngby
<b>Biphényl</b>	10 ACH, 2 AC	10 ACH, 2 AC
<b>Dibenzofurane</b>	8 ACH, 3 AC, 1 ACO	8 ACH, 3 AC, 1 ACO
<b>Indole</b>	4 ACH, 3 AC, 1 CHNH	4 ACH, 3 AC, 1 CHNH
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	16 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	16 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	18 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	18 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	19 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	19 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	22 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	22 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	23 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	23 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	28 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	28 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	29 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	29 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	39 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	39 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -C <sub>50</sub>	48 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>	48 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub>

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.32:** Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Dortmund)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R <sub>K</sub>	Q <sub>K</sub>
<i>n</i> -alcane CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	0.6325	1.0608
	2	CH <sub>2</sub>	0.6325	0.7081
	3	CH	0.6325	0.3554
	4	C	0.6325	0.0000
Aromatique ACH	5	ACH	0.3763	0.4321
	6	AC	0.3763	0.2113
Ether CHO	7	CHO	1.1434	0.8968
CHNH	9	CHNH	1.3680	0.7268

**Tableau IV.33:** Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Dortmund)

m	n	A <sub>mn</sub> (K)	B <sub>mn</sub>	C <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> )	m	n	A <sub>mn</sub> (K)	B <sub>mn</sub>	C <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> )
1	5	114.20	0.0933	0.0000	1	7	7.339	-0.4538	0.0000
5	1	16.070	-0.2998	0.0000	7	1	47.200	0.3575	0.0000
5	7	139.20	-0.6500	0.0000	5	9	139.67	0.03769	0.0000
7	5	-45.33	-0.4223	0.0000	9	5	105.63	-0.6067	0.0000

**Tableau IV.34:** Volumes et surfaces des groupes fonctionnels étudiés (UNIFAC Lyngby)

Groupe principal	m/n	Groupe fonctionnel	R <sub>K</sub>	Q <sub>K</sub>
<i>n</i> -alcane CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	0.9011	0.8480
	2	CH <sub>2</sub>	0.6744	0.5400
	3	CH	0.4469	0.2280
	4	C	0.2195	0.0000
Aromatique ACH	5	ACH	0.5313	0.4000
	6	AC	0.3652	0.1200
Ether CHO	7	CHO	0.6908	0.6500
CHNH	9	CHNH	0.9795	0.6240

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

**Tableau IV.35:** Paramètres d'interactions énergétiques (UNIFAC Lyngby)

<b>m</b>	<b>n</b>	<b>A<sub>mn</sub> (K)</b>	<b>B<sub>mn</sub></b>	<b>C<sub>mn</sub> (K<sup>-1</sup>)</b>	<b>m</b>	<b>n</b>	<b>A<sub>mn</sub> (K)</b>	<b>B<sub>mn</sub></b>	<b>C<sub>mn</sub> (K<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	<b>5</b>	62.88	- 0.2493	1.1030	<b>1</b>	<b>7</b>	230.50	- 1.3280	- 0.2493
<b>5</b>	<b>1</b>	- 1.447	- 0.5638	- 1.6120	<b>7</b>	<b>1</b>	369.90	- 1.5420	- 3.2280
<b>5</b>	<b>7</b>	82.86	0.6106	- 0.7392	<b>5</b>	<b>9</b>	29.25	- 0.1847	- 2.1930
<b>7</b>	<b>5</b>	125.20	- 1.0930	0.5898	<b>9</b>	<b>5</b>	188.90	0.9741	8.7320
<b>1</b>	<b>9</b>	248.00	- 1.8000	0.9722	<b>7</b>	<b>9</b>	13.40	- 0.3964	0.0000
<b>1</b>	<b>9</b>	149.50	1.3360	0.0000	<b>9</b>	<b>7</b>	92.97	0.0000	0.0000

### IV.6.2.1. Discussion des résultats

#### IV.6.2.1.1. Systèmes {biphényle (1) + *n*-alcane (2)}

Les coefficients d'activité théoriques sont calculés selon les expressions des modèles UNIFAC modifié dans ses deux versions, Dortmund et Lyngby. Le **Tableau IV.36** montre pour cette série homologue que les écarts quadratiques moyens inférieurs à 14.5 % sur les coefficients d'activité pour l'ensemble des systèmes. Dans le cas de l'estimation des coefficients d'activité, il semble que la version de Larsen permet d'obtenir un résultat intéressant: 2.47 % dans le cas du système binaire biphényle/*n*-triacontane.

Sur la **figure IV.49**, les coefficients d'activité expérimentaux du biphényle sont représentés avec les estimations fournies par les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les courbes des coefficients d'activité du biphényle calculés par les deux versions (Dortmund et Lyngby) ont la même allure que la courbe expérimentale. Dans ce mélange, en utilisant un calcul simple la version Lyngby proposé par Larsen et al. a donné un meilleur écart quadratique moyen sur les coefficients d'activité (12.86 %) que dans le cas de l'application de la version de Dortmund (17.95 %), Cela confirme la supériorité du modèle de Larsen qui fournit une estimation des coefficients d'activité du *n*-alcane assez proche des valeurs expérimentales. En outre, cette figure montre que les systèmes étudiés sont considérablement non idéaux et que les déviations à la courbe de solubilité idéale sont positives (valeur positive des logarithmes des coefficients d'activité).

Les **figures IV.50** et **IV.51** illustrent respectivement les évolutions des coefficients d'activité du système {biphényle (1) + *n*-C<sub>20</sub> (2)}, et {biphényle (1) + *n*-C<sub>24</sub> (2)}. Les estimations données par les paramètres du modèle UNIFAC modifié de Larsen et de Gmehling se situent au-dessus des points expérimentaux pour la zone riche en aromatique. Par contre, les coefficients d'activité expérimentaux du *n*-alcane (*n*-C<sub>20</sub> ou *n*-C<sub>24</sub>) sont mal



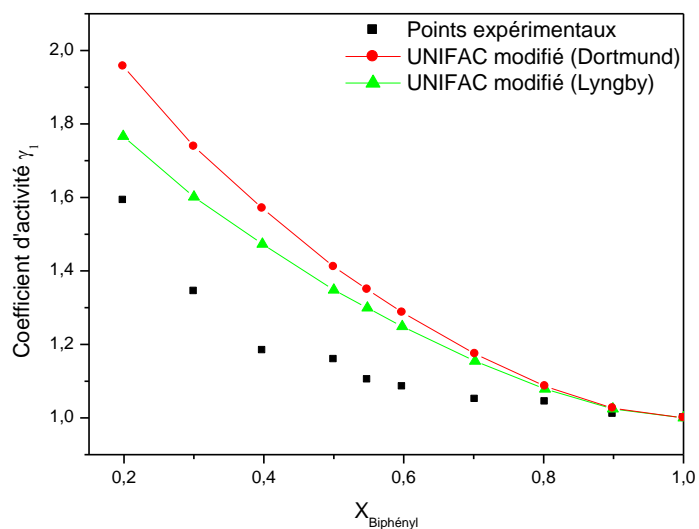
## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

représentés par les différents modèles. De même, les écarts sur les coefficients d'activité calculés par ces modèles par rapport aux valeurs expérimentales, sont faibles : Dans le cas de la version Lyngby (**Tableau IV.36**), ils se situent entre 4.8 % pour le système biphényl/  $n$ -C<sub>24</sub> et 12.8 % pour le système biphényl/  $n$ -C<sub>20</sub>. La version de Dortmund a permis d'atteindre la valeur comprise entre 5.17 % et 17.95 % pour le mélange biphényl dans les deux solvants respectivement ( $n$ -C<sub>24</sub>) et ( $n$ -C<sub>20</sub>).

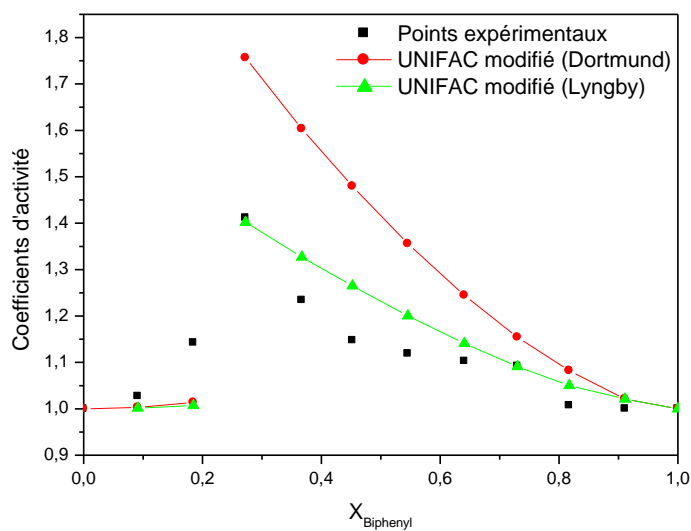
Nous constatons que les deux modèles prédictifs reproduisent, à l'exception pour le système biphényl/  $n$ -C<sub>41</sub> ( $\sigma_T > 36\%$ ), assez bien les valeurs expérimentales. D'une manière générale, La version de Larsen donne les meilleures estimations. La variation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique n'a pas, dans le cas de cette série homologue, une influence sensible sur les écarts quadratiques sur les coefficients d'activité. Les deux versions permettent une bonne restitution des données expérimentales, tout particulièrement pour le système biphényl/ $n$ -C<sub>30</sub> (**Figure IV.52**). Pour un nombre total de points expérimentaux égal à 78 des huit systèmes binaires étudiés, les résultats des calculs issus de l'application des modèles prédictifs, en considérant les paramètres d'interactions énergétiques des auteurs (Gmehling, et Larsen), sont acceptables pour des méthodes prévisionnelles.

**Tableau IV.36:** Ecart quadratique moyen sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système biphényl (1) +  $n$ -alcane (2).

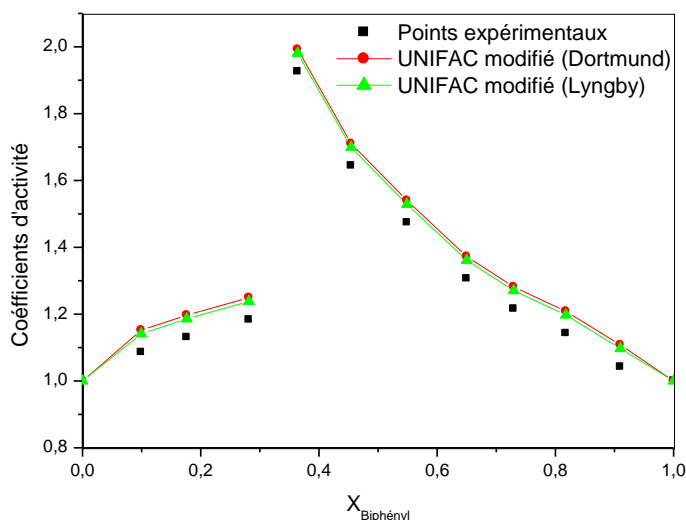
<i>n</i> -alcane	N	UNIFAC modifié	UNIFAC modifié
		(Dortmund)	(Lyngby)
		$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	10	17.95	12.86
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	10	16.05	12.73
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	08	14.33	13.14
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	10	5.17	4.80
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	10	8.86	8.077
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	10	2.42	2.47
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	08	12.86	12.63
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	12	36.39	39.95
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>78</b>	<b>14.25</b>	<b>13.33</b>



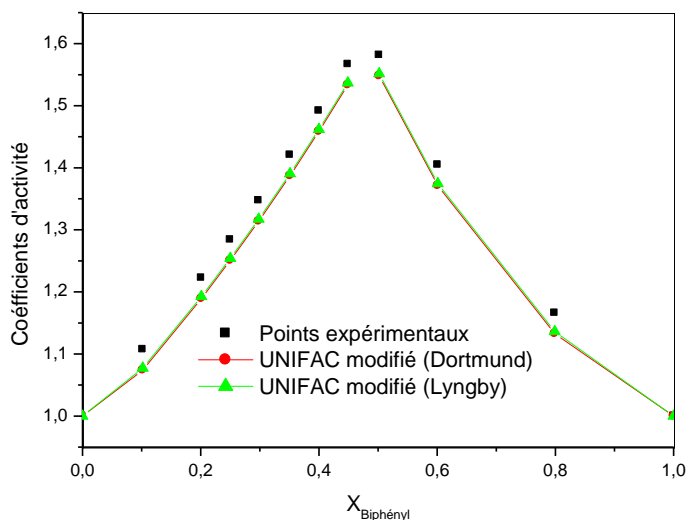
**Figure IV.49:** Evolution des coefficients d'activité du biphenyl en solution dans le  $n\text{-C}_{18}$



**Figure IV.50:** Evolution des coefficients d'activité du système biphenyl (1) +  $n\text{-C}_{20}$  (2)



**Figure IV.51:** Evolution des coefficients d'activité du système biphényle (1) +  $n\text{-C}_{24}$  (2)



**Figure IV.52:** Evolution des coefficients d'activité du système biphényle (1) +  $n\text{-C}_{30}$  (2)

### IV.6.2.1.2. Systèmes {dibenzofurane (1) + $n$ -alcanes (2)}

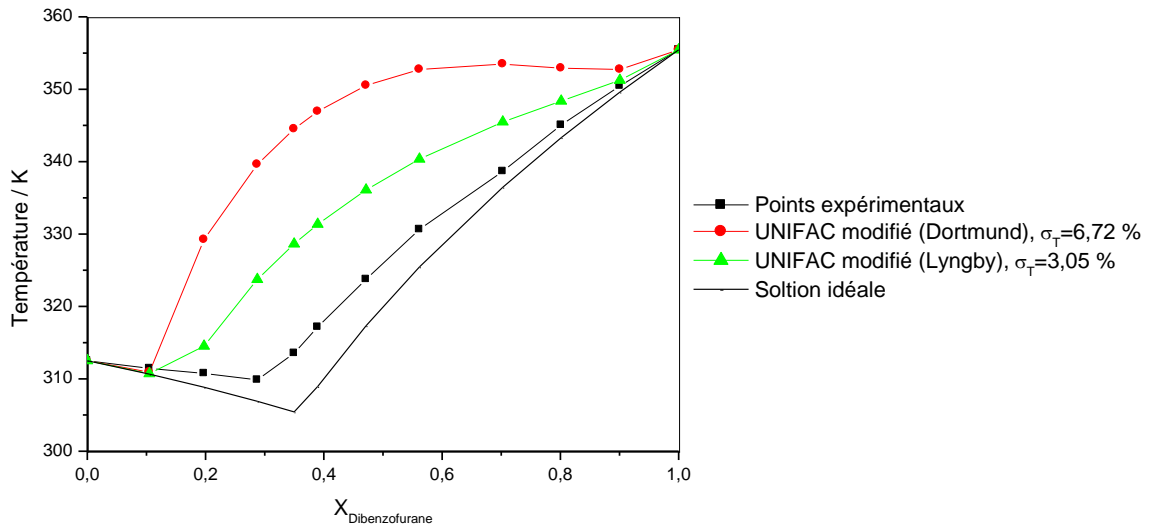
Les deux méthodes de contributions de groupes précédentes ont été utilisées pour calculer les propriétés thermodynamiques (coefficients d'activité) de systèmes contenant le dibenzofurane (HAP polaire) en solution dans les  $n$ -alcanes allant du  $n\text{-C}_{18}$  au  $n\text{-C}_{41}$ . Les estimations obtenues à l'aide de ces modèles ne sont généralement pas équivalentes entre elles et les équilibres liquide-solide de ces systèmes ne sont pas estimés d'une manière satisfaisante. Pour l'ensemble des systèmes, Le calcul des écarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité, permet d'obtenir avec UNIFAC proposé par Larsen et al. des meilleurs écarts (11.64 %) que dans le cas de l'application de la version de Gmehling et al. (21.61 %). Le **Tableau IV.37** montre que la version de Lyngby permet d'obtenir un résultat

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

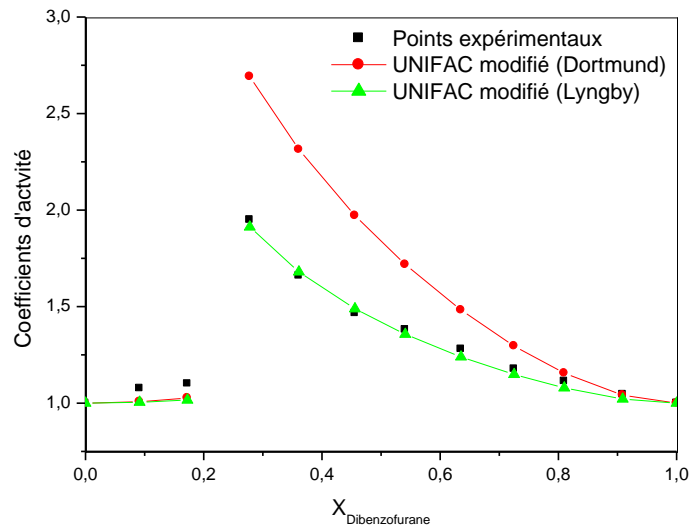
intéressant: 2.938 % dans le cas du système binaire dibenzofurane/*n*-C<sub>18</sub> (voir **Figure IV.54**). La mauvaise performance du modèle UNIFAC modifié peut être attribuée à une description inadéquate des interactions entre les molécules de dibenzofurane et des composés aliphatiques, qui ne reflète pas la réalité des phénomènes physico-chimiques mises en jeu. Du point de vue structural et énergétique, le groupement éther (-O-) considéré dont les paramètres sont tabulés (**Tableaux IV.33** et **IV.35**) n'est pas semblable à celui de l'éther cyclique dans le dibenzofurane. Sur la **figure IV.53** sont représentées les courbes de solubilité obtenues expérimentalement et juxtaposées aux courbes théoriques obtenues en utilisant les modèles prédictifs étudiés, ainsi qu'aux courbes représentant la solution idéale (coefficient d'activité égal à l'unité). Dans ce mélange, un écart quadratique moyen sur les températures ( $\sigma_T$ ) de 3.05 % a été ainsi obtenu en utilisant la version de Lyngby, par contre les estimations données par la version Dortmund se trouvent loin des solubilités expérimentales ( $\sigma_T = 6.72$  %). Sur les **figures IV.55** à **IV.56** sont représentées les évolutions des coefficients d'activité du système {dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>18</sub> (2)}, {dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>25</sub> (2)}, et {dibenzofurane (1) + *n*-C<sub>30</sub> (2)}. Pour un nombre total de points expérimentaux égal à 74 des huit systèmes binaires étudiés, La version du Lyngby doit donc être utilisée préférentiellement à la version Dortmund pour représenter et comparer les évolutions des coefficients d'activité des systèmes {dibenzofurane + *n*-alcane}.

**Tableau IV.37:** Ecart quadratique moyen sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système dibenzofurane (1) + *n*-alcane (2).

<i>n</i> -alcane	<i>N</i>	UNIFAC modifié	UNIFAC modifié
		(Dortmund)	(Lyngby)
		$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	10	20.21	2.94
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	09	21.92	4.36
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	09	38.57	18.14
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	09	24.67	8.15
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	10	22.57	8.38
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	09	17.00	11.52
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	09	11.86	13.28
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	09	16.06	26.33
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>74</b>	<b>21.61</b>	<b>11.64</b>



**Figure IV.53:** Courbe de solubilité du système dibenzofurane (1) +  $n$ -C<sub>21</sub> (2)



**Figure IV.54:** Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) +  $n$ -C<sub>18</sub> (2)

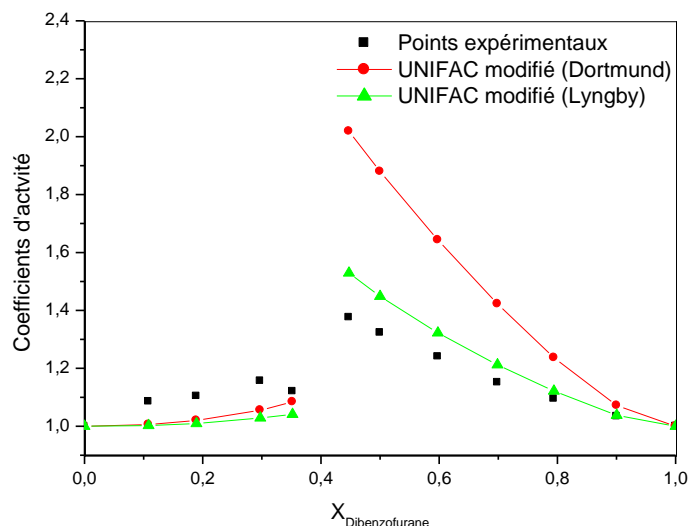


Figure IV.55: Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) +  $n$ -C<sub>25</sub> (2)

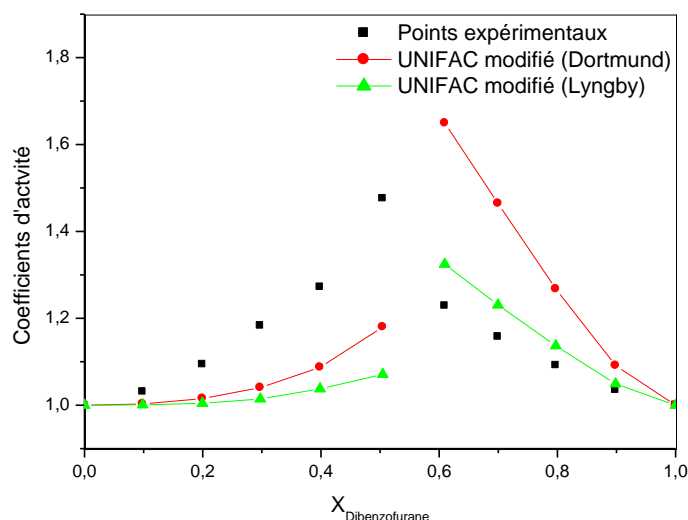


Figure IV.56: Evolution des coefficients d'activité du dibenzofurane (1) +  $n$ -C<sub>30</sub> (2)

#### IV.6.2.1.3. Systèmes {indole (1) + $n$ -alcane (2)}

Nous avons effectué une étude comparative sur les performances obtenues en appliquant sur les mesures expérimentales, le modèle UNIFAC modifié par Larsen et al. puis par Gmehling et al., en tant que méthodes basées sur les contributions des sous structures. Dans le cas des mélanges formés d'un aromatique polycyclique et d'alcane à longue chaîne considérés dans cette étude, les deux versions du modèle conduisent à des estimations très différentes sur les coefficients d'activité. Les écarts quadratiques moyens pour les trois systèmes constituant la troisième série homologue, sont présentés dans le **tableau IV.38**. Une meilleure performance du modèle UNIFAC modifié par Larsen et al.

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

est également obtenue pour le système indole/*n*-C<sub>20</sub> sur les coefficients d'activité, avec un écart quadratique moyen de 9.73 %.

Les **figures IV.57** et **IV.58** illustrent respectivement les évolutions des coefficients d'activité du système {indole (1) + *n*-C<sub>20</sub> (2)}, et {indole (1) + *n*-C<sub>24</sub> (2)}. Ces systèmes montrent des déviations positives par rapport à la loi de Raoult, et l'écart devient plus conséquent en se rapprochant de la composition eutectique où les interactions entre les différents groupes deviennent plus forte en particulier les interactions indole-indole, ce que le modèle UNIFAC modifié (Dortmund et Lyngby) ne prévaut pas. Par conséquent, les coefficients d'activité expérimentaux sont mal représentés ; les estimations fournies par la version Dortmund sont importantes ( $\sigma_\gamma > 50$  %). Pour le système {indole (1) + *n*-C<sub>50</sub> (2)}, l'écart énorme enregistré ( $\sigma_\gamma = 100$  %) en subdivisant la molécule polaire en groupes comme l'annonce la méthode de contribution des groupes montre les limites d'applicabilité de ces modèles prédictifs. Cela est dû essentiellement au fait que les méthodes de contributions des groupes ont été conçues initialement en se basant sur des données issues de composés de faibles poids moléculaires comme le pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) ce qui n'est pas notre cas. Par conséquent, les interactions moléculaires entre composés lourds sont mal décrites, même dans le cas où ces molécules sont construites à partir de groupes déjà caractérisés.

**Tableau IV.38:** Ecart quadratique moyen sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système indole (1) + *n*-alcane (2).

<i>n</i> -alcane	<i>N</i>	UNIFAC modifié	UNIFAC modifié
		(Dortmund)	(Lyngby)
		$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	09	51.40	9.73
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	09	56.97	12.93
<i>n</i> -C <sub>50</sub>	09	100	100
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>27</b>	<b>69.46</b>	<b>40.89</b>

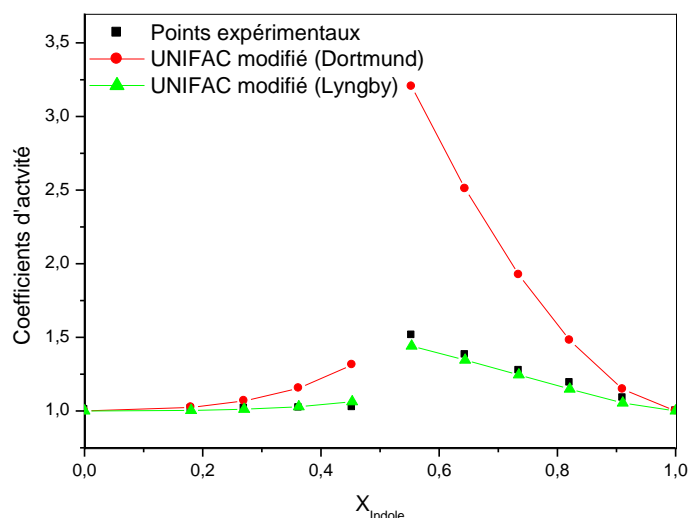


Figure IV.57: Evolution des coefficients d'activité du système indole (1) +  $n$ -C<sub>20</sub> (2)

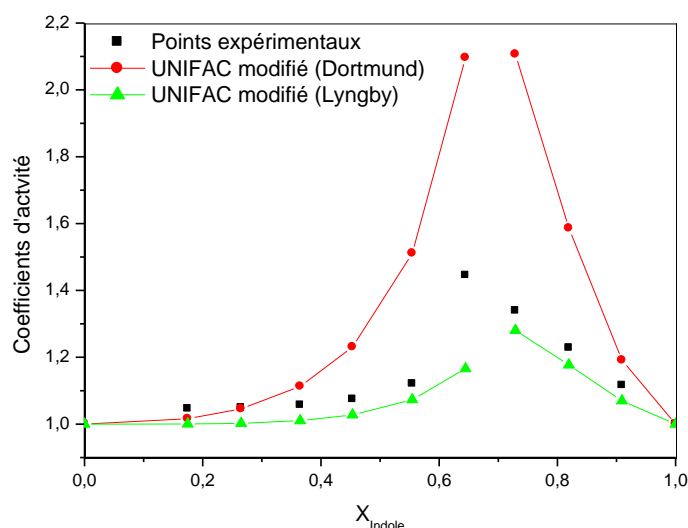


Figure IV.58: Evolution des coefficients d'activité du système indole (1) +  $n$ -C<sub>24</sub> (2)

### IV.6.3. Comparaison de la performance des modèles testés

Les modèles prédictifs testés sont basés sur une théorie prévisionnelle des méthodes d'additivité des sous structures, appelées méthodes de contribution de groupes, permettant la détermination de la loi de variation des coefficients d'activité, avec la composition de la solution. La qualité d'une telle méthode dépend de la performance du modèle considéré et de sa capacité à décrire un système donné ; les systèmes non-polaires {biphényle (1) +  $n$ -alcanes (2)} sont ainsi beaucoup plus faciles à traiter que les systèmes fortement polaires {dibenzofurane (1) +  $n$ -alcanes (2)}, et {indole (1) +  $n$ -alcanes (2)}. Le modèle qui prédit correctement des propriétés thermodynamiques comme l'équilibre solide-liquide est sans



## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

doute le plus intéressant à appliquer ; il en est ainsi pour UNIFAC modifié et le modèle DISQUAC. Une étude comparative des performances de ces méthodes sera présentée dans cette partie de notre travail. Sur les **figures IV.59** à **IV.69**, les calculs théoriques sont comparés aux résultats obtenus expérimentalement en utilisant les modèles testés.

Les écarts sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) obtenus des systèmes considérés, dans le cas de l'application des modèles prédictifs testés, sont présentés dans le **tableau IV.39**. Il apparaît que le modèle DISQUAC présente mieux l'évolution des coefficients d'activité des systèmes considérés en comparaison avec les performances des deux versions du modèle UNIFAC modifié, ceci en tenant compte des paramètres d'interactions originaux des auteurs.

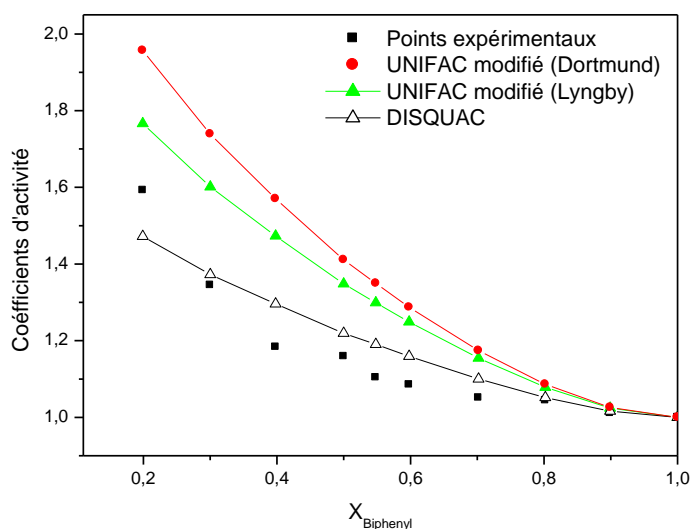
La qualité des estimations obtenues avec les paramètres publiés dans la littérature ne semble pas dépendre de la longueur de la chaîne des *n*-alcane. Cette observation concerne les deux versions du modèle UNIFAC modifié. Les estimations fournies par le modèle de Larsen sont raisonnables et tout à fait acceptables pour une méthode prévisionnelle. Les estimations obtenues à l'aide du modèle de Gmehling sont éloignées des résultats expérimentaux. L'environnement stérique d'un groupe peut fortement influencer les interactions énergétiques de ce groupe avec les groupes d'autres molécules. Ce phénomène apparaît encore d'une manière remarquable dans le cas des molécules polaires. L'effet d'un hétéroatome (l'oxygène ou l'azote) en position extérieure au cycle augmente les interactions de la molécule (dibenzofurane ou indole).

**Tableau IV.39:** Ecarts quadratiques moyens sur les coefficients d'activité ( $\sigma_\gamma$ ) du système HAP (1) + *n*-alcane (2).

Système	N	DISQUAC	UNIFAC	modifié
			Dortmund	Lyngby
		$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)	$\sigma_\gamma$ (%)
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>18</sub>	10	5.52	17.95	12.86
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>20</sub>	10	3.98	16.05	12.73
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>21</sub>	08	7	14.33	13.14
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>24</sub>	10	7.56	5.17	4.80
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>25</sub>	10	2.45	8.86	8.077
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>30</sub>	10	3.88	2.42	2.47
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>31</sub>	08	3.9	12.86	12.63
Biphényl + <i>n</i> -C <sub>41</sub>	12	16	36.39	39.95
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>78</b>	<b>6.29</b>	<b>14.25</b>	<b>13.33</b>

## CHAPITRE IV : RESULTATS, INTERPRETATION ET DISCUSSION

Dibenzofurane + $n$ -C <sub>18</sub>	10	6	20.21	2.94
Dibenzofurane + $n$ -C <sub>20</sub>	09	11	21.92	4.36
Dibenzofurane + $n$ -C <sub>21</sub>	09	11	38.57	18.14
Dibenzofurane + $n$ -C <sub>24</sub>	09	3.6	24.67	8.15
Dibenzofurane + $n$ -C <sub>25</sub>	10	8.3	22.57	8.38
Dibenzofurane + $n$ -C <sub>30</sub>	09	13	17.00	11.52
Dibenzofurane + $n$ -C <sub>31</sub>	09	16	11.86	13.28
Dibenzofurane + $n$ -C <sub>41</sub>	09	31	16.06	26.33
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>74</b>	<b>12.49</b>	<b>21.61</b>	<b>11.64</b>
Indole + $n$ -C <sub>20</sub>	09	2	51.40	9.73
Indole + $n$ -C <sub>24</sub>	09	5.8	56.97	12.93
Indole + $n$ -C <sub>50</sub>	09	100	100	100
<b>Ensemble des systèmes</b>	<b>27</b>	<b>35.93</b>	<b>69.46</b>	<b>40.89</b>



**Figure IV.59:** Diagramme d'ELS du système biphenyl (1) +  $n$ -C<sub>18</sub> (2).

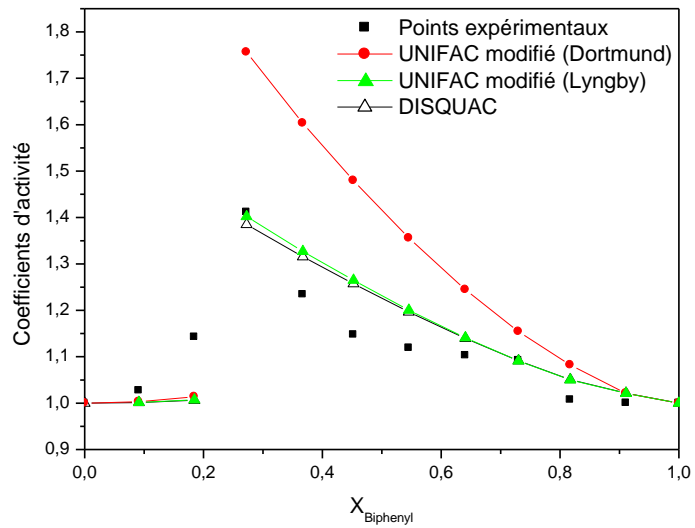


Figure IV.60: Diagramme d'ELS du système biphenyl (1) +  $n\text{-C}_{20}$  (2).

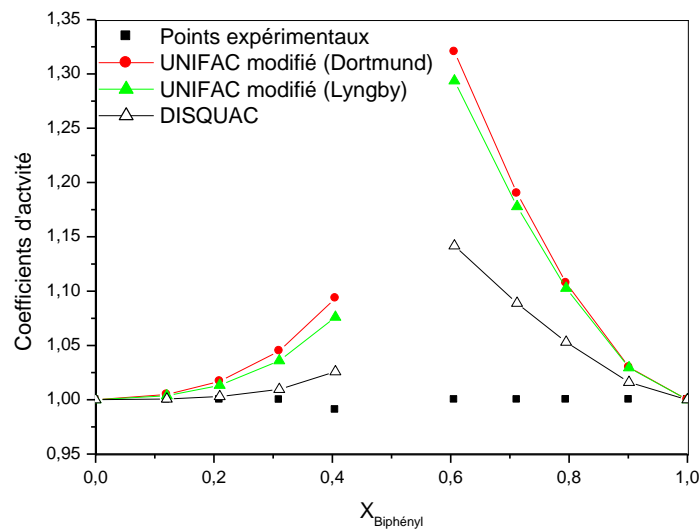
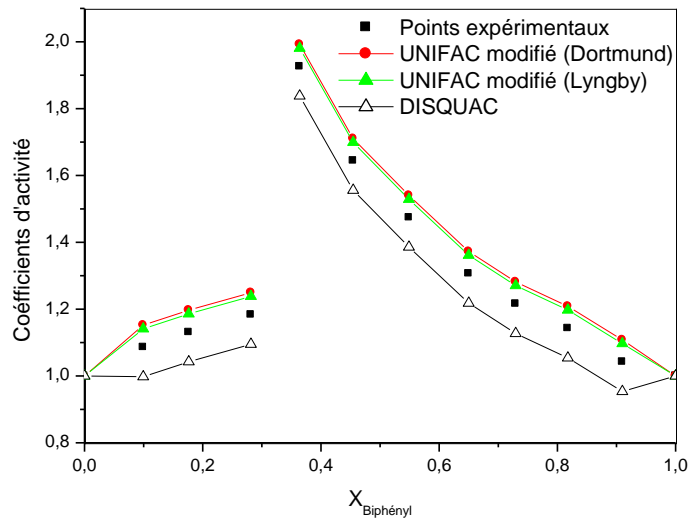
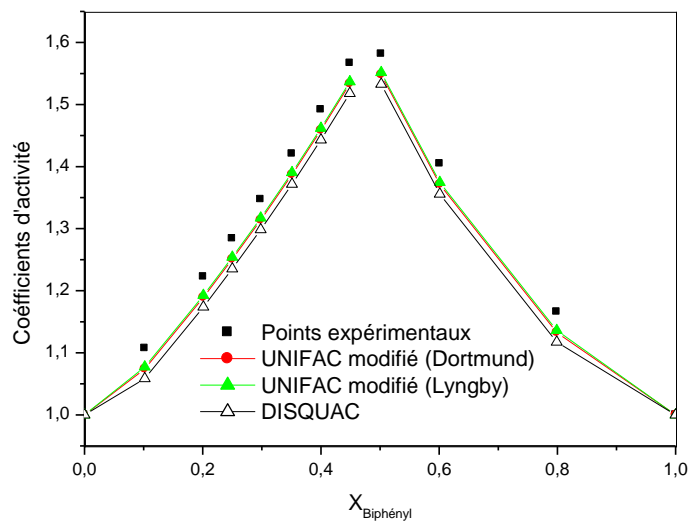


Figure IV.61: Diagramme d'ELS du système biphenyl (1) +  $n\text{-C}_{21}$  (2).



**Figure IV.62:** Diagramme d'ELS du système biphényl (1) +  $n\text{-C}_{24}$  (2).



**Figure IV.63:** Diagramme d'ELS du système biphényl (1) +  $n\text{-C}_{30}$  (2).

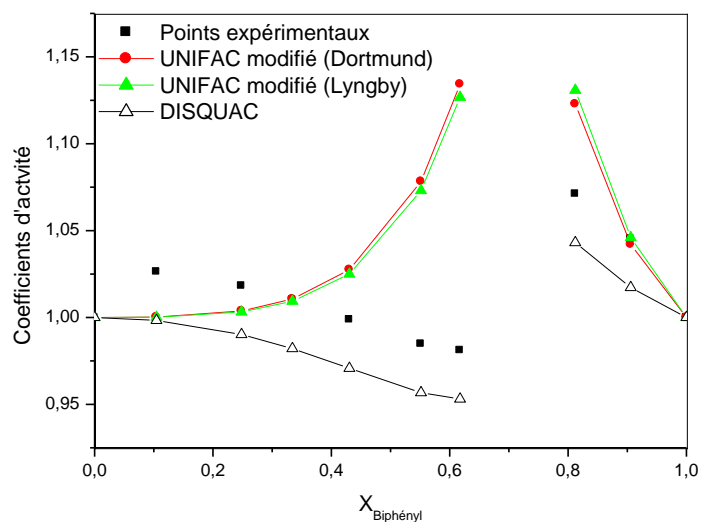


Figure IV.64: Diagramme d'ELS du système biphényl (1) +  $n\text{-C}_{31}$  (2).

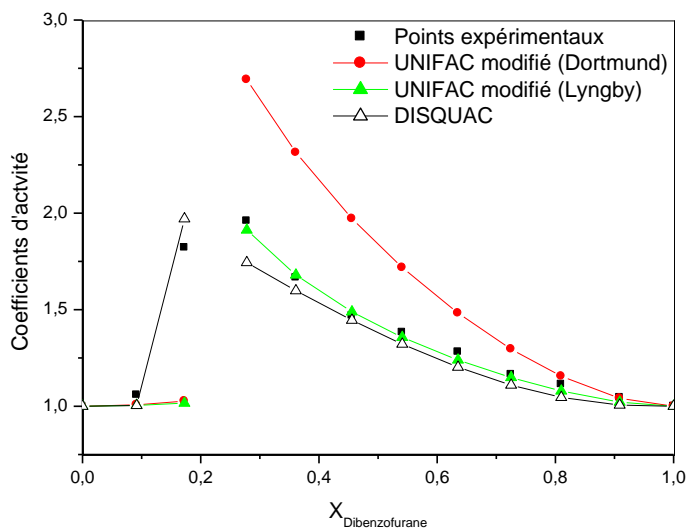
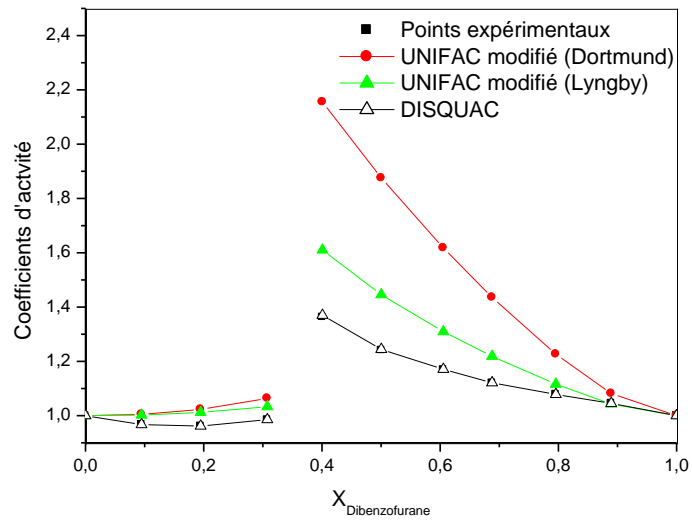
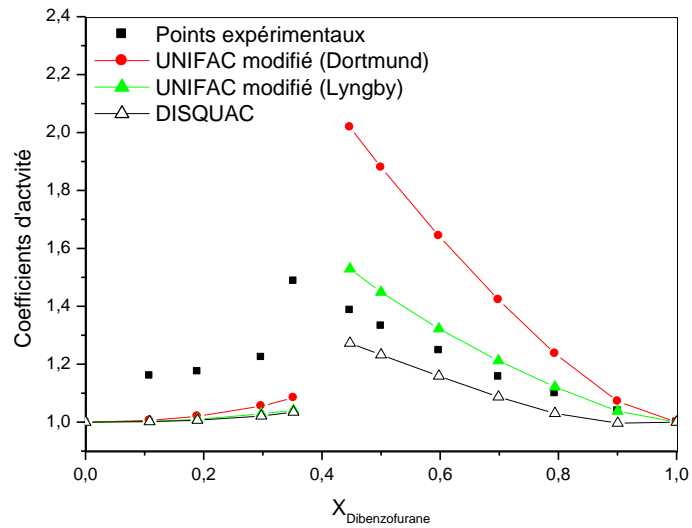


Figure IV.65: Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) +  $n\text{-C}_{18}$  (2).



**Figure IV.66:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) +  $n\text{-C}_{24}$  (2).



**Figure IV.67:** Diagramme d'ELS du système dibenzofurane (1) +  $n\text{-C}_{25}$  (2).

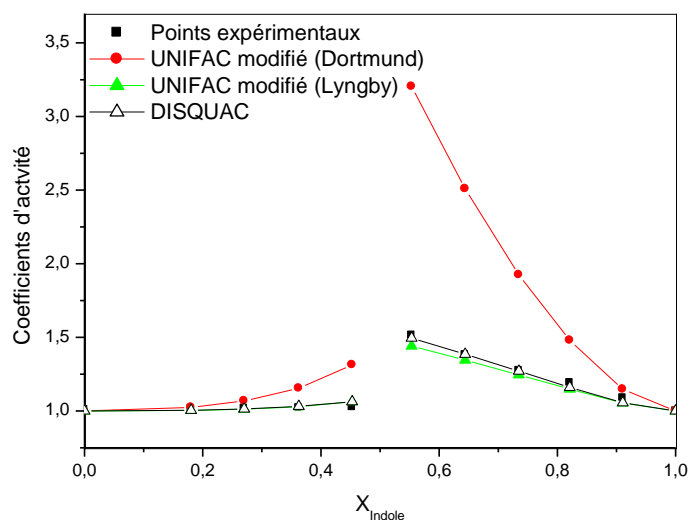


Figure IV.68: Diagramme d'ELS du système indole (1) +  $n$ -C<sub>20</sub> (2).

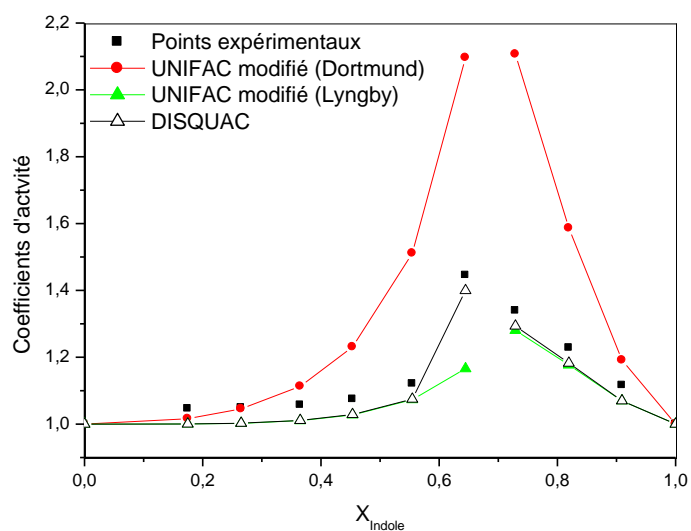


Figure IV.69: Diagramme d'ELS du système indole (1) +  $n$ -C<sub>24</sub> (2).

# **CONCLUSION GENERALE**



### CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail a été consacrée à la détermination expérimentale de systèmes modèles de type {polyaromatique + *n*-alcane}. Nous avons ainsi mesuré les équilibres liquide-solide de trois séries de systèmes formés d'un constituant aromatique polycyclique (le biphényl), et un composé hétéropolyaromatique polaire (le dibenzofurane, et l'indole) en solution dans un *n*-alcane à partir du *n*-octadécane jusqu'au *n*-pentacontane. Une base de données est ainsi constituée. Les dix-neuf systèmes binaires étudiés sont à eutectique simple.

La synthèse bibliographique, menée au cours de cette étude, montre que les travaux relatifs aux mélanges d'alcane lourds et d'aromatiques concernent essentiellement des systèmes binaires sont moins disponibles dans la littérature. Les systèmes étudiés dans le présent travail sont donc originaux et ont fait, en partie, l'objet de trois publications [131-133].

L'étude par DSC montre que les diagrammes d'équilibre liquide - solide obtenus pour les systèmes binaires sont tous à eutectique simple. Ces mesures montrent que les *n*-alcane possèdent des points de transition solide-solide dite transition « rotatoire ». Ces points sont généralement proches des points de fusion des alcane étudiés. Pour chaque système, la température eutectique est légèrement inférieure à la température de fusion de l'aliphatique pur et la fraction eutectique augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de l'aliphatique. Nous constatons que les températures eutectiques pour les trois séries homologues (biphényl + *n*-alcane), (dibenzofurane + *n*-alcane), et (indole + *n*-alcane) augmentent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique grâce à la grande surface d'interactions offerte.

L'environnement stérique et énergétique d'un groupe peut fortement influencer sur les interactions de ce groupe avec les groupes d'autres molécules. Ce phénomène apparaît d'une manière remarquable dans le cas des molécules polaires étudiées. Les deux composés dibenzofurane et indole présentent un squelette tricyclique substitué, respectivement par l'oxygène ou par l'azote. La présence de ces hétéroatomes dans la structure polycyclique modifie la situation énergétique de tous les groupes constituant la molécule, et par conséquent une forte déviation positive à l'idéalité. Cette observation confirme les résultats issus des travaux de Yokoyama et al. [76] et Hafsaoui et al. [11].

## CONCLUSION GENERALE

---

Nous avons abordé la modélisation de ces systèmes à l'aide des modèles basés sur le concept de contribution de groupes. Ce choix a été dicté par les raisons suivantes:

- Les équilibres liquide-solide fournissent une information plus ou moins incomplète sur les propriétés thermodynamiques des types de systèmes étudiés. L'application d'un modèle de contribution de groupes rend possible le traitement des données concernant plusieurs systèmes simultanément et renforce ainsi la fiabilité des résultats.
- L'application des méthodes prévisionnelles de contribution de groupes paraît particulièrement intéressante dans le cas de ces fluides. En effet, ces molécules sont formées d'un nombre très important de composés et ne contiennent par contre, qu'un nombre limité de groupes fonctionnels.

Deux versions de la méthode UNIFAC modifiée, Larsen et al. [16,17] et Gmehling et al. [16-22] ainsi que le modèle DISQUAC [15], ont été utilisés pour restituer nos données expérimentales.

Les résultats obtenus nous ont permis d'une part, de dégager des conclusions concernant l'applicabilité des méthodes de contribution de groupes aux systèmes formés par des hydrocarbures lourds et d'autre part, d'analyser les propriétés thermodynamiques de ces systèmes. Nous avons conclu que ces méthodes prévisionnelles sont capables d'estimer de façon assez satisfaisante, les propriétés thermodynamiques des systèmes formés par un polyaromatique en solution en n-alcane. La version du modèle UNIFAC proposée par Larsen et al. conduit à des estimations acceptables même lorsque les paramètres proposés par ces auteurs sont déterminés à partir des données concernant des molécules de faible taille sont utilisés. Néanmoins, l'écart global obtenu avec l'ensemble des résultats expérimentaux est nettement supérieur à celui obtenu en traitant les systèmes individuellement.

Les méthodes de contribution de groupes considérées ont été d'abord utilisées pour décrire les propriétés thermodynamiques des systèmes contenant un aromatique polycyclique avec les n-alcane. Les estimations obtenues à l'aide de ces modèles ne sont généralement pas équivalentes entre elles. La modification du modèle UNIFAC proposée par Gmehling et al. a donné des prédictions moins satisfaisantes. La contribution du terme combinatoire aux coefficients d'activité est la différence principale entre les deux versions du modèle. La méthode de Larsen et al. est basée sur la théorie de Flory-Huggins [68] alors que Gmehling et al. ont considéré l'expression de Staverman-Guggenheim [14], telle qu'elle a été utilisée à l'origine dans le modèle UNIFAC. Dans le cas des mélanges formés d'un aromatique polycyclique et d'alcane à longue chaîne considérés dans cette étude, les deux versions du modèle conduisent à des estimations différentes du terme combinatoire. Celui-ci impose la

## CONCLUSION GENERALE

---

partition entre les termes combinatoires et énergétiques des coefficients d'activité.

Ainsi, l'importance du terme combinatoire dans l'application de ces méthodes est considérable dans le cadre de la méthode UNIFAC. C'est pour mieux comprendre l'influence de ce terme (qui doit dépendre de la longueur de la chaîne du n-alcane) sur les propriétés thermodynamiques des mélanges de type polyaromatique/n-alcane, que nous avons considéré la série homologue de systèmes. Le terme combinatoire de la méthode du réseau rigide n'a pas subi de modifications par rapport au modèle original proposé par Kehiaian et al. [55].

Ce qui concerne le modèle DISQUAC, la prédiction avec ce modèle fournit des résultats assez proches des données réelles d'équilibre solide-liquide. Cependant, dans le cas des systèmes binaires constitués de dibenzofurane ou de l'indole, ce modèle donne des résultats notablement éloignés des données expérimentales. Nous avons attribué cette mauvaise prédiction à l'utilisation des paramètres d'interéchange relatifs aux contacts (a,e) et (b,e) disponibles dans la littérature et que nous avons jugé non adéquats. En effet, ces paramètres correspondent à une structure qui n'est pas exactement similaire à celle du dibenzofurane ou de l'indole. De ce fait, ces paramètres ont été réajustés sur nos données expérimentales. En testant à nouveau le modèle DISQUAC avec les paramètres réajustés, les résultats des calculs se sont améliorés.

Nous avons obtenu donc un ensemble important de données expérimentales sur la classe de mélange étudié (polyaromatiques + alcanes lourds). Ce travail représente un intérêt pratique car il permet de palier à un manque de données d'équilibres liquide - solide de ces types de composés, et aussi fournir des informations quantitatives et qualitatives sur le phénomène de dépôts solides que donnent ces mélanges lors de l'exploitation et le transport des hydrocarbures. Sur le plan théorique, ces données expérimentales permettent de tester et d'améliorer les performances de modèles thermodynamiques.

En perspectives, il serait intéressant d'élargir cette étude à des chaînes aliphatiques ramifiées et des molécules polycycliques de différentes polarités, et de tester par la suite des modèles à contribution de groupes (ASOG, Chem-UNIFAC ...). Il conviendra aussi d'étendre l'étude expérimentale à d'autres propriétés thermodynamiques telles que les enthalpies libre d'excès, les enthalpies d'excès et les volumes d'excès. Il serait en plus, intéressant de considérer d'autres systèmes plus complexes, c'est à dire, ternaires même quaternaires, permettrait de se rapprocher des conditions réelles d'existence des coupes lourdes.

# **BIBLIOGRAPHIE**

### Références bibliographiques:

- [1] DW. Jennings, K. Weispfennig. Experimental solubility data of various *n*-alkane waxes: Effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures and solvent chemistry on solubility. *Fluid Phase Equilib.* 227 (2005) 27–35.
- [2] ED. Burger, TK. Perkins, JH. Striegler. Studies of Wax Deposition in the Trans. Alaska Pipeline. *J. Petroleum Tech.* 33 (1981) 1075–86.
- [3] HP. Rønningsen, B. Bjørndal, AB. Hansen, WB. Pedersen. Wax precipitation from North Sea oils. 1. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels.* 5 (1991) 895–908.
- [4] A. Hammami, MA. Raines. Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results to Field data. *SPE Journal.* 4 (1999) 9–18.
- [5] JAP. Coutinho, B. Edmonds, T. Moorwood, R. Szczepanski, X. Zhang. Reliable wax predictions for flow assurance. *Energy & Fuels.* 20 (2006) 1081–1088.
- [6] NM. Djordjevic. Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in *n*-octadecane. *Thermochim. Acta.* 177 (1991) 109–118.
- [7] A. Aoulmi, M. Bouroukba, R. Solimando, M. Rogalski. Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilib.*, 110 (1995) 283-297.
- [8] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Bouroukba, M. Rogalski. Solid-liquid equilibrium and excess enthalpy measurements in binary {dibenzofuran or xanthene + normal long-chain alkane} systems. *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 433–436.
- [9] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Rogalski. Solid-liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes. *Fluid Phase Equilib.* 148 (1998) 139–146.
- [10] K. Khimeche, Y. Boumrah, M. Benziane, A. Dahmani, Solid–liquid equilibria and purity determination for binary *n*-alkane + naphthalene systems. *Thermochim. Acta*, 444 (2006) 166-172.
- [11] S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud. Solid-liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 565-570.
- [12] A.C. Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, F. Mutelet, M. Bouroukba, M. Dirand. Phase equilibria in the ternary system hexacosane + dibenzofuran + biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model. *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 1991-1997.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [13] A. Chikh Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, N. Foudil Cherif. Solid-liquid equilibria of binary and ternary systems consisting of docosane, dibenzofuran and biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model. *J. Mol. Liq.*, 198 (2014) 134-138.
- [14] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press, Oxford, (1952).
- [15] H.V. Kehiaian. Group contribution methods for liquid mixtures: a critical review. *Fluid Phase Equilib.*, 13 (1983) 243-252.
- [16] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.*, 21 (1975) 1086-1099.
- [17] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Fredenslund. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2274–2286.
- [18] U. Weidlich, J. Gmehling. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$  and  $\gamma^\infty$ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1372-1381.
- [19] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 178-193.
- [20] J. Gmehling, J. Lohmann, A. Jakob, J.D. Li, R.A. Joh. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4876–4882.
- [21] J. Gmehling, R. Wittig, J. Lohmann, R.A. Joh. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1678–1688.
- [22] A. Jacob, H. Grensemann, J. Lohmann, J. Gmehling. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1924–1933.
- [23] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azavedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 3<sup>rd</sup> ed, Prentice-Hall, Upper Sadle River, NJ, 1999.
- [24] R. Haase, H. Schönert, *Solid–Liquid Equilibrium*, *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Topic 13. Mixtures, Solutions, Chemical and Phase Equilibria, Vol 1, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, NY, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1969.
- [25] Von J. Garside, R.J. Davey, A. G. Jones, *Advances in industrial crystallization*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, London, 1991.
- [26] P. Atkins, *The elements of physical chemistry*, Oxford Univ Press, Third Ed. 2000.
- [27] I. Tosun. *The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria*. Elsevier, 2013.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [28] L. Landau. The theory of phase transitions. Nature Publishing Group. 138 (1936) 840-841.
- [29] T. Nishinaga, Handbook of Crystal Growth. Second Ed. Elsevier, 2015.
- [30] J. Vidal, Thermodynamics: Applications in Chemical Engineering and the Petroleum Industry, Editions Technip, Paris. 2003.
- [31] J.L. Burgot, The Notion of Activity in Chemistry, Springer International Publishing Switzerland, 2017.
- [32] H. Renon, J.M. Prausnitz. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE Journal. 14 (1968) 135-144.
- [33] E.N. Yeregin, Fundamentals of Chemical Thermodynamics. Ed Mir, Moscow, 1981.
- [34] M.J. de Oliveira, Equilibrium Thermodynamics, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017.
- [35] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraoui, J.P. Dumas, Equilibrium liquidus temperatures of binary mixtures from differential scanning calorimetry, Chemical Engineering Science, 62 (2007) 6516-6523.
- [36] J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures. Third Ed, Butterworth-Heinemann, 1982.
- [37] A. Ben-Naim. A Molecular Theory of Solutions; Oxford University Press: Oxford, UK, 2006.
- [38] V.A. Elyukhin, Chapter 3 - Regular Solutions, Statistical Thermodynamics of Semiconductor Alloys, Elsevier, 2016, Pages 49-59.
- [39] J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, V. Metivaud, Heat Capacities and Derived Thermodynamic Functions of *n*-Nonadecane and *n*-Eicosane between 10 K and 390 K. J. Chem. Eng. Data 44 (1999) 715-720.
- [40] A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith, L.B. Skinner. Properties of pure normal alkanes in the C<sub>17</sub> to C<sub>36</sub> range. J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 2017-2019.
- [41] V. Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, D. Barth, P. Dupuis, M. Dirand. Temperatures and enthalpies of solid-solid and melting transitions of the odd numbered *n*-alkanes C<sub>21</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, and C<sub>29</sub>. J. Chem. Eng. Data 46 (2002) 1114-1122.
- [42] A.J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series (C<sub>18</sub> to C<sub>38</sub> and C<sub>41</sub>, C<sub>44</sub>, C<sub>46</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>54</sub>, and C<sub>60</sub>). J. Chem. Eng. Data, 48 (2003) 497-513.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [43] J.W. Gibbs. The scientific papers Dover publications, New York, 353 (1961).
- [44] J. Hertz. Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière, Edition du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Nancy I, France, 1995.
- [45] H. DeVoe. Thermodynamics and Chemistry, Second Ed, Version 8, October 2016, Latest version: [www.chem.umd.edu/thermobook](http://www.chem.umd.edu/thermobook).
- [46] D. Demus, Ch. Fietkau, R. Schubrt, H. Kehlen, Calculation and Experimental Verification of Eutectic Systems with Nematic Phases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 25 (1974) 215-232.
- [47] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey. *Chemical Thermodynamics: for Process Simulation*, First Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [48] A. Reisman, *Physical Chemistry*, Elsevier, Volume 19, 1970.
- [49] W. Beckmann. *Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications*, First Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2013.
- [50] Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth - Heinemann, 1985.
- [51] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC. A Group Contribution Method*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [52] H.A.J. Oonk, M.T. Calvet. *Equilibrium Between Phases of Matter: Phenomenology and Thermodynamics*. Springer, 2008.
- [53] B. Predel, M. Hoch, M. Pool. *Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria: A Practical Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [54] E. Hála, J. Pick, V. Fried, O. Vilím, *Vapour-Liquid Equilibrium*. Second Ed, Pergamon, 1967.
- [55] H.V. Kehiaian, J.-P.E. Grolier, G.C. Benson. Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasichemical theory in terms of group surface interactions. *J. Chim. Phys.* 75 (1978) 1031-1048.
- [56] M.R. Tiné, H. V. Kehiaian. A comparative study of thermodynamic properties on *n*-alkane or cycloalkane mixtures with aliphatic linear or heterocyclic molecules containing the same functional groups. *Fluid Phase Equilib.*, 32 (1987) 211-248.
- [57] J.A. Barker, Cooperative Orientation Effects in Solutions. *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1526-1532.
- [58] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, (1968).
- [59] G. M. Wilson. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 127-130.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [60] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, 21 (1975) 116-128.
- [61] EL. Derr, CH. Deal. Analytical solution of groups. Correlation of activity coefficients through structure group parameters. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 32 (1969).
- [62] E. Calvet, F Camia. Sur l'obtention des courbes de thermogénèse à partir des courbes enregistrées au microcalorimètre E. Calvet. *J. Chim. Phys.*, 55 (1958) 818-826.
- [63] J.S. Skjold, B. Kolbe, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 18 (1979) 714-722.
- [64] J. Gmehling, U. Onken. DECHEMA Chemistry Data Series Vol. 1: Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection. Part 1: Aqueous-Organic Systems, Frankfurt, Germany 1977.
- [65] E. A. Macedo, U. Weidlich, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 3. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22 (1983) 676-678.
- [66] D. Tiegs, J. Gmehling, P. Rasmussen, A. Fredenslund, Vapor-liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 26 (1987) 159-161.
- [67] H. K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. A. Schiller, J. Gmehling, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 30 (1991) 2355-2358.
- [68] P.J. Flory, M.L. Huggins, Solutions of Long Chain Compounds, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 440.
- [69] S.G. Sayegh, J.H. Vera, Model-free methods for vapor—liquid equilibria calculations Binary systems, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 2247-2256.
- [70] M. D. Donohue, J. M. Prausnitz. Combinatorial Entropy of Mixing Molecules that Differ in Size and Shape. A Simple Approximation for Binary and Multicomponent Mixtures. *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1586-1592.
- [71] I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmussen, A. Fredenslund. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. *Can. J. Chem. Eng.*, 58 (1980) 253-258.
- [72] A. Hammami, A.K. Mehrotra. Liquid-solid-solid thermal behaviour of  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  +  $n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$  and  $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$  +  $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$  paraffinic binary mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, 111 (1995) 253-272.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [73] D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernández, L. Lugo. (Solid+ liquid) phase equilibria and heat capacity of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures as thermal energy storage materials. *J. Chem. Thermodyn.*, 74 (2014) 43-50.
- [74] R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, W.V. Steele. The thermodynamic properties of biphenyl. *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1989) 1307-1331.
- [75] A.C. Mengarelli, S.B. Bottini, E.A. Brignole. Infinite dilution activity coefficients and solubilities of biphenyl in octadecane and mineral oil. *J. Chem. Eng. Data*, 40 (1995) 746-749.
- [76] C. Yokoyama, T. Ebina, S. Takahashi. Solid-liquid equilibria of six binary mixtures containing indole. *J. Chem. Eng. Data*, 38 (1993) 583-586.
- [77] J.E. Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin. Solubilities of families of heterocyclic polynuclear aromatics in organic solvents and their mixtures. *J. Solution Chem.* 17 (1988) 519-534.
- [78] M. Benziane, K. Khimeche, A. Dahmani, S. Nezar, D. Trache, Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.* 112 (2013) 229-235.
- [79] W E. Acree. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point compilation. *Thermochim. Acta* 189 (1991) 37-56.
- [80] V. Metivand, F. Rajabalee, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. Solid-solid and solid-liquid equilibria in the heneicosane-docosane binary system *Chem. Mater.* 11 (1999) 117-122.
- [81] U. Domanska, D. Wyrzykowska-Stankiewicz. Enthalpies of fusion and solid-solid transition of even-numbered paraffins  $C_{22}H_{46}$ ,  $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{26}H_{54}$  and  $C_{28}H_{58}$ . *Thermochim. Acta* 179 (1991) 265–271.
- [82] L. Brecevic, J. Garside. Solubilities of tetracosane in hydrocarbon solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 38 (1993) 598-601.
- [83] K. Kniaz. Influence of size and shape effects on the solubility of hydrocarbons: the role of the combinatorial entropy. *Fluid Phase Equilib*, 38 (1991) 35– 46.
- [84] J.C. Company. Mesure et interprétation des équilibres de cristallisation de solutions de paraffines lourdes et d'hydrocarbures aromatiques. *Chem. Eng. Sci.*, 28 (1973) 318–323.
- [85] I. Paunovic, A.K. Mehrotra. Liquid-solid phase transformation of  $C_{16}H_{34}$ ,  $C_{28}H_{58}$ ,  $C_{41}H_{84}$ , and their binary and ternary mixtures. *Thermochim. Acta* 356 (2000) 27-38.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [86] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. Normal alkanes, multialkane synthetic method model mixtures, and real petroleum waxes : crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization. *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 115-143.
- [87] D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud, H.A.J. Oonk, M.A. Cuevas-Diarte. *n*- Alkane Binary Molecular Alloys. *Chem. Matter*, 16 (2004) 786-798.
- [88] S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, Thermodynamic properties of strain in heteroatom derivatives of indene, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 12271-12279.
- [89] A.M. Szafranski, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, Solid-liquid phase diagrams of some binary mixtures of key organic coal compounds (biphenyl, naphthalene, alkylnaphthalenes, diphenyl ether, indole). *Int. DATA Ser. Selec. Data Mixtures, Ser. A*, 1 (1984) 40-50.
- [90] H. Le Chatelier. *Bull.Soc.Fr. Minéral.* 1887, 10, 203.
- [91] S.L. Boersma. A theory of differential thermal analysis and new methods of measurement and interpretation. *J. Am. Cer. Soc.*, 38 (1955) 281-283.
- [92] E. Calvet. Emploi du microcalorimètre différentiel et à compensation par effet Peltier en analyse thermique différentielle quantitative. *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 319-323.
- [93] E.S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N Brenner. Principle of differential scanning calorimeter. *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1238-1245.
- [94] M.J. O'Neill. Measurement of exothermic transitions by Differential Scanning Calorimetry. *Anal. Chem.*, 47 (1975) 630-637.
- [95] J.Hakl. Power scanning calorimetry (PSC). *Thermochim. Acta*, 85 (1985) 357-359.
- [96] G. Lombardi. (Ed) For better thermal analysis. International Confederation for Thermal Analysis (ICTA). Rome, 1977.
- [97] J. Hill (Ed.), For Better Thermal Analysis and Calorimetry, ICTA, III 1991.
- [98] E.S. Watson, M. J. O'Neil. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1233-1238.
- [99] M.J. O'Neill. Single element heater arrangement for an analytic instrument. United States Patent, 3, 527, 923, September 8, 1970.
- [100] M.J. O'Neill. Baseline control for a differential scanning calorimeter. United States Patent. 4, 530, 608. July 23, 1985.
- [101] E.L. Dosch. A scanning calorimeter based on a transistor junction, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 93-95.
- [102] M. O'Neill, Circuit for heating and sensing with a single element. United States Patent 5,098, 196, March 24, 1992.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [103] R.L. Danley. Power compensation differential scanning calorimeter. United States Patent 6, 428, 203. August 6, 2002.
- [104] C.Y Zahra, A. M. Zahra, The Perkin Elmer 1020 series thermal analysis. *Thermochim. Acta.* 276 (1996) 161-174.
- [105] A. Briard. Caractérisation thermodynamique et structurale de mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels. Aspects de leur cristallisation, Thèse de doctorat, INP Lorraine, 2002.
- [106] A. Müller, W. B. Saville. Further X-Ray measurements on long-chain compounds (n-hydrocarbons). *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 599-663.
- [107] A. Müller. A further x-ray investigation of long chain compounds (n-hydrocarbon). *Proc. Roy. Soc. London A*120 (1928) 437-459.
- [108] A. Müller. An X-Ray investigation of normal paraffins near their melting points. *Proc. Roy. Soc. A*127 (1930) 514-530.
- [109] A. Müller, K. Lonsdale. The low-temperature form of C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. *Acta Cryst.* 1 (1948) 129-134.
- [110] J. Doucet, A.J. Dianoux. Rotational diffusion in the rotator phase of n-alkanes. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 5043-5045.
- [111] I. Martinelli. Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain Vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse de Doctorat. INSA de Lyon, 1999.
- [112] P. Arnaud. Chimie organique. Cours, 16<sup>ième</sup> édition. Sciences sup. Paris. Dunod, 1996.
- [113] M. Olivier. Evaluation de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le milieu marin par le dosage des métabolites de HAP, Thèse de Doctorat, Bordeaux I, 2004.
- [114] AE McElroy, JD Sisson. Trophic transfer of benzo [a] pyrene metabolites between benthic marine organisms. *Marine environmental research.* 28 (1989) 265-269.
- [115] A. Hase, R. A. Hites. On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aqueous environment. In *Identification and analysis of organic pollutants in water* (Keith LH Ed.). Ann Arbor Science. MI (1978) 205-214.
- [116] M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry.* 33 (2002) 489-515.
- [117] G. Champetier. Chimie macromoléculaire, Ed. Hermann, Paris, 1970.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [118] G. Vitali, Solid-phase diagrams of biphenyl + normal alkanes (C<sub>24</sub>,C<sub>28</sub>) and some alkanolic acids (C<sub>12</sub>,C<sub>16</sub>) + octacosane. *Int. DATA Ser. Selec. Data Mixtures, Ser. A*, 2 (1984) 92-95.
- [119] G. Tammann. *Aggregatzustände*. Leopold Voss Verlag, Leipzig, 1922
- [120] J.W. Kang, V. Diky, M. Frenkel. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 388 (2015) 128-141.
- [121] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 4. Application of the DISQUAC model to mixtures of 1-alkanols with primary or secondary linear amines. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results. *Fluid Phase Equilib.* 168 (2000) 31-58.
- [122] U. Domanska, M. Zawadzki, J.A. González. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. X. Phase equilibria for binary systems formed by imidazoles and hydrocarbons: experimental data and modelling using DISQUAC. *J. Chem. Thermodyn.*, 42 (2010) 545-552.
- [123] M. Lamotte, J. Joussot-Dubien. New evidence for orientated interaction between normal alkanes and aromatic molecules from spectral solvent shifts. *Chem. Phys.*, 2 (1973) 245-248.
- [124] M. Lamotte, J. Joussot-Dubien, M.J. Mantione, P. Claverie. Oriented interaction between naphthalene and alkane molecules : theoretical interpretation of spectral shifts of  $\pi\pi^*$  bands of aromatic hydrocarbons in alkane solvents. *Chem. Phys. Letters* 27 (1974) 515-520.
- [125] A.L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments, Vols., 1,2,3*, Raha Enterprises, El Cerrito, US, (1974).
- [126] J.A. González, M. Zawadzki, U. Domanska. Thermodynamics of mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Mol. Liq.* 143 (2008) 134-140.
- [127] B. Marongiu, A. Piras, S. Porcedda, E. Tuveri. Excess enthalpies of aromatic ether or aromatic ketone(1) + *n*-heptane(2) mixtures. DISQUAC analysis. *J. Thermal Anal. Calorim.* 92 (2008) 137-144.
- [128] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, A. Ait-Kaci. Application of the zeroth approximation of the DISQUAC model to cyclohexane (1) + *n*-alkane (2) mixtures. Comparison of results obtained for these systems using different combinatorial entropy terms. *Fluid Phase Equilib.*, 112 (1995) 63-87.
- [129] J.A. González, J.C. Cobos, I. García de la Fuente. Thermodynamics of binary mixtures containing secondary amides. *J. Mol. Liq.*, 115 (2004) 93-103.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [130] J.A. González, J.C. Cobos, I. García de la Fuente, I. Mozo. Thermodynamics of mixtures containing amines. IX. Application of the concentration-concentration structure factor to the study of binary mixtures containing pyridines. *Thermochim. Acta.*, 494 (2009) 54-64.
- [131] I. Boudouh, I. Djemai, J.A. González, D. Barkat. Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 764-770.
- [132] I. Boudouh, S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud, D. Barkat. Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain *n*-alkanes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 793-801.
- [133] I. Boudouh, D. Barkat, J.A. González, I. Djemai. Solid-liquid equilibria of indole binary systems. *Thermochim. Acta.* 644 (2016) 13-19.

# **ANNEXES**

### ANNEXE 1

#### CALORIMETRE DIFFERENTIEL UTILISE



**Figure A.1** : Calorimètre différentiel à balayage utilisé (DSC 7 - Perkin Elmer)

#### Caractéristiques techniques

- Four à T maximale égale à 800°C
- Précision en température:  $\pm 0.1^\circ\text{C}$
- Sensibilité 0.1  $\mu\text{V}/\text{mW}$
- Atmosphère inerte.

#### Conditions opératoires

- Vitesse de chauffe:  $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$
- Masse de l'échantillon:  $5 \pm 0.5 \text{ mg}$
- Débit de l'azote pur: 20 ml/mn sous 1.4 bar
- Gamme des températures: entre 25 et  $90^\circ\text{C}$ .



### ANNEXE 1

#### CALORIMETRE DIFFERENTIEL UTILISE



**Figure A.2 :** Calorimètre différentiel à balayage utilisé (DSC 204F1 Phoenix ASC, Netzsch)

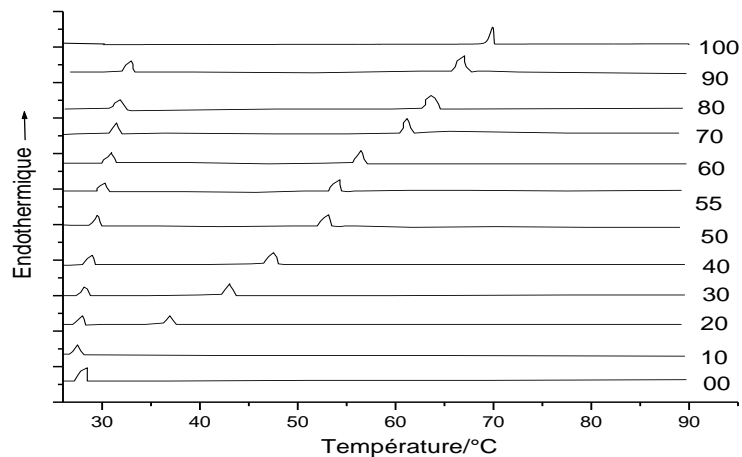
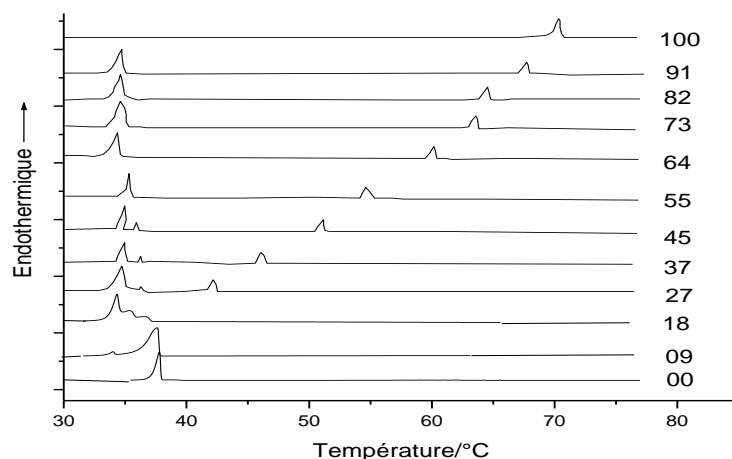
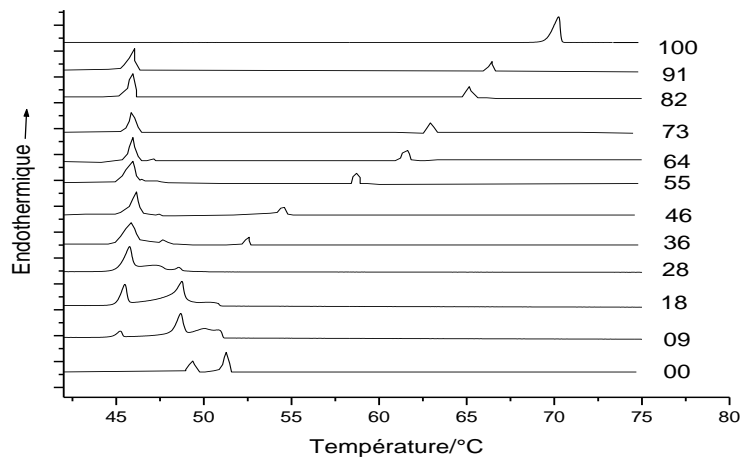
#### Caractéristiques techniques

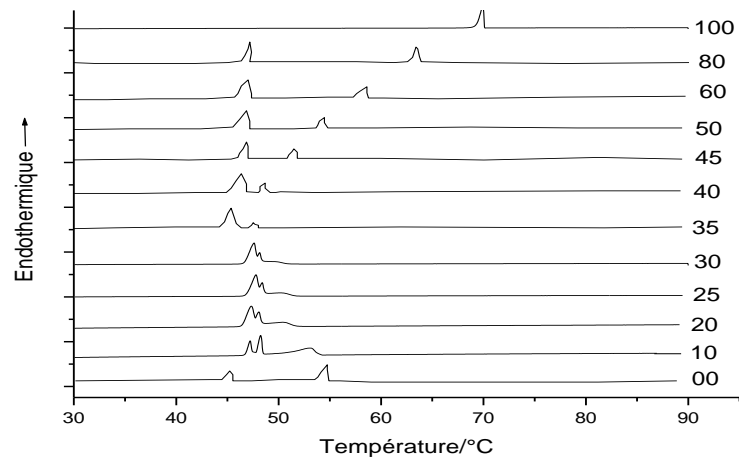
- Gamme des températures: -180 à 700°C
- Gamme des vitesses de chauffage: 0.001 à 200 °C/min
- Refroidissement par air comprimé: 25 à 700°C
- Refroidissement par échangeur air-air: -85 à 600°C
- Refroidissement par azote liquide automatisé: -180 à 700°C.
- Sensibilité: 0.002 mW.
- Précision:  $\pm 0.1^\circ\text{C}$

#### Conditions opératoires

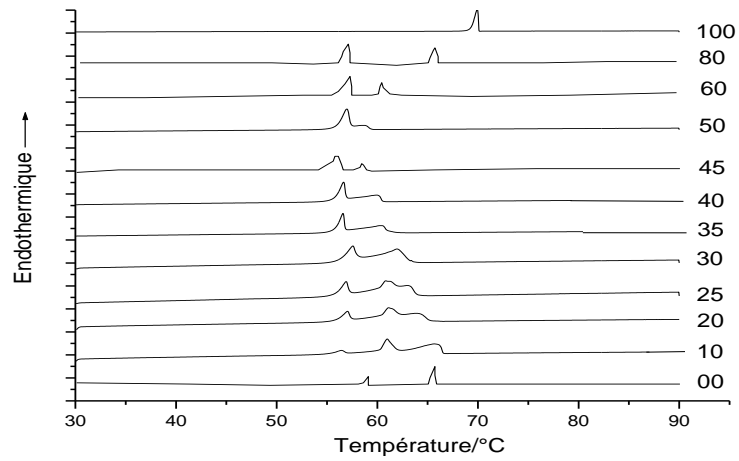
- Vitesse de chauffe: 0.8°C/min
- Masse de l'échantillon:  $5 \pm 0.5$  mg
- Débit de l'azote pur: 20 ml/mn sous 1.4 bar
- Gamme des températures: entre 25 et 90°C.

## ANNEXE 2

**Thermogrammes obtenus pour la série homologue biphényl + n-alcane  
(proportions de l'aromatique en solution dans le n-alcane)****Figure A.3:** Système biphényl (1) + n-C18 (2)**Figure A.4:** Système biphényl (1) + n-C20 (2)**Figure A.5:** Système biphényl (1) + n-C24 (2)



**Figure A.6:** Système biphényl (1) + n-C25 (2)



**Figure A.7:** Système biphényl (1) + n-C30 (2)

## ANNEXE 3

## Protocole expérimentale

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC), il permet de mesurer une différence de flux thermique entre la cellule de mesure et celle de référence, en fonction de la température (figures A.8 et A.9). La programmation linéaire de la température en fonction du temps est définie par les températures initiale (25°C) et finale (90°C) ainsi que par la vitesse de chauffage (0.8 °C/min). Un micro-ordinateur couplé au calorimètre permet d'enregistrer un signal électrique en fonction du temps et de la température. L'acquisition des données expérimentales se fait au moyen d'un logiciel. Il permet un retour automatique du signal calorimétrique à l'équilibre. En l'absence de thermogénèse ou de tout autre phénomène perturbateur, le signal enregistré reste stable. Lorsqu'une transformation se produit dans la cellule de mesure (fusion ou éventuellement, transition solide-solide), le signal électrique est perturbé et on observe un pic représentatif de cette transformation (Figure A.10).

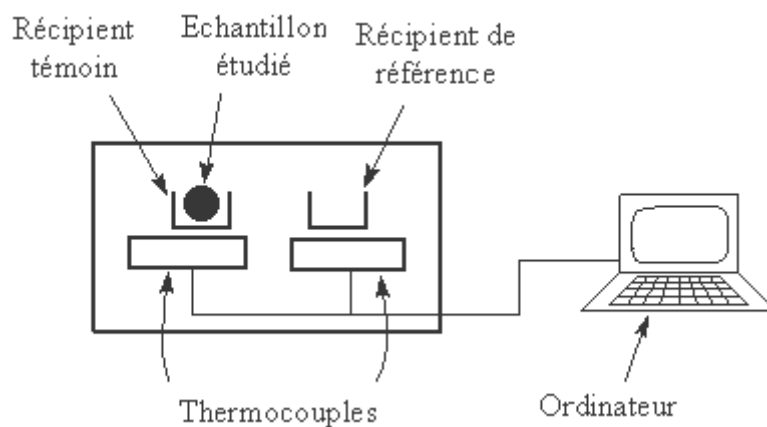


Figure A.8: Schéma descriptif du DSC.

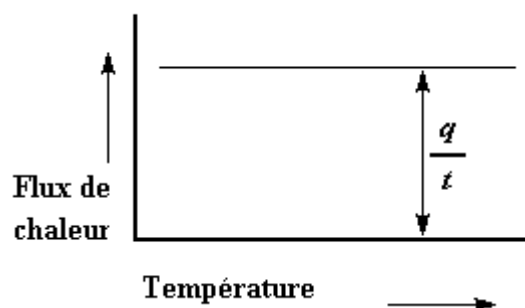
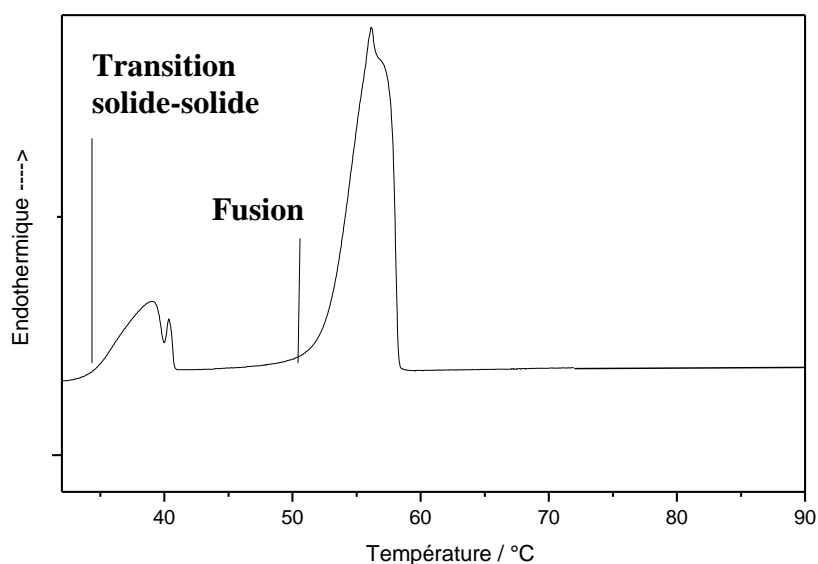


Figure A.9: Evolution du flux de chaleur en fonction de la température.

L'appareil de DSC est mis en place selon les recommandations de son constructeur. Il doit être balayé en permanence par un courant d'un gaz inerte de référence. L'azote est le plus souvent utilisé. L'étalonnage du DSC s'effectue en utilisant l'indium (In) ayant une pureté de 99,99 % comme produit de référence. La sensibilité du calorimètre, exprimée en  $\mu\text{V}/\text{mW}$ , est fonction de la température et permet de relier les quantités de chaleur mises en jeu au signal calorimétrique. L'incertitude sur les mesures de température est de  $\pm 0.1 \text{ K}$ .



**Figure A.10:** Allure générale d'un thermogramme de transition solide-solide et de fusion (Cas du n-pentacosane pur ( $n\text{-C}_{25}$ )).

Les fractions des différents mélanges binaires sont préparées soigneusement en suivant les étapes suivantes:

- ❖ **Pesée :** pour chaque fraction du mélange, on pèse soigneusement (avec une précision de  $10^{-4}$ ) la masse nécessaire de chaque constituant ( $\approx 5 \text{ mg}$ ).
- ❖ **Fusion :** on porte à fusion le mélange jusqu'à une température supérieure de  $5^\circ\text{C}$  à celle correspondant à la fusion de l'aromatique (HAP).
- ❖ **Cristallisation :** juste après fusion et agitation, on refroidit le mélange en utilisant l'azote liquide.
- ❖ **Broyage :** après cristallisation, on procède au broyage du mélange bien homogénéisé dans un mortier d'agate.

# **TRAVAUX PUBLIES**

# Measurement and prediction of solid–liquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain *n*-alkanes

Issam Boudouh<sup>1,2</sup> · Said Lotfi Hafsaoui<sup>2</sup> · Rachid Mahmoud<sup>2</sup> · Djamel Barkat<sup>1</sup>

Received: 4 June 2015 / Accepted: 23 March 2016  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2016

**Abstract** Solid–liquid equilibria of the *n*-alkanes (*n*-octadecane, *n*-eicosane, *n*-tetracosane, *n*-pentacosane, *n*-triacontane) in biphenyl were measured by DSC 7 (Perkin-Elmer). It was found that all systems are simple eutectic. The solubility of the biphenyl in *n*-alkanes was studied in the temperature range 301–370 K. The experimental results were correlated using modified UNIFAC (Larsen and Gmehling versions) and ideal models. Good representation of solubility diagrams was obtained using partly readjusted UNIFAC parameters of Larsen version. Taking into account the large range of applicability of UNIFAC and the predictions of the activity coefficients for many other components in different classes of mixtures, we can conclude that the new experimental data for the systems mentioned in this work should be included in the database used by UNIFAC in order to evaluate better interaction parameters and to improve predictions.

**Keywords** DSC · Solid–liquid equilibria · Activity coefficients · *n*-Alkane · Biphenyl · UNIFAC model

## Introduction

The knowledge of solid–liquid equilibria (SLE) of binary mixtures are of interest in chemical and petrochemical design, especially when process conditions must be determined to prevent precipitation of a solid during exploitation, transport

and storage of mixtures particularly complex systems present in fluid reservoir and heavy oils [1–5].

Therefore, thermodynamic properties of systems formed with polycyclic aromatic including biphenyl and long-chain *n*-alkanes can be helpful to understand the real behavior of these mixtures.

Several authors focused on the measurements and modeling of mixtures concerning *n*-alkanes and aromatics. Djordjevic [6] investigated the solubility of several polycyclic aromatics in *n*-octadecane. We can find measurements of Aoulmi et al. [7] for the systems formed by polyaromatics and normal alkanes from octadecane to pentacosane and those of Mahmoud et al. [8, 9] concerning binary systems of polycyclic heteropolyaromatics and long-chain *n*-alkanes. Recently, Hafsaoui and Mahmoud [10] reported solid–liquid equilibria (SLE) of polyaromatic or heteropolyaromatic compound in a long-chain normal alkane.

However, to our knowledge, the studies concerning binary mixtures containing biphenyl in binary solution with long-chain *n*-alkanes are few in the literature. In this paper, we were interested in SLE determination of binary mixtures consisting of biphenyl and *n*-alkanes from *n*-octadecane up to *n*-triacontane (homologous series). The following systems were studied: biphenyl + *n*-octadecane, biphenyl + *n*-eicosane, biphenyl + *n*-tetracosane, biphenyl + *n*-pentacosane, biphenyl + *n*-triacontane. Complete data of homologous series are obtained by differential scanning calorimeter (DSC). The experimental results were correlated using modified UNIFAC [11–13] (Larsen and Gmehling versions) and ideal models.

## Experimental

All chemicals were used as delivered without further purification. The *n*-pentacontane and *n*-triacontane were purchased from Fluka (purity better than 98 %). The *n*-

✉ Issam Boudouh  
boudouhissam@yahoo.fr

<sup>1</sup> Département de chimie industrielle, Université Mohamed Khider, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algeria

<sup>2</sup> Laboratoire de Génie des Procédés, Ecole Militaire Polytechnique, BP 17, 16111 Algiers, Algeria

tetracosane with purity greater than 99 % was purchased from Merck, while *n*-eicosane was obtained from Avocado (purity greater than 99 %), and that of *n*-octadecane and biphenyl (purity greater than 99 %) were purchased from Acros.

The biphenyl and the *n*-alkanes are completely miscible in the liquid state. Experimental methodology was followed as described in the literature [8–10]; for each binary system, the mixture was heated under constant agitation until complete melting of the least volatile compound and the sample was heated very slowly inside a glass cell. After melting, the cell was immersed rapidly in liquid nitrogen bath to obtain an homogeneous solid mixture. Then a small amount of solid (5–10 mg) was sealed in the aluminum pan of the DSC 7 (Perkin-Elmer).

The solubility measurements were carried out under an inert atmosphere (20 mL min<sup>-1</sup>). The heating rate was fixed at 0.8 °C min<sup>-1</sup>. Before the analysis, the instrument was calibrated using indium (purity = 99.99 %,  $T_m = 429.78$  K,  $\Delta H_f = 28.45$  J g<sup>-1</sup>). Data acquisition (enthalpy of fusion of the pure compounds and onsets of the solid–liquid equilibria temperatures) and processing were done with PerkinElmer's Pyris software. The uncertainties of the measurements are estimated to be  $\pm 0.1$  K for the temperatures and  $\pm 0.35$  kJ mol<sup>-1</sup> for the heats of fusions and solid–solid transition.

The properties of phase change in the studied pure compounds are given in Table 1 together with the values from the literature. These properties are globally in fair agreement with literature data [8–10, 14–19].

## Predictive models

### Modified UNIFAC model (Larsen version)

According to the UNIFAC model modified by Larsen et al. [11], activity coefficient  $\gamma_i$  of component *i* in the liquid phase can be calculated using Eqs. (1)–(6).

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)^{\text{Comb}} + \ln(\gamma_i)^{\text{Resid}} \quad (1)$$

$$\ln(\gamma_i)^{\text{Comb}} = \ln\left(\frac{w_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (2)$$

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

$$\ln(\gamma_i)^{\text{Resid}} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (4)$$

$$\Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (5)$$

**Table 1** Thermodynamic properties of the studied pure substances

Compound	$T_m$ /K	$\Delta H_m$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$T_{tr}$ /K	$\Delta H_{tr}$ /kJ mol <sup>-1</sup>
Biphenyl	342.17 <sup>a</sup>	19.029 <sup>a</sup>	–	–
	342.10 <sup>j</sup>	18.536 <sup>j</sup>	–	–
<i>n</i> -octadecane	300.32 <sup>a</sup>	65.329 <sup>a</sup>	–	–
	300.40 <sup>b</sup>	61.705 <sup>b</sup>	–	–
	301.10 <sup>i</sup>	60.100 <sup>i</sup>	–	–
<i>n</i> -eicosane	309.93 <sup>a</sup>	67.455 <sup>a</sup>	–	–
	310.00 <sup>c</sup>	69.880 <sup>c</sup>	–	–
	311.60 <sup>e</sup>	69.030 <sup>e</sup>	–	–
	309.70 <sup>i</sup>	68.100 <sup>i</sup>	–	–
<i>n</i> -tetracosane	324.18 <sup>a</sup>	49.598 <sup>a</sup>	321.49 <sup>a</sup>	27.391 <sup>a</sup>
	324.45 <sup>f</sup>	55.508 <sup>f</sup>	320.380 <sup>f</sup>	31.184 <sup>f</sup>
	323.75 <sup>d</sup>	54.840 <sup>d</sup>	321.25 <sup>d</sup>	31.270 <sup>d</sup>
	324.10 <sup>h</sup>	59.305 <sup>h</sup>	321.03 <sup>h</sup>	33.176 <sup>h</sup>
<i>n</i> -pentacosane	327.12 <sup>a</sup>	51.230 <sup>a</sup>	318.75 <sup>a</sup>	27.340 <sup>a</sup>
	326.00 <sup>c</sup>	54.040 <sup>c</sup>	319.30 <sup>c</sup>	24.430 <sup>c</sup>
	325.92 <sup>e</sup>	55.530 <sup>e</sup>	309.00 <sup>e</sup> ; 312.90 <sup>e</sup>	23.900 <sup>e</sup> ; 1.070 <sup>e</sup>
<i>n</i> -triacontane	338.04 <sup>a</sup>	70.126 <sup>a</sup>	331.22 <sup>a</sup>	36.475 <sup>a</sup>
	338.11 <sup>b</sup>	67.072 <sup>b</sup>	–	–
	–	–	335.25 <sup>g</sup>	37.489 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> This work, <sup>b</sup> [8], <sup>c</sup> [9], <sup>d</sup> [14], <sup>e</sup> [15], <sup>f</sup> [16], <sup>g</sup> [17], <sup>h</sup> [10], <sup>i</sup> [18], <sup>j</sup> [19]



$$\psi_{nm} = \exp \left[ - \frac{a_{nm} + b_{nm}(T - T_0) + c_{nm} \left( T \ln \frac{T_0}{T} \right) + T - T_0}{T} \right] \quad (6)$$

where  $w_i$  is the surface molecular fraction of molecule  $i$ ,  $r_i$  is the volume parameter of molecule  $i$ ,  $v_k^{(i)}$  is the number of group  $k$  in molecule  $i$ ,  $\Gamma_k$  is the group activity coefficient of group  $k$  in mixture,  $\Gamma_k^{(i)}$  is the group activity coefficient of group  $k$  in molecule  $i$ ,  $Z$  is the coordination number,  $Q_k$  is the surface area parameter for group  $k$ .  $\theta_m$  and  $\theta_n$  are, respectively, surface fractions of groups  $m$  and  $n$  in the liquid phase.  $\psi_{nm}$ ,  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$  are UNIFAC group interaction parameters between groups  $n$  and  $m$ , and finally,  $T_0$  is the standard temperature.

### Modified UNIFAC model (Gmehling version)

Another modification of UNIFAC proposed by Gmehling et al. [12, 13], the combinatorial part was changed which represent the difference in size and shape of the molecule. In this case, activity coefficients of components in liquid phase are calculated using Eqs. (1), (4), (7)–(9).

$$\ln(\gamma_i)^{\text{Comb}} = \ln \left( \frac{w'_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{w'_i}{x_i} - 5q_i \left( \ln \left( \frac{w_i}{\theta_i} \right) - \frac{w_i}{\theta_i} + 1 \right) \quad (7)$$

$$w'_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (8)$$

$$\psi_{nm} = \exp \left[ - \frac{a_{nm,1} + a_{nm,2}T + a_{nm,3}T^2}{T} \right] \quad (9)$$

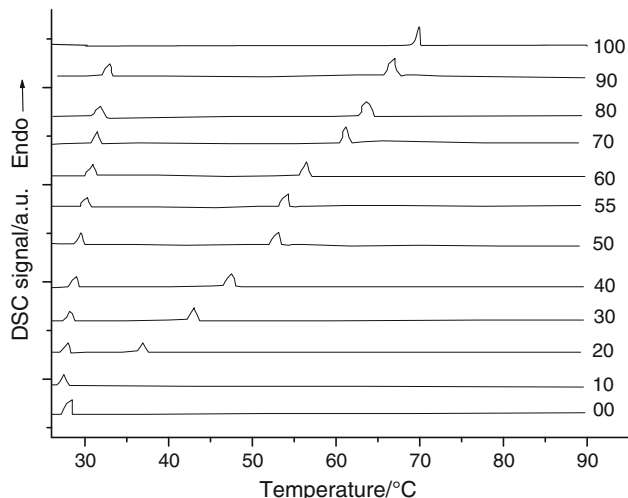
where  $q_i$  and  $r_i$  are, respectively, the surface and the volume parameters of a molecule  $i$ .

## Results and discussion

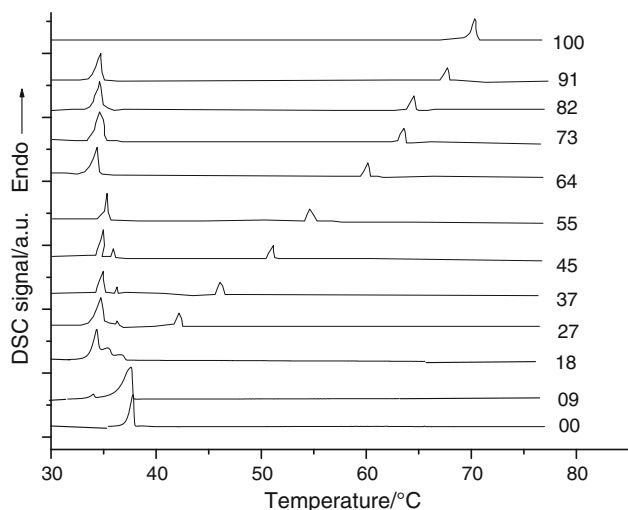
### Determination of solid–liquid phase diagrams (SLPD)

A typical DSC curves obtained for the binary systems biphenyl (1) +  $n$ -octadecane (2), biphenyl (1) +  $n$ -eicosane (2), biphenyl (1) +  $n$ -tetracosane (2), biphenyl (1) +  $n$ -pentacosane (2), biphenyl (1) +  $n$ -triacontane (2) are shown in Figs. 1–5, respectively.

SLE data can be used to calculate activity coefficients of the mixture components. For five systems studied in this work, the components are not miscible in the solid phase and exhibit a simple eutectic diagram as the first peak appears at a constant temperature. Consequently, activity



**Fig. 1** DSC curves of biphenyl (1) +  $n$ -C18 (2). Proportions (%) of biphenyl in the mixture

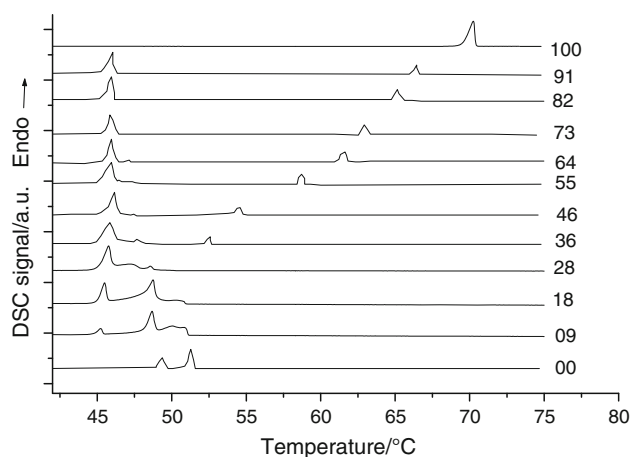


**Fig. 2** DSC curves of biphenyl (1) +  $n$ -C20 (2). Proportions (%) of biphenyl in the mixture

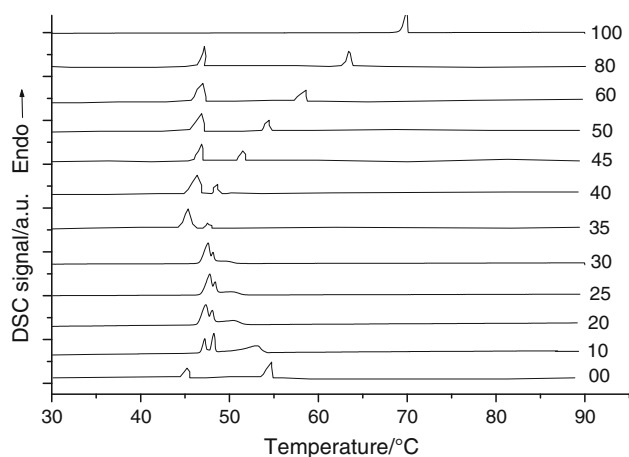
coefficients,  $\gamma_i$ , of component  $i$  in the liquid phase can be calculated by the following equation:

$$\ln(\gamma_i x_i) = - \frac{\Delta H_{m,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_{m,i}} + \frac{T_{m,i}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{tr,i}} \right) \quad (10)$$

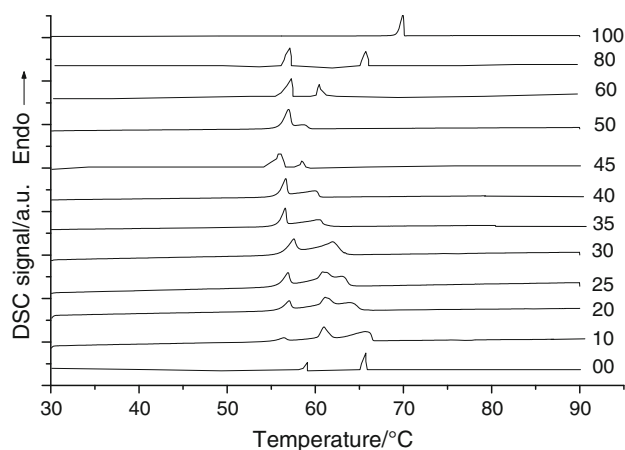
where,  $\Delta H_{m,i}$ ,  $T_{m,i}$ ,  $\Delta C_{p,i}$ ,  $\Delta H_{tr,i}$  and  $T_{tr,i}$  are, respectively, the molar enthalpy of melting, the melting temperature, the molar heat capacity change (assumed to be independent of  $T$ ) during the melting process, the enthalpy change corresponding to the transition and the transition temperature of



**Fig. 3** DSC curves of biphenyl (1) + *n*-C24 (2). Proportions (%) of biphenyl in the mixture



**Fig. 4** DSC curves of biphenyl (1) + *n*-C25 (2). Proportions (%) of biphenyl in the mixture

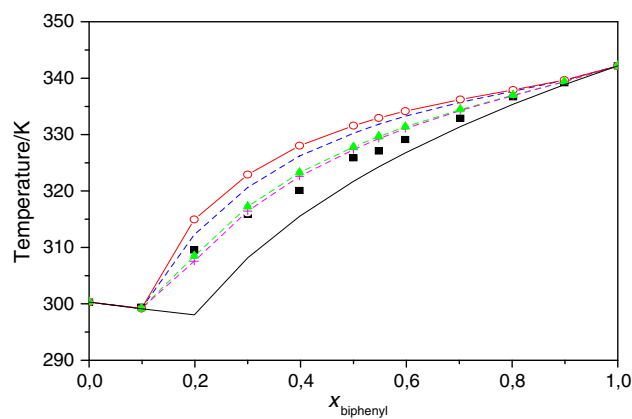


**Fig. 5** DSC curves of biphenyl (1) + *n*-C30 (2). Proportions (%) of biphenyl in the mixture

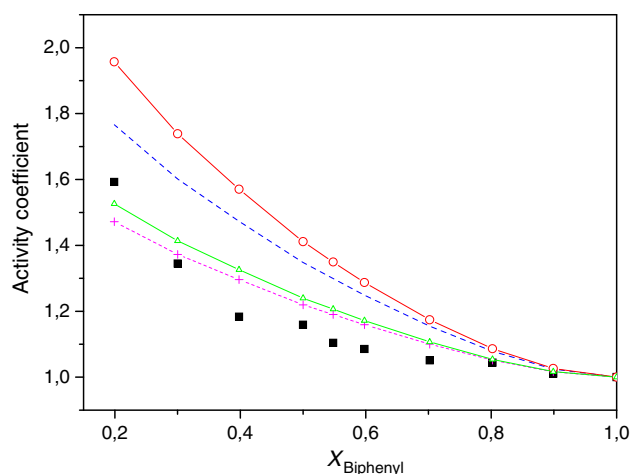
the pure component *i*. To a fair approximation, the term which include  $\Delta C_{p,i}$ , in Eq. (10) may be neglected [20]. The last term corresponds to the enthalpic contribution of the first order transition observed in the solid *n*-tetracosane, *n*-pentacosane and *n*-triacontane. We note that the DSC curves corresponding to binary mixtures show two peaks. The temperature at which takes place the first peak is independent on the concentration, while the second one is dependent. At the eutectic composition, the curve only presents a peak whose shape is similar to that of the pure compounds. Note that the temperature corresponding to the eutectic point is more or less independent of the concentration. The determination of the temperature at which all the mixture is liquid is more difficult due to several effects superimposed on the DSC curves. For the sake of simplicity, we have chosen the maximum peak temperature of the broadest peak as the liquidus temperature (Figs. 6, 7).

For each system, the eutectic composition is estimated by the intersection of the two solubility curves by extrapolation and then localized with more precision by the determination of the eutectic heat ( $\Delta H_e$ ) and the fusion heat ( $\Delta H_m$ ). Plots of these heats versus mole fraction illustrate that the biphenyl (1) + *n*-octadecane (2), biphenyl (1) + *n*-eicosane (2), biphenyl (1) + *n*-tetracosane (2), biphenyl (1) + *n*-pentacosane (2), biphenyl (1) + *n*-triacontane (2) mixtures form single eutectics corresponding to molar fractions:  $x_1 = 0.0990, 0.1846, 0.2817, 0.3497$  and  $0.4490$  and temperatures of 299.39, 309.26, 321.34, 320.62 and 330.21 K, respectively (see Figs. 8–12).

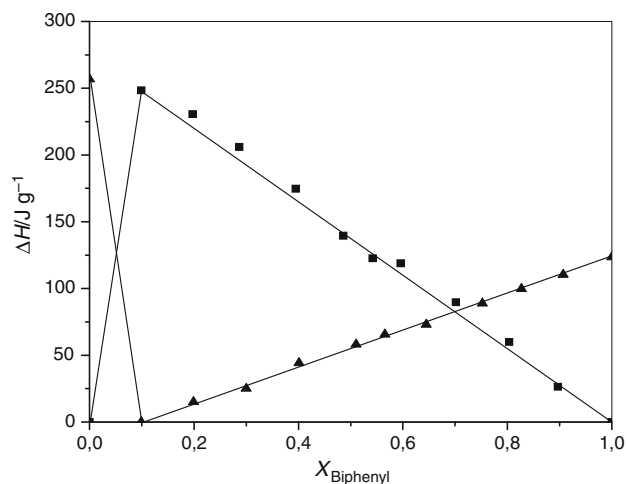
Solid–solid phase transition typical for even-numbered *n*-alkanes from C20 to C30 was discussed in previous work [22, 23]. In many solvents, it is possible to observe the change in structure of crystals during the crystallization which is accompanied by a characteristic inflection on the



**Fig. 6** Solid–liquid phase diagram of biphenyl (1) in solution with *n*-C18 (2). Filled square experimental solubility, dashed lines Larsen original parameters, dashed lines with plus  $a_{12}$  readjusted (Larsen), dashed lines with circle Gmehling original parameters, dashed lines with triangle  $a_{12}$  readjusted (Gmehling), solid line: ideal model



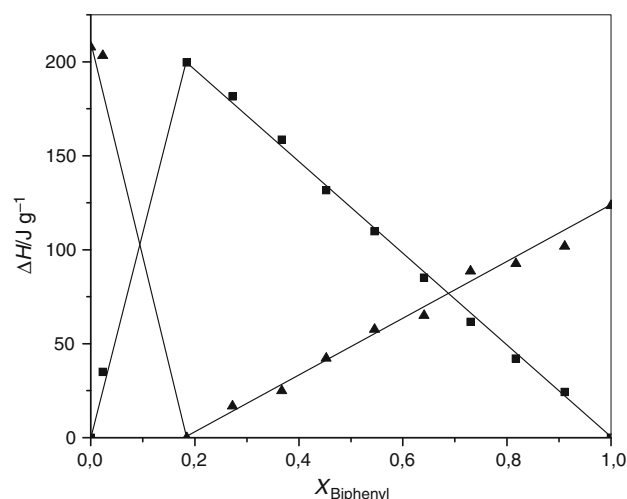
**Fig. 7** Evolution of activity coefficients of biphenyl (1) in solution with *n*-C18 (2). Filled square points experimental results, dashed lines Larsen original parameters, dashed lines with plus  $a_{12}$  readjusted (Larsen), dashed lines with circle Gmehling original parameters, dashed lines with triangle  $a_{12}$  readjusted (Gmehling)



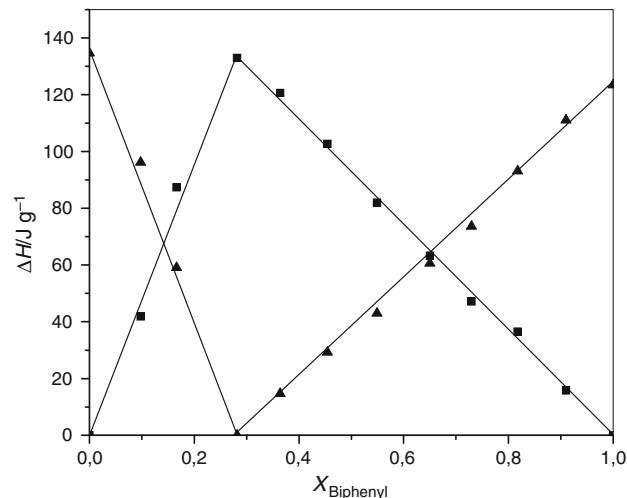
**Fig. 8** Plot of the eutectic heat  $\Delta H_e$  (filled square) and heat of melting  $\Delta H_m$  (filled triangle) versus composition for binary biphenyl (1) + *n*-octadecane (2) mixtures

liquidus curve at close experimental points close to the transition temperature. Normal alkanes with the number of carbon atoms between 21 and 30 are known to exhibit a solid–solid transition from an orthorhombic to a hexagonal crystal structure upon heating [24]. Lowering of the solid–solid transition temperature can be explained by formation of mixed crystal in the solid phase instead of eutectic separate extension chains [25]. The polymorphism observed in *n*-alkanes has been reviewed in detail [22–31].

As given in Table 2, the experimental values of  $T_{M(1)}^*$  and  $x_1^*$  corresponding to the eutectic points depend on the chain length of *n*-alkane. They increase with the increase in the number of carbon atoms of the *n*-alkanes. In



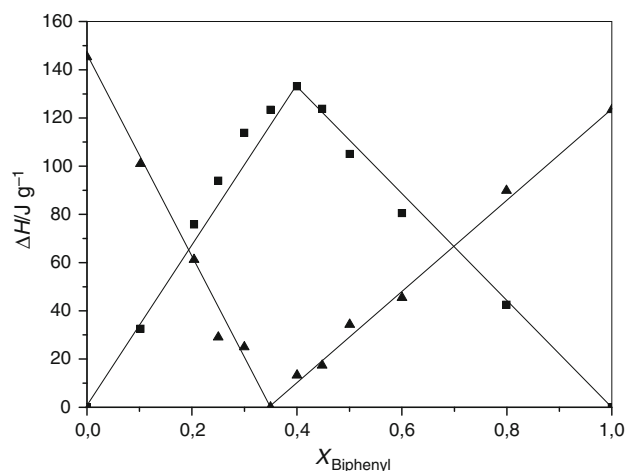
**Fig. 9** Plot of the eutectic heat  $\Delta H_e$  (filled square) and heat of melting  $\Delta H_m$  (filled triangle) versus composition for binary biphenyl (1) + *n*-eicosane (2) mixtures



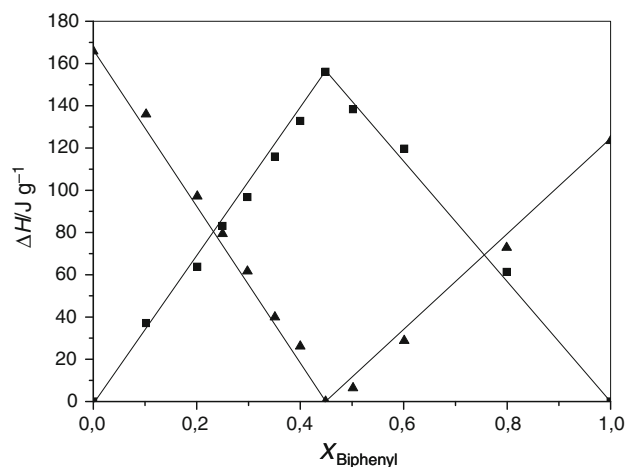
**Fig. 10** Plot of the eutectic heat  $\Delta H_e$  (filled square) and heat of melting  $\Delta H_m$  (filled triangle) versus composition for binary biphenyl (1) + *n*-tetracosane (2) mixtures

the area close to the eutectic concentration, temperature changes in the range of 301–340 K. This is for the same aromatic (biphenyl) in solution with *n*-octadecane up to *n*-triacontane (Table 3).

The objective of this study was the better understanding of thermodynamic properties of mixtures formed by biphenyl and one long-chain *n*-alkane hydrocarbon. At first, calculations were performed with two versions of the modified UNIFAC model, Larsen version [11] and Gmehling version [12, 13] using parameters established by these authors. The results are compared with those obtained using DSC, by calculating the average standard deviation ratios (%) defined in Eq. (11):



**Fig. 11** Plot of the eutectic heat  $\Delta H_e$  (filled square) and heat of melting  $\Delta H_m$  (filled triangle) versus composition for binary biphenyl (1) + *n*-pentacosane (2) mixtures



**Fig. 12** Plot of the eutectic heat  $\Delta H_e$  (filled square) and heat of melting  $\Delta H_m$  (filled triangle) versus composition for binary biphenyl (1) + *n*-triacontane (2) mixtures

$$\sigma_i = \left[ \frac{1}{n} \sum_j \left( \frac{\gamma_{i,\text{exp}}^j - \gamma_{i,\text{cal}}^j}{\gamma_{i,\text{exp}}^j} \right)^2 \right]^{1/2} \times 100 \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

where  $\sigma_i$  is the overage standard deviation (%),  $n$  is the number of experimental points. Subscripts exp and cal stand, respectively, for experimental and calculated values. The obtained deviations showed that the application of this model with original interaction parameters cannot reproduce a good behavior for the studied systems. That can be explained by using the energetic interaction parameters determined from experimental data for small molecules. Therefore, it was possible to obtain a good representation of all systems studied by a readjustment of one of the

**Table 2** SLE of biphenyl in solution with *n*-alkanes

$x_1$	$T_{m(1)}/\text{K}$	$T_{m(2)}/\text{K}$
Biphenyl (1) + <i>n</i> -C18 (2)		
0.0000	300.32	
0.0990 <sup>a</sup>	299.39 <sup>a</sup>	
0.1990		309.55
0.3001		315.89
0.3980		320.08
0.5000		325.87
0.5480		327.10
0.5980		329.12
0.7020		332.89
0.8020		336.69
0.8990		339.20
1.0000		342.17
Biphenyl (1) + <i>n</i> -C20 (2)		
0.0000	310.07	
0.0912	309.28	
0.1846 <sup>a</sup>	309.26 <sup>a</sup>	
0.2724		314.63
0.3672		319.02
0.4525		322.77
0.5456		327.36
0.6408		331.61
0.7300		335.20
0.8172		336.17
0.9111		339.28
1.0000		342.17
Biphenyl (1) + <i>n</i> -C24 (2)		
0.0000	324.19	
0.0993	323.79	
0.1765	322.93	
0.2817 <sup>a</sup>	321.34 <sup>a</sup>	
0.3641		324.93
0.4546		327.90
0.5490		331.67
0.6499		333.99
0.7295		336.13
0.8177		338.72
0.9100		339.47
1.0000		342.17
Biphenyl (1) + <i>n</i> -C25 (2)		
0.0000	327.12	
0.1020	324.65	
0.2040	322.81	
0.2501	322.56	
0.2997	321.95	
0.3497 <sup>a</sup>	320.62 <sup>a</sup>	
0.4003		322.08
0.4482		324.00

**Table 2** continued

$x_1$	$T_{m(1)}/K$	$T_{m(2)}/K$
0.5006		326.19
0.6001		330.88
0.7993		336.12
1.0000		342.17
Biphenyl (1) + <i>n</i> -C30 (2)		
0.0000	338.04	
0.1020	335.93	
0.2010	334.73	
0.2500	334.47	
0.2980	333.96	
0.3510	332.09	
0.4000	331.49	
0.4490 <sup>a</sup>	330.21 <sup>a</sup>	
0.5020		330.76
0.6010		333.72
0.7990		338.59
1.0000		342.17

<sup>a</sup> Corresponding to the eutectic point

**Table 3** Interaction parameters obtained with fitting  $a_{12}$  (biphenyl + *n*-alkanes)

Larsen et al.		Gmehling et al.	
Original parameters		Original parameters	
$a_{12} = 62.88$ K	$a_{12} = 46.17$ K	$a_{12} = 114.20$ K	$a_{12} = 93.32$ K
$a_{21} = -1.447$ K		$a_{21} = 16.07$ K	

modified UNIFAC parameters. An example of results obtained is presented in Fig. 6 with the system biphenyl 1 + *n*-octadecane. As can be seen in Fig. 6, this system is highly non-ideal and deviations from the ideal solubility curve are strongly positive. Estimates given by the model of Larsen et al. are consistent with experimental data. The important discrepancy of results given by two versions is observed with all mixtures studied is due to differences in the combinatorial term. We tried to modify the corresponding term in both versions of the modified UNIFAC model looking for an expression most adequate with present data. Consequently,  $a_{12}$  parameter was fitted and  $a_{21}$  was taken as given by authors. Calculations were carried out minimizing the objective function defined as follows:

$$F_{O_1} = \left[ \frac{1}{n} \sum_j \left( \frac{\gamma_{1,\text{exp}}^j - \gamma_{1,\text{cal}}^j}{\gamma_{1,\text{exp}}^1} \right)^2 \right] \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (12)$$

$$F_{O_2} = \left[ \frac{1}{n} \sum_j \left( \frac{\gamma_{1,\text{exp}}^j - \gamma_{1,\text{cal}}^j}{\gamma_{2,\text{exp}}^1} \right)^2 \right] \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (13)$$

using the simplex method of Nelder and Mead [21].

$F_{O_1}$  et  $F_{O_2}$  indicate, respectively, the objective function representing the part rich in biphenyl and that rich in *n*-alkane.

Parameter  $a_{12}$  was fitted to experimental data of five systems considered. As given in Table 4, satisfactory representation of SLE of investigated systems was obtained with both versions. As was expected, the fit improved the representation of the biphenyl activity coefficient and did not change that of *n*-alkane. It is observed that the enthalpy of fusion and the enthalpy of transition are systematically

**Table 4** Mean percent deviations resulting from calculations using two modified UNIFAC versions

System	Original parameters		$a_{12}$ fitted and $a_{21}$ original parameter	
	$\Delta\gamma_1/\%$	$\Delta\gamma_2/\%$	$\Delta\gamma_1/\%$	$\Delta\gamma_2/\%$
Larsen et al.				
Biphenyl (1) + n C18 (2)	14.1390	1.3573	5.5661	1.4449
Biphenyl (1) + n C20 (2)	14.2186	6.7944	4.9080	7.0178
Biphenyl (1) + n C24 (2)	2.7879	9.4960	7.7178	9.8818
Biphenyl (1) + n C25 (2)	13.5815	2.5724	2.9266	3.0083
Biphenyl (1) + n C30 (2)	1.3411	2.9536	7.4644	2.7902
All systems	12.3027	5.6771	6.2216	5.9166
Gmehling et al.				
Biphenyl (1) + n C18 (2)	19.8024	1.2816	6.4578	1.4166
Biphenyl (1) + n C20 (2)	18.3991	6.6336	5.2284	6.9759
Biphenyl (1) + n C24 (2)	3.3900	9.3144	8.7146	9.9035
Biphenyl (1) + n C25 (2)	15.2706	2.4532	1.8106	3.0635
Biphenyl (1) + n C30 (2)	0.9865	3.0335	1.0364	2.8828
All systems	15.9954	5.5822	7.1631	5.9166

lower than the values reported in the literature about 12 and 14 %, respectively. This may be explain the increase in the deviations observed using modified UNIFAC (Larsen and Gmehling versions) with the fitted parameters for the system biphenyl (1) + *n*-tetracosane (2).

Considering the five systems separately, it is interesting to observe that in this broad chain length interval, the  $a_{12}$  parameter remains constant.

In Fig. 7, the evolution of the activity coefficients of biphenyl in solution with *n*-octadecane is represented together with the estimates provided by both versions of the modified UNIFAC model. The curves of the activity coefficients of biphenyl, calculated by different models, have the same shape as the experimental curve. The estimates provided by modified UNIFAC are very close to unity, which is dictated by the relative size of the molecules forming the mixture.

## Conclusions

The results obtained have allowed us firstly to draw conclusions concerning the applicability of group contribution methods for systems formed by heavy hydrocarbons and secondly to analyze the thermodynamic properties of these systems. We concluded that these predictive models can estimate fairly satisfactorily the thermodynamic properties of systems formed by a polyaromatic (biphenyl) in solution with *n*-alkane. The version of modified UNIFAC model proposed by Larsen et al. leads to acceptable estimates even when the parameters proposed by these authors were determined using experimental data for small molecules. Nevertheless, the overall gap obtained with all the experimental results is significantly higher than that obtained by treating the systems individually.

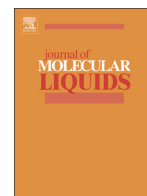
Group contribution methods were first used to describe the thermodynamic properties of systems containing a polycyclic aromatic with *n*-alkanes. The estimates obtained using these models are generally not equivalent to each other. The modified UNIFAC model proposed by Gmehling et al. gave less satisfactory predictions. The term contribution to the combinatorial activity coefficients is the main difference between the two versions of the modified UNIFAC model. In the case of mixtures containing a biphenyl and long-chain alkanes considered in this study, the two versions of the modified UNIFAC model lead to different estimates combinatorial term. This requires the partition between the combinatorial and energetic terms of activity coefficients.

A systematic study of thermodynamic properties of crude oils precursor systems may provide qualitative and quantitative information, to establish models and predict the thermodynamic behavior of reservoir fluids.

## References

- Jennings DW, Weispfennig K. Experimental solubility data of various *n*-alkane waxes: effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures and solvent chemistry on solubility. *Fluid Phase Equilib.* 2005;227:27–35.
- Burger ED, Perkins TK, Striegler JH. Studies of wax deposition in the trans. Alaska pipeline. *J Petroleum Technol.* 1981;33:1075–86.
- Rønningsen HP, Bjørndal B, Hansen AB, Pedersen WB. Wax precipitation from North Sea oils. 1. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy Fuels.* 1991;5:895–908.
- Hammami A, Raines MA. Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results to field data. *SPE J.* 1999;4(1):9–18.
- Coutinho JAP, Edmonds B, Moorwood T, Szczepanski R, Zhang X. Reliable wax predictions for flow assurance. *Energy Fuels.* 2006;20:1081–8.
- Djordjevic NM. Solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbon solids in *n*-octadecane. *Thermochim Acta.* 1991;177:109–18.
- Aoulmi A, Bouroukba M, Solimando R, Rogalski M. Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilib.* 1995;110:283–97.
- Mahmoud R, Solimando R, Rogalski M. Solid–liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes. *Fluid Phase Equilib.* 1998;148:139–46.
- Mahmoud R, Solimando R, Bouroukba M, Rogalski M. Solid–liquid equilibrium and excess enthalpy measurements in binary dibenzofuran or xanthene + normal long-chain alkane systems. *J Chem Eng Data.* 2000;45:433–6.
- Hafsaoui SL, Mahmoud R. Solid-liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model. *J Therm Anal Calorim.* 2007;88:565–70.
- Larsen BL, Rasmussen P, Fredenslund A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind Eng Chem Res.* 1987;26:2274–86.
- Weidlich U, Gmehling J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$ . *Ind Eng Chem Res.* 1987;26:1372–81.
- Gmehling J, Li J, Schiller M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind Eng Chem Res.* 1993;32:178–93.
- Kniaz K. Influence of size and shape effects on the solubility of hydrocarbons: the role of the combinatorial entropy. *Fluid Phase Equilib.* 1991;68:35–46.
- Khimeche K, Boumrah Y, Benziane M, Dahmani A. Solid–liquid equilibria and purity determination for binary *n*-alkane + naphthalene systems. *Thermochim Acta.* 2006;444:166–72.
- Benziane M, Khimeche K, Dahmani A, Nezar S, Trache D. Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids. *Mol Phys.* 2012;110:1383–9.
- Company JC. Mesure et interprétation des équilibres de cristallisation de solutions de paraffines lourdes et d'hydrocarbures aromatiques. *Chem Eng Sci.* 1973;28:318–23.
- Mondieig D, Rajabalee F, Metivaud V, Oonk HAJ, Cuevas-Diarte MA. *n*-Alkane binary molecular alloys. *Chem Mater.* 2004;16:786–98.
- Cabaleiro D, Gracia-Fernandez C, Lugo L. (Solid + liquid) phase equilibria and heat capacity of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures used as thermal energy storage materials. *J Chem Thermodyn.* 2014;74:43–50.

20. Praunitz JM, Lichtenthaler RN, Azevedo EG. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. 2nd ed. Engelwood Cliffs: Prentice-Hall; 1986.
21. Nelder JA, Mead R. A simplex method for function minimization. *Comp. J.* 1965;7:308–13.
22. Domanska U, González JA. Thermodynamics of branched alcohols II. Solid–liquid equilibria for systems containing *tert*-butanol and long-chain *n*-alkanes. Experimental results and comparison with DISQUAC predictions. *Fluid Phase Equilib.* 1998;147:251–70.
23. Domanska U, Szurgocinska M, González JA. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates Part XI. SLE measurements for systems of diethyl carbonate with long *n*-alkanes: comparison with DISQUAC and modified UNIFAC predictions. *Fluid Phase Equilib.* 2001;190:15–31.
24. Hammami A, Mehrotra AK. Thermal behaviour of polymorphic *n*-alkanes: effect of cooling rate on the major transition temperatures. *Fuel.* 1995;74:96–101.
25. Dirand M, Chevallier V, Provost E, Bouroukba M, Petitjean D. Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits: structural and thermodynamic state. *Fuel.* 1998;77:1253–60.
26. Chevallier V, Bouroukba M, Petitjean D, Barth D, Dupuis P, Dirand M. Temperatures and enthalpies of solid–solid and melting transitions of the odd-numbered *n*-alkanes C21, C23, C25, C27, and C29. *J Chem Eng Data.* 2001;46:1114–22.
27. Roblès L, Mondieig D, Haget Y, Cuevas-Diarte MA. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des *n*-alcanes. II. Série de C22H46 à C27H56. *J Chim Phys Phys Chim Biol.* 1998;95:92–111.
28. Briard AJ, Bouroukba M, Petitjean D, Hubert N, Dirand M. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60). *J Chem Eng Data.* 2003;48:497–513.
29. Gioia-Lobbia G, Vitali G. Crystallization curves for binary mixtures of alkanes, acids, and alcohols. *J Chem Eng Data.* 1984;29:16–8.
30. Dirand M, Achour-Boudjema Z. Structural evolution versus temperature of the  $\beta_0$  phase of the *n*-eicosane/*n*-docosane system : rotator transitions. *J Mol Struct.* 1996;375:243–8.
31. Dirand M, Bouroukba M, Briard AJ, Chevallier V, Petitjean D, Corriou JP. Temperatures and enthalpies of solid + solid and solid + liquid transitions of *n*-alkanes. *J Chem Therm.* 2002;34:1255–77.



## Solid–liquid equilibria of biphenyl binary systems



Issam Boudouh <sup>a</sup>, Ismahane Djemai <sup>b</sup>, Juan Antonio González <sup>c</sup>, Djamel Barkat <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Département de chimie industrielle, Université de Mohamed Khider, BP 145 RP, Biskra 07000, Algeria

<sup>b</sup> I.G.C.H.A, Université Hadj Lakhdar, Batna 05000, Algeria

<sup>c</sup> G.E.T.E.F., Grupo Especializado en Termodinámica de Equilibrio entre Fases, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, E-47071, Valladolid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 October 2015

Accepted 3 February 2016

Available online xxxx

#### Keywords:

SLE

DSC

Biphenyl

Alkane

Heterocyclic compound

DISQUAC

### ABSTRACT

Solid–liquid equilibrium temperatures, obtained by means of a differential scanning calorimetry (DSC) technique, are reported for biphenyl + *n*-C<sub>21</sub>, or + *n*-C<sub>31</sub>, or + *n*-C<sub>41</sub> systems. Biphenyl + alkane, or + heterocyclic compound (diphenyl ether, dibenzofuran, indole, diphenylamine, 1-octadecanol or octadecanoic acid) have been investigated using DISQUAC and the ideal solubility model. This model provides good results for alkane solutions whose components which largely differ in size. Interactional effects are relevant in solutions with heptane, octadecane or mixtures involving dibenzofuran, indole, 1-octadecanol or octadecanoic acid.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In the fields of chemistry, biochemistry, or material science, aromatic–aromatic interactions are very relevant when evaluating the properties of many systems. Usually, such interactions occur between parts of complex molecules. Thus, the stabilization of the tertiary structure of proteins has been ascribed to the mentioned aromatic–aromatic interactions [1]. These interactions are also present in mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), molecules which can be considered as built by blocks of benzene. They are typically found in crude oil, coal heavy petroleum products or lubricants and in many processes such chemical transformations of crude oil or incomplete combustion of hydrocarbon fuels. On the other hand, PAHs are environmental pollutants and present mutagenic and carcinogenic activities [2–4] and it is necessary to determine their solubility in different media, air, particulates or soil. The investigation of mixtures involving a PAH and a long chain alkane is needed as they play an important role in the flocculation and deposition of asphaltenes [5,6], a very important problem during the exploitation, transport and storage of crude oil. In addition, these solutions are precursors of the complex systems encountered in fluid reservoirs, and their study is also convenient as a first step for the investigation of mixtures containing heteroaromatic compounds, present in large amounts in coal tar and coal liquids. Biphenyl is an interesting compound. For example, it is part of the active group in the antibiotic oritavancin, used for skin infections. Due to its stability and inertness, biphenyl is also employed as

heat-storage material [7], and the eutectic mixture diphenyl ether + biphenyl is used as heat transfer agent [8].

In this work, we provide solid–liquid equilibrium (SLE) temperatures, determined by means of a differential scanning calorimetry (DSC) technique, for biphenyl + *n*-C<sub>21</sub>, or + *n*-C<sub>31</sub>, or + *n*-C<sub>41</sub> systems, which are also treated using the group contribution model DISQUAC [9]. Systems containing benzene, toluene, alkylbenzenes [10] or PAHs such as naphthalene, phenanthrene, anthracene or pyrene [11] and *n*-alkanes have been previously investigated in terms of this theory. Here, we have also developed a DISQUAC study of the biphenyl + *n*-C<sub>7</sub> [12], or + *n*-C<sub>18</sub> [13] or + *n*-C<sub>22</sub> [14], or + *n*-C<sub>24</sub> [15], or + *n*-C<sub>26</sub> [16] or + *n*-C<sub>28</sub> [15] mixtures using the SLE data available in the literature. In addition, this DISQUAC treatment is extended to some binary systems containing biphenyl and a polycyclic compound such as diphenyl ether [7,17] or dibenzofuran [14,18] or indole [17,19], or diphenylamine [20], or 1-octadecanol [21], or octadecanoic acid [21].

### 2. Experimental

#### 2.1. Materials

All the chemicals were used as delivered without further purification. Table 1 provides information about the source and purity of the compounds. Table 2 lists physical properties measured in this work, together with literature data, of biphenyl and *n*-alkanes:  $T_m$ , melting temperature,  $\Delta H_m$ , molar enthalpy of fusion,  $\Delta C_{pm}$ , change of the molar heat capacity during the melting process of the compound,  $T_{tr}$ , transition temperature and  $\Delta H_{tr}$ , the molar enthalpy of transition. These

E-mail address: [jagl@termo.uva.es](mailto:jagl@termo.uva.es) (J.A. González).



**Table 1**  
Sample description.

Chemical	CAS number	$M^a/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Source	Purity <sup>b</sup>
Biphenyl	92-52-4	154.211	Acros	>0.98
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	629-94-7	296.574	Alfa Aesar	>0.98
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	630-04-6	436.839	Fluka	≥0.99
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	7194-87-8	577.105	Fluka	≥0.99

<sup>a</sup> Molar mass.<sup>b</sup> In mass fraction.

properties are in globally fair agreement with values from the literature (Table 2).

## 2.2. Procedure and experimental results

Biphenyl and *n*-alkanes are completely miscible in the liquid state. Experimental methodology was followed as described in the literature [22–24]. For each binary system, the mixture was heated under constant agitation until complete melting of the least volatile compound and the sample was heated very slowly inside a glass cell. After melting, the cell was immersed rapidly in a liquid nitrogen bath to obtain a homogeneous solid mixture. Then, a small amount of solid (5 to 10 mg)

was sealed in the aluminium pan of the DSC (204F1 Phoenix ASC). The instrument was calibrated using 99.99% pure Indium ( $T_m = 429.70\text{ K}$ ;  $\Delta H_m = 28.45\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). The solubility measurements were carried out under an inert atmosphere ( $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). The heating rate was fixed at  $0.8\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . The accuracy of the temperature measurements is  $\pm 0.1\text{ K}$  and the corresponding reproducibility is  $\pm 0.3\text{ K}$ . The accuracy of the mole fraction is 0.0005.

Results for the solid–liquid equilibrium temperatures are given in Table 3. No data have been encountered in literature for comparison.

## 3. DISQUAC model

### 3.1. Main features

The main features of the model are presented briefly. (i) DISQUAC is a group contribution model based on the rigid lattice theory developed by Guggenheim [25]. (ii) The total molecular volumes,  $r_i$ , surfaces,  $q_i$ , and the molecular surface fractions,  $\alpha_i$ , of the compounds present in the mixture are calculated additively on the basis of the group volumes  $R_G$  and surfaces  $Q_G$ , recommended by Bondi [26]. As volume and surface units, the volume  $R_{\text{CH}_4}$  and surface  $Q_{\text{CH}_4}$  of methane are taken arbitrarily [27]. The geometrical parameters for the groups referred to in this work

**Table 2**

Physical properties of pure compounds: melting temperature,  $T_m$ , enthalpy of fusion,  $\Delta H_m$ ; heat capacity change at the melting point,  $\Delta C_{pm}$ ; transition temperature,  $T_{tr}$  and enthalpy of the transition,  $\Delta H_{tr}$ .

Compound	$T_m/\text{K}$	$\Delta H_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta C_{pm}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{tr}/\text{K}$	$\Delta H_{tr}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Biphenyl	341.4	18.78	36.3 <sup>a</sup>		
	342.10 <sup>b</sup>	18.53 <sup>b</sup>			
	342.1 <sup>c</sup>	18.57 <sup>c</sup>			
	341.62 <sup>d</sup>				
	340.69 <sup>e</sup>				
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	301.25 <sup>d</sup>	61.71 <sup>f</sup>	71.2 <sup>g</sup>		
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	312.5	48.26	−100 <sup>h</sup>	304.40	16.15
	313.2 <sup>i</sup>	47.7 <sup>i</sup>		304.4 <sup>i</sup>	16.6 <sup>i</sup>
	313.00 <sup>j</sup>	46.6 <sup>j</sup>			
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	316.95 <sup>k</sup>	39.76 <sup>k</sup>	58.5 <sup>l</sup>	316.15 <sup>l</sup>	36.35 <sup>l</sup>
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	323.8 <sup>m</sup>	54.90 <sup>l</sup>	66.6 <sup>l</sup>	321.25 <sup>n</sup>	31.30 <sup>n</sup>
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	329.21 <sup>e</sup>	68.34 <sup>e</sup>	78.3 <sup>l</sup>	326.40 <sup>e</sup>	36.72 <sup>e</sup>
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	334.7 <sup>m</sup>	66.52 <sup>l</sup>	118.9 <sup>l</sup>	331.15 <sup>l</sup>	33.66 <sup>l</sup>
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	341.3	81.86		334.70	27.53
	340 <sup>i</sup>	73.3 <sup>i</sup>		335.2 <sup>i</sup>	36.6 <sup>i</sup>
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	355.1	176.17			
	354.8 <sup>i</sup>	149.2 <sup>i</sup>			
	357.45 <sup>n</sup>	134.5 <sup>n</sup>			
Diphenyl ether	300.13 <sup>b</sup>	17.05 <sup>b</sup>			
Dibenzofuran	355.70 <sup>o</sup>	18.35 <sup>o</sup>	9.6 <sup>o</sup>		
Indole	326.26 <sup>p</sup>	10.9 <sup>p</sup>			
Diphenylamine	326 <sup>q</sup>	17.86 <sup>r</sup>			
1-octadecanol	331.2 <sup>s</sup>	47.2 <sup>t</sup>			
Octadecanoic acid	339.3 <sup>s</sup>	61.21 <sup>u</sup>			

<sup>a</sup> [44]<sup>b</sup> Ref [7].<sup>c</sup> [45].<sup>d</sup> [13].<sup>e</sup> [16].<sup>f</sup> [46].<sup>g</sup> [47].<sup>h</sup> From linear extrapolation of data for odd- and even-numbered *n*-alkanes in [47].<sup>i</sup> [48].<sup>j</sup> [49].<sup>k</sup> [14].<sup>l</sup> [50].<sup>m</sup> [15].<sup>n</sup> [51].<sup>o</sup> [18].<sup>p</sup> [19].<sup>q</sup> [20].<sup>r</sup> [52].<sup>s</sup> [21].<sup>t</sup> Calculated from differences between  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_{tr}$  given in [53,54].<sup>u</sup> [55].

**Table 3**  
Solid–liquid equilibrium temperatures for biphenyl (1) + *n*-alkane (2) mixtures.

$x_1$	$T_{SLE}/K$	solid phase <sup>a</sup>
<i>n</i> -C <sub>21</sub>		
0.1203	310.4	alkane(cr, I)
0.2097	308.6	alkane(cr, I)
0.3103	306.4	alkane(cr, I)
0.4051	304.0	alkane(cr, II)
0.6062	317.4	biphenyl(cr)
0.7122	325.0	biphenyl(cr)
0.7951	330.0	biphenyl(cr)
0.9014	336.1	biphenyl(cr)
<i>n</i> -C <sub>31</sub>		
0.1946	340.0	alkane(cr, I)
0.2483	338.0	alkane(cr, I)
0.3343	336.5	alkane(cr, I)
0.4305	334.8	alkane(cr, I)
0.5515	332.1	alkane(cr, I)
0.6176	330.3	alkane(cr, II)
0.8121	331.0	biphenyl(cr)
0.9058	336.4	biphenyl(cr)
<i>n</i> -C <sub>41</sub>		
0.0250	354.9	alkane(cr)
0.0875	354.5	alkane(cr)
0.1882	353.9	alkane(cr)
0.3003	326.0	alkane(cr)
0.4401	351.7	alkane(cr)
0.5381	350.6	alkane(cr)
0.6028	349.7	alkane(cr)
0.6725	348.6	alkane(cr)
0.7829	346.2	alkane(cr)
0.8231	345.1	alkane(cr)
0.8790	343.0	alkane(cr)
0.9439	338.7	alkane(cr)

I and II of the *n*-alkane, respectively.

<sup>a</sup> (cr) describes a single solid phase; (cr,I) and (cr,II) represent the solid phases.

are listed in Table 4. (ii) The partition function is factorized into two terms, in such way that the excess functions are calculated as the sum of two contributions: a dispersive (DIS) term which represents the contribution from the dispersive forces; and a quasichemical (QUAC) term which arises from the anisotropy of the field forces created by the solution molecules. In the case of the Gibbs energy,  $G_m^E$ , a combinatorial term,  $G_m^{E,COMB}$  represented by the Flory–Huggins equation [27,28] must be considered. Thus

$$G_m^E = G_m^{E,COMB} + G_m^{E,DIS} + G_m^{E,QUAC} \quad (1)$$

$$H_m^E = H_m^{E,DIS} + H_m^{E,QUAC} \quad (2)$$

(iv) The interaction parameters are assumed to be dependent on the molecular structure; (v) the value  $z = 4$  for the coordination number is used for all the polar contacts. This represents one of the more important shortcomings of the model, and is partially removed via the hypothesis of considering structure dependent interaction parameters.

The equations used to calculate the DIS and QUAC contributions to  $G_m^E$  and  $H_m^E$  in the framework of DISQUAC are given elsewhere [29]. The temperature dependence of the interaction parameters is expressed in terms of the DIS and QUAC interchange coefficients [29],  $C_{st,l}^{DIS}$ ;  $C_{st,l}^{QUAC}$  where  $s \neq t$  are two contact surfaces present in the mixture and  $l = 1$  (Gibbs energy);  $l = 2$  (enthalpy),  $l = 3$  (heat capacity).

The equation of the solid–equilibrium curve of a pure solid component 1 including one first order transition is, for temperatures below that of the phase transition [30,31]:

$$-\ln x_1 = (\Delta H_{m1}/R)[1/T - 1/T_{m1}] - (\Delta C_{pm1}/R)[\ln(T/T_{m1}) + (T_{m1}/T) - 1] + (\Delta H_{tr1}/R)[1/T - 1/T_{tr1}] + \ln \gamma_1 \quad (3)$$

**Table 4**

Relative group increments for molecular volumes  $r_G = V_G/V_{CH_4}$  and areas,  $q_G = A_G/A_{CH_4}$  calculated according to the Bondi's method ( $V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $A_{CH_4} = 2.90 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

Group	$r_G$	$q_G$	Ref.
–CH <sub>3</sub>	0.79848	0.73103	[27]
–CH <sub>2</sub> –	0.59755	0.46552	[27]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –	2.67757	1.83793	[27]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.8248	2.0724	[27]
CH (in aromatic ring)	0.4708	0.3454	[34]
H (in aromatic ring)	0.1473	0.2344	[34]
–O–	0.21612	0.20690	[56]
>NH	0.47196	0.34138	[56]
–OH	0.46963	0.50345	[40]
–COOH	1.15304	1.05517	[43]

Conditions at which Eq. (3) is valid have been specified elsewhere [32]. In Eq. (3),  $x_1$  is the mole fraction and  $\gamma_1$  the activity coefficient of component 1 in the solvent mixture, at temperature  $T$ . In this work, DISQUAC is used to calculate  $\gamma_1$ . All the physical constants needed for calculations are listed in Table 2.

#### 4. Estimation of the DISQUAC interaction parameters

In terms of DISQUAC, the mixtures under study are regarded as possessing three surfaces: (i) type a, aliphatic, (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, in *n*-alkanes); (ii) type b, aromatic in biphenyl, diphenyl ether, dibenzofuran or indole (no difference is made between the different aromatic rings involved); type s,  $s = e$ , ether group in diphenyl ether or dibenzofuran, or  $s = n$ , amine group in indole, or in diphenyl amine). The general procedure applied in the estimation of the interaction parameters has been explained in detail elsewhere [29]. Here, the procedure is somewhat complicated due to the lack of experimental excess molar enthalpies,  $H_m^E$ , for the investigated systems. In this context, we have used the previous DISQUAC treatments of PAH + alkane [11], or aromatic ether + alkane [33] or imidazole [34] or *N*-methylaniline [35] + hydrocarbon mixtures for the determination of the interaction parameters (Tables 5 and 6). Some important remarks are now given.

##### 4.1. Biphenyl + *n*-alkane

These mixtures are characterized by a single contact (a,b), which is assumed to be represented by DIS parameters. That is, only dispersive interactions are considered [36,37]. This approach is based on the fact that both components have no permanent dipole moments [38]. Benzene, alkylbenzene or PAH + alkane mixtures have been treated similarly [10,11]. Due to the lack of excess molar enthalpy data, the  $C_{ab,1}^{DIS}$  ( $l = 2,3$ ) coefficients were assumed to be the same as in naphthalene mixtures. Values of the interaction parameters are collected in Table 5.

##### 4.2. Diphenyl ether, or dibenzofuran + biphenyl

These solutions are characterized only by the contact (b,e). For methoxy-benzene + *n*-alkane mixtures the interchange coefficients for this contact are [33]:  $C_{be,1}^{DIS} = 19.33$ ,  $C_{be,2}^{DIS} = 27.32$ ;  $C_{be,1}^{QUAC} = 6$ ;  $C_{be,2}^{QUAC} = 12$ . Here, we have kept the same QUAC interchange coefficients as well as the same  $C_{be,2}^{DIS}$  coefficient and we have readjusted  $C_{be,1}^{DIS}$  for each system against the SLE data available. On the other hand, we have used the  $C_{p,m}^E$  data for the diphenyl ether mixture [7] to determine the  $C_{be,3}^{DIS/QUAC}$  coefficients which have been assumed to be the same in both systems. Final values of the interaction parameters are listed in Table 6.

##### 4.3. Indole, or diphenylamine + biphenyl

These mixtures are characterized by the single contact (b,n). On the basis of our previous studies on imidazole, or *N*-methylaniline + benzene systems, we have considered that the

**Table 5**

Dispersive interchange coefficients,  $C_{bs,l}^{DIS}$  ( $l = 1$ , Gibbs energy;  $l = 2$ , enthalpy;  $l = 3$ , heat capacity), for (a,b) contacts<sup>a</sup> in biphenyl + *n*-alkane mixtures.

$n^b$	$C_{ab,1}^{DIS}$	$C_{ab,2}^{DIS}$	$C_{ab,3}^{DIS}$
$n = 7$	0.37	0.465	−0.2
$n = 18$	0.23	0.465	−0.2
$n > 18$	0.17	0.465	−0.2

<sup>a</sup> type a, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> in alkanes; type b, aromatic in polycyclic aromatic molecules;

<sup>b</sup> number of C atoms in the *n*-alkane.

mentioned contact is represented by DIS and QUAC parameters [34,35]. We examined different possibilities and a better description of the SLE data for the indole mixture is obtained using the interchange coefficients of benzimidazole  $C_{bn,1}^{DIS} = 4.1$ ,  $C_{bn,2}^{DIS} = 2.5$ ;  $C_{bn,2}^{QUAC} = 0.5$  and fitting the  $C_{bn,1}^{QUAC}$  coefficient against the corresponding SLE data. (Table 6). In contrast, for the diphenylamine system, the parameters of *N*-methylaniline  $C_{bn,2}^{DIS} = 11$ ;  $C_{bn,3}^{DIS} = 28$ ,  $C_{bn,1}^{QUAC} = 1.25$ ;  $C_{bn,2}^{QUAC} = 5$ ;  $C_{bn,3}^{QUAC} = 4$  can be used and the SLE measurements are well reproduced fitting merely the  $C_{bn,1}^{DIS}$  coefficient (Table 6).

## 5. Theoretical results

Results from the DISQUAC model are compared with experimental data for SLE in Table 7. Comparisons for selected mixtures are plotted in Figs. 1–5. For the sake of clarity, relative deviations for the equilibrium temperature ( $T_{SLE}$ ), defined as:

$$\sigma_r(T_{SLE}) = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left[ \frac{T_{SLE,exp} - T_{SLE,calc}}{T_{SLE,exp}} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4)$$

where  $N$  stands for the number of data points for each system, are given in Table 7, which also lists the mean absolute deviation for  $T_{SLE}$

$$\Delta(T_{SLE})/K = \frac{1}{N} \sum |T_{SLE,exp} - T_{SLE,calc}| \quad (5)$$

DISQUAC provides good SLE results (Table 7). Coordinates of the eutectic points determined according the DISQUAC model are listed in Table 8. Results from the ideal solubility model (IDSM) are also presented in Tables 7 and 8.

## 6. Discussion

We note that DISQUAC improves results from IDSM for the biphenyl + heptane, or + octadecane mixtures, while SLE data for the systems containing longer alkanes ( $n > 18$ ) are well described by the latter model. This means that molecular interactions are more relevant in

**Table 6**

Dispersive and quasichemical interchange coefficients,  $C_{bs,l}^{DIS}$  and  $C_{bs,l}^{QUAC}$  ( $l = 1$ , Gibbs energy;  $l = 2$ , enthalpy;  $l = 3$ , heat capacity), for (b,s) contacts<sup>a</sup> in diphenyl ether, or dibenzofuran, or indole, or diphenyl amine, or 1-octadecanol, or octadecanoic acid + biphenyl mixtures.

Contact	$C_{bs,1}^{DIS}$	$C_{bs,2}^{DIS}$	$C_{bs,3}^{DIS}$	$C_{bs,1}^{QUAC}$	$C_{bs,2}^{QUAC}$	$C_{bs,3}^{QUAC}$
(b,e) <sup>b</sup>	−10	27.32	460	6	12	10
(b,e) <sup>c</sup>	46	27.32	460	6	12	10
(b,n) <sup>d</sup>	4.1	2.5	4	0.5		
(b,n) <sup>e</sup>	3	11	28	1.25	5	4
(h,n) <sup>f</sup>	30	2.4	−39	8.9	16.7	21.2
(x,n) <sup>g</sup>	−0.3	0.55	8	3	−0.22	−9

<sup>a</sup> type b, aromatic in polycyclic aromatic molecules; type e, −O−; type n, >NH; type h, −OH; type x, −COOH.

<sup>b</sup> in diphenyl ether.

<sup>c</sup> in dibenzofuran.

<sup>d</sup> in indole.

<sup>e</sup> in diphenylamine.

<sup>f</sup> in 1-octadecanol.

<sup>g</sup> in octadecanoic acid.

**Table 7**

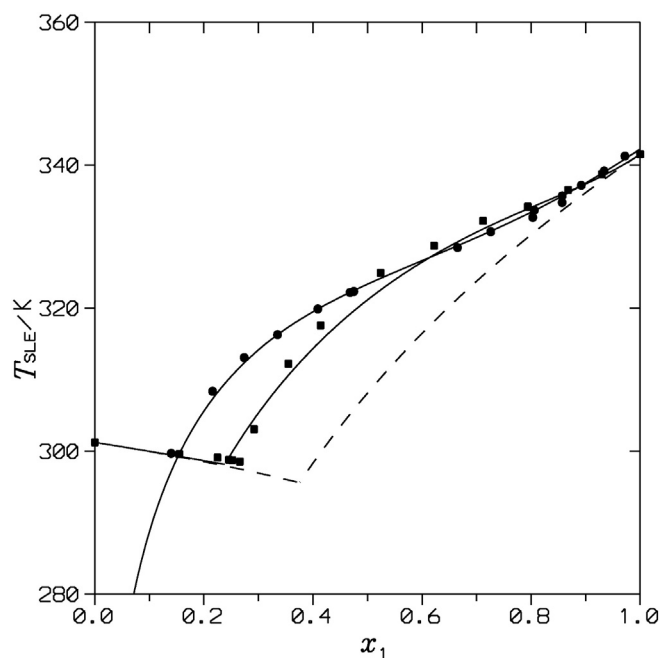
SLE results from DISQUAC, using interaction parameters from Tables 5 and 6, and from the ideal solubility model for biphenyl + organic solvent mixtures:  $\Delta(T_{SLE})$ , absolute mean deviation (Eq. (5)),  $\sigma_r(T_{SLE})$ , standard relative deviation (Eq. (4)).

Solvent	$N^a$	DISQUAC		IDEAL		Ref.
		$\Delta(T_{SLE})/K$	$\sigma_r(T_{SLE})$	$\Delta(T_{SLE})$	$\sigma_r(T_{SLE})$	
Biphenyl + organic solvent						
<i>n</i> -C <sub>7</sub>	16	0.003	0.45	0.06	13	[12]
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	14	0.005	1.2	0.027	6	[13]
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	8	0.009	2.1	0.001	0.14	this work
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	8	0.007	2	0.006	1.6	[14]
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	29	0.009	1.8	0.014	2.9	[15]
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	9	0.005	1.2	0.008	1.8	[16]
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	20	0.004	0.68	0.007	1.2	[15]
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	8	0.002	0.55	0.001	0.25	this work
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	12	0.003	0.73	0.0003	0.01	this work
Diphenyl ether	8	0.004	1.1	0.003	0.87	[7]
	11	0.004	0.74	0.001	0.21	[17]
Dibenzofuran	14	0.007	2.0	0.020	5.9	[18]
	10	0.013	3.7	0.013	3.3	[14]
Indole	12	0.003	0.97	0.017	3.9	[19]
	12	0.003	0.75	0.014	3.3	[17]
Diphenyl amine	13	0.001	0.34	0.004	1.1	[20]
1-octadecanol	13	0.002	0.62	0.014	3.0	[21]
Octadecanoic acid	17	0.002	0.49	0.012	2.7	[21]

<sup>a</sup> number of data points.

those systems with components of similar size, while, for mixtures whose compounds largely differ in size, there is a certain enthalpic–entropic compensation and  $\gamma$  values are close to unity. An important result is that the interaction parameters for  $n > 18$  are the same as those obtained for the corresponding systems with naphthalene. This suggests that both type of solutions behave similarly and shows the consistency of our treatment.

Regarding to the systems with heterocyclic compounds, as previously mentioned, DISQUAC describes correctly the SLE data (Table 7) and very important, provides good results for the  $C_{p,m}^E$  of the diphenyl ether mixture (Fig. 6). Results from IDSM are poorer for the solutions including dibenzofuran, indole, 1-octadecanol or octadecanoic acid



**Fig. 1.** SLE for biphenyl(1) + *n*-alkane(2) mixtures. Points, experimental results: (●), *n*-C<sub>7</sub> [12]; (■), *n*-C<sub>18</sub> [13]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 5. Dashed lines, results from the ideal solubility model for the octadecane solution.

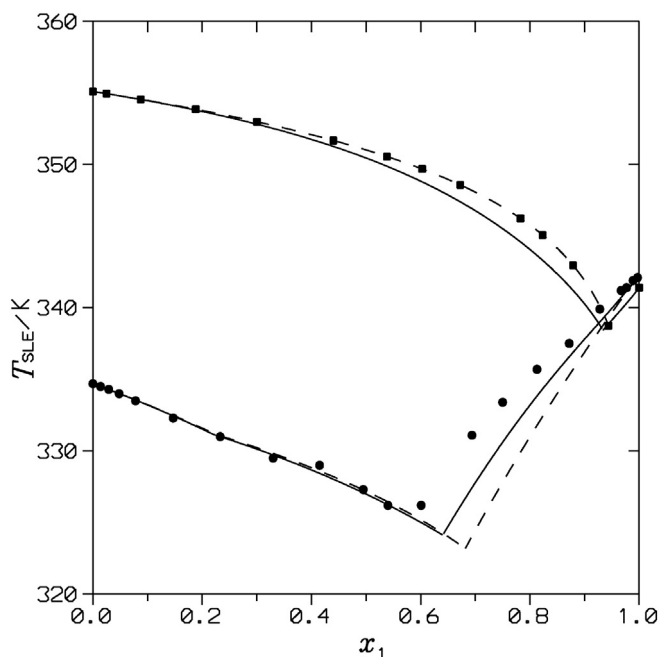


Fig. 2. SLE for biphenyl(1) + *n*-alkane(2) mixtures. Points, experimental results: (●), *n*-C<sub>28</sub> [15]; (■), *n*-C<sub>41</sub> (this work). Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 5. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

(Table 7), what underlines the existence of interactional effects in such systems.

On the other hand, it must be remarked that the (b,e) contacts in systems with methoxy-benzene, diphenyl ether or dibenzofuran differ only in the  $C_{be,1}^{DIS}$  coefficient (Table 6). That is, one can assume that they belong to a homologous series. The same statement is valid for mixtures including *N*-methylaniline or diphenylamine, as they also differ only by the  $C_{bn,1}^{DIS}$  parameter. A similar result has been obtained for cyclic oxaalkanes and crown ethers [39]. This is not the case of solutions formed by benzimidazole and indole. The presence of two amine groups

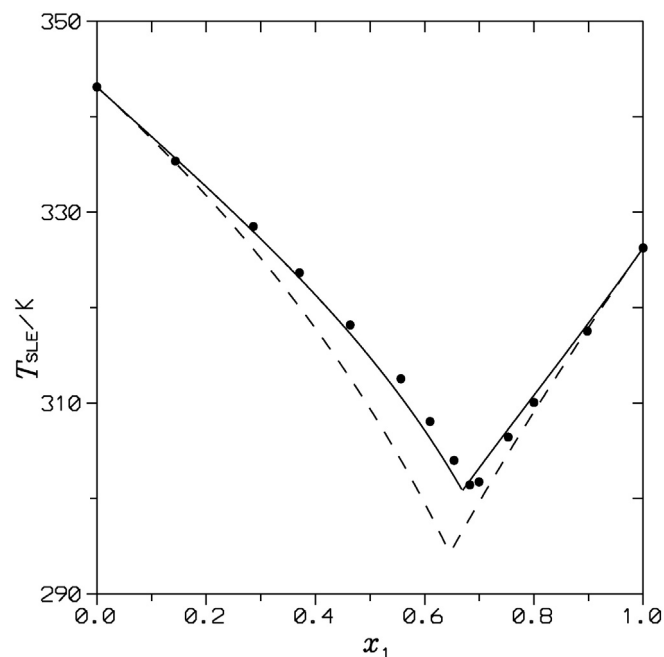


Fig. 4. SLE for the indole(1) + biphenyl(2) mixture. Points, experimental results [19]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 6. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

in benzimidazole makes the molecular interactions quite different to those existing in indole solutions and this leads to the QUAC interaction parameters must be modified. Interestingly, 1H-imidazole and its alkyl derivatives 1-methylimidazole, 2-methylimidazole or 1,2-dimethylimidazole form part of the same homologous series and their mixtures with hydrocarbons are characterized by the same quasicheical interchange coefficients, while benzimidazole does not belong to the same series and the QUAC parameters are different [34].

Finally, we have also developed calculations for the 1-octadecanol or octadecanoic acid + biphenyl systems, characterized by three contacts:

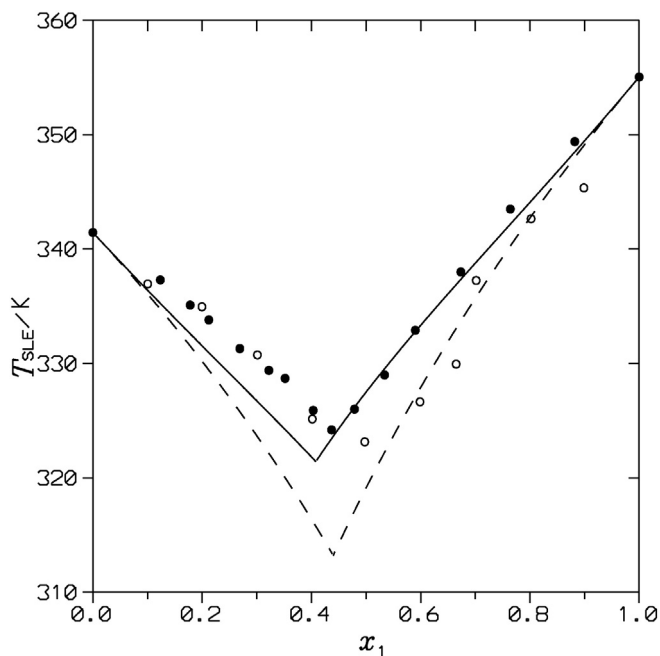


Fig. 3. SLE for the dibenzofuran(1) + biphenyl(2) mixture. Points, experimental results: (●), [18]; (○), [14]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 6. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

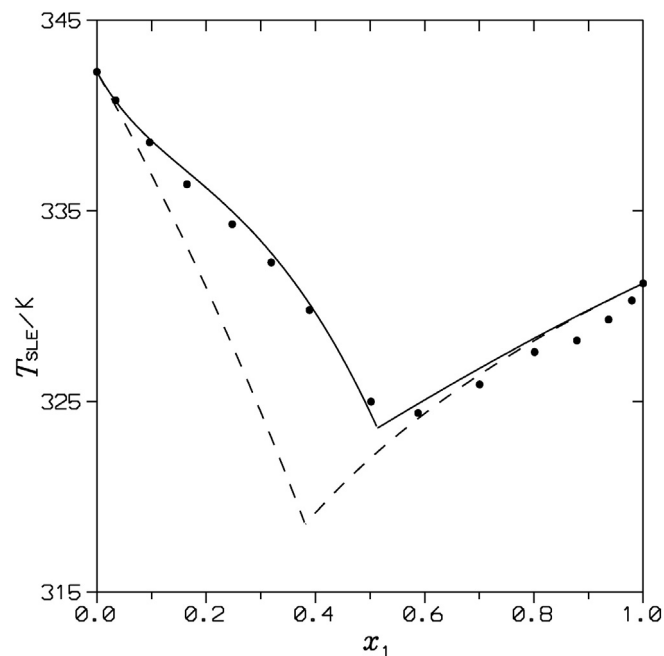


Fig. 5. SLE for the 1-octadecanol(1) + biphenyl(2) mixture. Points, experimental results [21]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 6. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

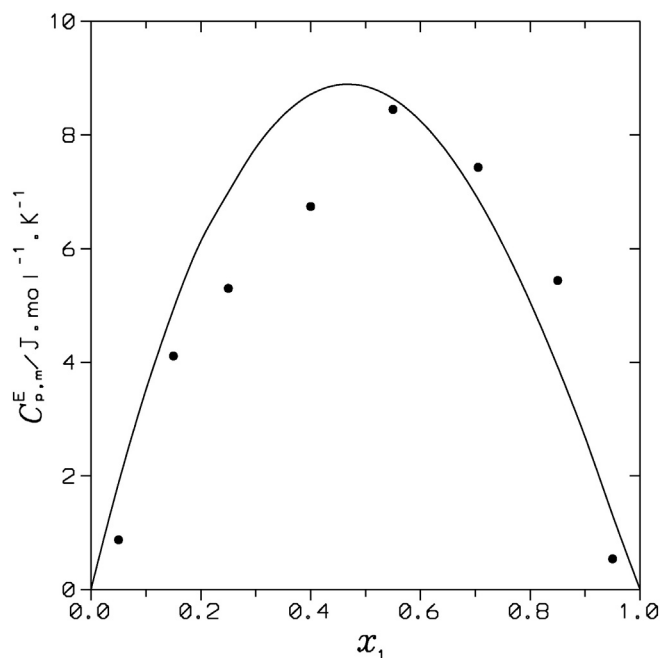
**Table 8**

Eutectic points for biphenyl(1) + organic solvent (2) mixtures calculated according to the DISQUAC and ideal solubility models. Between parentheses, experimental coordinates of the eutectic points are given.

Solvent	$x_{1eu}$		$T_{eu}/K$	
	DQ	Ideal	DQ	Ideal
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	0.238	0.375	298.2	295.6
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	0.372	0.446	305.2	302.9
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	0.438	0.510	310.6	308.9
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	0.508 (0.422) <sup>a</sup>	0.568	316.0 (317.9) <sup>a</sup>	314.6
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	0.610	0.650	320.5	319.5
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	0.645 (0.581) <sup>a</sup>	0.682	324.1 (325.1) <sup>a</sup>	323.2
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	0.705	0.759	327.0	327.6
<i>n</i> -C <sub>41</sub>	0.934	0.946	338.4	338.5
Diphenyl ether	0.286 (0.295) <sup>b</sup>	0.293	286.7 (285.8) <sup>b</sup>	285.7
Dibenzofuran	0.592	0.560	321.4	313.2
Indole	0.331 (0.321) <sup>c</sup>	0.354	300.8 (301) <sup>c</sup>	294.3
Diphenylamine	0.415 (0.438) <sup>d</sup>	0.421	302.3 (299.65) <sup>d</sup>	301.0
1-octadecanol	0.486 (0.464) <sup>e</sup>	0.618	323.6 (323.0) <sup>e</sup>	318.6
Octadecanoic acid	0.594 (0.597) <sup>e</sup>	0.674	328.6 (327.15) <sup>e</sup>	322.6

<sup>a</sup> [15].<sup>b</sup> [7].<sup>c</sup> [19].<sup>d</sup> [20].<sup>e</sup> [21].

aliphatic/OH [40–42]; aliphatic/aromatic [10] and aromatic/OH [11,41, 42] or aliphatic/COOH [43]; aliphatic/aromatic [10] and aromatic/COOH [43], respectively. It is remarkable that the same interactions parameters can be used for 1-alkanol + naphthalene [11], or + biphenyl systems. Calculations for the octadecanoic acid solution have been conducted using the interchange coefficients of the corresponding mixture with benzene [43]. In both cases, the model properly describes the SLE data (Table 7), which newly shows the consistency of our method.



**Fig. 6.**  $C_{p,m}^E$  for the diphenyl ether(1) + biphenyl(2) mixture at 353.15 K. Points, experimental results [7]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 6.

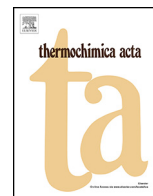
## 7. Conclusions

SLE measurements are reported for the systems biphenyl + *n*-C<sub>21</sub>, or + *n*-C<sub>31</sub>, or + *n*-C<sub>41</sub>. Binary mixtures containing biphenyl and one alkane, or one heterocyclic compound have been treated using DISQUAC. The ideal solubility model provides good results for alkane solutions with components of very different size. Interactional effects are relevant in mixtures involving dibenzofuran, indole, 1-octadecanol or octadecanoic acid.

## References

- [1] S.K. Burley, G.A. Petsko, Weakly polar interactions in proteins, *Adv. Protein Chem.* 39 (1988) 125–189.
- [2] C.A. Peters, S. Mukherji, W.J. Weber, Unifac modelling of multicomponent nonaqueous phase liquids containing polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (1999) 426–429.
- [3] R.G. Luthy, D.A. Dzombak, C.A. Peters, S.B. Roy, A. Ramaswami, D.V. Nakles, B.R. Nott, Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) A266–A276.
- [4] J. Tuntawiroon, C. Mahidol, P. Navasumrit, H. Autrup, M. Ruchirawat, Increased health risk in Bangkok children exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons from traffic-related sources, *Carcinogenesis* 28 (2007) 816–822.
- [5] A. Demirbas, Asphaltene yields from five types of fuels via different methods, *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 1091–1097.
- [6] S.M.C. da Silva, K. Rajagopal, Steady state size distribution of asphaltene by flocculation from toluene-*n*-heptane mixtures, *Pet. Sci. Technol.* 22 (2004) 1073–1085.
- [7] D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernández, L. Lugo, (Solid + liquid) phase equilibria and heat capacity of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures as thermal energy storage materials, *J. Chem. Thermodyn.* 74 (2014) 43–50.
- [8] D. Cabaleiro, M.J. Pastoriza-Gallego, M.M. Piñeiro, J.L. Legido, L. Lugo, Thermophysical properties of (diphenyl ether + biphenyl) mixtures for their use as heat transfer fluids, *J. Chem. Thermodyn.* 50 (2012) 80–88.
- [9] H.V. Kehiaian, Group contribution methods for liquid mixtures: a critical review, *Fluid Phase Equilib.* 13 (1983) 243–252.
- [10] A. Cannas, B. Marongiu, S. Porcedda, Thermodynamic properties of *n*-alkylbenzene + *n*-alkane or cyclohexane mixtures. Comparison with DISQUAC predictions, *Thermochim. Acta* 311 (1998) 1–19.
- [11] J.A. González, M. Zawadzki, U. Domanska, Thermodynamics of mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Mol. Liq.* 143 (2008) 134–140.
- [12] J.C. Warner, R.C. Scheib, W.J. Svibely, The solubility of biphenyl in non-polar solvents, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 590–594.
- [13] A.C. Mengarelli, S.B. Bottini, E.A. Brignole, Infinite dilution activity coefficients and solubilities of biphenyl in octadecane and mineral oil, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 746–749.
- [14] A. Chikh Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, N. Foudil Cherif, Solid–liquid equilibria of binary and ternary systems consisting of docosane, dibenzofuran and biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model, *J. Mol. Liq.* 198 (2014) 134–138.
- [15] G. Vitali, Solid-phase diagrams of biphenyl + normal alkanes (C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub>) and some alkanolic acids (C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>) + octacosane, *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A 2* (1984) 92–95.
- [16] A.C. Baelhadj, O. Dahmani, R. Mahmoud, F. Mutelet, M. Bouroukba, M. Dirand, Phase equilibria in the ternary system hexacosane + dibenzofuran + biphenyl: experimental data and prediction with DISQUAC model, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 1991–1997.
- [17] A.M. Szafarski, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, Solid–liquid phase diagrams of some binary mixtures of key organic coal compounds (biphenyl, naphthalene, alkylnaphthalenes, diphenyl ether, indole), *Int. DATA Ser. Sel. Data Mixtures, Ser. A 1* (1984) 40–50.
- [18] A. Gupta, U. Domanska, F.R. Groves, E. McLaughlin, Solid–liquid phase equilibria of ternary mixtures containing polynuclear aromatic compounds, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 175–178.
- [19] C. Yokoyama, T. Ebina, S. Takahashi, Solid–liquid equilibria of six binary mixtures containing indole, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 583–586.
- [20] H.H. Lee, J.C. Warner, The systems (I) diphenyl-diphenylamine, (II) diphenyl-benzophenone and (III) benzophenone-diphenylamine, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 209–214.
- [21] G. Berchiesi, Solid–liquid phase diagrams of 1-octadecanol + biphenyl and of octadecanoic acid + biphenyl, + diphenylmethanol, + diphenyl ketone, + benzoic acid, or + azobenzene, *Int. DATA Ser. Sel. Data Mixtures, Ser. A* (1985) 95–100.
- [22] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Rogalski, Solid–liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 148 (1998) 139–146.
- [23] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Bouroukba, M. Rogalski, Solid–liquid equilibrium and excess enthalpy measurements in binary {dibenzofuran or xanthene + normal long-chain alkane} systems, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 433–436.
- [24] S.L. Hafsouli, R. Mahmoud, Solid–liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 565–570.
- [25] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press, Oxford, 1952.
- [26] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, 1968.

- [27] H.V. Kehiaian, J.-P.E. Grolier, G.C. Benson, Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasichemical theory in terms of group surface interactions, *J. Chim. Phys.* 75 (1978) 1031–1048.
- [28] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, A. Ait-Kaci, Application of the zeroth approximation of the DISQUAC model to cyclohexane (1) + *n*-alkane (2) mixtures. Comparison of results obtained for these systems using different combinatorial entropy terms, *Fluid Phase Equilib.* 112 (1995) 63–87.
- [29] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 4. Application of the DISQUAC model to mixtures of 1-alkanols with primary or secondary linear amines. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results, *Fluid Phase Equilib.* 168 (2000) 31–58.
- [30] P.B. Choi, E. McLaughlin, Effect of a phase transition on the solubility of a solid, *AICHE J.* 29 (1983) 150–153.
- [31] R.F. Weimer, J.M. Prausnitz, Complex formation between carbon tetrachloride and aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3643–3644.
- [32] J.A. González, U. Domanska, Thermodynamics of mixtures containing a very strongly polar compound. Part I. Experimental phase equilibria (solid–liquid and liquid–liquid) for sulfolane + alkan-1-ols systems. Analysis of some mixtures including sulfolane in terms of DISQUAC, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1034–1042.
- [33] B. Marongiu, A. Piras, S. Porcedda, Excess enthalpies of aromatic ether or aromatic ketone (1) + *n*-heptane (2) mixtures. DISQUAC analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 92 (2008) 137–144.
- [34] U. Domanska, M. Zawadzki, J.A. González, Thermodynamics of organic mixtures containing amines. X. Phase equilibria for binary systems formed by imidazoles and hydrocarbons: experimental data and modelling using DISQUAC, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 545–552.
- [35] J.A. González, I. Alonso, C. Alonso-Tristán, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, Thermodynamics of mixtures containing amines. XI. Liquid + liquid equilibria and molar excess enthalpies at 298.15 K for *N*-methylaniline + hydrocarbon systems. Characterization in terms of DISQUAC and ERAS models, *J. Chem. Thermodyn.* 56 (2013) 89–98.
- [36] M. Lamotte, J. Joussot-Dubien, New evidence for orientated interaction between normal alkanes and aromatic molecules from spectral solvent shifts, *Chem. Phys.* 2 (1973) 245–248.
- [37] M. Lamotte, J. Joussot-Dubien, M.J. Mantione, P. Claverie, Oriented interaction between naphthalene and alkane molecules: theoretical interpretation of spectral shifts of  $\pi\pi^*$  bands of aromatic hydrocarbons in alkane solvents, *Chem. Phys. Lett.* 27 (1974) 515–520.
- [38] A.L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, 1,2,3Rahara Enterprises, El Cerrito, US, 1974.
- [39] U. Domanska, J.A. González, Solid–liquid and liquid–liquid equilibria for 1,3,5-trioxane or 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane + selected *n*-alkane mixtures. Analysis in terms of DISQUAC, *Fluid Phase Equilib.* 205 (2003) 317–338.
- [40] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, A characterization of the aliphatic/hydroxyl interactions using a group contribution model (DISQUAC), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95 (1991) 1658–1668.
- [41] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, Estimation of DISQUAC interchange energy parameters for 1-alkanols + benzene, or + toluene mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 93 (1994) 1–22.
- [42] U. Domanska, J.A. González, Solid–liquid equilibria for systems containing long-chain 1-alkanols. I. Experimental data for 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol or 1-icosanol + benzene, or toluene mixtures. Characterization in terms of DISQUAC, *Fluid Phase Equilib.* 119 (1996) 131–151.
- [43] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, Thermodynamics of mixtures containing linear monocarboxylic acids. I. DISQUAC predictions on molar excess Gibbs energies, molar excess enthalpies and solid–liquid equilibria for mixtures of linear monocarboxylic acids with organic solvents, *Fluid Phase Equilib.* 99 (1994) 19–33.
- [44] J.E. Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin, Solubilities of families of heterocyclic polynuclear aromatics in organic solvents and their mixtures, *J. Solut. Chem.* 17 (1988) 519–534.
- [45] R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, W.V. Steele, The thermodynamic properties of biphenyl, *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) 1307–1331.
- [46] M.J.M. Van Oort, M.A. White, A linear entropy relationship for fusion of *n*-alkyl chains, *Thermochim. Acta* 86 (1985) 1–6.
- [47] J.F. Messerly, G.B. Guthrie, S.S. Todd, H.L. Finke, Low temperature thermal data for pentane, *n*-heptadecane and *n*-octadecane. Revised thermodynamic functions for C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub>, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 338–346.
- [48] A.J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand, Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series (C<sub>18</sub> to C<sub>38</sub> and C<sub>41</sub>, C<sub>44</sub>, C<sub>46</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>54</sub>, and C<sub>60</sub>), *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 497–513.
- [49] D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud, H.A.J. Oonk, M.A. Cuevas-Diarte, *Chem. Mater.* 16 (2004) 786–798.
- [50] U. Domanska, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, Enthalpies of fusion and solid–solid transition of even-numbered paraffins C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub> and C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>, *Thermochim. Acta* 179 (1991) 265–271.
- [51] I. Paunovic, A.K. Mehrotra, Liquid–solid phase transformation of C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>, C<sub>41</sub>H<sub>84</sub>, and their binary and ternary mixtures, *Thermochim. Acta* 356 (2000) 27–48.
- [52] W.E. Acree, Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point compilation, *Thermochim. Acta* 189 (1991) 37–56.
- [53] M. Davies, B. Kybett, Sublimation and vaporization heats of long chain alcohols, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1608–1617.
- [54] M. Davies, B. Kybett, Heats of solution and polymorphic changes in some straight chain alcohols and in hexadecanoic acid, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 2646–2651.
- [55] E.S. Domalski, E.D. Hearing, Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume III, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996) 1–523.
- [56] M.R. Tiné, H.V. Kehiaian, A comparative study of thermodynamic properties on *n*-alkane or cycloalkane mixtures with aliphatic linear or heterocyclic molecules containing the same functional groups, *Fluid Phase Equilib.* 32 (1987) 211–248.



## Solid-liquid equilibria of indole binary systems



Issam Boudouh<sup>a,b</sup>, Djamel Barkat<sup>a</sup>, Juan Antonio González<sup>c,\*</sup>, Ismahane Djemai<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Département de Chimie Industrielle, Université de Mohamed Khider, BP 145 RP, Biskra 07000, Algeria

<sup>b</sup> Département de Génie des Procédés et Péetrochimie, Université Echahid Hamma Lakhdar, BP 789, El Oued 39000, Algeria

<sup>c</sup> G.E.T.E.F., Grupo Especializado en Termodinámica de Equilibrio entre Fases, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, E-47071, Valladolid, Spain

<sup>d</sup> Département d'Hydraulique, Université de Batna 2, Fesdis 05510, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 June 2016

Received in revised form

27 September 2016

Accepted 1 October 2016

Available online 8 October 2016

#### Keywords:

SLE

DSC

Indole

Alkane

Aromatic hydrocarbon

DISQUAC

### ABSTRACT

Solid-liquid equilibrium temperatures, obtained using a differential scanning calorimetry (DSC) technique, are reported for indole(1) +  $n$ -C<sub>20</sub>(2), or + $n$ -C<sub>24</sub>(2), or + $n$ -C<sub>50</sub>(2) systems. Values of the eutectic heat and of the heat of melting needed to determine the final composition of the eutectic points on the basis of the Tamman plots are also given. At  $x_1 > x_{1eu}$  (eutectic mole fraction), the mixtures with  $n$ -C<sub>20</sub>, or  $n$ -C<sub>24</sub> show positive deviations from the Raoult's law, which reveal the existence of indole-indole interactions in that range of concentration. At  $x_1 < x_{1eu}$ , the systems show an ideal behaviour. The mixture with  $n$ -C<sub>50</sub> is characterized by negative deviations from the Raoult's law due to the very different size of the mixture components. Systems formed by indole and  $n$ -alkane, aromatic compound or alkyl-naphthalene have been investigated by means of the DISQUAC model. The interaction parameters for the aliphatic/amine contacts in the studied mixtures are reported. DISQUAC improves results from the ideal solubility model.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

We are engaged in a systematic investigation, both experimental and theoretical, of mixtures containing polycyclic aromatic molecules. Typically, these substances are found in crude oil, coal heavy petroleum products or lubricants and in many processes such chemical transformations of crude oil or incomplete combustion of hydrocarbon fuels. Interestingly, some of their derivatives have important applications, e.g., in fluorescent technology or photovoltaics [1,2]. However, often, polycyclic aromatic molecules are environmental pollutants [3] and their solubility in different media must be experimentally known or estimated [4,5]. On the other hand, the studies on these compounds are useful to gain insight into aromatic-aromatic interactions, which commonly occur between parts of very complex molecules, as in the case of the stabilization of the tertiary structure of proteins [6]. Indole is a compound encountered in a wash oil fraction of the coal liquid and results of great relevance for the synthesis of the aminoacid tryptophan, the precursor of the neurotransmitter serotonin. The knowledge of indole systems is a first step to investigate carbazole, an important intermediate for polymers [7]. In previous works, we have

paid attention to systems containing polycyclic aromatic hydrocarbons [8,9]. Now, we continue our studies by providing solid-liquid equilibrium (SLE) temperatures, determined by means of a differential scanning calorimetry (DSC) technique, for indole +  $n$ -C<sub>20</sub>, or + $n$ -C<sub>24</sub>, or + $n$ -C<sub>50</sub> systems. Indole mixtures including aromatic hydrocarbons such as benzene, biphenyl, naphthalene, or alkyl-naphthalenes are available in the literature [10,11]. As usually, this set of mixtures is treated by means of DISQUAC [12] and the corresponding interaction parameters are reported. This is needed for the further treatment of solutions including more complex molecules, as the already mentioned carbazole.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

All the chemicals were used as delivered without further purification. Table 1 provides information about the source and purity of the compounds. Table 2 lists physical properties determined in this work (see below), together with values from the literature, of indole and  $n$ -alkanes:  $T_m$ , melting temperature,  $\Delta H_m$  molar enthalpy of fusion,  $\Delta C_{pm}$ , change of the molar heat capacity during the melting process of the compound,  $T_{tr}$ , transition temperature and  $\Delta H_{tr}$ , the molar enthalpy of transition. These properties are in globally fair agreement with values from the literature. The observed discrep-

\* Corresponding author.

E-mail address: [jagl@termo.uva.es](mailto:jagl@termo.uva.es) (J.A. González).

**Table 1**  
Sample description.

Chemical	CAS number	$M^a/\text{g mol}^{-1}$	Source	Purity <sup>b</sup>
Indole	120-72-9	117.150	Acros	>0.99
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	112-95-8	282.547	Avocado	>0.99
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	646-31-1	338.654	Merck	>0.99
<i>n</i> -C <sub>50</sub>	6596-40-3	703.359	Fluka	≥0.97

<sup>a</sup> Molar mass.<sup>b</sup> In mole fraction.

ancies between our  $\Delta H_m$  value for *n*-C<sub>50</sub> with those listed in Table 2 may be due to the lower purity of our chemical (≥0.97 in mole fraction, Table 1). On the other hand, as in other previous studies (see, e.g., Ref. [13]), we do not observe a solid–solid phase transition for *n*-C<sub>20</sub>. Nevertheless, it must be mentioned that a transition temperature for this alkane of 309.2 K [14,15], very close to the melting point ( $T_m = 310.05$  K), has been reported in the literature.

## 2.2. Procedure and experimental results

Indole and *n*-alkanes are completely miscible in the liquid state. Details on the experimental methodology followed can be encoun-

**Table 2**  
Physical properties<sup>a</sup> of pure compounds at 0.1 MPa: melting temperature,  $T_m$ ; enthalpy of fusion,  $\Delta H_m$ ; heat capacity change at the melting point,  $\Delta C_{pm}$ ; transition temperature,  $T_{tr}$  and enthalpy of the transition,  $\Delta H_{tr}$ .

Compound	$T_m/\text{K}$	$\Delta H_m/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta C_{pm}/\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$T_{tr}/\text{K}$	$\Delta H_{tr}/\text{kJ mol}^{-1}$
Indole	325.52	12.15	85.86 <sup>e</sup>	321.60	29.18
	326.26 <sup>b</sup>	10.9 <sup>b</sup>			
	324.95 <sup>c</sup>				
	325.9 <sup>d</sup>	10.6 <sup>d</sup>			
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	310.05	68.80	66.6 <sup>i</sup>	318.90 <sup>i</sup>	27.68 <sup>i</sup>
	309.65 <sup>e</sup>	69.66 <sup>e</sup>			
	310.00 <sup>f</sup>	69.88 <sup>f</sup>			
	309.70 <sup>g</sup>	68.10 <sup>g</sup>			
	309.6 <sup>h</sup>	69.0 <sup>h</sup>			
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	324.10	51.35	288.5 <sup>r</sup>	321.25 <sup>i,j</sup>	31.30 <sup>i,l</sup>
	323.8 <sup>j</sup>	54.90 <sup>i</sup>			
	323.4 <sup>k</sup>	53.8 <sup>k</sup>			
	323.8 <sup>m</sup>	54.37 <sup>m</sup>			
<i>n</i> -C <sub>50</sub>	364.95	195.34	25.06 <sup>s</sup>	321.0 <sup>m</sup>	29.16 <sup>m</sup>
	365.25 <sup>n</sup>	162.43 <sup>n</sup>			
		171.10 <sup>n</sup>			
		185.0 <sup>o</sup>			
Benzene	278.73 <sup>b</sup>	9.87 <sup>p</sup>			
Naphthalene	353.43 <sup>c</sup>	19.55 <sup>q</sup>			
1-methylnaphthalene	242.45 <sup>b</sup>	6.95 <sup>p</sup>		288.5 <sup>r</sup>	5.61 <sup>r</sup>
2-methylnaphthalene	307.09 <sup>b</sup>	12.13 <sup>p</sup>			
	307.65 <sup>c</sup>				
2,6-dimethylnaphthalene	383.35 <sup>c</sup>	25.06 <sup>s</sup>			

<sup>a</sup> The standard uncertainty for pressure is  $u(P) = 1$  kPa; the combined expanded uncertainty (0.95 level of confidence) for temperatures is  $U_c(T_m) = U_c(T_{tr}) = 0.2$  K and the relative combined expanded uncertainty (0.95 level of confidence) for enthalpies is  $U_{rc}(\Delta H_m) = U_{rc}(\Delta H_{tr}) = 0.06$ .

<sup>b</sup> [10].<sup>c</sup> [11].<sup>d</sup> [36].<sup>e</sup> [13].<sup>f</sup> [37].<sup>g</sup> [38].<sup>h</sup> [39].<sup>i</sup> [40].<sup>j</sup> [41].<sup>k</sup> [38].<sup>l</sup> [42].<sup>m</sup> [14].<sup>n</sup> [43].<sup>o</sup> [44].<sup>p</sup> [45].<sup>q</sup> [46].<sup>r</sup> [47].<sup>s</sup> [48].

tered elsewhere [16–18]. Mixtures were heated under constant agitation until complete melting of the least volatile compound and the sample was heated very slowly inside a glass cell. After melting, the cell was immersed rapidly in a liquid nitrogen bath to obtain a homogeneous solid mixture. Then, a small amount of solid (5–10 mg) was sealed in the aluminum pan of the DSC (204F1 Phoenix ASC). The equipment was calibrated using 99.99% pure Indium ( $T_m = 429.70$  K;  $\Delta H_m = 28.45$  J g<sup>-1</sup>). The solubility measurements were carried out under an inert atmosphere (20 ml min<sup>-1</sup>). The heating rate was 0.8 K min<sup>-1</sup>. Mole fractions were calculated on the basis of the relative atomic mass table of 2015 issued by the Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights (IUPAC) [19]. The standard uncertainty in the final mole fraction is estimated to be 0.0005.

The DSC curves corresponding to the binary mixtures investigated show several peaks (see Fig. S1 of Supplementary material for the tetracosane mixture). One of them does not depend on concentration and corresponds to a simple eutectic point. That is, the temperature corresponding to the eutectic point is more or less independent on concentration. In the case of the tetracosane system, there is another peak, also independent of concentration, and that corresponds to the alkane transition (Fig. S1, Supplementary



**Table 3**  
Solid-liquid equilibrium temperatures for indole (1)+*n*-alkane (2) mixtures at 0.1 MPa<sup>a</sup>.

$x_1$	$T_{SLE}/K$	Solid phase <sup>b</sup>
<i>n</i> -C <sub>20</sub>		
0.1802	307.8	alkane(cr)
0.2701	306.5	alkane(cr)
0.3625	304.9	alkane(cr)
0.4529	303.2	Eutectic <sup>c</sup>
0.5535	313.2	indole(cr)
0.6440	317.3	indole(cr)
0.7349	320.9	indole(cr)
0.8211	324.0	indole(cr)
0.9105	324.9	indole(cr)
<i>n</i> -C <sub>24</sub>		
0.1746	321.7	alkane(cr, I)
0.2649	320.3	alkane(cr, II)
0.3649	318.5	alkane(cr, II)
0.4534	316.6	alkane(cr, II)
0.5545	314.2	alkane(cr, II)
0.6446	311.6	Eutectic <sup>c</sup>
0.7289	320.6	indole(cr)
0.8194	323.9	indole(cr)
0.9092	324.9	indole(cr)
<i>n</i> -C <sub>50</sub>		
0.1102	363.1	alkane(cr)
0.1988	361.5	alkane(cr)
0.2999	359.4	alkane(cr)
0.3974	357.1	alkane(cr)
0.4932	354.5	alkane(cr)
0.5990	351.1	alkane(cr)
0.7008	346.8	alkane(cr)
0.7961	341.5	alkane(cr)
0.9149	323.0	Eutectic <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Standard uncertainties are:  $u(P)=1$  kPa;  $u(x_1)=0.0005$ , and the combined expanded uncertainty (0.95 level of confidence) for temperature is  $U_c(T) = 0.2$  K.

<sup>b</sup> (cr) Describes a single solid phase; (cr,I) and (cr,II) represent the solid phases I and II of *n*-C<sub>24</sub>, respectively.

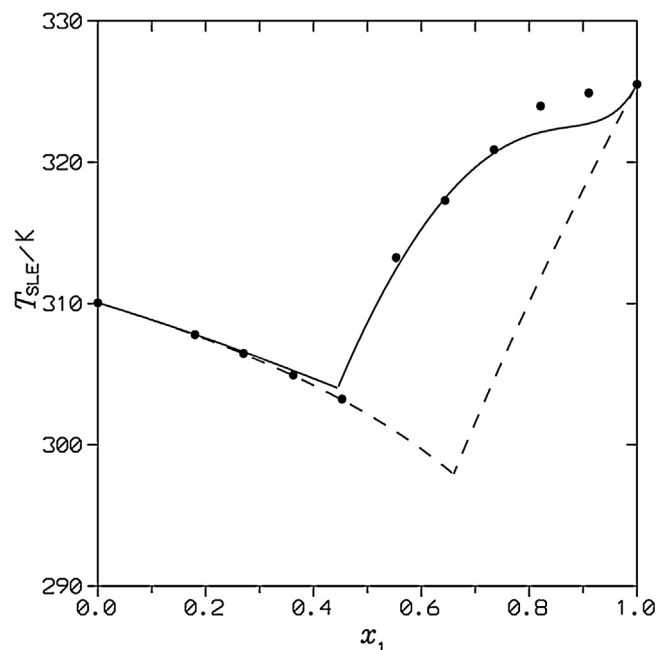
<sup>c</sup> Coordinates of the eutectic point determined from Tamman plot (see Table 4 and Figs. S2–S4, Supplementary material).

material). The determination of the liquidus temperature is more difficult due to several effects superimposed on the DSC curves. We have selected, for simplicity, the maximum peak temperature of the broadest peak as the liquidus temperature. Data acquisition enthalpy of fusion of pure compounds and onsets of the solid-liquid equilibria temperatures and processing were done with Perkin Elmer's Pyris software [20]. The standard uncertainty of the equilibrium temperatures is 0.1 K and the relative standard uncertainty for the heats of fusion and solid-solid transitions (Table 2) is estimated to be 0.03. Results for the solid-liquid equilibrium temperatures vs. composition are given in Table 3 (see Figs. 1–3). Values of the eutectic heat and of the heat of melting needed to determine the final composition of the eutectic points on the basis of the Tamman plots [20–22] (Figs. S2–S4, Supplementary material) are listed in Table 4. No data on SLE for these systems have been encountered in literature for comparison.

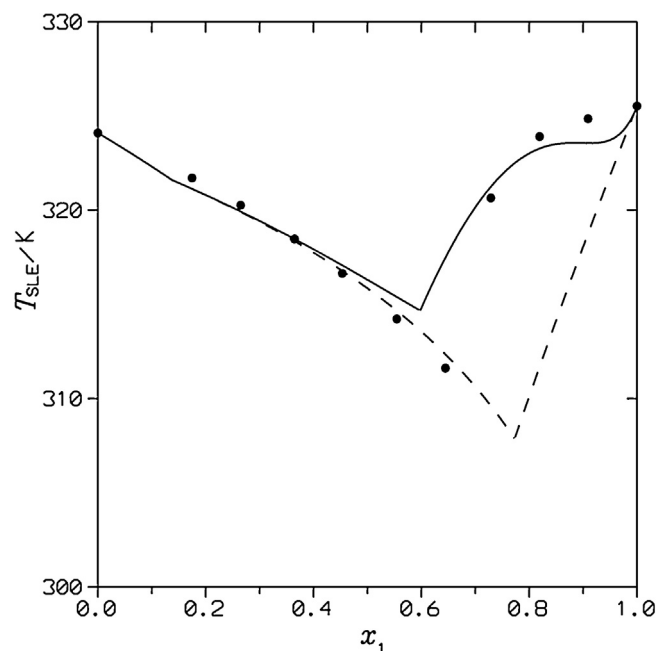
### 3. DISQUAC model

#### 3.1. Main features

The main features of the model are briefly described. (i) The group contribution model DISQUAC is based on the rigid lattice theory developed by Guggenheim [23]. (ii) The total molecular volumes,  $r_i$ , surfaces,  $q_i$ , and the molecular surface fractions,  $\alpha_i$ , of the system compounds are calculated additionally on the basis of the group volumes  $R_G$  and surfaces  $Q_G$  recommended by Bondi [24]. As volume and surface units, the volume  $R_{CH_4}$  and surface  $Q_{CH_4}$  of methane are taken arbitrarily [25]. For the >NH group,



**Fig. 1.** SLE for the indole(1)+*n*-C<sub>20</sub>(2) mixture. Points, experimental results (this work). Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 4. Dashed lines, results from the ideal solubility model.



**Fig. 2.** SLE for the indole(1)+*n*-C<sub>24</sub>(2) mixture. Points, experimental results (this work). Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 4. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

$r_{NH}=0.47196$ ,  $q_{NH}=0.34138$  [26]. The geometrical parameters for other groups referred to along the work can be encountered elsewhere [9,25]. The geometrical parameters of indole are:  $r=3.9438$ ;  $q=2.6356$ ;  $\alpha_{NH}=0.1295$  and  $\alpha_{ARO}=0.8705$ . (ii) The excess functions are calculated as the sum of two contributions: a dispersive (DIS) term which represents the contribution from the dispersive interactions; and a quasicheical (QUAC) term arising from the anisotropy of the field forces created by the solution molecules. For the molar excess Gibbs energy,  $G_m^E$ , a combinatorial term,  $G_m^{E,COMB}$ ,

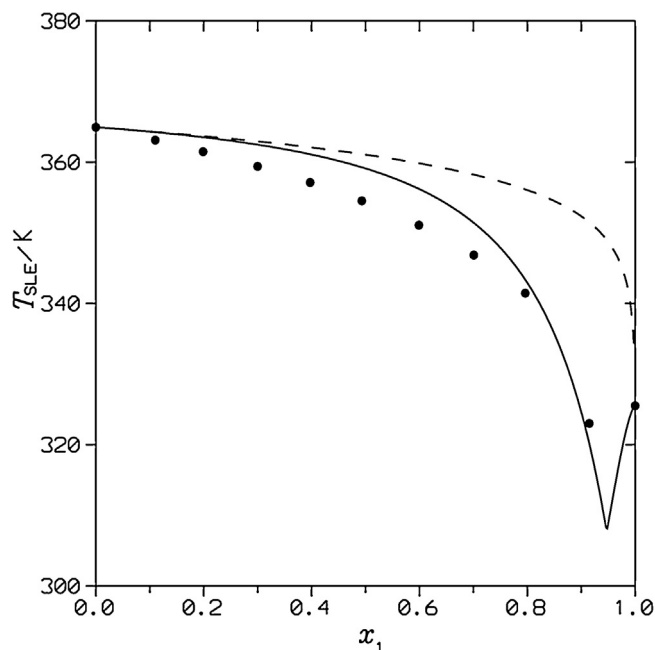


Fig. 3. SLE for the indole(1)+*n*-C<sub>50</sub>(2) mixture. Points, experimental results (this work). Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 4. Dashed line, results from the ideal solubility model.

given by the Flory-Huggins equation [25,27] must be considered. Thus,

$$G_m^E = G_m^{E,COMB} + G_m^{E,DIS} + G_m^{E,QUAC} \quad (1)$$

$$H_m^E = H_m^{E,DIS} + H_m^{E,QUAC} \quad (2)$$

(iv) The interaction parameters are dependent on the molecular structure; (v) the value  $z=4$  for the coordination number is used for all the polar contacts. This is one of the more important shortcomings of the model, partially removed via the hypothesis of considering structure dependent interaction parameters.

The equations used to calculate the DIS and QUAC contributions to  $G_m^E$  and  $H_m^E$  are given elsewhere [28]. The temperature dependence of the interaction parameters is expressed in terms of the DIS and QUAC interchange coefficients [28],  $C_{st,l}^{DIS}$ ;  $C_{st,l}^{QUAC}$  where  $s \neq t$  are two contact surfaces present in the mixture and  $l=1$  (Gibbs energy);  $l=2$  (enthalpy),  $l=3$  (heat capacity).

The equation of the solid–equilibrium curve of a pure solid component 1 including one first order transition is, for temperatures below that of the phase transition [29,30]:

$$-\ln x_1 = (\Delta H_{m1}/R) [1/T - 1/T_{m1}] - (\Delta C_{pm1}/R) [\ln(T/T_{m1}) + (T_{m1}/T) - 1] + (\Delta H_{tr1}/R) [1/T - 1/T_{tr1}] + \ln \gamma_1 \quad (3)$$

Conditions at which Eq. (3) is valid have been specified elsewhere [31]. In Eq. (3),  $x_1$  is the mole fraction and  $\gamma_1$  the activity coefficient of component 1 in the solvent mixture, at temperature  $T$ . In this work, DISQUAC is used to calculate  $\gamma_1$ . All the physical constants needed for calculations are listed in Table 2.

### 3.2. Estimation of the DISQUAC interaction parameters

In terms of DISQUAC, the mixtures under study are regarded as possessing three surfaces: (i) type a, aliphatic, (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, in *n*-alkanes, or alkyl-naphthalenes); (ii) type b, aromatic in polycyclic aromatic compounds (no difference is made between the different aromatic rings involved); type n, amine group in indole. The general procedure applied in the estimation of the interaction parameters has been explained in detail elsewhere [28]. Final parameters are listed in Table 5. As in other applications [9], here the procedure

Table 4  
Heat of melting,  $\Delta H_m$  and eutectic heat,  $\Delta H_{eu}$ , for indole (1) + *n*-alkane (2). Mixtures at 0.1 MPa<sup>a</sup>.

$x_1$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$\Delta H_{eu}/\text{Jg}^{-1}$
<i>n</i> -C <sub>20</sub>		
0.0000	243.50	0
0.1802	153.81	84.49
0.2701	96.29	125.24
0.3625	49.97	166.00
0.4529	0.	207.78
0.5535	19.87	169.98
0.6440	37.40	136.73
0.7349	54.19	102.88
0.8211	70.33	67.90
0.9105	87.21	32.85
1.0000	103.71	0
<i>n</i> -C <sub>24</sub>		
0.0000	151.63	0
0.1746	109.82	36.06
0.2649	91.17	55.22
0.3649	67.35	75.09
0.4534	46.94	93.45
0.5545	21.81	116.77
0.6446	0.	133.16
0.7289	25.27	103.76
0.8194	49.55	65.13
0.9092	76.42	34.91
1.0000	103.71	0
<i>n</i> -C <sub>50</sub>		
0.0000	277.72	0
0.1102	245.04	19.43
0.1988	216.73	35.47
0.2999	191.50	54.31
0.3974	158.58	72.12
0.4932	127.26	89.20
0.5990	98.94	107.58
0.7008	66.02	127.27
0.7961	37.70	144.26
0.9149	0.	166.07
1.0000	103.71	0

<sup>a</sup>Standard uncertainties are:  $u(P)=1$  kPa;  $u(x_1)=0.0005$  and the combined expanded uncertainty (0.95 level of confidence) for enthalpies is  $U_{rc}(\Delta H_m) = U_{rc}(\Delta H_{eu}) = 0.06$ .

is somewhat complicated due to the lack of experimental excess molar enthalpies,  $H_m^E$ , for the investigated systems. Some important remarks are now given.

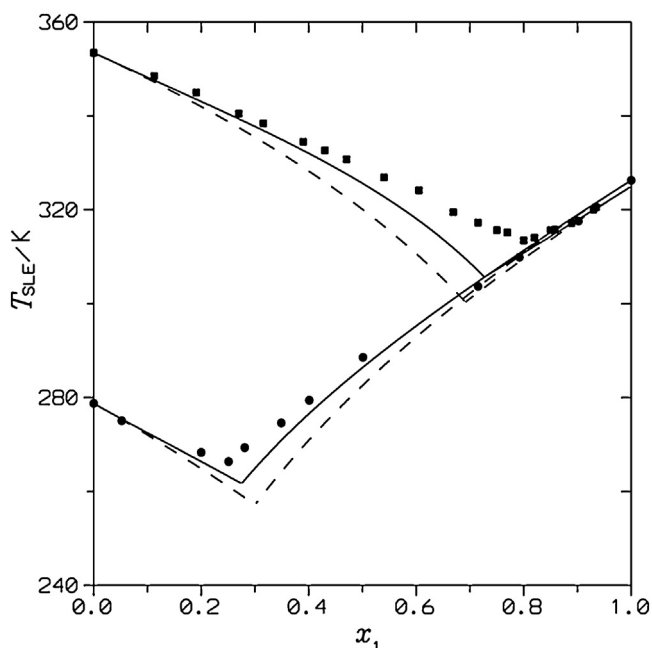
### 3.3. Indole + benzene, or +naphthalene, or +biphenyl

There is only one contact (b,n) in these mixtures. The corresponding DIS and QUAC interaction parameters were determined

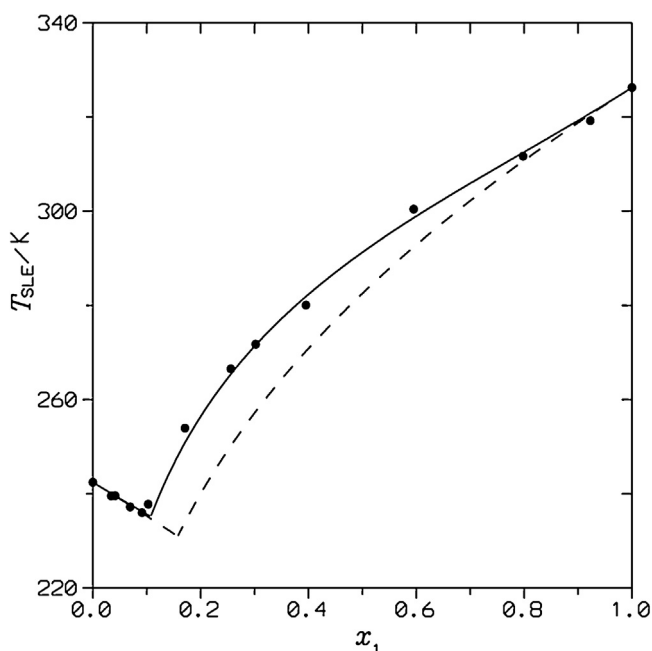
in the previous work of this series [9] on the basis on SLE data for the indole + biphenyl system taking into account our DISQUAC treatment on benzimidazole systems [32]. We remark that the parameters  $C_{bn,1}^{DIS}$  ( $l=1,2$ ) and  $C_{bn,2}^{QUAC}$  are the same as for benzimidazole + benzene or +toluene systems.

### 3.4. Indole + *n*-alkane, or +alkyl-naphthalene

These mixtures are characterized by three contacts: (a,b), (a,n) and (b,n). The interaction parameters for the (a,b) and (b,n) contacts are already known. Particularly, the interaction parameters for the (a,b) contact are merely dispersive and were determined from the study of polycyclic aromatic hydrocarbon + *n*-alkane mixtures [8,9]. The DIS and QUAC interaction parameters for the (a,n) contacts



**Fig. 4.** SLE for the indole(1)+aromatic hydrocarbon(2) mixtures. Points, experimental results: (●), benzene [10]; (■), naphthalene [11]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 4. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

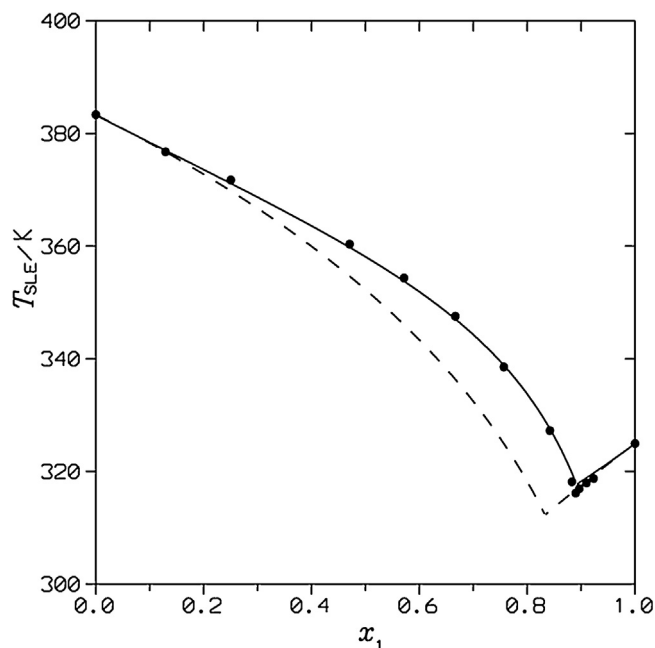


**Fig. 5.** SLE for the indole(1)+1-methylnaphthalene(2) mixture. Points, experimental results [10]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 4. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

have been here determined using the SLE data reported in this work. Along the fitting of the interaction parameters, it is encountered that  $C_{an,1}^{DIS}$  depends on the alkane size. This is discussed below.

#### 4. Theoretical results

A comparison between SLE calculations using DISQUAC with experimental results is shown in Tables 6 and 7 (see also Figs. 1–6).



**Fig. 6.** SLE for the indole(1)+2,6-dimethylnaphthalene(2) mixture. Points, experimental results [11]. Solid lines, DISQUAC calculations with interaction parameters listed in Table 4. Dashed lines, results from the ideal solubility model.

**Table 5**

Dispersive and quasicheical interchange coefficients,  $C_{st,l}^{DIS}$  and  $C_{st,l}^{QUAC}$  ( $l=1$ , Gibbs energy;  $l=2$ , enthalpy;  $l=3$ , heat capacity), for (s,t) contacts<sup>a</sup> in indole + hydrocarbon mixtures.

Contact	$C_{st,1}^{DIS}$	$C_{st,2}^{DIS}$	$C_{st,3}^{DIS}$	$C_{st,1}^{QUAC}$	$C_{st,2}^{QUAC}$	$C_{st,3}^{QUAC}$
(a,b) <sup>b</sup>	0.37 <sup>c</sup> 0.17 <sup>d</sup>	0.465	-0.2			
(a,n) <sup>e</sup>	5.2 -2.5	2.5 <sup>g</sup> 2.5 <sup>g</sup>		3.5 3.5	0.5 <sup>g</sup> 0.5 <sup>g</sup>	
(b,n) <sup>f</sup>	4.1	2.5 <sup>g</sup>		4.	0.5 <sup>g</sup>	

<sup>a</sup> Type a, aliphatic in *n*-alkanes or alkyl-naphthalenes; type b, aromatic in benzene, alkyl-naphthalenes or indole; type n, >NH in indole.

<sup>b</sup> In heterocyclic aromatic molecule, or in polycyclic aromatic hydrocarbon + *n*-alkane.

<sup>c</sup> For *n* (number of C atoms in the *n*-alkane) < 7.

<sup>d</sup> For *n* > 18.

<sup>e</sup> In indole + *n*-alkane.

<sup>f</sup> In indole + aromatic hydrocarbon or + alkyl-naphthalene.

<sup>g</sup> Guessed values.

For the sake of clarity, relative deviations for the equilibrium temperature ( $T_{SLE}$ ), defined as:

$$\sigma_r(T_{SLE}) = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left[ \frac{T_{SLE,exp} - T_{SLE,calc}}{T_{SLE,exp}} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4)$$

are given in Table 6, which also lists the mean absolute deviation for  $T_{SLE}$ :

$$\Delta(T_{SLE})/K = \frac{1}{N} \sum |T_{SLE,exp} - T_{SLE,calc}| \quad (5)$$

In Eqs. (4) and (5),  $N$  stands for the number of data points for each system, DISQUAC provides good SLE results (Table 6). The model also describes the coordinates of the eutectic points in the correct range of temperature and composition (Table 7). Similar calculations from the ideal solubility model (IDSM) are also presented in Tables 6 and 7.

**Table 6**  
SLE results from DISQUAC, using interaction parameters from Table 4, and from the ideal solubility model for indole + hydrocarbon mixtures:  $\Delta(T_{SLE})$ , absolute mean deviation (Eq. (5)),  $\sigma_r(T_{SLE})$ , standard relative deviation (Eq. (4)).

Solvent	$N^A$	DISQUAC		IDEAL		Ref.
		$\Delta(T_{SLE})/K$	$\sigma_r(T_{SLE})$	$\Delta(T_{SLE})$	$\sigma_r(T_{SLE})$	
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	9	0.8	0.003	7.3	0.032	This work
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	9	1.1	0.007	3.5	0.018	This work
<i>n</i> -C <sub>50</sub>	9	3.3	0.010	9.1	0.037	This work
Benzene	10	2.4	0.011	4.6	0.022	[10]
Naphthalene	20	3.1	0.013	5.8	0.024	[11]
1-methylnaphthalene	12	1.2	0.006	6.2	0.035	[10]
2-methylnaphthalene	10	2.3	0.009	2.9	0.012	[10]
	12	2.3	0.009	3.7	0.015	[11]
2,6-dimethylnaphthalene	13	0.8	0.003	4.9	0.021	[11]

<sup>a</sup>Number of data points.

**Table 7**  
Coordinates of the eutectic points ( $x_{1eu}$ ,  $T_{eu}$ ) for indole(1) + hydrocarbon (2) mixtures calculated according to the DISQUAC and ideal solubility models.

Hydrocarbon	$x_{1eu}$			$T_{eu}/K$			Ref.
	Exp.	DQ	IDEAL	Exp.	DQ	IDEAL	
	<i>n</i> -C <sub>20</sub>	0.4529	0.445	0.660	307.8	304.0	
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	0.6446	0.598	0.773	311.6	314.7	307.9	This work
<i>n</i> -C <sub>50</sub>	0.9149	0.947		323.0	307.6		This work
Benzene	0.2552	0.275	0.300	265.90	261.7	257.2	[10]
Naphthalene	0.800	0.724	0.689	313.45	306.0	300.7	[11]
	0.77			313.2			[49]
1-methylnaphthalene	0.0946	0.107	0.158	235.31	235.2	231.0	[10]
2-methylnaphthalene	0.4373	0.412	0.454	282.77	283.5	277.3	[10]
	0.458	0.421	0.461	283.9	283.4	277.2	[11]
2,6-dimethylnaphthalene	0.890	0.892	0.833	316.15	317.7	312.3	[11]

## 5. Discussion

Indole + benzene, or +biphenyl mixtures show slightly positive deviations from the Raoult's law ([9], Fig. 4). The corresponding SLE data are well described by DISQUAC using the same interaction parameters for the (b,n) contacts. Thus,  $\sigma_r(T_{SLE})=0.003$  [9], 0.011 (Table 5) for the mixtures with biphenyl or benzene, respectively. Results for the indole + naphthalene system ( $\sigma_r(T_{SLE})=0.013$  (Table 6)) are quite acceptable (Fig. 4), if one takes into account that this is a partial solid solution mixture.

Systems including *n*-C<sub>20</sub>, or *n*-C<sub>24</sub> show positive deviations from the Raoult's law at  $x_1 > x_{1eu}$  (Figs. 1 and 2), what reveals the existence of rather strong indole-indole interactions in that region. At  $x_1 < x_{1eu}$ , there is a certain enthalpic-entropic compensation and the ideal solubility model represents correctly the SLE data (Figs. 1 and 2). For the *n*-C<sub>50</sub> mixture, IDSM calculations lead to values of the solid-liquid equilibrium temperatures which are higher than the experimental results (Fig. 3). Then, one can conclude that the activity coefficients are overestimated by the model. In fact, the  $\gamma_1$  values derived from the experimental data are lower than 1. This behaviour is due to the difference in size between the mixture compounds, as it is well known that such difference in size causes heterocoordination [33,34]. In the framework of DISQUAC, the size of the compounds is considered through the Flory-Huggins term. At  $x_1=0.5$  and 333.15 K, the combinatorial term is: (-424, -563 and -1242) J mol<sup>-1</sup> for the mixtures with *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>24</sub> and *n*-C<sub>50</sub>, respectively. As a consequence of the large and negative  $C_m^{E,COMB}$  value of the latter system, the  $C_{an,1}^{DIS}$  coefficient must be modified (Table 4) in order to improve results.

Mixtures including alkyl-naphthalenes deviate positively from the Raoult's law in less extension than those with *n*-C<sub>20</sub>, or *n*-C<sub>24</sub> (Figs. 5 and 6) which can be ascribed to the existence of interactions between unlike molecules. Consequently, the IDSM predictions are improved regarding to those for the mentioned alkanes. An interesting result is that DISQUAC can describe mixtures with

*n*-alkanes or with alkyl-naphthalenes using the same set of interaction parameters. This shows that the parameters for the (a,n) and (n,b) contacts have been consistently determined. In this framework, we have explored the possibility of predicting the SLE data of the carbazole + acenaphthene mixture [35] using the interaction parameters listed in Table 5 for indole systems. Calculations have been conducted assuming that acenaphthene is entirely an aromatic molecule ( $r=5.2917$ ;  $q=3.4596$ ). For carbazole, the geometrical parameters are:  $r=5.5324$ ;  $q=3.5486$ ;  $\alpha_{NH}=0.0962$  and  $\alpha_{ARO}=0.9038$ . Physical properties of these pure compounds were taken from the literature [35]. Results from the IDSM application are  $\sigma_r(T_{SLE})=0.024$ ,  $\Delta(T_{SLE})/K=7.7$ ; while the DISQUAC model gives  $\sigma_r(T_{SLE})=0.009$ ,  $\Delta(T_{SLE})/K=2.6$ , which is rather promising.

## 6. Conclusions

SLE measurements are reported for indole + *n*-C<sub>20</sub>, or +*n*-C<sub>24</sub>, or +*n*-C<sub>50</sub> mixtures. The systems with *n*-C<sub>20</sub>, or *n*-C<sub>24</sub> show positive deviations from the Raoult's law at  $x_1 > x_{1eu}$ , indicating the existence of indole-indole interactions in that region. The pentacene mixture shows negative deviation from the Raoult's law due to the system compounds largely differ in size. Indole systems containing *n*-alkanes, aromatic compounds or alkyl-naphthalenes have been treated using DISQUAC. The interaction parameters for the (a,n) contacts are given. DISQUAC improves results from the ideal solubility model.

## Acknowledgments

Funding from the Université Echaid Hamma Lakhdar is gratefully acknowledged.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.10.003>.

## References

- [1] F.B. Dias, M. Maiti, S.I. Hintschich, A.P. Monkman, Intramolecular fluorescence quenching in luminescent copolymers containing fluorenone and fluorene units: a direct measurement of intrachain exciton hopping rate, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 054904.
- [2] K.K. Panthi, T.K. Kinstle, *New Carbazole-, Indole-, and Diphenylamine-Based Emissive Compounds*, Lambert Academic Publishing, 2012.
- [3] V. Kutcherov, A. Lolesnikov (Eds.), *Hydrocarbons*, Intech, Rijeka, Croatia, 2013.
- [4] C.A. Peters, S. Mukherji, W.J. Weber, Unifac modelling of multicomponent nonaqueous phase liquids containing polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (1999) 426–429.
- [5] R.G. Luthy, D.A. Dzombak, C.A. Peters, S.B. Roy, A. Ramaswami, D.V. Nakles, B.R. Nott, Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) A266–A276.
- [6] S.K. Burley, G.A. Petsko, Weakly polar interactions in proteins, *Adv. Protein Chem.* 39 (1988) 125–189.
- [7] H.-G. Franck, J.W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [8] J.A. González, M. Zawadzki, U. Domanska, Thermodynamics of mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Mol. Liq.* 143 (2008) 134–140.
- [9] I. Boudouh, I. Djemani, J.A. González, D. Barkat, Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 764–770.
- [10] C. Yokoyama, T. Ebina, S. Takahashi, Solid-liquid equilibria of six binary mixtures containing indole, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 583–586.
- [11] A.M. Szafranski, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, Solid-liquid phase diagrams of some binary mixtures of key organic coal compounds (biphenyl naphthalene, alkylnaphthalenes, diphenyl ether, indole), *Int. Data Ser. Sel. Data Mixtures: Ser. A* 1 (1984) 40–50.
- [12] H.V. Kehiaian, Group contribution methods for liquid mixtures: a critical review, *Fluid Phase Equilib.* 13 (1983) 243–252.
- [13] U. Domanska, T. Hofman, J. Rolinska, Solubility and vapour pressures in saturated solutions of high molecular weight hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 32 (1987) 273–293.
- [14] P. Claudy, J.M. Lefebvre, Phase transitions in even *n*-alkanes  $C_nH_{2n+2}$ :  $n = 16–28$ . Characterization by differential calorimetric analysis and by thermo-optical analysis. Effect of deuteration, *Calorim. Anal. Therm.* 22 (1991) 282–290.
- [15] J. Rolinska, T. Hofman, Solubilities of some long-chain *n*-alkanes in dipropyl ether, dibutyl ether, 1-chlorobutane, and 1-chlorooctane as functions of temperature, *J. Chem. Eng. Data* 4 (9) (2004) 492–496.
- [16] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Rogalski, Solid-liquid equilibria of systems containing pyrene and long chain normal-alkanes, *Fluid Phase Equilib.* 148 (1998) 139–146.
- [17] R. Mahmoud, R. Solimando, M. Bouroukba, M. Rogalski, Solid-liquid equilibrium and excess enthalpy measurements in binary {dibenzofuran or xanthene + normal long-chain alkane} systems, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 433–436.
- [18] S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud, Solid-liquid equilibria of binary systems containing *n*-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran prediction with UNIFAC model, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 565–570.
- [19] CIAAW, Atomic Weights of Theelements 2015, 2015 [ciaaw.org/atomic-weights.htm](http://ciaaw.org/atomic-weights.htm).
- [20] I. Boudouh, S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud, D. Barkat, Measurement and prediction of solid-liquid equilibria for systems containing biphenyl in binary solutions with long chain *n*-alkanes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 793–801.
- [21] M.C. Costa, M.P. Rolemberg, A.J.A. Meirelles, J.P.A. Coutinho, M.A. Krähenbühl, The solid-liquid phase diagrams of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms, *Thermochim. Acta* 496 (2009) 30–36.
- [22] T. Inoue, Y. Hisatsugu, R. Ishikawa, M. Suzuki, Solid-liquid phase behaviour of binary fatty acid mixtures. 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid and palmitic acid, *Chem. Phys. Lipids* 127 (2004) 161–173.
- [23] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press, Oxford, 1952.
- [24] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, 1968.
- [25] H.V. Kehiaian, J.-P.E. Grolier, G.C. Benson, Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasichemical theory in terms of group surface interactions, *J. Chim. Phys.* 75 (1978) 1031–1048.
- [26] M.R. Tiné, H.V. Kehiaian, A comparative study of thermodynamic properties on *n*-alkane or cycloalkane mixtures with aliphatic linear or heterocyclic molecules containing the same functional groups, *Fluid Phase Equilib.* 32 (1987) 211–248.
- [27] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, A. Ait-Kaci, Application of the zeroth approximation of the DISQUAC model to cyclohexane (1) + *n*-alkane (2) mixtures. Comparison of results obtained for these systems using different combinatorial entropy terms, *Fluid Phase Equilib.* 112 (1995) 63–87.
- [28] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 4. Application of the DISQUAC model to mixtures of 1-alkanols with primary or secondary linear amines. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results, *Fluid Phase Equilib.* 168 (2000) 31–58.
- [29] P.B. Choi, E. McLaughlin, Effect of a phase transition on the solubility of a solid, *AIChE J.* 29 (1983) 150–153.
- [30] R.F. Weimer, J.M. Prausnitz, Complex formation between carbon tetrachloride and aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3643–3644.
- [31] J.A. González, U. Domanska, Thermodynamics of mixtures containing a very strongly polar compound Part I. Experimental phase equilibria (solid-liquid and liquid-liquid) for sulfolane + alkan-1-ols systems. Analysis of some mixtures including sulfolane in terms of DISQUAC, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1034–1042.
- [32] U. Domanska, M. Zawadzki, J.A. González, Thermodynamics of organic mixtures containing amines. X. Phase equilibria for binary systems formed by imidazoles and hydrocarbons: experimental data and modelling using DISQUAC, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 545–552.
- [33] J.A. González, J.C. Cobos, I. García de la Fuente, Thermodynamics of binary mixtures containing secondary amides, *J. Mol. Liq.* 115 (2004) 93–103.
- [34] J.A. González, J.C. Cobos, I. García de la Fuente, I. Mozo, Thermodynamics of mixtures containing amines. IX. Application of the concentration-concentration structure factor to the study of binary mixtures containing pyridines, *Thermochim. Acta* 494 (2009) 54–64.
- [35] Y. Wei, X. Zhang, J. Zhang, L. Dang, H. Wei, Solid-liquid equilibrium of some polycyclic aromatic hydrocarbons in wash oil, *Fluid Phase Equilib.* 319 (2012) 23–29.
- [36] S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, Thermodynamic properties of strain in heteroatom derivatives of indene, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 12271–12279.
- [37] K. Khimeche, Y. Boumrah, M. Benziane, A. Dahmani, Solid-liquid equilibria and purity determination for binary *n*-alkane + naphthalene systems, *Thermochim. Acta* 444 (2006) 166–172.
- [38] D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud, H.A.J. Oonk, M.A. Cuevas-Diarte, *Chem. Matter* 16 (2004) 786–798.
- [39] P. Barbillon, L. Schuffenecker, J. Dellacherie, D. Balesdent, M. Dirande, Variation d'enthalpie subie de 260 K a 360 K par les *n*-paraffines, comprises entre l'octadecane et l'hexacosane, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 88 (1991) 91–113.
- [40] U. Domanska, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, Enthalpies of fusion and solid-solid transition of even-numbered paraffins  $C_{22}H_{46}$ ,  $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{26}H_{54}$  and  $C_{28}H_{58}$ , *Thermochim. Acta* 179 (1991) 265–271.
- [41] G. Vitali, Solid-phase diagrams of biphenyl + normal alkanes ( $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ) and some alkanolic acids ( $C_{12}$ ,  $C_{16}$ ) + octacosane, *Int. Data Ser. Sel. Data Mixtures: Ser. A* 2 (1984) 92–95.
- [42] A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith, L.B. Skinner, Properties of pure normal alkanes in the  $C_{17}$ – $C_{36}$  range, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955), 2017–L 2019.
- [43] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray, Normal alkanes, multialkane synthetic method model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 115–143.
- [44] A. Hammami, A.K. Mehrotra, Liquid-solid-solid thermal behaviour of  $n$ - $C_{44}H_{90}$  +  $n$ - $C_{50}H_{102}$  and  $n$ - $C_{25}H_{52}$  +  $n$ - $C_{28}H_{58}$  paraffinic binary mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 111 (1995) 253–272.
- [45] E.S. Domalski, E.D. Hearing, Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase, *J. Phys. Ref. Data* III (25) (1996) 1–525.
- [46] K. Khimeche, A. Dahmani, Solid-liquid equilibria of naphthalene + alkanediamine mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 382–385.
- [47] J.P. McCullough, H.L. Finke, J.F. Messerly, T.C. Kincheloe, G. Waddington, The low temperature thermodynamic properties of naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, trans-decahydronaphthalene and cis-decahydronaphthalene, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1105–1116.
- [48] W.E. Acree, Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpies of fusion and melting point temperature compilation, *Thermochim. Acta* 189 (1991) 37–56.
- [49] H. Takiyama, H. Suzuki, H. Uchida, M. Matsuoaka, Determination of solid-liquid phase equilibria by using DSC curves, *Fluid Phase Equilib.* 194–197 (2002) 1107–1117.

## Résumé:

Nous nous sommes intéressés à la détermination des solubilités de mélanges binaires formés du biphenyl, dibenzofurane, et indole en solution dans des *n*-alcanes tels que le *n*-octadécane, le *n*-eicosane, le *n*-heneicosane, le *n*-tétracosane, le *n*-pentacosane, le *n*-triacontane, le *n*-hentriacontane, le *n*-hentetracontane, et le *n*-pentacontane pour ainsi former trois séries homologues (19 systèmes binaires), puis à modéliser ces systèmes par des méthodes basées sur les contributions de groupes, afin d'estimer leurs propriétés thermodynamiques. Pour l'étude des équilibres solide- liquide de ces systèmes, on a appliqué le modèle UNIFAC modifié, dans ses deux versions de Dortmund et Lyngby, ainsi que le modèle DISQUAC, ceci en tenant compte des interactions énergétiques entre les groupements fonctionnels. L'analyse et la discussion des résultats obtenus nous ont permis de connaître les limites d'application de ces méthodes aux systèmes formés de molécules à haut poids moléculaire et la détermination des propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés {Aromatique + *n*-alcanes}, en particulier les coefficients d'activité.

**Mots clés :** Coefficients d'activité, Equilibres solide-liquide, Méthodes de contribution de groupes, UNIFAC, DISQUAC, *n*-alcanes, aromatique.

## Abstract:

We are interested in the determination of the solubilities of binary mixtures of biphenyl, dibenzofuran and indole in solution in *n*-alkanes such as *n*-octadecane, *n*-octacosane, *n*-heneicosane, *n*-tetracosan, *n*-pentacosane, *n*-triacontane, *n*-hentriacontane, *n*-hentetracontane, and *n*-pentacontane to form three homologous series (19 binary systems), and then modeling these systems by methods based on group contributions, In order to estimate their thermodynamic properties. For the study of the solid-liquid equilibria of these systems, the modified UNIFAC model was applied in its two versions of Dortmund and Lyngby, as well as the DISQUAC model, taking into account the energy interactions between the functional groups. The analysis and the discussion of the results obtained allowed us to know the limits of application of these methods to the systems formed of molecules with high molecular weight and the determination of the thermodynamic properties of the studied systems (Aromatic + *n*-alkanes), in particular The activity coefficients.

**Key words:** Activity coefficients, Solid-liquid equilibrium, Group contribution model, UNIFAC, DISQUAC, *n*-alkanes, aromatic.

## المخلص:

في هذا العمل تم التطرق إلى تحديد ذوبانية الخلائط الثنائية المكونة من البيفينيل، بنزوفوران والإندول في محلول الألكانات الخطية التالية: *n*-heneicosane, *n*-tetracosan, *n*-pentacosane, *n*-triacontane, *n*-pentacontane و *n*-hentriacontane, *n*-hentetracontane *n*-octadecane, *n*-octacosane, ثم محاكاة هذه الأنظمة عن طريق طرق إسهام مجموعة. و من أجل دراسة التوازن سائل صلب لهذه الأنظمة قمنا بتطبيق نموذج UNIFAC المطور بنسخته، Dortmund و Lyngby وكذلك استعملنا نموذج DISQUAC مع الأخذ بالاعتبار للتأثيرات الطاقوية بين المجموعات الوظيفية للجزيئات.

تحليل و مناقشة النتائج المتحصل عليها مكنتنا من معرفة مدى صلاحية تطبيق هذه الطرق و النماذج على الأنظمة المكونة من جزيئات ذات وزن جزيئي كبير، و تحديد الخصائص الترموديناميكية للأنظمة المدروسة وعلى الأخص حساب معاملات الفعالية.

**الكلمات المفتاحية:** معاملات الفعالية، التوازن سائل صلب، طرق إسهام مجموعة، UNIFAC، DISQUAC، عطري.