



**HAL**  
open science

# Application des méthodes chromatographiques pour caractériser les propriétés physico-chimiques de composés peu volatiles

Fabrice Mutelet

► **To cite this version:**

Fabrice Mutelet. Application des méthodes chromatographiques pour caractériser les propriétés physico-chimiques de composés peu volatiles. Génie des procédés. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ015S . tel-01775483

**HAL Id: tel-01775483**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775483>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# UNIVERSITÉ DE METZ

UFR Sciences Fondamentales et Appliquées  
Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique

---

THESE

Présentée par

**Fabrice MUTELET**

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

de l'Université de Metz

## **APPLICATIONS DES METHODES CHROMATOGRAPHIQUES POUR CARACTERISER LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE COMPOSES PEU VOLATILS**

Soutenue le 25 Octobre 2001 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	J.L. DARIDON	Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour
	J.P. GROLIER	Professeur – Université de Blaise Pascal (Clermont Ferrand)
Examineurs :	M.H. GUERMOUCHE	Professeur – Université d'Alger (Algérie)
	G. MAURER	Professeur – Université de Kaiserslautern (Allemagne)
	F. MONTEL	Docteur Ingénieur – TotalFinaElf (Pau)
	E. NEAU	Professeur – Université de Luminy (Marseille)
	M. ROGALSKI	Professeur – Université de Metz
	R. SOLIMANDO	Maître de conférences – ENSIC- INPL (Nancy)

*A mes parents*

*A Marie*

*A ma famille*

*A mes amis*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2001044S
Cote	SM3 01/15
Loc	Magasin

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyses Chimiques sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur M. ROGALSKI.

Qu'il puisse trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour les précieux conseils qu'il n'a cessés de me prodiguer tout au long de ces années de travail. Je l'en remercie en l'assurant de mon profond respect.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur J.L. DARIDON, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et Monsieur J.P. GROLIER, Professeur à l'Université Blaise Pascal qui ont bien voulu accepter d'être les rapporteurs de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur G. MAURER, Professeur à l'Université de Kaiserslautern, dont la présence dans le jury me fait grand plaisir et m'honore.

Je suis très reconnaissant à Monsieur M.H. GUERMOUCHE, Professeur à l'Institut de Chimie d'Alger d'avoir accepté de participer à ce jury. Qu'il soit assuré de ma profonde amitié.

Qu'il me soit permis de témoigner ma très vive reconnaissance à Monsieur F. MONTEL, Docteur à la Compagnie Pétrolière TOTALFINAELF, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Que Madame E. NEAU, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille II veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour sa présence dans le jury.

Je tiens à apporter mes plus vifs remerciements à R. SOLIMANDO, Maître de Conférences à l'E.N.S.I.C. pour sa présence dans le jury. J'ai particulièrement apprécié les discussions et ses profondes qualités humaines. Qu'il soit assuré de ma profonde amitié.

Enfin, je voudrai adresser mes vifs et sincères remerciements à ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

## **TABLE DES MATIERES**

	page
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>I.1/ Introduction</b>	<b>14</b>
<b>I.2/ Estimations de propriétés physico-chimiques et des propriétés (P V T)</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1/ Méthodes prédictives pour l'estimation des propriétés des corps purs</b>	<b>14</b>
<b>I.2.2/ Les équations d'état issues de la théorie de van der Waals</b>	<b>15</b>
<b>I.3/ Forces intermoléculaires et potentiels d'interaction</b>	<b>21</b>
<b>I.3.1/ Les forces de dispersion de London</b>	<b>21</b>
<b>I.3.2/ Les forces répulsives</b>	<b>21</b>
<b>I.3.3/ Les forces dipolaires de Keesom</b>	<b>22</b>
<b>I.3.4/ Les forces induites de Debye</b>	<b>22</b>
<b>I.3.5/ Les interactions spécifiques</b>	<b>23</b>
<b>I.3.5.1/ Les forces de liaisons hydrogène</b>	<b>23</b>
<b>I.3.5.2/ Les forces de transfert de charge</b>	<b>23</b>
<b>I.3.6/ Potentiels d'interaction</b>	<b>24</b>
<b>I.3.6.1/ Potentiel de sphères dures</b>	<b>24</b>
<b>I.3.6.2/ Potentiel de Lennard-Jones</b>	<b>24</b>
<b>I.3.6.3/ Potentiel de Stockmayer</b>	<b>25</b>
<b>I.4/ Description des interactions des molécules en solution</b>	<b>25</b>
<b>I.4.1/ Les échelles de polarité</b>	<b>26</b>
<b>I.5/ Les modèles de solvation</b>	<b>26</b>
<b>I.5.1/ Modèle de Kamlet, Taft et al.</b>	<b>27</b>
<b>I.5.2/ Modèle de solvation de Poole et al.</b>	<b>30</b>
<b>I.5.3/ Le modèle de solvation d'Abraham et al.</b>	<b>31</b>

<b>I.6/ Les modèles de solvation théoriques</b>	<b>32</b>
<b>I.6.1/ Modèle de Murray et al.</b>	<b>33</b>
<b>I.6.2/ Modèle de Einfeld et Maurer</b>	<b>34</b>
<b>I.7/ Relation entre les propriétés thermodynamiques et le modèle LSER</b>	<b>35</b>
<b>I.7.1/ La température d'ébullition normale et la propriétés critiques</b>	<b>35</b>
<b>I.7.2/ Relation entre les paramètres des équations d'état cubique et le modèle LSER</b>	<b>41</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>II.1/ Introduction</b>	<b>45</b>
<b>II.2/ Stratégie pour la détermination des paramètres LSER</b>	<b>48</b>
<b>II.3/ Le phénomène d'adsorption</b>	<b>48</b>
<b>II.4/ Méthodes de calculs des paramètres LSER à partir des résultats obtenus par chromatographie gazeuse</b>	<b>50</b>
<b>II.4.1/ Détermination du coefficient de partage</b>	<b>50</b>
<b>II.4.2/ Méthode de calcul des paramètres <math>\pi_2^H</math>, <math>\Sigma\alpha_2^H</math> et <math>\Sigma\beta_2^H</math></b>	<b>52</b>
<b>II.4.2.1/ Choix des sondes</b>	<b>53</b>
<b>II.4.2.2/ Choix des phases stationnaires</b>	<b>54</b>
<b>II.5/ Matériels utilisés</b>	<b>54</b>
<b>II.5.1/ Colonnes et sondes utilisées</b>	<b>55</b>
<b>II.5.2/ Préparation des colonnes remplies</b>	<b>55</b>
<b>II.5.3/ Instruments et matériels utilisés</b>	<b>56</b>
<b>II.6/ Résultats des études en isotherme</b>	<b>56</b>
<b>II.6.1/ Mesures du coefficient de partage gaz-liquide</b>	<b>56</b>

II.6.1.1/ Etude sur colonne capillaire apolane désactivée	56
II.6.1.2/ Etude sur colonnes remplies	59
II.6.2/ Mesure des paramètres $\pi_2^H$ , $\Sigma\alpha_2^H$	61
II.7/ Mesure en gradient de température	62
II.7.1/ Mesure du coefficient de partage gaz-liquide	62
II.7.2/ Détermination des paramètres de $\pi_2^H$ et $\Sigma\beta_2^H$	66
II.8/ Détermination de $\Sigma\beta_2^H$ à partir de la chromatographie liquide haute performance (HPLC)	68
II.9/ Mise en place d'une méthode de contribution de groupe pour le calcul du coefficient de partage $\log L^{16}$	69
II.10/ Mesure des volumes apparents à dilution infinie	74
II.10.1/ Dispositif expérimental	74
II.10.2/ Résultats expérimentaux et discussion	75
II.11/ Conclusions	79
<b>CHAPITRE III</b>	
III.1/ Applications du modèle de solvation à l'estimation de la température d'ébullition normale et des propriétés critiques	81
III.1.1/ Présentation du modèle	81
III.1.2/ Résultats et discussion	82
III.1.3/ Estimation de l'enthalpie molaire de vaporisation et de l'entropie molaire de vaporisation	87
III.2/ Prédiction des paramètres de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson modifiée par Coniglio	89

<b>III.2.1/ Introduction</b>	<b>89</b>
<b>III.2.2/ Description du modèle thermodynamique</b>	<b>89</b>
<b>III.2.3/ Base de données</b>	<b>91</b>
<b>III.2.4/ Estimation de la température d'ébullition normale</b>	<b>91</b>
<b>III.2.5/ Restitution des pressions de vapeur et des densités</b>	<b>93</b>
<b>III.2.6/ Estimation de l'enthalpie molaire de vaporisation</b>	<b>94</b>
<b>III.2.7/ Vers une application sur les composés polaires</b>	<b>94</b>
<b>III.3/ Etude de mélanges binaires sous haute et basse pression- Prédiction du paramètre d'interaction de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson</b>	<b>96</b>
<b>III.3.1/ Introduction</b>	<b>96</b>
<b>III.3.2/ Présentation de l'équation d'état cubique</b>	<b>96</b>
<b>III.3.3/ Présentation du modèle</b>	<b>96</b>
<b>III.3.4/ Résultats et discussion</b>	<b>98</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>106</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>115</b>
<b>ANNEXE I</b>	
<b>AI.1 : Sondes de référence utilisées pour la caractérisation des phases stationnaires</b>	<b>117</b>
<b>AI.2 : Valeurs moyennes <math>\log L^{87}</math> obtenues à partir d'une colonne capillaire désactivée d'apolane</b>	<b>118</b>
<b>AI.3 : Résultats sur colonnes remplies à <math>T=98.05^{\circ}\text{C}</math> avec support WHP et phase stationnaire pentacontane</b>	<b>119</b>
<b>AI.4 : Résultats sur colonnes remplies à <math>T=149.70^{\circ}\text{C}</math> avec support WHP</b>	

<b>et phase stationnaire pentacontane</b>	<b>121</b>
<b>AI.5 : Détermination de <math>\Sigma\beta_2^H</math> à partir des coefficients de partage eau/ octanol à 25°C</b>	<b>122</b>
<b>ANNEXE II</b>	
<b>AII.1- Estimation de la température d'ébullition normale à partir du modèle défini dans le paragraphe III.1</b>	<b>126</b>
<b>AII.2 : Estimation de la température critique et de la pression critique à partir des équations (I.38) et (I.40)</b>	<b>147</b>
<b>AII.3 : Estimation de l'enthalpie molaire de vaporisation et de l'entropie molaire de vaporisation à partir de l'équation (III.1)</b>	<b>153</b>
<b>AII.4: Estimation de la température d'ébullition normale à partir du modèle proposé dans le paragraphe III.2.2</b>	<b>157</b>
<b>AII.5: Restitution des pressions de saturation et des densités des liquides saturés des hydrocarbures choisis comme référence à partir du modèle proposé dans le paragraphe III.2.2</b>	<b>162</b>
<b>AII.6 : Estimation des enthalpies de vaporisation à T=298.15 K des hydrocarbures étudiés à partir du modèle présenté dans le paragraphe III.2.2</b>	<b>167</b>
<b>AII.7 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle, <math>\delta P</math> (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur, <math>\delta y</math> (%), pour les systèmes X-Y haute pression</b>	<b>171</b>
<b>AII.8 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle, <math>\delta P</math> (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur, <math>\delta y</math> (%), pour les systèmes X-Y basse pression</b>	<b>173</b>
<b>AII.9 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle, <math>\delta P</math> (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur, <math>\delta y</math> (%), pour les systèmes méthane/hydrocarbures</b>	<b>176</b>
<b>AII.10 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle, <math>\delta P</math> (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur, <math>\delta y</math> (%), pour les systèmes éthane/hydrocarbures</b>	<b>180</b>
<b>AII.11 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle, <math>\delta P</math> (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur, <math>\delta y</math> (%), pour les systèmes azote/hydrocarbures</b>	<b>182</b>

**AII.12 : Ecartés relatifs moyens sur la pression de bulle,  $\delta P$  (%), et écartés relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur,  $\delta y$  (%), pour les systèmes azote/hydrocarbures**

**185**

# **INTRODUCTION**

De nombreuses compilations de données thermodynamiques et physico-chimiques sur les propriétés de corps purs et de mélanges ont été utilisées pour l'élaboration de méthodes prédictives. Les banques de données et d'algorithmes de calculs prévisionnels sont des outils indispensables aussi bien pour les ingénieurs que pour les chimistes, les biochimistes, les pharmacologues et les spécialistes en sciences de l'environnement.

Le problème sur lequel butent tôt ou tard les spécialistes de toutes ces disciplines est le manque de données et les limites des méthodes prédictives. Si nous prenons comme exemple les besoins affichés par le génie d'exploitation de gisement de pétrole, nous nous apercevons qu'il existe plusieurs carences. D'abord, il faut caractériser les composés purs du pétrole. Malgré un effort considérable aboutissant à la caractérisation des composés majoritaires présents dans le pétrole, la connaissance des propriétés est limitée aux composés dont le poids moléculaire n'est pas très élevé. Le nombre d'isomères d'hydrocarbures croît exponentiellement avec le nombre d'atomes de carbones ce qui rend le nombre de composés dans la fraction C11 beaucoup plus important que celui dans la fraction C10. Mais le facteur qui limite le plus nos connaissances est le poids moléculaire qui rend la majorité de méthodes expérimentales inutilisables. En effet, les températures d'ébullition, les paramètres critiques et d'autres grandeurs caractéristiques des transitions de phases sont difficiles à déterminer pour ces composés.

Malheureusement, ces données fondamentales sont en général nécessaires pour utiliser les méthodes prévisionnelles. Par exemple, le calcul de la température critique à l'aide d'une méthode basée sur le principe d'additivité de groupes fonctionnels demande la connaissance de la température d'ébullition. Par contre, il n'existe aucune méthode fiable et générale pour calculer cette dernière. De plus, les limites des méthodes de contributions de groupes sont rapidement mises en évidence avec les composés lourds pour lesquelles il existe une grande variété de structures. Comment utiliser les méthodes de contributions de groupes pour calculer les propriétés de l'adamantane ?

Dans le cas d'un fluide pétrolier ou d'une fraction de pétrole, la seconde difficulté à laquelle nous sommes confrontés est l'estimation des propriétés de mélanges. Cette fois-ci, la connaissance des propriétés de corps purs ne suffit pas. Il faut appliquer des « règles de mélanges » et déterminer des paramètres de mélanges correspondants. Comment trouver le paramètre de mélange adamantane-n-pentacontane ?

Enfin, les composés polaires existent naturellement dans le pétrole mais leur présence est d'habitude négligée. Ce sont les asphaltènes, les résines, les composés acides du pétrole. L'eau, composé extérieur, est souvent mélangée avec le pétrole dans le milieu naturel. Les conséquences physico-chimiques de cette rencontre sont d'une richesse spectaculaire.

Cette brève discussion avait pour but de mettre en évidence l'incompatibilité des méthodes classiques de caractérisation avec les richesses de composés purs et de mélanges composés et les phénomènes présents dans certains systèmes naturels. Bien évidemment, la nécessité a conduit les ingénieurs de génie d'exploitation de pétrole à élaborer des approches purement empiriques mais efficaces. Les composés sont remplacés par un pseudo-composé (à définir) ou des fractions (à définir) auxquels on attribue les propriétés caractéristiques déterminées sur la base de certaines propriétés mesurables comme la densité, la masse molaire etc.

Le but de notre travail est de construire une passerelle entre ces deux approches, ou plus modestement, de faire les premiers pas dans cette direction. Nous nous fixons pour objectif de construire les bases d'une méthode permettant de caractériser les propriétés de mélanges complexes à partir des expériences réalisables aussi bien dans le cas d'un composé léger que d'un composé lourd ou bien d'un mélange de composés dont les propriétés sont proches (une fraction de pétrole par exemple).

D'abord, nous avons étudié la faisabilité d'une telle approche. Le moment crucial est le choix des paramètres physico-chimiques mesurables. Nous avons choisi de travailler avec les descripteurs du modèle LSER (Linear Solvation Energy Relationship)

décrit dans le chapitre I. Cette approche permet d'établir la dépendance fonctionnelle entre les différentes propriétés physico-chimiques et les descripteurs déterminés en grande partie par des méthodes chromatographiques. La méthode LSER très utilisée en chimie n'a jamais été utilisée par la thermodynamique chimique et le génie des procédés. Nous avons appliqué cette approche pour la corrélation et la prévision d'une série de propriétés thermodynamiques des fluides.

Une première étude présentée dans le chapitre III sur les propriétés des corps purs telles que la température d'ébullition normale et les propriétés critiques de composés organiques a conduit à la mise en place d'un modèle prévisionnel dont les bases théoriques sont justifiées dans le chapitre I.

Une équation d'état est l'outil le plus polyvalent pour déterminer les propriétés thermodynamiques des fluides. Nous nous proposons d'élaborer une méthode permettant de déterminer les paramètres d'une équation d'état d'un système complexe en utilisant les données caractéristiques obtenues par voie expérimentale.

L'application des équations d'état aux mélanges nécessite des règles de mélanges dans lesquelles les interactions moléculaires sont représentées par un paramètre d'interaction binaire noté  $k_{ij}$ . Nous avons mis au point un modèle afin d'estimer ce paramètre en fonction de la température et de la nature des composés à partir de données expérimentales.

Un autre volet de notre travail concerne la détermination expérimentale des descripteurs LSER et plus particulièrement des paramètres de composés peu volatils. Les différentes méthodes testées ( chapitre II) englobent à la fois les méthodes classiques présentées dans la littérature mais aussi de nouvelles approches.

## **CHAPITRE I**

### **EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES ET MODELE LINEAR SOLVATION ENERGY RELATIONSHIP (LSER)**

## **I.1/ Introduction**

L'estimation des propriétés thermophysiques des hydrocarbures lourds a suscité un grand intérêt depuis ces dernières années, tant dans le domaine de l'industrie chimique pour des problèmes d'environnement que dans le domaine de l'industrie pétrolière pour la modélisation des coupes lourdes des fluides de gisement.

Il existe évidemment de nombreuses méthodes dans la littérature pour estimer les températures d'ébullition normales, les propriétés critiques et les pressions de vapeur [1-9]. Les méthodes de contributions de groupes sont apparues au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Leur intérêt réside dans le caractère prévisionnel et la souplesse de mise en œuvre. Il est possible de distinguer deux grandes familles, à savoir les méthodes s'appliquant aux corps purs et celles concernant les mélanges. Récemment, d'autres approches [10-16] ont proposé de relier ces propriétés à des paramètres physico-chimiques calculés à partir de la chimie quantique caractérisant la molécule étudiée.

Il existe de nombreuses méthodes dans la littérature permettant le calcul de pression de vapeur et de volume de liquide à partir des équations d'état. Malgré de nombreux efforts, ces approches ne sont pas générales et nécessitent la connaissance de paramètres difficilement accessibles expérimentalement pour les hydrocarbures lourds, telles que les propriétés critiques, le facteur acentrique ou la température d'ébullition normale.

Tous les modèles présentés nécessitent l'utilisation de paramètres difficilement mesurables pour des composés ou mélanges complexes. Les méthodes de contributions de groupes proposées pour prédire les paramètres des équations d'état ou les propriétés physico-chimiques demandent la connaissance de la structure des composés étudiés. Un grand nombre de paramètres est introduit pour corriger les effets dus à la structure ou les interactions entre groupes voisins. Dans ce cas, la qualité des estimations de propriétés physico-chimiques de composés complexes est très aléatoire.

Ainsi avons-nous été amenés à définir de nouvelles méthodes qui soient basées exclusivement sur des paramètres mesurables expérimentalement caractérisant les interactions moléculaires de corps purs et de mélanges.

Dans un premier temps, nous justifierons le choix de notre démarche à travers quelques modèles prévisionnels permettant l'estimation de propriétés de corps purs. Notre principal objectif étant de mettre au point un modèle pour déterminer les propriétés P V T, nous présenterons les équations d'état ainsi que les méthodes de détermination de leurs paramètres. Désireux de mettre en place des méthodes prévisionnelles basées sur des propriétés physico-chimiques caractérisant les interactions moléculaires, nous rappellerons les forces intermoléculaires ainsi que les modèles dits de solvation utilisant de tels paramètres. Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous exposons les bases théoriques prouvant l'existence de liens entre les propriétés physico-chimiques étudiées et les modèles de solvation.

## **I.2/ Estimations de propriétés physico-chimiques et des propriétés (P V T)**

### **I.2.1/ Méthodes prédictives pour l'estimation des propriétés des corps purs**

Les méthodes les plus utilisées sont celles basées sur les contributions de groupes. Elles permettent une bonne estimation des propriétés critiques [1-7], de la température d'ébullition normale [1,8,9]. Cette approche n'a aucune base théorique lorsqu'elle est appliquée à la température d'ébullition normale ou aux propriétés critiques. De plus, il faut souligner qu'un grand nombre de paramètres correctifs est introduit pour représenter les effets structuraux et de proximité dans le cas de composés complexes multi fonctionnels.

Récemment, de nombreux modèles QSPR ( Quantitative Structure-property relationship) et QSAR ( Quantitative Structure Activity Relationships) ont été développés pour la prédiction de propriétés telles que les pressions de vapeur [10-11], la température d'ébullition normale [12-14] et les coefficients de partage [15-16]. Les descripteurs utilisés dans cette approche décrivent la topologie, la géométrie et la nature

électronique de la molécule. Ils sont soit calculés à l'aide de la chimie quantique soit à partir de paramètres mesurés expérimentalement. En général, les corrélations ne permettent pas d'estimer les propriétés avec une grande précision.

### **1.2.2/ Les équations d'état issues de la théorie de van der Waals**

Les équations d'état peuvent être divisées en deux grandes familles :

- Le premier type regroupe les équations d'état cubiques issues de la théorie de fluide de van der Waals. Les modèles utilisés actuellement conservent le terme répulsif de van der Waals et modifient de façon empirique le terme attractif.
- La seconde catégorie regroupe l'ensemble des équations basées sur les théories récentes des fluides et sur les résultats de la thermodynamique statistique. Ces équations, beaucoup plus complexes par leur structure, reposent sur des bases théoriques plus rigoureuses.

Parmi les nombreuses équations publiées dans la littérature, nous avons relevé les équations de Beret et Prausnitz [17], de Chen et Kreglewski [18] et de Chien et al. [19] qui permettent de prédire les propriétés thermodynamiques de corps avec une bonne précision. L'intérêt récent pour l'équation proposée par Radosz et Huang [20] Statistical associating fluid theory (SAFT) trouve sans nul doute son origine dans l'aptitude à restituer l'ensemble des propriétés thermodynamiques de composés complexes tels que les polymères [21-22] mais aussi des équilibres de phases [23-24]. Du point de vue pratique, les résultats obtenus avec l'équation SAFT sur les propriétés de corps purs sont moins fiables que ceux d'une équation d'état cubique. Nous avons conclu [25] que la généralisation des paramètres de l'équation SAFT pose de sérieux problèmes dans le cas de composés formant des liaisons hydrogène.

Les équations d'état cubiques très utilisées en thermodynamique pour des raisons de simplicité, de rapidité de temps de calcul et de leur aptitude pour la prévision des équilibres de phases existent sous de nombreuses formes dans la littérature. Parmi les plus connues, nous pouvons citer celles de van der Waals [26], de Redlich-Kwong [27], Soave [28] et de Peng-Robinson [29]. Nous avons relevé les travaux de Salerno et al. [30], Magoulas et al. [31], Watson et al. [32], Carrier et al. [33] puis de Coniglio [34] qui ont proposé des modèles prévisionnels pour estimer les pressions de vapeur, les enthalpies de vaporisation et les volumes des n-alcanes lourds.

Toutefois, les paramètres des équations d'état cubiques sont généralement calculés à partir de grandeurs difficilement accessibles expérimentalement pour les hydrocarbures lourds, telles que les propriétés critiques et le facteur acentrique ou la température d'ébullition normale. Ces grandeurs sont alors estimées par des corrélations.

Les équations d'état cubiques dérivées de l'équation de van der Waals [26] peuvent se présenter sous une forme générale :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (I.1)$$

Où P représente la pression, V est le volume, T est température du système étudié et u et w sont des constantes dont les valeurs sont définies en fonction de la forme de l'équation d'état étudiée. Le covolume b définit le volume propre des molécules du fluide et a(T) est une fonction de la température rendant compte des interactions attractives entre les molécules.

Le covolume b est calculé à partir des contraintes critiques imposées à l'équation d'état. Cependant dans le cas de composés lourds, de nombreux auteurs ont proposé des corrélations pour estimer ces paramètres (Robinson et Peng [35], Ambrose et al. [36-37], Rogalski et al. [38]). Coniglio [34] a proposé de rattacher l'estimation du pseudo-covolume au volume de van der Waals estimé selon la procédure de Bondi.[39].

Tableau I.1 : Paramètres u, v, a(T) et b des équations d'état cubiques

Equation	u	v	b	a(T)
Van Der Waals	0	0	$\frac{RT_C}{8P_C}$	$\frac{27R^2T_C^2}{64P_C}$
Redlich Kwong	1	0	$\frac{0.08664 \times RT_C}{P_C}$	$\frac{0.42748R^2T_C^{2.5}}{P_C \times \sqrt{T}}$
Soave	1	0	$\frac{0.08664 \times RT_C}{P_C}$	$\frac{0.42748 \times R^2T_C^2}{P_C} \times \left[1 + fw(1 - T_R^{1/2})\right]^2$ $fw = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0.07780 \times RT_C}{P_C}$	$\frac{0.45724 \times R^2T_C^2}{P_C} \times \left[1 + fw(1 - T_R^{1/2})\right]^2$ $fw = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^3$
Peng-Robinson modifié [42]	2	-1	$0.045572 \times \frac{RT_C}{P_C}$	$a = 0.45724 \times \frac{R^2T_C^2}{P_C} \times \left[1 + m_s \times \left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{0.445}\right]\right]^2$ $m_s = 6.81256 \times \left[(1.12754 + 0.51725 \times \omega - 0.00374 \times \omega^2)^{0.445} - 1\right]$

Selon van der Waals, le paramètre d'attraction a(T) sensé représenter les forces d'attraction est en général déterminé en référence aux propriétés du fluide à la saturation. En effet, le transfert d'une molécule de la phase liquide à l'état gazeux caractérise l'énergie de cohésion à l'intérieur du liquide et peut être déduit de l'énergie de vaporisation. Ainsi la fonction a(T) est en général ajustée à l'aide de données expérimentales de pressions de vapeur. Pour donner à cette fonction un caractère général, on utilise des fonctions qui font appel aux propriétés critiques ou à la température d'ébullition (Tableau I.2).

Le paramètre de forme « m » équivalent au facteur acentrique  $\omega$  permet de tenir compte de la taille et de la forme de la molécule ( effet de longueur de chaîne pour les alcanes normaux, effet de substitution pour les alcanes ramifiés, effet de non-planéité, effet d'encombrement stérique intra moléculaire pour les groupements isopropyle et tertibutyle liés à un cycle aromatique ou naphénique, effet de planéité caractéristique des aromatiques polynucléaires). Ce paramètre peut être estimé à partir de méthodes de contributions de groupes (Carrier et al. [32] Coniglio [34]). Rogalski et al. [40] ont montré que ce paramètre pouvait être rattaché à l'entropie molaire de vaporisation calculée à la température d'ébullition normale.

Le principal défaut de toutes les équations d'état cubiques est la mauvaise restitution des propriétés volumiques de liquides. Cependant, Pénéloux et al. [41], Rauzy [42] ont montré que l'application d'une translation de volume  $c$  à l'équation d'état permettait de corriger ces volumes sans modifier les calculs de pressions de vapeur. Ce paramètre  $c$  peut être soit une constante soit une fonction de la température. La correction volumique est calculée soit à partir des propriétés critiques soit à l'aide de méthodes de contributions de groupes. L'équation (I.1) corrigée par rapport aux volumes doit s'écrire :

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - \tilde{b}} - \frac{a(T)}{\tilde{V}^2 + u\tilde{b}\tilde{V} + w\tilde{b}^2} \quad (I.2)$$

Où  $\tilde{V}$  et  $\tilde{b}$  représentent respectivement le pseudo-volume et le pseudo-covolume. Le volume  $V$  et le covolume  $b$  sont obtenus après translation :

$$V = \tilde{V} - c \text{ et } b = \tilde{b} - c \quad (I.3)$$

Coniglio [34] propose de calculer la correction de volume fonction de la température à partir de la relation suivante:

$$c(T) = c(T_b) * [1 + \alpha_0 * (1 - Y) + \beta_0 * (1 - Y)^2] \quad (I.4)$$

$$\text{avec } Y = \exp(1 - T/T_b) \quad (I.5)$$

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \alpha_1 T_b^2 + \alpha_2 \\ \beta_0 &= \beta_1 T_b^2 + \beta_2 \end{aligned} \quad (I.6)$$

Où  $\alpha_1 = 1.89213 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha_2 = -0.25116$ ,  $\beta_1 = 2.20483 \times 10^{-3}$  et  $\beta_2 = -1.22706$

Les paramètres de mélanges d'une équation d'état sont calculés à partir de règles de mélange quadratiques pour a et linéaires pour b définies par:

$$a = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p x_i x_j a_{ij} \quad \text{avec } a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \times (1 - k_{ij}) \quad (I.7)$$

$$b = \sum_{i=1}^p x_i b_i \quad (I.8)$$

La différence de taille entre les composés d'un mélange impose l'introduction de paramètres d'interaction ajustable ( $k_{ij}$  ou  $a_{ij}$ ) dans le terme attractif pour obtenir des prévisions quantitatives des propriétés liquide-vapeur. De nombreuses corrélations ont été présentées pour estimer les paramètres d'interaction des équations d'état cubiques [43-46]. Ces méthodes sont basées soit sur les propriétés critiques de corps purs et le facteur acentrique soit sur des méthodes de contributions de groupes.

Pour les mélanges complexes tels que les fluides pétroliers, l'utilisation de ces modèles employant des paramètres physico-chimiques inaccessibles expérimentalement pour les composés lourds semble difficile.

Tableau I.2 : Expressions de la fonction  $\alpha(T)$  proposées par différents auteurs

$\alpha(T)=\alpha(T_c)\alpha(T_r)$ où $T_r=T/T_c$	
Soave [28]	$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]$
Soave [47]	$\alpha(T) = 1 + m_1(1 - T_r) + m_2\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)$
Treble et Bishnoi [48]	$\alpha(T) = \exp[m(1 - T_r)]$
Melhem [49]	$\alpha(T) = \exp\left[m_1(1 - T_r) + m_2\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]$
Twu [50]	$\alpha(T) = T_r^{m_1(1-T_r)} \exp\left[m_2(1 - T_r^{m_1})\right]$
$\alpha(T)=\alpha(T_b)\alpha(T_r)$ où $T_r=T/T_b$	
Carrier et al. modifié [51]	$\alpha(T_r) = \left[1 + m_1(1 - T_r^x) - m_2(1 - T_r^y)\right]$
Melhem modifié [49]	$\alpha(T) = \exp\left[f_1(m)(1 - T_r^x) - f_2(m)(1 - T_r^y)\right]$ avec $x=0.4$ $y=1/x$ $f_1(m) = \left[\frac{C_2}{(xC_2 - y)}\right] \times m - \left[\frac{C_1 y}{(xC_2 - y)}\right]$ $f_2(m) = \left[\frac{1}{(xC_2 - y)}\right] \times m - \left[\frac{C_1 x}{(xC_2 - y)}\right]$

Ainsi avons nous été amenés à définir une nouvelle approche permettant d'estimer les propriétés physico-chimiques de corps purs, les paramètres d'équation d'état cubique de corps purs mais aussi les équilibres de mélanges binaires. Ces modèles emploient les descripteurs du modèle Linear Solvation Energy Relationship (LSER) qui caractérisent les forces intermoléculaires ( force de dispersion, polarité, formation de liaisons hydrogène). Après un bref rappel sur ces forces, nous présenterons les différents modèles dits de solvation qui traduisent les différents types d'interactions entre molécules.

### I.3/ Forces intermoléculaires et potentiels d'interaction

Notre intérêt étant limité aux systèmes de composés non électrolytes, nous ne présenterons pas les forces intervenant entre ions et ions-dipôles.

#### I.3.1/ Les forces de dispersion de London

Bien qu'ils possèdent un nuage électronique symétrique, les atomes ou molécules non dipolaires présentent, à chaque instant, un moment dipolaire  $\mu$  résultant de la déformation permanente du nuage. Ce moment agit sur le système électronique de l'atome ou de la molécule voisine comme un dipôle polarisateur fluctuant. Le mouvement électronique est synchronisé de telle sorte qu'une attraction mutuelle en résulte, qui obéit au principe de l'interaction entre dipôle inducteur et dipôle induit :

$$k_{\text{av}} = \frac{-3\alpha'I}{4r^6} \quad (I.9)$$

Les facteurs déterminants de l'équation sont la polarisabilité  $\alpha$  et le potentiel d'ionisation  $I$ .

Les forces de dispersion sont seules responsables de la cohésion des molécules qui possèdent ni charges libres et ni moment électrique.

#### I.3.2/ Les forces répulsives

Les forces répulsives résultent du recouvrement des orbitales électroniques lorsque les molécules se rapprochent à de très courtes distances. Elles ont une très courte portée et une croissance extrêmement rapide lorsque les molécules se rapprochent. On représente souvent l'énergie de répulsion par une fonction exponentielle :

$$U_{\text{rep}} = Ae^{-r/K} \quad (I.10)$$

Où A et K sont des paramètres ajustables et r la distance entre les deux molécules.

### I.3.3/ Les forces dipolaires de Keesom

Les forces d'orientation reposent sur les interactions électrostatiques entre molécules, qui, par suite d'une distribution non symétrique des charges, présentent un moment dipolaire  $\mu$ . Si toutes les orientations sont également probables, les attractions et les répulsions seront compensées; mais lorsque les orientations des dipôles qui conduisent à une attraction seront statistiquement préférées, il en résultera dans le milieu, une énergie qui dépend fortement de la température :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT \cdot r^6} \quad (I.11)$$

Où  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  sont respectivement les moments dipolaires des molécules 1 et 2.

k : constante de Boltzman.

$\epsilon_0$  : permittivité dans le vide

r : distance entre les deux molécules

### I.3.4/ Les forces induites de Debye

Puisque le dipôle électrique d'une molécule a un moment dipolaire permanent, il peut provoquer dans une autre molécule un déplacement de la densité électronique qui conduit à un moment dipolaire induit. L'orientation du dipôle induit est la même que celle de l'inducteur, de sorte qu'il existe entre eux une attraction. Le dipôle induit est d'autant plus important que la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule est grande. L'énergie correspondante, obtenue par intégration pour toutes les directions possibles du dipôle permanent dans l'espace, est:

$$U(r) = -\frac{\alpha \cdot \mu^2}{(4\mu\epsilon_0)^2 r^6} \quad (I.12)$$

Où  $\mu$  : moment dipolaire.

$\alpha$  : polarisabilité de la molécule.

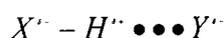
$\epsilon_0$  : permittivité dans le vide.

$r$  : distance entre les deux molécules.

### I.3.5/ Interactions spécifiques

#### I.3.5.1/ Les forces de liaisons hydrogène

L'observation d'une forte association dans les composés qui comportent des groupements hydroxylés ou d'autres groupements dans lesquels un atome d'hydrogène est lié à un atome électronégatif petit, amène à concevoir la présence de forces intermoléculaires spécifiques de longue portée. Une liaison hydrogène inter ou intramoléculaire est formée par l'interaction des entités  $X-H$  et  $\text{:}Y$ . Elle peut se concevoir comme l'étape préliminaire d'une réaction acide-base selon Bronsted:



La plupart des liaisons hydrogènes peuvent être décrites comme une interaction dipôle - dipôle entre la liaison  $X^{\delta-} - H^{\delta+}$  et la paire d'électrons libres  $\text{:}Y$ . L'effet des liaisons hydrogène plus important que les autres interactions dipôle - dipôle est dû à la faible dimension de l'atome d'hydrogène qui gêne peu l'approche stérique réciproque des dipôles.

#### I.3.5.2/ Les forces de transfert de charge

Les effets de transfert de charges sont proches des effets d'association. Ils sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement lorsque les deux

molécules arrivent en proche contact, si une molécule du couple possède un faible potentiel d'ionisation tandis que l'autre a une forte affinité électronique.

### I.3.6/ Potentiels d'interaction

#### I.3.6.1/ Potentiel de sphères dures

Les potentiels de sphères dures conduisent aux structures d'empilement compact et permettent d'étudier sélectivement les propriétés dues à cette géométrie. Ils séparent le rôle structurant des forces répulsives de celui de toutes les autres interactions. Il s'applique à un couple de particules séparées par la distance  $r$  et n'exerçant entre elles aucune attraction.

- $U_{\text{rep}} = +\infty$  si les particules sont en contact ( $r < \sigma$ )
- $U_{\text{rep}} = 0$  partout ailleurs ( $r > \sigma$ )

Où  $\sigma$  est le diamètre de collision.

#### I.3.6.2/ Potentiel de Lennard-Jones

Les interactions générales de van der Waals sont la somme de contributions relatives des trois termes de Keesom, Debye et London. L'énergie potentielle peut résulter d'une combinaison entre différentes forces comme par exemple des forces d'attraction (forces de London) s'exerçant à moyenne distance, et des forces de répulsion (forces de Pauli) qui prédominent à courte distance. Le potentiel de Lennard Jones en est un bon exemple où :

$$U = 4 \cdot \varepsilon_0 \cdot \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{I.13})$$

### I.3.6.3/ Potentiel de Stockmayer

Les interactions entre molécules polyatomiques ne dépendent pas seulement de la distance mais aussi des orientations respectives. Les dimensions moléculaires, combinées au resserrement de la structure locale en phase dense, font dépendre les interactions de la nature des groupes atomiques et des liaisons. L'anisotropie électronique crée des interactions dipolaires à plus longue portée que les forces répulsives et de dispersion. L'anisotropie des molécules peut être prise en compte en ajoutant un terme en  $1/r^3$  au potentiel de Lennard-Jones. L'expression du potentiel de Stockmayer résultant est :

$$U_{dip} = 4 \cdot \epsilon_0 \cdot \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] + \frac{\mu_{D2}}{r_{12}^3} \left[ \mu_{D1} \times \mu_{D2} - \frac{3}{r_{12}^2} (\mu_{D1} \times r_{12}) \times (\mu_{D2} \times r_{12}) \right] \quad (I.14)$$

### I.4/ Description des interactions des molécules en solution

Le point de départ est la théorie du champ de réaction d'Onsager [52,53]. Elle considère une molécule de soluté X possédant un moment dipolaire différent de zéro et entourée par les molécules d'un solvant polaire S ayant un moment dipolaire. La distribution des molécules S autour de la molécule X crée un champ électrostatique  $E_R$  appelé champ de réaction. Par conséquent, X se retrouve dans une cavité limitée par les molécules S, les deux types de molécules subissant une influence réciproque.

Afin de tester la polarité des solvants, des expériences de solutés ( sondes moléculaires) ont été entreprises. Ceci a donné lieu à un nombre considérable de techniques d'élaboration d'échelles de polarité de solvant.

### I.4.1/ Les échelles de polarité

Les premières échelles de polarité ont été élaborées par Winstein et Grunwald [53]. Le principe de cette classification repose sur le calcul d'une constante de vitesse de solvolysse ( $k_s$ ). On obtient une échelle Y, avec  $Y = \log \frac{k_s}{k_0}$ . Y est considéré comme une mesure du pouvoir ionisant du solvant ou son aptitude à stabiliser l'intermédiaire réactionnel d'une réaction.

Plusieurs échelles basées sur l'absorption électronique ont été proposées dans la littérature à partir du déplacement de spectre associé à la formation de complexes. Kosower a développé l'échelle Z [52,53] basée sur un processus de transfert de charge au sein d'un complexe donneur-accepteur. En fonction de la polarité du solvant, la bande d'absorption U.V de transfert de charge subit un déplacement plus ou moins important vers les faibles longueurs d'onde. Les échelles proposées par Brooker et al. sont basées sur les transitions d'énergie. Dimroth, Reichardt et al. proposent d'utiliser la plus longue longueur d'onde de transfert de charge intramoléculaire d'absorption de 4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium)-2,6-diphenylphénol pour établir leur échelle de polarité.

### I.5/ Les modèles de solvation

La solvation d'un soluté X est caractérisée par la formation d'une cavité dans le solvant pour permettre à une molécule X de s'insérer dans celui-ci. Les molécules du solvant interagissent avec les molécules du soluté.

D'un point de vue thermodynamique, l'étude de la solvation pour un couple soluté-solvant implique la décomposition de l'énergie libre totale mise en jeu [54,55] en terme de contributions correspondant aux interactions de différentes natures.

Cette approche a conduit au développement de relations linéaires avec des paramètres d'origine chimique ou physico-chimique susceptibles de quantifier les

variations de l'énergie libre lors des changements d'état d'un système ( LFERs ou Linear Free Energy Relationships) [53,56,57].

### I.5.1/ Modèle de Kamlet, Taft et al.

Kamlet, Taft et al. [53,54,57] ont développé le concept LFER pour expliquer les effets du solvant sur les propriétés spectroscopiques de solutés. Ils l'ont ensuite utilisé pour expliquer les effets du solvant sur les vitesses de réactions chimiques, sur les équilibres chimiques et sur les phénomènes de rétention en chromatographie. Les paramètres introduits dans leur modèle sont dits « paramètres solvatochromiques » et sont déterminés à partir de propriétés physiques connues de la substance pour calculer l'énergie de solvation. Cette approche a permis de prévoir la solubilité et le coefficient de partage de liquide.

La solvation d'une molécule de soluté est composée de 3 étapes ; chacune apportant une contribution à l'énergie libre de solvation  $\Delta G^{\text{solv}}$ .

La première étape correspond à la formation de la cavité dans le solvant de volume égale à celui de la molécule du soluté donnant lieu à un changement de l'énergie libre  $(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{cav}}$ , qui peut être représenté par l'expression suivante :

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{cav}} = A\delta_1^2 \frac{V_2}{100} \quad (\text{I.15})$$

Où  $V_2$  est le volume molaire du soluté,  $\delta_1$  est le paramètre de solubilité du soluté défini par d'Hildebrand et A est une constante.

Ensuite, une réorganisation des molécules du solvant autour de la cavité et une réorganisation de la conformation du soluté à l'intérieur de la cavité correspondant à  $(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{réorg}}$ . En général, la faible valeur de ce terme n'est pas pris en considération.

Enfin, la mise en jeu des interactions de Keesom et Debye entre la molécule de soluté et les molécules voisines de solvant  $(\Delta G^{solv.})_{Dip}$  et la formation d'une liaison hydrogène entre la molécule de soluté et les molécules voisines de solvant correspondant à  $(\Delta G^{solv.})_{HB}$ . La contribution due aux interactions polaires peut être calculée par :

$$(\Delta G^{solv.})_{Dip.} = B\pi_1^*\pi_2^* \quad (I.16)$$

Où  $\pi_1^*$  et  $\pi_2^*$  sont respectivement les paramètres solvatochromiques de dipolarité / polarisabilité des molécules du solvant et de la molécule de soluté et B est une constante.

La formation d'une liaison hydrogène implique des interactions complémentaires donneur et accepteur. Ainsi, la variation de l'énergie de Gibbs est donnée par :

$$(\Delta G^{solv.})_{HB} = C\alpha_1\beta_2 + D\alpha_2\beta_1 \quad (I.17)$$

Où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  représente respectivement la capacité du solvant et du soluté à former une liaison hydrogène (acidité).  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont respectivement les paramètres qui expriment l'habilité du solvant et du soluté à accepter une liaison hydrogène (basicité).

Selon Taft et al. (1985a,b) [58,59], l'énergie libre molaire totale de solvation est égale à :

$$(\Delta G^{solv.})_{total} = (\Delta G^{solv.})_{cav.} + (\Delta G^{solv.})_{reorg.} + (\Delta G^{solv.})_{DP} + (\Delta G^{solv.})_{HB} = E - RT \ln s \quad (I.18)$$

Le modèle LFER proposé par Taft et al. est alors :

$$(\Delta G^{solv.})_{total} = A\delta_1^2 \frac{V_2}{100} + B\pi_1^*\pi_2^* + C\alpha_1\beta_2 + D\alpha_2\beta_1 = E - RT \ln s \quad (I.19)$$

Où E et s sont respectivement une constante dépendant de l'état de référence et la solubilité du soluté.

Dans le cas où une série de solutés est solubilisée dans le même solvant,  $\delta_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\pi_1^*$  sont constants et l'équation (I.19) devient :

$$\ln s = e + a \frac{V_2}{100} + b\pi_2^* + c\beta_2 + d\alpha_2 \quad (\text{I.20})$$

Dans la littérature, la forme du modèle LFER la plus souvent utilisée est :

$$\text{SP} = c + mV_2/100 + s(\pi_2^* + d\delta_2) + a\alpha_2 + b\beta_2 \quad (\text{I.21})$$

Où SP est un paramètre de solvation.

Dans le modèle de Kamlet, Taft et al., les paramètres  $\pi_2^*$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta_2$  sont issus de mesures spectroscopiques [60,61,62]. Les coefficients a, b, c, d, m et s représentent les propriétés du solvant. Ces coefficients peuvent être déterminés par régression linéaire multiple à l'aide des résultats obtenus avec une série de solutés dont les paramètres solvatochromiques sont connus. Un facteur de correction empirique  $\delta_2$  tient compte de la polarisabilité propre du soluté ( $\delta_2=0$  pour les composés aliphatiques non halogénés,  $\delta_2=0.5$  pour les composés aliphatiques halogénés et  $\delta_2=1$  pour les composés aromatiques). On notera l'absence de terme de contribution aux interactions de dispersion dans l'expression (I.21), ceci provenant du fait que cette expression a été créée pour des systèmes où le transfert s'effectue entre deux phases liquides où le changement de contribution est faible. Par contre, dans le processus de transfert qui nous intéresse (phase gazeuse vers une phase liquide), l'équation de solvation doit tenir compte des interactions de dispersion [54].

Les travaux de Kamlet et al. [57] marquent une étape importante mais la détermination des paramètres solvatochromiques rend son utilisation pratique difficile. Bien que les paramètres  $\pi_2^*$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta_2$  se déterminent expérimentalement, le paramètre  $\delta_2$  est un facteur empirique dont la valeur dépend de la nature du composé. De plus,  $\pi_2^*$  déterminé par Kamlet et Taft a été défini pour les liquides non associés uniquement.

### I.5.2/ Modèle de solvation de Poole et al.

Poole et al. [54,63,64,65,66] ont proposé de reprendre le modèle de solvation et l'ont appliqué à l'interprétation des paramètres chromatographiques de rétention. L'énergie libre de solvation pendant le processus est représentée par l'expression suivante :

$$\Delta G_S^{So\ln}(X) = \Delta G_S^{So\ln}(HC)^V + \Delta G_{SQ}^P(X) + \Delta G_S^{Int}(X) \quad (I.22)$$

- $\Delta G_S^{So\ln}(HC)^V$  l'énergie de Gibbs partielle de solution d'un n-alcane possédant le même volume de van der Waals que le soluté X dans la phase stationnaire S.
- $\Delta G_{SQ}^P(X)$  l'énergie de Gibbs partielle d'interaction pour la contribution polaire du soluté X dans un solvant apolaire tel que le squalane SQ.  $\Delta G_{SQ}^P(X)$  est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\Delta G_{SQ}^P(X) = \Delta G_{SQ}^{So\ln}(X) - \Delta G_{SQ}^{So\ln}(HC)^V \quad (I.23)$$

- $\Delta G_S^{Int}(X)$  est l'énergie de Gibbs partielle d'interaction pour la contribution polaire du soluté X dans un solvant S.

La détermination expérimentale de  $\Delta G_S^{So\ln}(X)$  demande les mesures du coefficient de partage du soluté X sur la phase stationnaire S et sur le squalane mais aussi les coefficients de partage d'alcane sur ces deux phases. La contribution de la formation de cavité et des interactions de dispersion du processus de solvation est représentée par les deux premiers termes de l'équation (I.22).  $\Delta G_S^{Int}(X)$  définit la somme des interactions polaires responsables des orientations des molécules et de la formation de liaisons hydrogène.

### I.5.3/ Le modèle de solvation d'Abraham et al.

Abraham et al. [67-70] ont suivi la direction choisie par Poole et al. et ont développé le modèle pour mieux l'adapter à la chromatographie en phase gazeuse. Ils ont utilisé l'équation générale de solvation suivante :

$$\log SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2^H + l\log L^{16} \quad (I.24)$$

Où SP est un paramètre de solvation.

Abraham et al. ont suggéré d'incorporer à l'équation (I.24) le paramètre  $\log L^{16}$  qui est le coefficient de solubilité d'Ostwald pour un soluté dans le n-hexadécane à 25°C :

$$L^{16} = \frac{\text{concentration du soluté dans l'hexadécane}}{\text{concentration du soluté dans la phase gazeuse}} \quad (I.25)$$

Ce paramètre est mesurable par chromatographie en phase gazeuse et correspond au coefficient de partage gaz-liquide d'un soluté injecté dans une colonne dont la phase stationnaire est constituée d'hexadécane. Il est utilisé pour caractériser l'énergie de Gibbs de formation de cavité et les interactions de dispersion soluté-solvant.  $\log L^{16}$  est déterminé expérimentalement [71] pour les solutés volatils et par extrapolation pour les composés non volatils à 25°C.

La réfraction molaire MR dépend des forces de London et de Debye. Cette grandeur représente la polarisation électronique de la molécule. La réfraction molaire a été pendant longtemps un moyen rapide d'analyse des structures moléculaires par suite de son caractère additif [72]. Pour soustraire la partie dispersive déjà prise en compte dans  $\log L^{16}$ , Abraham et al. ont défini l'excès de réfraction molaire  $R_2$  [68] comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un n-alcane ayant le même volume de Mc Gowan [73] :

$$R_2 = \text{MR}(\text{observé}) - \text{MR}(\text{alcane ayant le même volume } V_x) \quad (I.26)$$

Où MR est la réfraction molaire définie par la relation de Lorentz-Lorentz :

$$\text{MR} = V_x \times \frac{(\eta^2 - 1)}{(\eta^2 + 2)} \quad (I.27)$$

$\eta$  est l'indice de réfraction d'un liquide à 20°C,  $V_x$  le volume de Mc Gowan dont l'unité est  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} / 100$ . Abraham et de Mc Gowan [73] calculent le volume  $V_x$  en supposant l'additivité de contributions de liaisons et d'atomes dans la molécule. Abraham et al. ont proposé une échelle d'acidité par liaisons hydrogène, notée  $\alpha_2^H$  [74,75] ainsi qu'une échelle de basicité par liaisons hydrogène, notée  $\beta_2^H$  [74,76]. Ces deux échelles ont été réalisées en mesurant des constantes d'équilibre de complexation par liaisons hydrogène d'espèces chimiques diluées dans un solvant tel que le tétrachlorure de carbone. Enfin une nouvelle échelle  $\pi_2^*$  a été mise en place pour caractériser la polarisabilité des molécules. En effet, ce paramètre déterminé par Kamlet et Taft concerne les liquides non-associés.  $\pi_2^*$  est accessible expérimentalement pour des composés liquides à 25°C. Par conséquent,  $\pi_2^*$  doit être estimé non seulement pour les composés associés (c'est à dire des acides, des alcools, des amides) mais aussi pour tous les composés solides à 25°C. Cette échelle de dipolarité - polarisabilité, notée  $\pi_2^H$ , a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse [77].

Le modèle d'Abraham [67-70] basé sur des descripteurs mesurables expérimentalement sera utilisé pour la mise en place de nos méthodes prévisionnelles.

## I.6/ Les modèles de solvation théoriques

Malgré ces bases théoriques, le modèle LSER reste surtout empirique. Récemment, suite au succès de ces modèles l'approche a été développée par voie

théorique. Les paramètres correspondant aux descripteurs LSER ont été calculés par les méthodes de chimie quantique et ont servi à développer des modèles prévisionnels.

### I.6.1/ Modèle de Murray et al.

Murray et al. [78] ont développé un modèle de solvation dans lequel les descripteurs LSER ont été remplacés par des paramètres calculés à partir de méthodes semi-empiriques de chimie quantique. Ces quantités ne correspondent pas exactement aux paramètres LSER mais ont été choisies de sorte à avoir une relation avec ces derniers.

La forme générale du modèle TLSE de Murray et al. [78] permettant l'estimation d'une propriété  $\gamma$  d'un soluté est donnée par:

$$\log(\gamma) = c_0 + c_1 V_{mc} + c_2 \pi_1 + c_3 \varepsilon_\alpha + c_4 \varepsilon_\beta + c_5 q^+ + c_6 q^- \quad (I.29)$$

$V_{mc}$  est le volume moléculaire de van der Waals. Le terme de polarisabilité  $\pi_1$  est dérivé du volume de polarisation. La contribution due à la liaison hydrogène correspond au donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Chacune des deux a été divisée en une partie covalente et une partie électrostatique.  $\varepsilon_\beta$  et  $q^-$  sont respectivement la contribution covalente accepteur de liaison hydrogène (basicité de Lewis) et la partie électrostatique.  $\varepsilon_\alpha$  représente la contribution covalente donneur de liaison hydrogène (acidité de Lewis) et la partie électrostatique est caractérisée par  $q^+$ , la valeur de la charge de l'atome d'hydrogène le plus positif dans la molécule.

Murray et al. [78] ont démontré que les paramètres utilisés dans les modèles de solvation théoriques sont reliés aux descripteurs du modèle LSER proposés par Abraham et al.. Cette approche est une alternative aux méthodes expérimentales pour prévoir le comportement de composés non synthétisés ou dont les paramètres sont inaccessibles expérimentalement.

### I.6.2/ Modèle de Eisfeld et Maurer

Eisfeld et Maurer [79] ont proposé une méthode pour calculer le coefficient de partage eau/octanol noté  $P_{O/W}$  de composés ayant la capacité de créer une liaison hydrogène :

$$\log P_{ow} = aV + b\mu V + c\frac{\alpha}{V^2} + dU_{s,\%} + e\sqrt{V}I_{-}fV^2\overline{U_{-}^2} + g\sum U_{-} + h\sum U_{-} \quad (I.30)$$

Les auteurs utilisent trois types de descripteurs : des paramètres qui sont directement obtenus par calculs quantiques ( moment dipolaire, polarisabilité), le volume moléculaire calculé à partir de la densité électronique et d'autres paramètres obtenus à partir du potentiel électrostatique.  $V$  est le volume moléculaire.  $\overline{U_{-}^2}$  est interprété comme un terme de polarité. l'acidité et la basicité par liaison hydrogène sont représentés respectivement par  $\sum U_{\max}$  et  $\sum U_{\min}$ .  $I_{-}$  prend en compte l'influence des liaisons multiples carbone - carbone. La polarité est prise en compte avec les paramètres :  $\mu$ ,  $\alpha$  et  $U_{s,\%}$  correspondant respectivement au moment dipolaire, à la polarisabilité et au pourcentage du potentiel électrostatique négatif sur la surface moléculaire.

Le modèle proposé par Eisfeld et Maurer [79] permet d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus avec le modèle LSER d'Abraham. Cependant il faut noter que des termes empiriques sont introduits dans l'équation (I.30) pour les composés comportant des atomes d'azote et d'oxygène.

## I.7/ Relation entre les propriétés thermodynamiques et le modèle LSER

Ce paragraphe présente les bases théoriques permettant de relier les propriétés de corps purs et les paramètres des équations d'état cubique au modèle de solvation. Ayant en vue de caractériser des composés peu volatils à partir de paramètres issus de l'expérience, nous avons choisi d'utiliser avec le modèle d'Abraham et al..

### I.7.1/ La température d'ébullition normale et les propriétés critiques

Bien que la thermodynamique ne permette pas d'établir des relations fonctionnelles entre le potentiel chimique et les paramètres moléculaires, ces relations peuvent être établies à partir de la mécanique statistique. Ben-Naim [80] a proposé une théorie de solvation basée sur les méthodes de la mécanique statistique pour établir un lien entre les données thermodynamiques et les paramètres moléculaires.

La mécanique statistique permet de déterminer les propriétés thermodynamiques d'un système à partir de la fonction de partition, qui représente la somme de tous les micro états possibles d'énergie  $E_F$  :

$$Q = \sum_i e^{-E_F / (kT)} \quad (I.31)$$

Le potentiel chimique d'un composé  $i$  est donné par :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = -kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \quad (I.32)$$

Où  $A$  est l'énergie d'Helmholtz et  $G$  est l'énergie de Gibbs.  $N_i$  est le nombre de molécules  $i$  dans le système et  $N$  désigne le jeu de nombre  $N_1, \dots, N_n$  où  $N_k$  est le nombre de molécules de la  $k^{\text{ième}}$  espèces dans le système.  $N_j$  est égale à l'ensemble  $N$  moins  $N_i$ .

La fonction de partition  $Q$ , peut être utilisée pour l'élaboration d'un modèle moléculaire à condition que les différents modes de mouvement des molécules soient distinguables et séparables. L'énergie totale de la molécule peut être divisée en deux parties: une partie translationnelle provenant de la position et du déplacement de son centre de masse et une autre partie, de tout autre degré de liberté ( l'énergie de rotation de la molécule autour de son centre de masse et l'énergie de vibration à l'intérieur de la molécule). L'énergie potentielle attribuable aux interactions entre deux molécules dans un système est fonction de leur orientation relative et de la distance centre-centre. Dans le cas d'interactions dans une phase liquide, nous pouvons considérer une molécule et son voisinage comme un système à deux corps avec une énergie potentielle de cage qui représente son environnement spécifique moyen. Quand le potentiel de cage dans un liquide est construit à partir de paires de potentiel, il est proche d'une symétrie sphérique. En l'absence d'interactions spécifiques ou polaires, le potentiel pair effectif peut être exprimé avec le potentiel de Lennard-Jones. L'énergie potentielle de cage permet de considérer les molécules dans le liquide comme statistiquement indépendant car chaque molécule interagit avec son environnement spécifique moyen. Ben-Naim [80] a formulé la fonction de partition d'un ensemble canonique correspondant au modèle et a dérivé cette expression pour obtenir le potentiel chimique d'une molécule dans la phase liquide. Selon Ben-Naim [80], Buchwald et Bodor [81], le potentiel chimique de cette molécule peut être représenté par :

$$\mu_i = kT \ln \left( \frac{N_i \Lambda_i^3}{fV} \right) + kT \ln \left( \frac{1}{q} \right) + W_i \quad (\text{I.33})$$

Pour un système non dégénéré de molécules non distinguables, le premier terme de l'équation (I.33) est relié directement à l'énergie cinétique de translation. Le second terme est relié aux modes internes de mouvement où  $q$  est la fonction de partition interne. Le facteur d'empilement  $f$  détermine le volume libre nécessaire disponible pour la translation dans le liquide et est défini par  $f = V^{\text{libre}}/V$ . Selon Ben-Naim [80], le premier terme correspond à la libération d'énergie libre de la molécule à une position fixe. Le troisième terme de l'équation (I.33) est le travail moyen de couplage entre une molécule localisée à une position fixe et son environnement. Il correspond au potentiel d'interaction moyen de toutes les configurations accessibles de la molécule et ses plus proches voisins autour de la cavité. Quand le travail de couplage est supposé dépendre directement du potentiel d'interaction, il peut être supposé dans le cas de fluide de Lennard-Jones que  $W_i$  dépend uniquement de la distance  $r$ . Ceci est en accord avec les résultats de Buchwald et Bodor [81] qui ont démontré que, dans le cas de simple liquide de Lennard-Jones, le travail de couplage et la taille de la molécule sont reliés linéairement.

Pour les composés polaires possédant des liaisons localisées, la symétrie effective est plus faible que dans le cas d'une sphère, et le potentiel d'interaction dipôle -dipôle doit être pris en compte. Dans le cas le plus simple de fluide de sphères dures dipolaires, le potentiel d'interaction dipôle-dipôle peut être représenté par le potentiel intermoléculaire de Stockmayer [83] qui combine les interactions dipolaires et

dispersives en additionnant le potentiel du dipôle du point central et le potentiel de Lennard-Jones. Bien que le modèle de Stockmayer présente les interactions entre les molécules polaires de manière simplifiée, il est un outil très utile pour un large groupe de composés. Ce modèle a été récemment utilisé pour modéliser les équilibres liquide-vapeur de composés polaires et de leurs mélanges à partir de Monte Carlo[85]. Nous considérons le travail de couplage du fluide de Stockmayer,  $W_i$ , dépendant de  $r_{12}$ ,  $\mu_{D1}$  et  $\mu_{D2}$ , et défini à l'échelle microscopique en terme de taille moléculaire et de polarité. Nous avons établi la relation entre la polarité et le travail de couplage à l'aide du modèle.

Nous considérons les paramètres LSER comme adéquats pour représenter le potentiel d'interaction moléculaire de composés organiques. Par conséquent, nous émettons comme hypothèse que l'approche LSER peut être utilisée pour établir le travail de couplage  $W_i$  d'un fluide Stockmayer.

Selon l'hypothèse de Buchwald et Bodor, le travail de couplage,  $W_i$ , et la taille moléculaire,  $V$ , sont reliés linéairement dans le cas simple de fluides de Lennard-Jones :

$$W_i = w_0 + w_1 V \quad (I.34)$$

Quand l'équation (I.34) est introduite dans l'équation (I.33), le changement de potentiel chimique durant le transfert d'une molécule de l'état liquide à l'état de gaz parfait peut être exprimé par :

$$\Delta\mu = \mu^{gaze} - \mu^{liq} = kT \ln \left( \frac{P_0 f}{kT \rho^{liq}} \right) + w_0 + w_1 V = kT \ln(fZ_1) + w_0 + w_1 V \quad (I.35)$$

Le terme  $kT \ln(fZ_1)$  représente l'énergie de solvation d'une molécule dans son propre liquide à la température normale d'ébullition. En appliquant l'équation (I.35) au point d'ébullition, la température d'ébullition normale  $T_b$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$T_b = \frac{w_0 - \Delta\mu + w_1 V}{-k \ln(fZ_1)} \quad (I.36)$$

Comme la phase gazeuse est modérément non idéale à point d'ébullition, le transfert se produit aux conditions d'équilibre avec  $\Delta\mu$  proche de 0. La taille seule ne permet pas de prendre en compte les interactions spécifiques telles que la liaison hydrogène ou les interactions entre dipôles permanents. Pour cette raison, nous avons remplacé le terme  $w_1 V$  de l'équation (I.36) par  $w_1 \Phi_1$  où  $\Phi_1 = c + a \Sigma \alpha_2^H + b \Sigma \beta_2^H + v V_x$  est une fonction linéaire prenant en compte les effets des interactions spécifiques [84]. Les termes  $w_0$ ,  $w_1$ ,  $\delta_1$  et  $\Phi_1$  de l'équation (I.37) sont considérés comme les paramètres reliés au potentiel d'interaction et établis avec les paramètres LSER. L'équation résultante est :

$$T_b = \frac{\omega_0 + w_1 \times \phi_1}{\delta_1} \quad (I.37)$$

Où  $\delta_1 = -k \ln(fZ_1)$  et  $\omega_0 = w_0 - \Delta\mu$ . Le travail de couplage  $W_i$  est supposé égale à  $\omega_0 + w_1 \times \phi_1$  et dépend non seulement de la taille de la molécule mais aussi de  $\Sigma \alpha_2^H$  et

$\Sigma\beta_i^H$ , les paramètres caractérisant respectivement l'acidité et la basicité par liaison. Cette dernière modification est la conséquence du fait que la surface de contact molécule-environnement dépend des interactions spécifiques pour les composés polaires. Pour calculer la température critique, nous supposons que la température normale d'ébullition et la température critique appartiennent à la ligne de saturation liquide-gaz. Par conséquent, l'équation (I.37) peut être appliquée pour le calcul de la température critique:

$$T_c = \frac{\omega_{c0} + w_{c1} \times \phi_{c1}}{\delta_{c1}} \quad (I.38)$$

Cependant, l'application des modèles de solvation au point critique n'est pas évident. Notons qu'au point critique, l'environnement de la molécule change considérablement. La densité du fluide et le facteur d'empilement  $f$  diminue fortement ; l'effet de cage disparaît probablement et de plus  $\Delta\mu$  n'est plus négligeable.

Par conséquent,  $\omega_{c0}$ ,  $w_{c1}$  et  $\delta_{c1}$  n'ont plus la même signification physique que dans le cas du point d'ébullition. Néanmoins, nous supposons que  $\omega_{c0}$  et  $\delta_{c1}$  peuvent être modélisés avec l'approche LSER. De même, les quatre paramètres de l'équation (I.37) ont été déterminés avec l'approche LSER comme dans le cas de la température normale d'ébullition. L'application de l'équation (I.35) au point critique permet d'exprimer la pression critique selon :

$$\ln(P_c) = -\ln\left(\frac{f}{kT_c\rho}\right) + \frac{-\omega_{c0} - w_{c1}V_x}{kT_c} \quad (I.39)$$

Où  $V_x$  est le volume de Mc Gowan.

Prenant  $\Delta = f/kT_c\rho$  et en introduisant un facteur empirique d'échelle de  $10^{-3}$ , la relation suivante est obtenue:

$$P_c = \Delta \times e^{\left[10^{-3} \times \frac{\omega_{c0} + w_{c1} \times v_{c1} \times V_x}{T_c}\right]} \quad (I.40)$$

Les paramètres  $\omega_{c0}$  et  $w_{c1}$  utilisés dans l'équation (I.40) sont les même que ceux établis dans l'équation (I.38). Le paramètre  $\Delta$  est établi à l'aide du modèle LSER et est le seul spécifique à l'équation (I.40). L'expression associée à  $w_{c1}$  dans l'équation (I.39) est, en effet, dépendant de la taille de la molécule et pas de la polarité. Ceci est en accord avec les simulations Monte Carlo [83] suggérant que la pression critique d'un fluide Stockmayer est moins dépendant de la polarité que la température critique.

### I.7.2/ Relation entre les paramètres des équations d'état cubique et le modèle LSER

L'énergie de Helmholtz correspondant au passage d'une mole de molécules de l'état de gaz parfait à l'état liquide peut être calculée à l'aide d'une expression dérivée de l'équation d'état cubique :

$$\Delta A(T, V) = A(T, V) - A^*(T, V) = -\ln\left(\frac{V-b}{V}\right) + \frac{a}{bRT} \times U(r_1, r_2, V, b) \quad (I.41)$$

Dans le cas de l'équation de Peng-Robinson, les paramètres  $r_1$ ,  $r_2$  et la fonction  $U(r_1, r_2, V, b)$  sont définis par les expressions suivantes:

$$r_1 = -1 - \sqrt{2} \quad (\text{I.42a})$$

$$r_2 = -1 + \sqrt{2} \quad (\text{I.42b})$$

$$U(r_1, r_2, V, b) = \frac{1}{r_1 - r_2} \times \ln \left( \frac{V - r_1 b}{V - r_2 b} \right) \quad (\text{I.43})$$

Nous observons que les termes qui dépendent du volume de liquide varient peu en fonction de la nature des composés. Cette observation est particulièrement respectée pour les composés non polaires :

$$3.50 < \ln \left( \frac{V - b}{V} \right) < 3.60 \quad (\text{I.44a})$$

$$\text{et} \quad 1.22 < \ln \left( \frac{V - r_1 b}{V - r_2 b} \right) < 1.26 \quad (\text{I.44b})$$

Supposant que ces termes sont constants, l'énergie de Helmholtz devient :

$$\Delta A(T, V) = -K_1 + \frac{a}{bRT} \times K_2 \quad (\text{I.45})$$

A la température d'ébullition normale  $T_b$ , on obtient:

$$\frac{a(T_b)}{b} = RT_b \left( \frac{\Delta A + K_1}{K_2} \right) = RT_b \Delta A' \quad (\text{I.46})$$

Dans le cas de composés non polaires, nous supposons que la température normale d'ébullition est directement reliée au volume. En introduisant l'équation (I.37) dans l'équation (I.46), nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{a(T_b)}{b} = \frac{\omega_0' + w_1' \times V_x}{\delta_1'} \quad (\text{I.47})$$

Où les termes  $\omega_0'$ ,  $w_1'$ ,  $\delta_1'$  de l'équation (I.48) sont considérés comme paramètres reliés au potentiel d'interaction et établis avec les paramètres LSER

Pour l'extension de ce modèle aux composés polaires, l'équation (I.47) devient :

$$\frac{a(T_b)}{b} = \left( \frac{\omega_0' + w_1' \times (V_x + a \sum \alpha_2^H)}{\delta_1'} \right) \times f(\sum \alpha_2^H) \quad (\text{I.48})$$

Où  $\sum \alpha_2^H$  est le paramètre caractérisant l'acidité par liaisons hydrogène dans le modèle d'Abraham et  $f(\sum \alpha_2^H)$  est une fonction.

Nous avons démontré qu'il est possible de relier aussi bien des propriétés physico-chimiques de corps purs que des paramètres d'équations d'état au modèle de solvation.

## **CHAPITRE II**

### **DETERMINATIONS EXPERIMENTALES DES PARAMETRES LSER**

## II.1/ Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes chromatographiques utilisées pour mesurer les paramètres LSER. Ayant en vue la détermination de ces descripteurs pour les composés lourds, ces techniques ont été adaptées pour nos propres besoins.

Les paramètres  $\log L^{16}$ ,  $\Sigma\alpha_2^H$ ,  $\Sigma\beta_2^H$  et  $\pi_2^H$  sont mesurés à partir de la chromatographie gazeuse alors que  $R_2$  et  $V_x$  sont déterminés soit par des mesures directes soit par des méthodes de contributions de groupes.

Le coefficient de partage  $L$  traduit les interactions mises au jeu lors du transfert d'une molécule de soluté à l'état gazeuse vers un solvant ou phase stationnaire. Dans le modèle LSER,  $\log L^{16}$  est corrélé avec les interactions apolaires et inclut généralement les interactions de dispersion et le terme de formation de cavité. Pour cette raison, il est essentiel d'utiliser une phase stationnaire apolaire et d'éviter les phénomènes d'adsorption. La chromatographie gazeuse est une bonne méthode pour mesurer les coefficients de partage gaz-liquide [71]. Le coefficient de partage gaz-liquide d'un soluté est lié expérimentalement à la détermination du facteur de capacité  $k'$  par l'équation :

$$L = k' \frac{V_M}{V_S} = \frac{k'}{\phi} \quad (\text{II.1})$$

où  $V_M$  et  $V_S$  sont respectivement les volumes de la phase mobile et de la phase stationnaire et  $\phi$  est le rapport  $V_M/V_S$ .

Les colonnes remplies sont fréquemment utilisées pour la mesure du coefficient de partition gaz-hexadécane de composés organiques à 25°C [71,85]. Cependant, les mesures directes de  $\log L^{16}$  à 25°C deviennent impossibles pour les composés peu volatils. Rappelons que l'hexadécane est un composé liquide et relativement volatil. Par conséquent, il ne peut pas être utilisé pour déterminer  $\log L^{16}$  de composés moins volatils

que l'hexadécane. De plus, les déterminations expérimentales peuvent être affectées par l'adsorption inter faciale support-solide.

Zhang et al. [85] ont démontré qu'en utilisant une colonne capillaire, on réduisait considérablement l'adsorption. Cette diminution serait apparemment due à une déposition uniforme de l'hexadécane sur la surface de la colonne. Cependant, cette observation a été contestée par d'autres auteurs qui ont constaté une forte adsorption dans le cas de colonnes capillaires [86].

Pour contourner les difficultés résultant de la volatilité de l'hexadécane, Defayes et al. [87] ont utilisé un alcane ramifié à longue chaîne, l'apolane 87, comme phase stationnaire. L'apolane 87 est une phase stable, peu volatile permettant de travailler dans un intervalle de température compris entre 30 et 280°C. Selon Defayes et al. [87], l'épaisseur de la couche de la phase stationnaire varie peu avec le temps à des températures inférieures à 280°C. Ceci leur a permis de mesurer les coefficients de partage  $L^{87}$  de nombreux composés organiques à des températures allant jusqu'à 190°C à partir de colonnes remplies.

Werckwerth et al. [88] ont démontré qu'il existait une forte relation linéaire entre  $\log L^{87}$  déterminé à partir d'une colonne capillaire d'apolane à 40°C et  $\log L^{16}$  mesuré à 25°C. Ainsi, les valeurs de  $\log L^{16}$  à 25°C peuvent être obtenues à partir de  $\log L^{87}$  mesuré à de plus hautes températures.

Le modèle LSER tient compte de la capacité à former des liaisons hydrogène par acidité et par basicité à travers les paramètres notés  $\alpha_2^H$  et  $\beta_2^H$  établis à partir de dosage acido-basiques avec formation d'un complexe 1:1. Néanmoins, ces échelles ne sont pas applicables aux composés multi fonctionnels capables de former des complexes multiples. Dans ce cas, Abraham et al. [89] ont préféré utiliser les termes de « somme » de liaisons hydrogène par acidité noté  $\Sigma\alpha_2^H$  et de « somme » de liaisons hydrogène par basicité noté  $\Sigma\beta_2^H$ . Le paramètre  $\pi_2^H$  a été introduit pour représenter la

dipolarité et/ ou la polarisabilité des solutés. Ce descripteur est égal à zéro pour les alcanes et non nul pour tous les autres composés. Toutes les méthodes proposées dans la littérature pour déterminer  $\Sigma\alpha_2^H$ ,  $\Sigma\beta_2^H$  et  $\pi_2^H$  supposent que les paramètres  $\log L^{16}$  et  $R_2$  ont été mesurés au préalable. Abraham et al. ont estimé les paramètres  $\Sigma\alpha_2^H$  et  $\pi_2^H$  à partir des données de Mc Reynolds obtenues sur 75 colonnes. Ces paramètres peuvent être également déterminés en combinant la chromatographie gazeuse à la chromatographie liquide haute performance [90]. Néanmoins, la méthode demande l'utilisation d'une douzaine de colonnes de différentes polarités. Certaines combinaisons solutés-phases stationnaires amènent à de l'adsorption inter faciale. Dans ce cas, les résultats obtenus ne peuvent pas être utilisés pour la détermination des paramètres solvatochromiques.

Dans un premier temps, nous avons testé les méthodes décrites dans la littérature. Ensuite, nous avons développé une nouvelle approche basée sur la chromatographie en gradient de température. Cette méthode d'une grande simplicité et d'une grande rapidité ouvre une nouvelle voie pour la détermination des paramètres de composés peu volatils.

Le volume de Mc Gowan  $V_x$  utilisé dans le modèle LSER pour caractériser la taille de la molécule est calculé à partir du nombre de liaisons et du type d'atomes présents dans la molécule [73]. Soucieux de n'utiliser que des paramètres mesurables expérimentalement, nous proposons de remplacer ce volume par le volume apparent en dilution infinie des solutés dissous dans le toluène. Cette étude est présentée dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

L'excès de réfraction molaire  $R_2$  est calculé à partir de l'indice de réfraction et du volume de Mc Gowan. La détermination directe de ce paramètre est impossible dans le cas de composés solides peu volatils. Nous envisageons de déterminer l'excès de réfraction molaire à dilution infinie  $R_2^\infty$  à partir de mesures d'indice de réfraction de mélange soluté/toluène. Cependant, la réalisation de ce projet exige l'utilisation d'un réfractomètre de grande précision.

## II.2/ Stratégie pour la détermination des paramètres LSER

Le manque de données concernant les composés lourds est essentiellement dû aux difficultés expérimentales. Les méthodes relatives basées sur la connaissance des données de la littérature sont souvent utiles pour déplacer les limites des méthodes. Dans notre travail, nous appliquerons régulièrement cette démarche.

## II.3/ Le phénomène d'adsorption

L'adsorption inter faciale lors de la mesure des paramètres LSER peut induire des erreurs systématiques importantes. Ainsi nous a-t-il semblé important d'introduire les méthodes permettant d'estimer les contributions dues à l'adsorption ainsi que les moyens de réduire ce phénomène lors de l'expérience.

L'adsorption aux interfaces gaz-liquide, liquide-solide et gaz-solide apporte une contribution significative à la mesure de temps de rétention de composés polaires sur une phase stationnaire apolaire et vice versa. L'équation II.1 doit être modifiée pour prendre en compte l'effet de l'adsorption. Jonsson et Mathiasson [91] proposent de représenter le volume net de rétention  $V_N$  par la relation suivante :

$$V_N = K_L V_L + K_S A_S + K_I A_I + K_A A_A \quad (\text{II.2})$$

Où  $K_L V_L$ ,  $K_S A_S$ ,  $K_I A_I$  et  $K_A A_A$  représentent respectivement les contributions de partition et de l'adsorption aux interfaces gaz-solide, liquide-solide et gaz-liquide. Le coefficient de partage ne peut être calculé à partir d'une telle équation à moins que le phénomène d'adsorption soit négligeable.

Deux approches ont été développées pour séparer les contributions dues aux différents processus de rétention.

La première méthode [92] consiste à mesurer le volume de rétention spécifique sur plusieurs colonnes remplies ayant un taux de remplissage différent. En traçant le volume de rétention spécifique en fonction de  $1/V_L$ , un volume de rétention spécifique corrigé est obtenu par extrapolation ( $1/V_L$  tend vers 0).

Une seconde approche [93] consiste à injecter un volume suffisant pour saturer les sites d'adsorption. La rétention est alors dominée par la partition et sa contribution est obtenue par extrapolation du volume de rétention à une taille égale à zéro.

Pour réduire l'importance du phénomène d'adsorption entre les solutés et le support silanisé [94], il est conseillé d'utiliser un taux de remplissage de 10 à 20%.

En ce qui concerne l'effet de la température, il a été démontré dans le cas de colonne remplie de squalane que l'adsorption à l'interface silice/squalane est significative seulement à de faibles températures [94].

Le choix du type de tube utilisé est important lors de la préparation de la colonne. Les colonnes métalliques possédant de nombreux sites actifs ne permettent pas de mesurer les coefficients de partage de composés polaires. Des pics fortement asymétriques sont observés [85]. De meilleurs résultats sont obtenus avec des colonnes en verre ou des colonnes capillaires ayant subi une désactivation.

On peut réduire les effets indésirables des sites actifs de surface en accroissant l'épaisseur de la phase stationnaire conduisant à une augmentation du temps de rétention et une réduction de l'efficacité, mais le seul moyen définitif est de bloquer les fonctions de surface à l'aide de composés actifs par rapport à la surface et de former des groupements inactifs restant stables à très hautes températures. Une mauvaise désactivation peut conduire à une adsorption réversible donnant des traînées de pics et une perte de résolution.

Le choix du type de support utilisé pour les colonnes remplies est également important. Dans notre travail, nous avons étudié les différents supports de sorte à déterminer celui qui présente un minimum d'adsorption.

## II.4/ Méthodes de calculs des paramètres LSER à partir de données chromatographiques

### II.4.1/ Détermination du coefficient de partage

Le volume net de rétention  $V_{nj}$  du soluté  $j$  est directement lié au coefficient de distribution à dilution infinie par l'équation (II.3) quand la phase mobile peut être considérée comme un mélange de gaz parfaits et l'adsorption peut être négligée aux interfaces phase stationnaire- soluté et support-soluté.

$$V_{n,j} = W_1 \times L \quad (\text{II.3})$$

où  $W_1$  est le volume de la phase stationnaire dans la colonne et  $L$  est le coefficient de partage.

Le temps de rétention  $t_{Rj}$  (min) d'un soluté  $j$  est déterminé à partir de l'expérience chromatographique. Le temps de rétention réduit  $t_R'$  est alors calculé par la relation:

$$t_R' = t_{Rj} - t_m \quad (\text{II.4})$$

où  $t_m$  correspond au temps mort de la colonne, c'est à dire au temps nécessaire pour qu'un soluté non retenu sur la phase stationnaire traverse la colonne. Le temps de rétention du méthane ou de l'air a été utilisé comme temps mort.

Le débit réduit est défini  $V_f$  par:

$$\dot{V}_f = \dot{V} \left[ \frac{P_{\text{ATM}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{760} \right] \times \left( \frac{273.15}{T_f} \right) \quad (\text{II.5})$$

où  $\dot{V}$  est le débit du gaz saturé à la pression atmosphérique  $P_{\text{atm}}$  (Torr), et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  (Torr) est la pression de vapeur de l'eau à la température  $T_f$  (K). La pression imposée à l'entrée ( $P_e$ ) de la colonne est directement lue sur le chromatographe alors que la pression de sortie ( $P_s$ ) n'est autre que la pression atmosphérique. Le débit dans la colonne à la température  $T_c$  et à la pression  $P_c$  est calculé par :

$$\dot{V}_c = \dot{V}_f \times \left( \frac{T_c}{273.15} \right) \times \left( \frac{760}{P_s} \right) \times {}_3^2J \quad (\text{II.6})$$

Le facteur correctif de James et Martin [95]  ${}_3^2J$  qui tient compte de la perte de charge à l'intérieur de la colonne est introduit dans l'expression (II.6). Son expression est la suivante :

$${}_3^2J = \left( \frac{3}{2} \right) \times \frac{\left[ \left( \frac{P_e}{P_s} \right)^2 - 1 \right]}{\left[ \left( \frac{P_e}{P_s} \right)^3 - 1 \right]} \quad (\text{II.7})$$

D'après la relation (II.3), le coefficient de partage est calculé par :

$$L = \frac{V_{N,j}}{W_i} = \frac{V_c \times t_R'}{W_i} \quad (\text{II.8})$$

La détermination directe de la masse de la phase stationnaire est suffisamment précise dans le cas de colonnes remplies. Cependant, ce n'est pas le cas pour les colonnes Megabore ou capillaire. L'utilisation de méthodes relatives pour déterminer le coefficient

de partage à partir des données de rétention est préconisée. Récemment, Zhang et al. [85] ont proposé de calculer les coefficients de partage à une température donnée à partir d'une donnée de référence bien connue. Ils ont basé leur méthode sur le coefficient de partage du n-hexane  $L_{n\text{-hexane}}$ . L'équation se résume à :

$$L_X = \frac{L_{n\text{-hexane}} \times t_R'}{t_{R6}'} \quad (\text{II.9})$$

Où  $L_X$  est le coefficient de partage du soluté étudié X,  $t_R'$  et  $t_{R6}'$  sont respectivement les temps de rétention réduits du soluté et de l'hexane mesurés à une température donnée.

#### II.4.2/ Méthode de calcul des paramètres $\pi_2^H$ , $\Sigma\alpha_2^H$ et $\Sigma\beta_2^H$

Avant de mesurer les paramètres de polarité des solutés (sondes), il est nécessaire de déterminer les paramètres LSER de « m » phases stationnaires de différentes polarités. Les phases stationnaires choisies ne possèdent en général aucune acidité ( $b=0$ ). La caractérisation des paramètres LSER d'une phase stationnaire se fait par l'injection de « n » sondes de référence permettant d'obtenir « n » équations de type :

$$\log(t_R) = c + rR_2 + s\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + l \log L^{16} \quad (\text{II.10})$$

Les constantes c, r, s, a et l sont alors déterminées par régression linéaire multiple.

Cette procédure est appliquée à chacune des phases stationnaires sélectionnées.

Une fois toutes les phases caractérisées, nous pouvons déterminer les paramètres LSER des solutés. Comme nous l'avons déjà mentionné,  $R_2$  et  $\log L^{16}$  des solutés doivent être mesurés au préalable. L'injection de la sonde étudiée dans les « m » colonnes permet d'obtenir une matrice de la forme :

$$\begin{bmatrix} s_1 & a_1 \\ s_2 & a_2 \\ \vdots & \vdots \\ s_m & a_m \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \pi_2^H \\ \sum \alpha_2^H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \log(t_{R1}) - c_1 - r_1 R_2 - l_1 \log L^6 \\ \log(t_{R2}) - c_2 - r_2 R_2 - l_2 \log L^6 \\ \vdots \\ \log(t_{Rm}) - c_m - r_m R_2 - l_m \log L^6 \end{bmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Les paramètres  $\pi_2^H$ ,  $\sum \alpha_2^H$  sont déterminés par régression linéaire multiple à partir de la matrice (II.11)

#### II.4.2.1/ Choix des sondes

Le choix des sondes doit permettre de caractériser les interactions liées aux différents coefficients du modèle LSER. Dans la plupart des études sur les phases stationnaires, le nombre de référence est très importantes, cependant il est reconnu qu'un nombre de sondes beaucoup plus faible permettrait d'arriver au même résultat [96]. Pour déterminer les 6 paramètres de la phase stationnaire par une régression linéaire multiple, il est nécessaire d'obtenir les temps de rétention corrigés d'un nombre minimum de 6 sondes. Comme chaque sonde ne permet pas de tester toutes les interactions, nous avons analysé un nombre plus important de sondes. Nous avons choisi 8 sondes: n-butanol, benzène, 2-pentanone, pyridine, 1.4 dioxane, triéthylamine et thiophène. Les 6 premières sondes font partie des sondes utilisées par Mac Reynolds [97] dans sa caractérisation des phases stationnaires. La triéthylamine a été ajoutée pour mieux tester l'acidité des phases stationnaires et le thiophène pour caractériser les molécules soufrées. De manière à tester les forces de dispersion caractéristiques des phases, nous avons ajouté 3 alcanes: n-hexane, n-octane et n-nonane.

Le tableau II.1 schématise les interactions que peuvent donner les solutés utilisés. Les valeurs numériques calculées par Abraham et al. [68,71,77,89,98] sont portées dans l'Annexe AI.1.

Tableau II.1: Interactions intervenant lors de l'utilisation de sondes

Sondes	LogL <sup>16</sup>	$\pi_2^H$	R <sub>2</sub>	$\alpha_2^H$	$\beta_2^H$
n-paraffines	X				
1-butanol	X	X		X	X
2-pentanone	X	X			X
1,4 dioxane	X	X			X
Benzène	X	X	X		
Thiophène	X	X	X		X
Triéthylamine	X				X
Pyridine	X	X	X		X

#### II.4.2.2/ Choix des phases stationnaires

Une étude préliminaire sur différents types de phases stationnaires a eu pour but le choix des colonnes chromatographiques appropriées pour la détermination des paramètres du modèle LSER. Ces colonnes doivent posséder les caractéristiques suivantes :

- avoir un des paramètres a, b ou s non nul.
- Ne pas présenter de phénomènes d'adsorption pour les sondes étudiées

Les phases stationnaires telles que la triéthylamine, le docosanol ou l'acide stéarique satisfont la première condition. Néanmoins, des phénomènes d'adsorption ont été observés pour certains types de composés. Finalement, nous avons retenu l'OV17, OV210, carbowax 20M ainsi que l'apiezon L.

#### II.5/ Matériels utilisés

Ci dessous, nous précisons le choix des sondes moléculaires, des colonnes chromatographiques ainsi que du matériel chromatographique utilisés pendant les études.

### II.5.1/ Colonnes et sondes utilisées

La colonne capillaire apolane 15m×0.32mm×0.25µm a été préparée par Alltech. La colonne capillaire Megabore DB-1 15m×0.53mm×1.5µm provient de chez J&W Scientific. Cette colonne est considérée comme non polaire et peut être utilisée jusqu'à 605 K. Les phases stationnaires utilisées pour les colonnes remplies sont des n-alcane longues chaînes le n-hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>) le n-pentacontane. (C<sub>50</sub>H<sub>102</sub>), ainsi que OV17, OV210, carbowax 20M ainsi que l'apiezon L.

Toutes les sondes analysées ainsi que les phases stationnaires des colonnes remplies proviennent de chez Aldrich et ont été utilisées sans traitement préalable.

### II.5.2/ Préparation des colonnes remplies

Pour la mesure des coefficients de partage, l'adsorption observée sur les tubes métalliques et des colonnes en verre est importante. En plus des phénomènes d'adsorption, les métaux présentent une activité catalytique. Pour ces raisons, nous avons choisi de travailler avec des colonnes en téflon. Pour déterminer les autres paramètres LSER, nous avons utilisé des colonnes chromatographiques en inox prétraité de chez Altech (  $\Phi_{int}=1/8"$ ,  $\Phi_{ext}= 2.1$  mm, l=1m). Ces colonnes ont été remplies de chromosorb 60-80 mesh WHP imprégné à 10% de phase stationnaire. L'imprégnation a été réalisée dans un évaporateur rotatif à 60°C à la vitesse de rotation minimale. Les restes de solvant ont été évaporés dans une étuve à 60°C pendant deux heures. Le solvant utilisé pour l'imprégnation a été choisi en fonction du type de la phase stationnaire. Les colonnes ont été remplies à l'aide d'un vibreur électromagnétique puis conditionnées dans le chromatographe pendant 2 heures à 150°C sous un débit 20 ml/min. d'hélium.

### II.5.3/ Instruments et matériels utilisés

Les mesures chromatographiques ont été effectuées à l'aide de deux chromatographes :

-Un GC8 de Shimadzu à injecteurs verticaux, équipé d'un catharomètre est utilisé pour les mesures en isotherme.

-Un GC14 de Shimadzu à injecteurs verticaux, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) est utilisé pour les méthodes de gradient de température.

Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium de pureté alphagaz I. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont de 250°C. La température du four, réglée selon l'étude, a été mesurée à l'aide d'une sonde de platine Pt100 avec une précision de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Le débit de gaz vecteur est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon et fixé à 20 ml/min par un régulateur de débit massique. Le courant de pont du détecteur est fixé à 100 mA. Le volume injecté est de 0.2  $\mu\text{l}$  complété de 0.8  $\mu\text{l}$  d'air. Le temps mort est obtenu par la mesure du temps de rétention de l'air (GC8) ou du méthane (GC14). Les temps de rétention sont collectés à l'aide du logiciel Borwin 2.1. Pour la méthode de gradient de température, la température initiale du four est de 40°C. Le gradient de température est fixé à 10°C/min. La pression d'entrée est de l'ordre de 10 kPa. Le volume injecté est de 0.1 à 0.2  $\mu\text{l}$ .

## II.6/ Résultats des études en isotherme

### II.6.1/ Mesures du coefficient de partage gaz-liquide

#### II.6.1.1/ Etude sur colonne capillaire apolane désactivée

Dans le cas d'utilisation de colonnes capillaires commerciales, la masse de la phase stationnaire n'est pas connue. Le calcul des coefficients de partage à partir des

équations (II.3) ou (II.10) n'est alors pas possible. Ainsi, nous avons été amenés à développer une nouvelle approche de calcul du coefficient de partage. Nous avons établi une relation entre les valeurs du coefficient de partage  $L_{n\text{-hexane}}$  à la température T et le coefficient de partage du soluté  $L_x$  à la température T'.

Cette démarche est basée sur le travail de Weckwerth et al. [88] qui ont montré que le coefficient de partage mesuré à deux températures différentes avec deux différentes phases stationnaires apolaires sont corrélés linéairement :

$$\log L_T^{87} = a \log L_T^{16} + b \quad (\text{II.12})$$

et que le paramètre a de l'équation est proche de 1.

Nous avons remarqué que les mesures faites avec la même phase stationnaire à deux températures différentes suivent l'équation suivante :

$$\log L_T^{87} = \log L_T^{87} + b \quad (\text{II.13})$$

et que le paramètre a est égal à 1 dans un important intervalle de température. Cette observation vérifiée sur quelques phases stationnaires paraffiniques ouvrent une nouvelle voie pour le calcul de L sans la détermination de la masse de la phase stationnaire. En effet, en utilisant les équations (II.9) et (II.13), la relation entre les coefficients de partage à la température T et les temps de rétention déterminés à la température T' est :

$$(L_x)_T = (L_{n\text{-hexane}})_T \times \left( \frac{t_{r,x} - t_m}{t_{r,n\text{-hexane}} - t_m} \right)_T \quad (\text{II.14})$$

La relation (II.14) a été utilisée en prenant comme référence la valeur du coefficient de partage de l'hexane dans l'apolane à 313.2°C calculé par Weckwerth et al. [88]. La déviation standard obtenue entre les résultats obtenus à 373.2 K et les données

de Weckwerth et al. [88] est de 0.031. Les détails des mesures sont présentés dans l'annexe AI.2. Nous observons un parfait accord avec les données de la littérature. Notons qu'un faible phénomène d'adsorption est observable sur les composés polyaromatiques. Néanmoins, on retrouve une forte corrélation entre le coefficient de partage dans l'apolane à 373.2°C et les mesures de Weckwerth et al. [88].

$$\log L_{373.2}^{87} = 0.9995 \times \log L_{313.2}^{87} \quad (\text{II.15})$$

$$N=41 \quad R=0.9990 \quad \text{sd}=0.031$$

La figure II.1 prouve qu'il existe une corrélation entre les coefficients de partage  $\log L^{16}$  et  $\log L^{87}$ . De ce fait, la phase stationnaire d'apolane pourrait être une alternative pour la détermination de coefficient de partage  $\log L^{16}$  non mesurable sur l'hexadécane. Néanmoins, nous avons observé l'instabilité des colonnes capillaires d'apolane. Premièrement, la désactivation disparaît après quelques heures de travail. De plus, il apparaît que l'apolane est instable à haute température dû à sa viscosité [97]. Récemment, ces mêmes observations ont été confirmées par Li et al.[94].

Les problèmes de stabilité des colonnes capillaires nous ont encouragé à revoir la possibilité de déterminer  $\log L^{16}$  de composés non-volatils à l'aide de colonnes remplies.

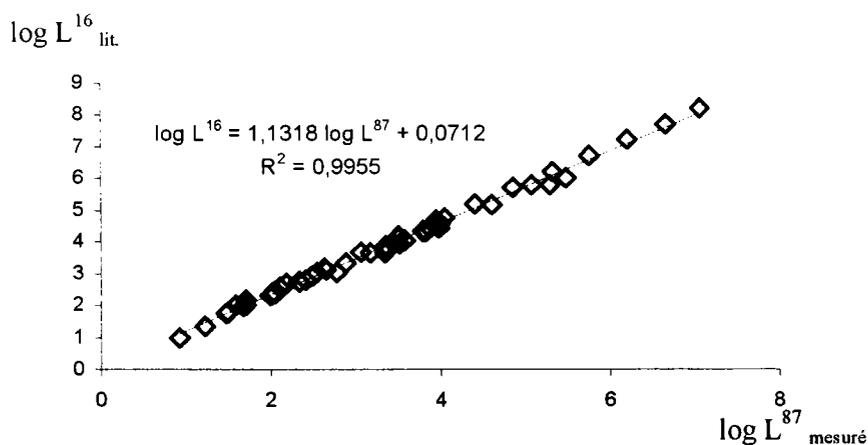


Figure II.1 : Corrélation entre  $\log L^{16}$  mesuré à 298.15 K et  $\log L^{87}$  mesuré à 373.2 K

### II.6.1.2/ Etude sur colonnes remplies

Nous avons étudié l'influence des supports sur les résultats. Les opinions publiées dans la littérature à ce sujet sont divergentes. Abraham et al. ont déterminé le coefficient de partage de solutés dans l'hexadécane à 25°C sur le support de type Chromosorb désactivé GAW-DMCS. Cependant, Zhang et al. [85] ont démontré l'existence d'une forte adsorption des composés polaires à la surface de ce support.

Ainsi, la réduction de l'adsorption est un problème lors d'études avec des colonnes remplies. Nous avons observé que l'emploi de colonnes de téflon, inerte et stable jusqu'à 330 K permet de réduire considérablement l'adsorption sur les parois de la colonne. L'adsorption à la surface du support peut être réduite en choisissant le support approprié. Des tests préliminaires sur le support Chromosorb PAW DMCS ont montré que les composés polaires ( Figure II.2) donnent des pics fortement asymétriques et que les temps de rétention dépendent fortement du volume injecté. Ces observations indiquent clairement que, malgré la désactivation du support, la rétention des composés polaires est due en grande partie à l'adsorption et non à la partition.

Les rétentions observées sur le support Chromosorb WHP indiquent une faible adsorption. Néanmoins, pour certains composés tels que les alcools, les pics sont asymétriques et les temps de rétention dépendent du volume injecté. Dans ce cas, il est préconisé d'injecter un volume de 0.1µl du soluté en phase gazeuse. Les composés solides sont préalablement dissous dans un solvant et la seringue est trempée dans le mélange. Rappelons que ce support a une surface spécifique plus faible que le Chromosorb PAW DMCS et une concentration plus faible en groupement hydroxyle. Ces deux facteurs réduisent l'adsorption. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature pour la majorité des composés étudiés. Cependant, les temps de rétention de composés polyaromatiques sont toujours trop longs (Figure II.3).

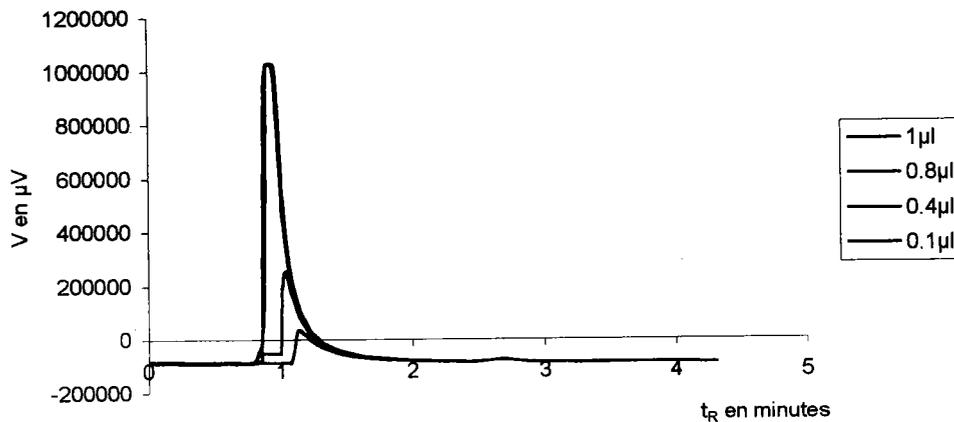


Figure II.2 : Représentation de la modification du temps de rétention en fonction du volume injecté sur un support PAW-DMCS.

Nous avons obtenu de bons résultats ( Annexes AI.3 et AI.4) en désactivant la colonne avec du Silyl [99]. L'utilisation de colonnes remplies avec un support Chromosorb WHP imprégné avec un n-alcane longue chaîne et désactivée par injection de Silyl 8 permet d'obtenir une série de données homogènes de  $\log L^{16}$  en bon accord avec la littérature.

Nous avons observé l'existence d'une relation linéaire entre  $\log L^{16}$  mesuré avec une colonne remplie à 373.2 K et les données expérimentales à 298.2 K. Cette relation est donnée par l'équation (II.16):

$$\log L_{373.2}^{16} = 0.9995 \times \log L_{298.2}^{16} \quad (\text{II.16})$$

$$N=39 \quad R=0.999 \quad sd=0.010$$

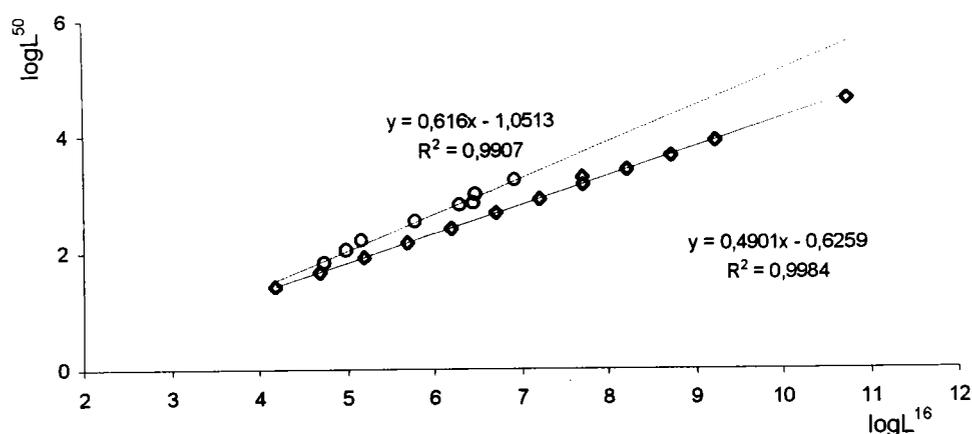


Figure II.3 : Corrélation entre  $\log L^{50}$  déterminé à 150°C et  $\log L^{16}$  mesuré à 25°C par Abraham

### II.6.2/ Mesure des paramètres $\pi_2^H$ , $\Sigma\alpha_2^H$

Les fonctions LSER caractérisant chacune des phases stationnaires étudiées sont données dans le tableau II.2. Les quatre colonnes utilisées dans cette étude n'ont aucun caractère acide ( $b=0$ ). Les résultats détaillés sont présentés dans le tableau II.3. Les écarts moyens obtenus entre les paramètres  $\pi_2^H$ ,  $\Sigma\alpha_2^H$  estimés et les données de la littérature sont respectivement de 0.08 et de 0.02. Cette méthode permet d'obtenir de bonnes estimations sur les paramètres d'alcane, d'aromatiques et de polyaromatiques.

Tableau II.2 : Paramètres des phases stationnaires obtenus à partir des sondes de références.

Phases stationnaires	c	r	s	a	b	l
OV 17	-2,340	0,104	0,591	0,000	0,000	0,510
Apiezon L	-2,250	0,204	0,110	0,086	0,000	0,567
OV 210	-2,430	-0,307	1,060	0,000	0,000	0,469
Carbowax 20M	-2,800	0,247	1,240	1,790	0,000	0,457

## II.7/ Mesure en gradient de température

En chromatographie gazeuse, il est possible de travailler soit en isotherme soit en gradient de température. Pour la détermination de propriétés physico-chimiques, nous utilisons généralement la première technique qui offre des relations rigoureuses. La méthode de gradient de la part de son caractère dynamique donne des résultats dont l'interprétation en terme de thermodynamique n'est pas évidente. Néanmoins, à l'instar d'autres méthodes dynamiques telles que la DSC permettant d'accéder à des propriétés thermodynamiques d'équilibre, nous avons décidé de tester les possibilités qu'offrait la méthode de température programmée en chromatographie.

### II.7.1/ Détermination du coefficient de partage gaz-liquide

Les colonnes remplies permettent de mesurer  $\log L^{16}$  de composés volatils dont la température d'ébullition normale avoisine celle du n-eicosane. Les difficultés expérimentales ( temps de rétention très long, apparition d'adsorption) rendent hasardeuses les déterminations quantitatives de  $\log L^{16}$  de composés plus lourds.

Donovan et al. [100] ont utilisé la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les pressions de vapeur de soluté à une température donnée. Cette technique emploie une méthode de gradient de température sur une colonne capillaire DB-1 presque "apolaire" et permet d'obtenir une relation linéaire entre le temps de rétention et le logarithme de la pression de vapeur des solutés à une température donnée. Nous avons repris cette idée pour réduire les temps de manipulation et pour estimer les paramètres LSER de composés lourds [101].

Une étude préliminaire sur une colonne capillaire DB-1 nous a permis de constater que l'adsorption est quasi inexistante pour les composés polaires. Cependant, la phase stationnaire est légèrement polaire et  $\log L^{16}$  peut être déterminé rigoureusement seulement si les paramètres LSER exprimant la polarité du soluté sont connus. Nous avons appliqué cette méthode pour étudier  $\log L^{16}$  d'une série homologue de composés

dont les paramètres de polarité ont une faible variation. Nos mesures ont prouvé qu'il est possible d'établir une relation entre le coefficient de partage  $\log L^{16}$  et le temps de rétention.

Nous avons choisi la forme analytique suivante pour exprimer cette relation :

$$\log L^{16} = \exp\left(\frac{f(t_R)}{T}\right) \quad (\text{II.17})$$

Où  $f(t_R)$  est une fonction caractéristique pour une série homologue. Cette fonction est établie à partir des  $\log L^{16}$  de composés légers de série dont les valeurs sont disponibles dans la littérature.  $t_R$  et  $T$  sont respectivement le temps de rétention réduit et la température à laquelle le pic du soluté apparaît.

Pour l'étude des n-alcanes, la fonction polynomiale a été obtenue à l'aide des données de la littérature de  $\log L^{16}$  de n-dodécane jusqu'à n-docosane. La figure II.4 illustre la forme de la fonction  $f(t_R)$ .  $\log L^{16}$  de n-alcanes jusqu'à n=38 sont présentés dans le tableau II.4. Ces résultats ne peuvent pas être comparés avec des données expérimentales inexistantes pour ces composés mais avec les estimations obtenues par une méthode de contributions de groupes décrite dans le paragraphe suivant. Un bon accord entre les deux séries de résultats suggère que la méthode de gradient rend possible l'extrapolation de  $\log L^{16}$  dans une série homologue et offre le seul chemin expérimental pour la détermination de  $\log L^{16}$  pour les composés non volatils. De plus, notons que seulement 60 min. sont nécessaires pour la détermination du coefficient de partage du n-octatriacontane ( $n\text{-C}_{33}\text{H}_{78}$ ) alors qu'une mesure du coefficient de partage du n-docosane à  $T=373.2\text{ K}$  dure environ 24 h. Nous considérons que les coefficients de partage des n-alcanes jusqu'à n=45 peuvent être obtenus avec la méthode de gradient. Dans le tableau II.5 sont reportés les résultats obtenus avec les aromatiques et polyaromatiques. Dans ce cas, les déviations sont plus importantes mais peuvent être expliquées par le fait que deux familles de composés devraient être traitées séparément.

Tableau II.3 : Résultats sur la détermination des paramètres  $\pi_2^H$ ,  $\Sigma\alpha_2^H$  à partir de quatre colonnes remplies à T=130°C.

Composés	$\pi_2^H$	$\pi_2^H$ mesuré	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\alpha_2^H$ mesuré
cyclohexène	0,2	0,23	0,00	0,02
n-décane	0,00	0,00	0,00	0,00
n-undécane	0,00	0,00	0,00	0,00
n-dodécane	0,00	0,00	0,00	0,00
p-xylène	0,52	0,47	0,00	0,00
m-xylène	0,52	0,46	0,00	0,00
o-xylène	0,56	0,54	0,00	0,00
1,2,3 triméthylbenzène	0,61	0,55	0,00	0,00
1,2,4 triméthylbenzène	0,56	0,49	0,00	0,00
1,3,5 triméthylbenzène	0,52	0,44	0,00	0,00
naphtalène	0,92	0,92	0,00	0,00
1-méthylnaphtalène	0,92	0,90	0,00	0,00
cis décahydronaphtalène	0,25	0,24	0,00	0,00
1,2,3,4 tétrahydronaphtalène	0,65	0,59	0,00	0,00
biphényl	0,99	0,9	0,00	0,00
indane	0,62	0,59	0,00	0,00
indène	0,77	0,73	0,00	0,00
2,4 diméthylphénol	0,8	0,78	0,53	0,54
p-crésol	0,87	0,86	0,57	0,58
2 méthyl 1,3 butadiène	0,23	0,23	0,00	0,05
chlorobutane	0,40	0,43	0,00	0,01
2 nitrotoluène	1,11	1,13	0,00	0,00
2,4,6 Triméthylpyridine	0,69	0,59	0,00	0,06
2-nonanone	0,68	0,71	0,00	0,00
2-hexanone	0,68	0,67	0,00	0,00
acide hexanoïque	0,60	0,90	0,60	0,54
acide heptanoïque	0,60	0,87	0,60	0,56
4 éthyl toluène		0,46		0,00
hexanal	0,65	0,65	0,00	0,00
benzaldéhyde	1,00	1,00	0,00	0,03
1-heptanal	0,65	0,63	0,00	0,00
1-hexanol	0,42	0,56	0,37	0,26
1-heptanol	0,42	0,49	0,37	0,37
2-heptanol	0,40	0,45	0,33	0,3
1-octanol	0,42	0,47	0,37	0,38
1-nonanol	0,42	0,52	0,37	0,30
1-décanol	0,42	0,45	0,37	0,33
butylamine	0,35	0,42	0,16	0,08
1-pentanethiol	0,35	0,40	0,00	0,02
1-hexanethiol	0,35	0,40	0,00	0,04
quinoline	0,97	1,00	0,00	0,03
2,4 diméthylpyridine	0,76	0,72	0,00	0,01
aniline	0,96	1,02	0,26	0,27
NN diéthylaniline	0,80	0,80	0,00	0,00
2 chloroaniline	0,92	1,06	0,25	0,21
3-chloroanisidine		1,22		0,37

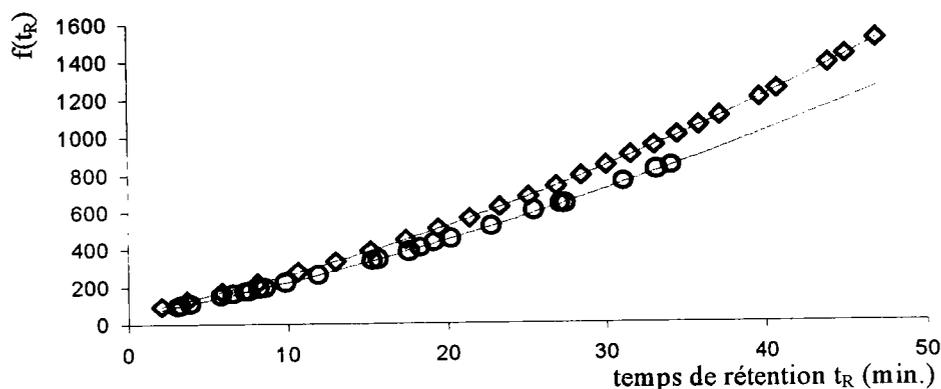


Figure II.4: Fonction  $f(t_R)$  en fonction du temps de rétention établie à partir de la méthode du gradient de température. aromatiques et polyaromatiques (o), n-alcane ( $\diamond$ ). Les fonctions  $f(t_R)$  correspondantes sont:

$$f(t_R)_{\text{alcane}} = 0,267 \times t_R^2 + 18,007 \times t_R + 56,978 \text{ et } f(t_R)_{\text{aromatiques}} = 0,2054 \times t_R^2 + 16,254 \times t_R + 41,882$$

Tableau II.4 : Temps de rétention  $t_R$  et coefficients de partage  $\log L^{16 \text{ exp.}}$  des n-alcane déterminés avec la méthode de gradient de température sur une colonne DB-1.  $\log L^{16 \text{ a,b}}$  a: -Valeurs provenant de la littérature [91]. b: -Valeurs estimées en utilisant la méthode de contribution de groupes proposée dans ce chapitre.

Composés	$t_R$	$\log L^{16 \text{ exp.}}$	$\log L^{16 \text{ a,b}}$
n-undécane	3,70	5,221	5,191 <sup>a</sup>
n-dodécane	5,87	5,705	5,696 <sup>a</sup>
n-tridécane	8,18	6,195	6,200 <sup>a</sup>
n-tétradécane	10,60	6,707	6,705 <sup>a</sup>
n-pentadécane	12,98	7,221	7,209 <sup>a</sup>
n-hexadécane	15,15	7,707	7,714 <sup>a</sup>
n-heptadécane	17,42	8,237	8,218 <sup>a</sup>
n-octadécane	19,47	8,739	8,722 <sup>a</sup>
n-nonadécane	21,42	9,239	9,226 <sup>a</sup>
n-eicosane	23,30	9,743	9,731 <sup>a</sup>
n-heinecosane	25,12	10,253	10,236 <sup>a</sup>
n-docosane	26,85	10,760	10,740 <sup>a</sup>
n-tricosane	28,48	11,259	11,252 <sup>a</sup>
n-tétracosane	30,05	11,759	11,758 <sup>a</sup>
n-pentacosane	31,57	12,262	12,244 <sup>b</sup>
n-hexacosane	33,07	12,779	12,744 <sup>b</sup>
n-heptacosane	34,47	13,280	13,244 <sup>b</sup>
n-octacosane	35,82	13,780	13,744 <sup>b</sup>
n-nonacosane	37,15	14,291	14,244 <sup>b</sup>
n-heintriacontane	39,70	15,321	15,244 <sup>b</sup>
n-dotriacontane	40,80	15,787	15,744 <sup>b</sup>
n-pentatriacontane	44,00	17,223	17,244 <sup>b</sup>
n-hexatriacontane	45,08	17,736	17,744 <sup>b</sup>
n-octatriacontane	47,00	18,684	18,744 <sup>b</sup>

Tableau II.5 : Coefficients de partage  $\log L^{16 \text{ exp}}$  de composés aromatiques et polyaromatiques calculés à partir de la méthode de gradient de température.  $\log L^{16 \text{ a}}$  : données expérimentales provenant des références [68, 71, 76, 91, 103].

Composés	$t_R$ (min.)	$\log L^{16 \text{ exp}}$	$\log L^{16 \text{ a}}$	Composés	$t_R$ (min.)	$\log L^{16 \text{ exp}}$	$\log L^{16 \text{ a}}$
p-xylène	3,33	3,822	3,839	2 méthylnaphtalène	15,23	5,771	5,771
éthylbenzène	3,14	3,780	3,778	1,5 diméthylnaphtalène	19,19	6,371	
1,3,5 triméthylbenzène	5,92	4,319	4,344	2,6 diméthylnaphtalène	18,30	6,234	
1,2,3 triméthylbenzène	7,38	4,574		biphényle	17,56	6,122	6,014
1,2,4 triméthylbenzène	6,64	4,451		fluorène	22,77	6,936	
1,4 Diéthylbenzène	8,56	4,764	4,732	phénanthrène	27,16	7,670	7,632
1,2 diéthylbenzène	8,22	4,710	4,732	anthracène	27,45	7,721	7,568
indane	7,66	4,620		9 méthylanthracène	31,10	8,377	
acenaphène	20,27	6,539		pyrène	34,10	8,949	
naphtalène	11,92	5,277	5,161	fluoranthène	33,15	8,764	
1 méthylnaphtalène	15,66	5,835	5,789				

### II.7.2/ Détermination des paramètres $\pi_2^H$ et $\Sigma\beta_2^H$

Nous avons appliqué la méthode de gradient de température à une série de composés polaires pour estimer les paramètres  $\pi_2^H$  et  $\Sigma\beta_2^H$  ou  $\Sigma\alpha_2^H$ . Une première étude effectuée sur les alcools à partir des colonnes de Carbowax 20M et d'Apiezon L a démontré que :

$$t_{R \text{ ApiezonL}} = -10.3 - 15.3R_2 + 18.3\pi_2^H + 3.09\log L^{16} \quad (\text{II.18})$$

$$n=20, R=0.9960$$

$$t_{R \text{ Carbowax20M}} = -9.47\Sigma\beta_2^H + 2.68\log L^{16} \quad (\text{II.19})$$

$$n=20, R=0.999$$

Le tableau II.6 présente les paramètres  $\pi_2^H$  et  $\Sigma\beta_2^H$  estimés à partir des équations (II.18-II.19). Les écarts moyens sur  $\Sigma\beta_2^H$  et  $\pi_2^H$  sont respectivement de 0.06 et de 0.01. Ces résultats très satisfaisants démontrent qu'il est possible de déterminer les paramètres LSER caractérisant la polarité à partir d'une méthode de gradient de température.

Tableau II.6 : Restitution des paramètres  $\pi_2^H$  et  $\sum \beta_2^H$  à partir des équations (II.18-II.19).

composés	$t_{R \text{ Apiezon L}} \text{ (min.)}$	$t_{R \text{ Carbowax20M}} \text{ (min.)}$	$\pi_2^H$	$\pi_2^H$	$\Sigma \beta_2^H$	$\Sigma \beta_2^H$
1-pentanol	3,47	3,59	0,41	0,42	0,50	0,48
2-méthyl-1-butanol	2,75	2,31	0,39	0,39	0,61	0,48
3-méthyl-1-butanol	2,92	2,28	0,37	0,39	0,61	0,48
2-méthyl-1-pentanol	4,38	4,22	0,38	0,39	0,55	0,48
4-méthyl-2-pentanol	3,19	1,97	0,34	0,33	0,69	0,56
1-octanol	9,14	8,16	0,45	0,42	0,45	0,48
1-décanol	12,1	10,65	0,43	0,42	0,47	0,48
1-heptanol	6,86	6,62	0,42	0,42	0,47	0,48
2-heptanol	5,13	4,82	0,35	0,36	0,58	0,56
1-dodécanol	14,77	12,95	0,40	0,42	0,51	0,48

Nous avons appliqué cette méthode à une série d'aromatiques. Les paramètres des phases stationnaires ont été caractérisés à partir de 5 composés de référence (toluène, éthylbenzène, 1,2,3 triméthylbenzène, o-xylène et 1,2 diéthylbenzène). Les régressions linéaires multiples ont conduit aux relations suivantes :

$$t_{R \text{ Apiezon L}} = -11.7 + 4.41\pi_2^H + 3.98 \log L^{16} \quad (\text{II.20a})$$

$$n=12, R=0.999$$

$$t_{R \text{ Carbowax20M}} = -17.2 + 13.5R_2 - 14.8 \sum \beta_2^H + 3.69 \log L^{16} \quad (\text{II.20b})$$

$$n=12, R=0.999$$

Les résultats obtenus à partir des équations (II.20a-b) sont présentés dans le tableau II.7. Les écarts moyens obtenus avec la littérature sont respectivement de 0.01 sur  $\sum \beta_2^H$  et de 0.02 sur  $\pi_2^H$ . Une déviation plus importante sur l'estimation des paramètres du benzène montre que la méthode n'est pas fiable pour la caractérisation de composés plus légers que les composés de référence. Néanmoins, la qualité des résultats prouve que la technique du gradient de température peut être utilisée aussi bien pour le coefficient de partage que pour les paramètres  $\pi_2^H$  et  $\sum \beta_2^H$ .

Tableau II.7 : Estimation des paramètres  $\pi_2^H$  et  $\sum \beta_2^H$  à partir des équations (II.23a-b)

composés	$\Sigma\beta_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$ à partir de Carbowax20M	$\Delta\Sigma\beta_2^H$	$\pi_2^H$	$\pi_2^H$ à partir de Apiezon L	$\Delta\pi_2^H$
benzène	0,14	0,05	0,09	0,52	0,59	0,07
toluène	0,14	0,13	0,01	0,52	0,51	0,01
éthylbenzène	0,15	0,15	0,00	0,51	0,50	0,01
p-xylène	0,16	0,18	0,02	0,52	0,53	0,01
m-xylène	0,16	0,19	0,03	0,52	0,53	0,01
o-xylène	0,16	0,15	0,01	0,56	0,55	0,01
n-propylbenzène	0,15	0,14	0,01	0,50	0,51	0,01
1,2,3-triméthylbenzène	0,19	0,18	0,01	0,61	0,61	0,00
1,2,4-triméthylbenzène	0,19	0,17	0,02	0,56	0,59	0,03
1,3,5-triméthylbenzène	0,19	0,18	0,01	0,52	0,57	0,05
isobutylbenzène	0,15	0,15	0,00	0,47	0,51	0,04
sec-butylbenzène	0,16	0,16	0,00	0,48	0,51	0,03
n-butylbenzène	0,15	0,14	0,01	0,51	0,51	0,00
1,2-diéthylbenzène	0,18	0,19	0,01	0,54	0,53	0,01
1,4-diéthylbenzène	0,18	0,18	0,00	0,50	0,54	0,04
1,3-diisopropylbenzène	0,20	0,19	0,01	0,46	0,42	0,04
1,4-diisopropylbenzène	0,20	0,20	0,00	0,47	0,47	0,00
n-décylbenzène	0,15	0,16	0,01	0,47	0,48	0,00

## II.8/ Détermination de $\Sigma\beta_2^H$ à partir de la chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Etant donné le peu de colonnes chromatographiques gazeuses possédant un caractère acide significatif, l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance semble un bon outil permettant la mesure de  $\Sigma\beta_2^H$ . Abraham [89] a démontré que le coefficient de partage eau/ octanol peut être corrélé avec les paramètres LSER par la relation suivante :

$$\log P_{\text{eau/octanol}} = 0.08 + 0.58R_2 - 1.09\pi_2^H + 0.03\sum\alpha_2^H - 3.40\sum\beta_2^H + 3.81\log L^{16} \quad (\text{II.21})$$

Une compilation de coefficients de partage [102] de 70 composés nous a permis de calculer le paramètre de basicité  $\Sigma\beta_2^H$  à partir de l'équation (II.21). Les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe AI.5. L'écart moyen observé avec les données d'Abraham est de 0.025. La qualité des estimations de  $\Sigma\beta_2^H$  démontre que la

chromatographie liquide est une méthode fiable pour la détermination des paramètres LSER.

## II.9/ Mise en place d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient de partage $\log L^{16}$

Le principe d'additivité de différentes contributions a été introduit pour le calcul de  $\log L^{16}$  par Havelec et al. [103,104]. Ils ont décomposé le paramètre en trois termes:

- une contribution due aux nombres de groupes fonctionnels présents dans la molécule ( OH, CH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, S...)
- une contribution tenant compte de la structure des molécules( nombre de cycle, cis-trans,...)
- une contribution due aux interactions provoquées par les halogènes, oxygénés...

L'erreur relative sur l'estimation de  $\log L^{16}$  obtenue avec cette approche est de l'ordre de 3% et correspond à l'incertitude expérimentale. Récemment, Platts et al. [105] ont proposé une méthode de contributions de groupes permettant la détermination de l'ensemble des paramètres LSER.

Les méthodes prédictives sont une alternative possible pour déterminer les propriétés physico-chimiques inaccessibles par les mesures expérimentales. Ce type de méthode est particulièrement intéressant dans le cas de composés non volatils. Nous considérons que les méthodes expérimentales décrites dans les paragraphes précédents sont applicables à des composés volatils ou peu volatils. La méthode de gradient de température permet de pousser les limites expérimentales jusqu'à des molécules ayant un point d'ébullition de l'ordre du n-octatriacontane mais la stabilité thermique de la phase stationnaire et des molécules elles-mêmes impose les limites de la chromatographie. Cependant, le nombre important de données de  $\log L^{16}$  publiées dans la littérature peut

être utilisé pour établir une méthode de contributions de groupes donnant accès à ce paramètre pour les composés moins volatils. Les études de Havelec et Sevcik [103,104] présentent une méthode de contributions de groupes permettant de calculer  $\log L^{16}$  à 298.15K de 481 composés avec une précision égale à l'expérimentale. Cependant, le nombre de paramètres ajustés pour obtenir une bonne estimation de  $\log L^{16}$  de composés complexes ou poly fonctionnels est très important. Par exemple,  $\log L^{16}$  d'hydrocarbures est établi à partir de 33 paramètres et 9 contributions structurales. Le nombre total de paramètres de groupes et de contributions structurales est de 131. En fait, ces auteurs ont représenté la contribution d'un groupe donné par 3 paramètres reliés à la structure de la molécule et à ses interactions avec la phase stationnaire. Etant donné que  $\log L^{16}$  est dépendant de la pression de vapeur du soluté et du coefficient d'activité à dilution infinie, cette approche est correcte. Plats et al. [105] ont proposé une méthode prédictive basée sur l'analyse des contributions des groupes fonctionnels pour établir tous les paramètres LSER.  $\log L^{16}$  d'hydrocarbures a été calculé à partir de 9 paramètres.

Nous proposons un modèle permettant de calculer  $\log L^{16}$  de composés organiques. Une attention particulière a été portée sur les composés lourds. Les données de 550 coefficients de partage ont été utilisées dans la régression. Nous avons choisi le modèle simple et efficace de Joback [7]. Ainsi, le coefficient de partage  $\log L^{16}$  a été exprimé de la façon suivante :

$$\text{Log}L_X^{16} = \sum_i n_i c_i \quad (\text{II.22})$$

Où  $c_i$  est la contribution du groupe "i" et  $n_i$  est le nombre de groupes « i » dans le composé X. Les valeurs des paramètres  $c_i$  ont été calculées par régression linéaire multiple et sont données dans le tableau II.10. Deux incréments structuraux ont été introduits pour les molécules contenant 2 ou 3 cycles benzéniques. Les incréments correspondants à plus de 4 cycles n'ont pas pu être établis dû à un manque de données. Un incrément pour les n-alcanes ayant une chaîne supérieure à 20 carbones est nécessaire pour reproduire les données expérimentales publiées dans la littérature

[68,71,77,89,101,98]. Cet incrément a été calculé avec les données de  $\log L^{16}$  des n-alcanes pour  $20 < n < 24$ . Les résultats obtenus sur les n-alcanes sont en accord avec la littérature jusqu'au n-tétracosane. Pour les n-alcanes avec  $n > 24$ , les résultats sont en accord avec les données expérimentales obtenues par la méthode de gradient. Ces données n'ont pas été incluses dans la banque de données pour établir la méthode. L'écart moyen obtenu avec ce modèle est de 0.12. Les déviations observées avec les aromatiques et les polyaromatiques sont généralement du même ordre que l'incertitude expérimentale excepté pour le n-propylbenzène où la déviation est de 9.5%. Dans le tableau II.11 sont reportées les estimations de  $\log L^{16}$  de composés non inclus dans la banque de données. Les résultats des  $\log L^{16}$  d'isomères polyfonctionnels comme 3-chloroaniline sont peu satisfaisants. Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet de proximité n'est pas pris en compte dans ce modèle. Le tableau II.12 présente les déviations standards obtenues avec les quatre méthodes publiées dans la littérature. Les écarts plus importants obtenus avec le modèle de Platts et al. [105] sont dus à un nombre trop restreint de paramètres correspondants aux hydrocarbures. Les résultats indiquent que le modèle présenté est bien adapté pour l'estimation de  $\log L^{16}$  de séries homologues de composés organiques.

Tableau II.10 : Valeurs des incréments  $c_i$  des différents groupes.

Structure	Valeur $c_i$	Structure	Valeur $c_i$
Incréments pour les non cycliques:		Incréments pour les halogénés:	
CH <sub>3</sub> —	0.370	— F	0.085
— CH <sub>2</sub> —	0.498	— Cl	0.747
— CH <	0.452	— Br	1.242
< C <	0.299	Incréments pour les oxygénés:	
CH <sub>2</sub> =	0.210	— OH (alcools)	0.611
— CH =	0.472	— OH (phénols)	0.702
CH =	0.075	— O — (hors cycle)	0.354
— C =	0.572	— O — (cycle)	-0.089
Incréments pour les cycles:		< C = O (hors cycle)	1.035
— CH <sub>2</sub> —	0.529	O = CH — (aldéhydes)	0.996
— CH <	0.385	— COOH (acides)	1.464
— CH =	0.480	— COO — (esters)	1.083
= C <	0.613	Incréments pour les soufrés:	
Incréments pour les azotés:		— SH	1.305
— NH <sub>2</sub>	0.779	— S — (hors cycle)	1.492
< NH (hors cycle)	0.659	— S — (cycle)	1.023
< NH (cycle)	0.659	3-cycles	0.346
< N — (hors cycle)	0.436	4-cycles	0.600
— CN	1.612	Incréments longue chaîne :	
— NO <sub>2</sub>	1.528	Pour les n-alcanes avec n > 20	0.002 × n

Tableau II.11 : Calcul de  $\log L^{16}$  à 298.2 K à partir de méthodes de contributions de groupes.  $\log L^{16,exp}$  : données expérimentales [68,71,76,91,98,103].  $\log L^{16,a}$  (ou b, c, d) : estimations obtenues avec la méthode de contributions de groupes proposée par: a-Mutelet et Rogalski [101]; b- Havelec et Sevcik [103]; c- Havelec et Sevcik [104]; d-Platts et al. [105].  $\Delta$  est la déviation absolue entre les données expérimentales et calculées.

Composés	$\log L^{16,exp}$	$\log L^{16,a}$	$\log L^{16,b}$	$\log L^{16,c}$	$\log L^{16,d}$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta d$
éthylcyclohexane	3.877	3.898	3.873	3.918	3.814	0.021	0.004	0.041	0.063
benzofurane	4.355	4.460	4.459	4.621	4.421	0.105	0.104	0.266	0.066
2-chlorostyrène	4.785	4.575	4.965	4.798	4.506	0.21	0.18	0.013	0.279
2-éthoxyéthanol	2.815	2.829	2.886	2.883	2.850	0.014	0.071	0.068	0.035
1-méthoxy-2-propanol	2.655	2.655	2.699	2.644	2.622	0.000	0.044	0.011	0.033
méthyl butanoate	2.893	2.819	2.819	2.755	2.901	0.074	0.074	0.138	0.008
pentyl butanoate	4.764	4.811	4.815	4.763	4.897	0.047	0.051	0.001	0.133
éthyl hexanoate	4.251	4.313	4.316	4.261	4.398	0.062	0.065	0.010	0.147
méthyl nonanoate	5.321	5.309	5.314	5.265	5.396	0.012	0.007	0.056	0.075
2-chloroaniline	4.674	4.672	4.750	4.927	4.574	0.002	0.076	0.253	0.100
3-chloroaniline	4.909	4.672	4.750	4.927	4.574	0.237	0.159	0.018	0.335
3,4-diméthylaniline	5.089	5.002	4.618	5.105	4.870	0.087	0.471	0.016	0.219
2-méthoxyaniline	4.818	4.777	4.451	4.974	4.754	0.041	0.367	0.156	0.064
hexylthiol	4.133	4.165	4.165	4.148	4.074	0.032	0.032	0.015	0.059
heptylthiol	4.635	4.663	4.669	4.650	4.573	0.028	0.034	0.015	0.062
fluorocyclohexane	3.215	3.115	2.894	3.094	2.801	0.100	0.321	0.121	0.414
cyclooctène	4.119	4.134	4.232	4.164	3.992	0.015	0.113	0.045	0.127
2-méthyl-2-butène	2.226	2.225	2.132	2.182	2.056	0.001	0.094	0.044	0.170
2-méthyl-2-pentène	2.588	2.723	2.631	2.684	2.555	0.135	0.043	0.096	0.033
1,3-cyclohexadiène	2.917	2.884	2.884	3.008	2.874	0.033	0.033	0.091	0.043
1,4-cyclohexadiène	3.132	2.884	2.884	3.008	2.874	0.248	0.248	0.124	0.258
isopentylamine	3.058	2.967	2.941	3.010	2.870	0.091	0.117	0.048	0.188
9-méthylanthracène	8.377	8.101		8.475	8.262	0.276		0.098	0.115
pyrène	8.949	9.078		9.498	9.154	0.129		0.549	0.205
1,5-diméthylnaphtalène	6.447	6.072		6.456	6.432	0.375		0.009	0.015
2,6-diméthylnaphtalène	6.226	6.072		6.456	6.432	0.154		0.230	0.206
fluorène	6.936	6.821		7.303	6.747	0.115		0.367	0.189
fluoranthène	8.764	8.824		8.323	8.434	0.060		0.441	0.330
n-heintriacontane	15.321	15.244	15.282	15.238	15.113	0.077	0.039	0.083	0.208
n-dotriacontane	15.787	15.744	15.786	15.74	15.612	0.043	0.001	0.047	0.175
n-pentatriacontane	17.223	17.244	17.298	17.246	17.109	0.021	0.075	0.023	0.114
n-hexatriacontane	17.736	17.744	17.802	17.748	17.608	0.008	0.066	0.012	0.128
n-octatriacontane	18.684	18.744	18.810	18.752	18.606	0.060	0.126	0.068	0.078
acide undécanoïque	6.640	6.316	6.458	6.450	6.354	0.324	0.182	0.190	0.286
acide Dodécanoïque	7.180	6.814	6.962	6.952	6.853	0.366	0.218	0.228	0.327
heptyl acetate	4.865	4.811	4.798	4.763	4.856	0.054	0.067	0.102	0.009
3,4-dihydropyrane	2.910	2.901	2.876	2.993	2.794	0.009	0.034	0.083	0.116
méthoxyflurane	2.864	3.139	2.856	2.813	2.625	0.275	0.008	0.051	0.239
Déviation moyennes :						0.104	0.110	0.111	0.148

Tableau II.12 : Déviations standards entre les valeurs estimées à partir des différentes méthodes de contributions de groupes et les données expérimentales de  $\log L^{16}$ .  
Les paramètres statistiques ont été obtenus à partir des résultats reportés dans le tableau II.11.

Méthodes de contributions de groupes	Nombre de composés	Déviations standard	R <sup>2</sup>
Mutelet et Rogalski [101]	38	0.1040	0.9990
Havelec et Sevcik [103]	32	0.1100	0.9991
Havelec et Sevcik [104]	38	0.1110	0.9986
Platts et al. [105]	38	0.1500	0.9989

## II.10/ Mesure des volumes apparents à dilution infinie

Le volume de Mc Gowan  $V_x$  [73] utilisé dans le modèle LSER est calculé à partir d'une méthode de contributions de groupes. Ceci implique la connaissance de la structure des composés étudiés et exclus les composés ou mélanges mal définis. Pour ces raisons, nous souhaitons remplacer  $V_x$  par un paramètre facilement mesurable expérimentalement pour les composés complexes et peu volatils. Nous avons choisi le volume molaire apparent à dilution infinie de composés dissous dans le toluène. Les mesures ont été effectuées à 298.15 K à l'aide d'un densimètre à cellule vibrante (DMA 60 d'Anton Paar). Le choix du toluène a été dicté par le pouvoir solvant de ce composé par rapport aux hydrocarbures.

### II.10.1/ Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un densimètre de haute précision Anton Paar avec une unité de contrôle D60 comportant une cellule de mesure D60C. Le volume molaire partiel du constituant  $i$ , noté  $\bar{v}_i$ , dans une solution est défini par la relation:

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (\text{II.23})$$

dans laquelle  $V$  et  $n_i$  sont respectivement le volume total et le nombre de moles du constituant  $i$ , de la solution. Considérons une solution binaire solvant(1)+soluté(2). Le volume molaire apparent du soluté  $v_2^a$  dans la solution, est défini par:

$$v_2^a = \frac{V - n_1 v_1}{n_2} \quad (\text{II.24})$$

Où  $v_1$  est le volume molaire du solvant pur et  $V$  le volume molaire du mélange.

A partir de la masse volumique mesurée de la solution,  $\rho$ , nous avons calculé à l'aide de la relation (II.24) le volume apparent des solutés,  $v_2^a$ . La figure II.5 illustre l'évolution du volume molaire apparent en fonction de  $x_2/x_1$ . L'évolution vers la composition nulle permet de déterminer le volume molaire apparent à dilution infinie  $v_2^{a\infty}$  égale au volume partiel à dilution infinie.

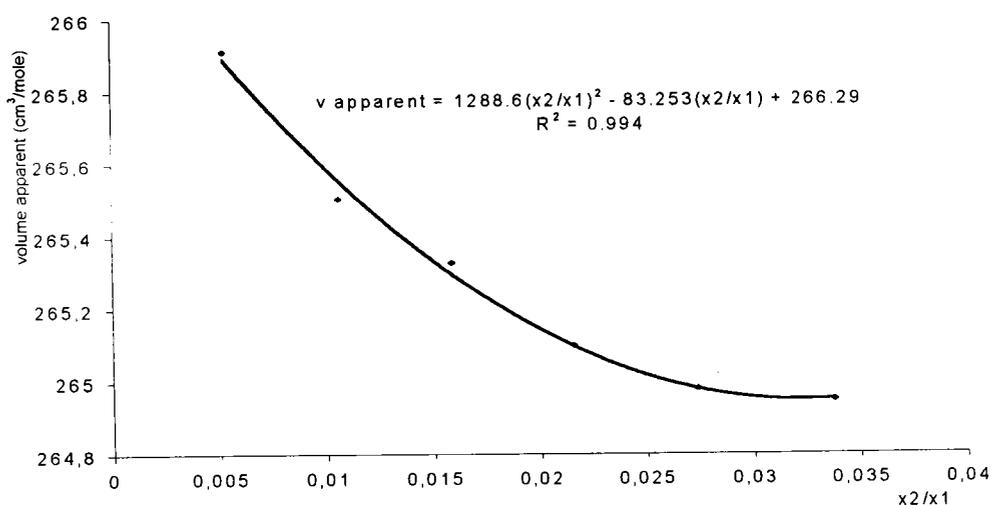


Figure II.5: Volumes molaires apparents  $v_2^a$  du n-tétradécane (2) dans le toluène (1) à 298,15 K

### II.10.2/ Résultats expérimentaux et discussion

Les volumes molaires partiels à dilution infinie sont reportés dans le tableau II.13. Il est intéressant de constater qu'il existe une relation linéaire entre les

volumes molaires à dilution infinie et les volumes déterminés à partir de la procédure de Mc Gowan (figure II.6). Tarasawa et al. [106] ont montré qu'une relation linéaire peut représenter les volumes molaires partiels à dilution infinie en fonction des volumes molaires de van der Waals (figure II.7). Nous avons appliqué la même représentation pour les volumes molaires apparents à dilution infinie des solutés étudiés dans le toluène à 298.15K :

$$V_{\text{W}} = 0.5802 \times V_2^{\text{a}\infty} - 2.0088 \quad (\text{II.25})$$

Les mêmes auteurs ont proposé une autre approche pour interpréter les résultats. Les volumes molaires partiels à dilution infinie de soluté dans l'eau sont égaux aux volumes de van der Waals avec l'incrément du volume vide donné par une enveloppe d'une épaisseur  $\Delta$ . Selon Tarasawa et al. [106] et Edward et al. [107] cette enveloppe est la même pour toutes les molécules du soluté, elle les sépare des molécules du solvant. La distance  $r$  est définie comme la somme du rayon de la sphère de van der Waals et de l'épaisseur  $\Delta$  :

$$r = r_{\text{w}} + \Delta \quad (\text{II.26})$$

Le volume molaire apparent à dilution infinie est relié à la distance  $r$  par :

$$r = \left( \frac{3 V_2^{\text{a}\infty}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.27})$$

$$\text{Soit : } \frac{r}{r_{\text{w}}} = 1 + \frac{\Delta}{r_{\text{w}}} \quad (\text{II.28})$$

L'application de cette équation aux solutions diluées d'hydrocarbures dans le toluène a permis d'estimer que l'épaisseur  $\Delta$  est égale à 0.60 Å. L'écart entre les valeurs estimées

et les valeurs calculées est de 2.4%. Il est intéressant d'observer que le paramètre  $\Delta$  a une valeur très proche de celle trouvée pour des solutés organiques dans l'eau (0.59 Å) [108] ou dans 1-octanol (0.55 Å) [108].

Nous venons de démontrer qu'il existe une relation entre le volume molaire apparent à dilution infinie et les volumes de Mc Gowan ou de van der Waals. Ce paramètre peut donc être introduit dans le modèle LSER sans détériorer les corrélations.

Tableau II.13 : Volumes molaires apparents à dilution infinie mesurés à 298.15 K

composés	$V_2^{\infty}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_x$ (cm <sup>3</sup> /mol)
2,2,4 triméthylpentane	168,5	123,58
n-hexane	130,51	95,4
n-heptane	150,42	109,49
n-octane	166,16	123,58
n-nonane	183,55	137,67
n-décane	200,53	151,76
n-undécane	216,99	165,85
n-dodécane	233,34	179,94
n-tridécane	249,76	194,03
n-tétradécane	266,29	208,12
n-pentadécane	283,29	222,21
n-hexadécane	299,03	236,3
n-heptadécane	316,88	250,39
n-octadécane	333,58	264,48
n-nonadécane	350,47	278,57
n-docosane	400,15	320,84
n-tétracosane	433,05	349,02
n-octacosane	501,07	405,38
1,3,5 triméthylbenzène	141,32	113,91
1,2,3 triméthylbenzène	136,28	113,91
1,2,4 triméthylbenzène	139,46	113,91
naphtalène	124,89	108,54
1-méthylnaphtalène	138,29	122,63
2-méthylnaphtalène	142,11	122,63
indane	115,85	103,05
décaline	159,05	130,04
phénanthrène	166,73	145,44
acenaphtalène	137,28	125,86
fluorène	151,08	135,65
pyrène	169,13	158,46

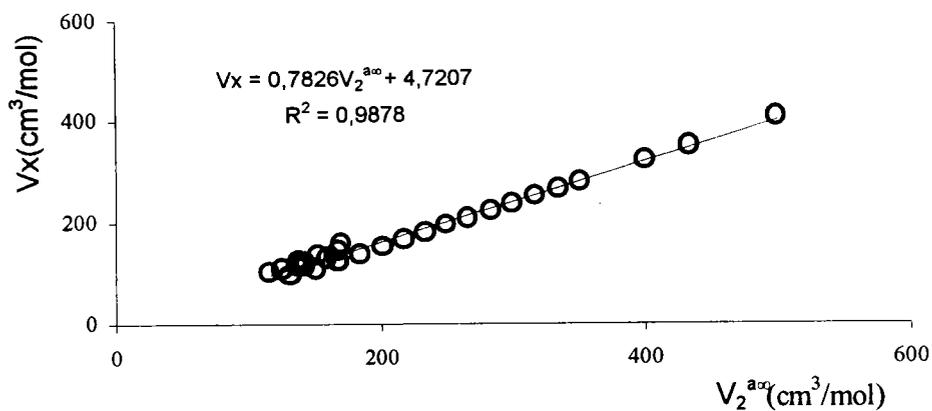


Figure II.6 : Relation entre le volume de Mc Gowan  $V_x$  et le volume molaire à dilution infinie.

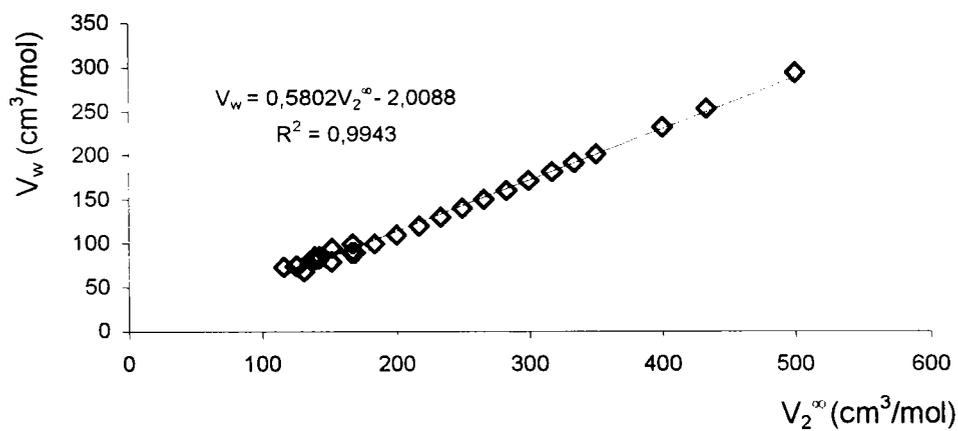


Figure II.7 : Relation entre le volume molaire apparent à dilution infinie et le volume de van der waals.

## II.11/ Conclusions

L'objectif de ce chapitre a été de présenter les méthodes expérimentales permettant la mesure des paramètres LSER de composés peu volatils.

Nous avons démontré dans cette étude que :

- Les mesures chromatographiques à température constante peuvent être utilisées pour des composés plus volatils que le n-docosane. Au-delà, il est préférable d'utiliser la technique du gradient de température plus rapide et plus fiable pour la caractérisation de composés dont la température d'ébullition normale est supérieure à 650K.
- Les paramètres caractérisant la polarité des sondes étudiées peuvent être calculés à partir d'un nombre restreint de colonnes. Nous avons démontré qu'il est possible de déterminer un paramètre pour une série homologue de composés à partir d'une colonne. La méthode de gradient de température est applicable à de telles mesures.
- Les paramètres LSER calculés à partir de méthodes de contributions de groupes peuvent être remplacés par des paramètres physico-chimiques mesurables expérimentalement.

En conclusion, l'unique méthode permettant la mesure de paramètres LSER de composés peu volatils est la technique du gradient de température. L'utilisation de colonnes dites de distillation simulée devrait repousser les limites expérimentales à C<sub>100</sub>.

## **CHAPITRE III**

# **PREVISION DE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES A PARTIR DU MODELE LSER**

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats d'applications du modèle LSER à la thermodynamique des fluides. Une première étude concerne l'estimation de propriétés physico-chimiques de composés organiques telles que la température d'ébullition normale ainsi que les propriétés critiques. Ensuite, nous proposons des corrélations entre les paramètres d'une équation d'état cubique et les paramètres LSER. Enfin, une troisième partie est consacrée à la corrélation du paramètre énergétique de mélange  $a_{ij}$  de l'équation de Peng-Robinson permettant l'étude d'équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires.

### **III.1/ Applications du modèle de solvation à l'estimation de la température d'ébullition normale et des propriétés critiques**

#### **III.1.1/ Présentation du modèle**

Dans ce paragraphe, nous présentons une méthode d'estimation de la température d'ébullition normale ainsi que des propriétés critiques de composés organiques. Le modèle est basé sur l'approche développée dans le paragraphe I.7.1 permettant de relier les propriétés telles que la température d'ébullition normale ( $T_b$ ) et les propriétés critiques ( $T_c$ ,  $P_c$ ) aux modèles LSER.

Les valeurs de  $T_b$ ,  $T_c$  et  $P_c$  utilisées lors des calculs ont été prises de la littérature [109,110,111,112]. Dans certains cas, les données de la température d'ébullition normale de molécules complexes sont issues des catalogues de fournisseurs de produits chimiques. Pour les n-alcanes lourds, les valeurs de  $T_b$  proviennent des compilations TRC [109]. Les données de ces deux dernières sources n'ont pas été utilisées pour la mise en place du modèle. Une banque de données de 500 températures d'ébullition normales, de 150 températures critiques et pressions critiques incluant un large éventail de composés organiques ont permis d'établir les équations (I.37-I.38-I.40). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1. Dans le cas de la température normale d'ébullition et de la température critique, 22 paramètres ont été ajustés. Seulement 7 paramètres de l'équation (I.40) sont régressés pour le calcul de la pression critique.

Etant donné que la pression critique et la température critique représentent un point d'équilibre, les paramètres définissant  $\omega_{c0}$  et  $w_{c1}$  sont identiques à l'équation (I.38).

Tableau III.1: Paramètres des fonctions utilisées dans les équations (I.37-I.38-I.40).

Equations utilisées pour le calcul des propriétés de corps purs								
$T_b$	$T_b = \frac{\omega_0 + w_1 \times \phi_1}{\delta_1}$							
$T_c$	$T_c = \frac{\omega_{c0} + w_{c1} \times \phi_{c1}}{\delta_{c1}}$							
$P_c$	$P_c = \Delta \times e^{10^{-3} \times \frac{\omega_{c0} + w_{c1} \times v_{c1} \times V_x}{T_c}}$							
$X = c + rR_2 + s\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + b \sum \beta_2^H + l \text{Log}L^{16}$								
	X	r	s	a	b	l	V	c
$T_b$	$w_0$	-131	90.103	-1249.227	-4123.124	63.747		-1129.762
	$w_1$	5.875	8.297	46.706	-3.259	5.553		446.505
	$\delta_1$	-0.186	0.064	1.247	1.376	0.088		0.802
	$\Phi_1$			3.235	9.872		0.107	2.747
$T_c$	$\omega_{c0}$	102602	51329	-20722	7597	-128520	0	-21979
	$w_{c1}$	-9.25	21.55	2.20	-0.60	2.52	0	24.91
	$\Phi_{c1}$			-46375	-39079		407	-3.255
	$\delta_{c1}$	407	-53	-3008	-2722	-150		-559
$P_c$	$\Delta$	-24.6	28.33	22.97	1.26	21.6		72.46
	$v_{c1}$						-11945	

### III.1.2/ Résultats et Discussion

Les résultats détaillés sont présentés dans les annexes AII.1 et AII.2. Le tableau III.2 reporte les déviations absolues et en pour cent sur les températures d'ébullition normales calculées à partir de l'équation (I.37). Les déviations absolues moyennes sur la température d'ébullition normale, la température critique et la pression critique sont respectivement de 3.29 K ( soit 0.85 %), 3.97 K ( soit 0.68 %) et 1 bar ( soit 4%). Pour

obtenir une méthode prévisionnelle de haute précision sur la pression critique, les paramètres  $\omega_{c0}$ ,  $w_{c1}$  doivent être recalculés. Dans ce cas, l'écart moyen est de l'ordre de 0.7 bar soit 2.4%

Même si la base théorique de l'utilisation du modèle de solvation au point critique n'est pas évidente, les résultats obtenus avec l'équation (I.37) sont satisfaisants. Nous tenons à souligner les points qui confirment la cohérence du modèle. En considérant que  $T_c$  et  $P_c$  correspondent au même point sur la courbe de saturation vapeur-liquide, nous avons utilisé les mêmes valeurs de  $\omega_{c0}$  et  $w_{c1}$  (équations I.38-I.40) pour calculer les propriétés critiques, ce qui a permis de réduire considérablement le nombre de paramètres pour calculer  $P_c$ . De plus, l'hypothèse que le terme  $W_i + \Delta\mu = w_{c0} + w_{c1} V_x$  dans l'équation (I.40) est dépendant uniquement de la taille de la molécule est en accord avec les résultats théoriques obtenus par la méthode Monté Carlo [83] qui suggère que  $P_c$  dépende peu de la polarité. La qualité des résultats présentés dans l'annexe AII.2 confirme la consistance et suggère que le calcul d'autres propriétés physiques de composés purs ou de mélanges puisse être envisageable.

Tableau III.2: Restitution de la température normale d'ébullition et des propriétés critiques à partir des équations (I.37-I.38 et I.40).

Ecarts absolus ( abs.) et écarts relatifs moyens (%) calculés pour diverses familles de composés.

	Température d'ébullition Nombre de composés considérés	Ecart	
		abs.	%
Alcanes	93	1.65	0.39
Alcènes	17	2.97	0.79
Naphtènes	25	4.47	1.15
Aromatiques	30	1.83	0.41
Polyaromatiques	24	5.27	0.94
Composés halogénés	42	5.47	1.52
Alcools et phénols	44	4.49	1.07
Autres	225	4.34	1.05
Total	500	3.81	0.92
	Température critique	Abs.	%
Ensemble des données	145	3.97	0.67
	Pression critique	Abs.	%
Ensemble des données	145	1.08	4.08

Un aspect important de la méthode proposée est son pouvoir de prévision pouvant être apprécié avec différents types de composés.

Tableau III.3 : Restitution de la température d'ébullition normale à partir de l'équation (I.37).  
Déviations absolues (DA) entre les valeurs estimées et les données de la littérature.

Composés	T <sub>b lit./K</sub>	T <sub>b calc./K</sub>	DA	Composés	T <sub>b lit./K</sub>	T <sub>b calc./K</sub>	DA
2,2,3-Triméthylpentane	383	384.57	1.57	1,2-diéthylbenzène	456.57	458.11	1.54
2,2,4-Triméthylpentane	372.39	375.22	2.83	1,3-diéthylbenzène	454.25	454.25	0.00
2,3,3-Triméthylpentane	387.9	388.85	0.95	1,4-diéthylbenzène	456.9	455.80	-1.10
2,3,4-Triméthylpentane	386.6	391.03	4.43	1 bromopropane	343.7	344.93	1.23
2,2-Diméthylhexane	379.95	381.87	1.92	2 bromopropane	332.65	330.38	-2.27
2,5-Diméthylhexane	382.25	383.86	1.61	1 bromo-2- méthylpropane	364.55	365.28	0.73
2,4-Diméthylhexane	382.55	384.32	1.77	2 bromo-2-méthylpropane	346.05	339.94	-6.11
3,3-Diméthylhexane	385.15	385.99	0.84	1 bromopentane	401.95	401.03	-0.92
2-Méthyl-3-éthylpentane	388.75	390.13	1.38	1 bromohexane	430	427.19	-2.81
3-méthyl-3-éthylpentane	391.35	391.89	0.54	2 méthyl-1-butanol	402.05	400.40	-1.65
2,2,3,3-tétraméthylpentane	413.42	413.02	-0.40	3 méthyl-1-butanol	403.53	400.46	-3.07
2,2,3,4-tétraméthylpentane	406.17	407.56	1.39	2 méthyl-2-butanol	374.65	376.66	2.01
2,2,4,4-tétraméthylpentane	395.43	398.62	3.19	3 méthyl-2-butanol	383.15	386.41	3.26
2,3,3,4-tétraméthylpentane	414.79	414.15	-0.64	2 méthyl-1-pentanol	421.15	421.78	0.63
3,3-diéthylpentane	419.32	418.02	-1.30	3 méthyl-1-pentanol	425.65	424.66	-0.99
2,2,5-triméthylhexane	397.23	400.82	3.59	4 méthyl-2-pentanol	403.9	403.74	-0.16
2,3,3-triméthylhexane	410.84	411.18	0.34	2-méthylpyridine	402.35	401.61	-0.74
2,3,4-triméthylhexane	412.11	413.09	0.98	3-méthylpyridine	417.25	415.09	-2.16
2,3 diméthylheptane	413.6	414.72	1.12	4-méthylpyridine	418.45	416.18	-2.27
2,4 diméthylheptane	406.3	408.33	2.03	2,3 diméthylpyridine	433.4	431.10	-2.30
2,5 diméthylheptane	409.1	410.80	1.70	2,4 diméthylpyridine	430.87	428.66	-2.21
2,6 diméthylheptane	408.37	409.18	0.81	2,5 diméthylpyridine	429.85	426.46	-3.39
1,2 diméthylnaphtalène	541	537.49	-3.51	2,6 diméthylpyridine	417.23	414.62	-2.61
1,3 diméthylnaphtalène	538	532.63	-5.37	3,5-diméthylpyridine	445.1	439.39	-5.71
1,4 diméthylnaphtalène	541.6	535.09	-6.51	4,4-diméthylpentan-2-one	397.65	401.25	3.60
1,5 diméthylnaphtalène	538	535.75	-2.25	2,4-diméthylpentan-3-one	398.45	402.29	3.84
1,6 diméthylnaphtalène	536	533.35	-2.65	1,2-dimethoxybenzène	480.25	481.99	1.74
1 diméthylphénanthrène	631.8	628.03	-3.77	1,3-dimethoxybenzène	490.25	490.93	0.68
2 méthylphénanthrène	627.9	625.52	-2.38	1,4-dimethoxybenzène	485.75	490.30	4.55
3 méthylphénanthrène	622	624.99	2.99	2,3-diméthylaniline	495.15	499.73	4.58
9 méthylphénanthrène	631	627.64	-3.36	2,4-diméthylaniline	487.45	495.40	7.95
1 méthyl indane	463.8	461.75	-2.05	2,5-diméthylaniline	491.15	493.36	2.21
2 méthyl indane	464.5	461.52	-2.98	3,4-diméthylaniline	499.15	500.12	0.97
4 méthyl indane	478.6	476.12	-2.48	2-nitrotoluène	495.3	491.94	-3.36

*Isomères.* Dans le cas des alcanes, les propriétés des isomères sont plus difficiles à représenter. Toutes les méthodes basées sur le concept de contributions de groupes introduisent des termes correctifs basés sur les facteurs de connectivité dérivés de la géométrie de la molécule. Dans l'approche basée sur la méthode LSER, aucun paramètre de ce type n'est utilisé. Et pourtant, le tableau III.3 et l'annexe AII.1 prouvent que les estimations sont très proches des valeurs expérimentales. Par conséquent, nous pouvons considérer que les descripteurs LSER contiennent les informations nécessaires pour tenir compte de la forme de la molécule. Les propriétés considérées dans cette étude sont estimées avec une bonne précision pour la majorité des isomères d'alcanes, exceptées les températures critiques des iso-nonanes. Les résultats obtenus sur les isomères d'aromatiques, de naphthéniques et de composés polaires sont très satisfaisants.

*Composés de haut point d'ébullition.* La température critique, la pression critique mais aussi la température d'ébullition normale de composés à haut point d'ébullition sont difficiles à déterminer. De ce fait, une comparaison directe des valeurs estimées avec des données expérimentales n'est pas toujours possible. Les tableaux III.3 et III.4 montrent que le modèle présente un bon accord avec la littérature jusqu'au n-pentacotane, composé considéré le plus lourd de notre banque de données. Les composés listés dans le tableau III.4 n'ont pas été pris en compte lors de la régression. Des déviations plus importantes sont obtenues sur l'estimation de  $P_c$  des n-alcanes plus lourds que le n-dodécane (Annexe AII.2). Cependant, rappelons que l'équation (I.40) a été établie avec 7 paramètres régressés et seulement 3 ou 4 dans le cas de composés non polaires. Ce défaut disparaît quand nous augmentons le nombre de paramètres ajustés du modèle en abandonnant l'hypothèse que  $w_{c0}$  et  $w_{c1}$  sont identiques dans les expressions (I.38-I.40). Notons une bonne performance sur l'estimation de la température d'ébullition normale des quatre séries homologues de composés oxygénés (cétones, aldéhydes, alcools et acides).

*Composés polaires.* Le point le plus marquant du modèle est sa bonne performance avec les composés polaires. Dans le tableau III.4 sont reportés les estimations des températures d'ébullition normales de composés complexes dont les valeurs peuvent être trouvées dans les catalogues de fournisseur de produits chimiques. Ces données

Tableau III.4: Estimation de la température d'ébullition normale de composés non considérés lors de la régression de l'équation (I.37). (DA) est la déviation absolue entre les valeurs estimées et les données de la littérature.

Composés	T <sub>b lit.</sub>	T <sub>b calcd</sub>	DA	
			%	K
thianthrène	638.15	641.64	0.55	3.49
benzothiazole	504.15	513.29	1.81	9.14
pyrazole	460.15	455.78	0.95	-4.37
2 phénoxyéthanol	510.15	515.58	1.06	5.43
4 méthylacétophénone	499.15	492.52	1.33	-6.63
2 cyanopyridine	485.15	490.41	1.08	5.26
nitrostyrène	533.15	544.48	2.13	11.33
diméthylphthalate	555.15	550.49	0.84	-4.66
diéthylphthalate	572.15	578.25	1.07	6.10
éthylméthacrylate	392.15	394.09	0.50	1.94
butylméthacrylate	436.15	441.79	1.29	5.64
éthylvinyléther	308.15	305.41	0.89	-2.74
α pinène	428.15	418.57	2.24	-9.58
β-pinène	438.15	428.43	2.22	-9.72
a-terpinène	446.15	440.26	1.32	-5.89
norbornylène	369.15	363.47	1.54	-5.68
3-carène	443.15	434.64	1.92	-8.51
2-bromonaphtalène	554.15	553.83	0.06	-0.32
1-bromonaphtalène	553.15	553.96	0.15	0.81
2,4 dichlorotoluène	473.15	469.89	0.69	-3.26
2,5 dichlorotoluène	470.15	473.21	0.65	3.06
2,6 dichlorotoluène	469.15	470.57	0.30	1.42
géraniol	503.15	509.37	1.24	6.22
pyrimidine	396.15	389.54	1.67	-6.61
hexanal	404.15	401.81	0.58	-2.34
2-butoxyéthanol	444.35	437.54	1.53	-6.81
1,2 propanediol	460.45	460.08	0.08	-0.37
acide dodécanoïque	571.15	567.70	0.60	-3.45
acide octanoïque	510.15	502.20	1.56	-7.95
N.N diméthylformamide	425.95	423.83	0.50	-2.12
N-méthyl-2-pyrrolidinone	475.15	479.19	0.85	4.04
diméthylsulfoxide	463.15	460.51	0.57	-2.64
pentatétracontane	823	815.00	0.97	-8.00
pentacontane	848	839.12	1.05	-8.88
pentapentacontane	869	860.55	0.97	-8.45

n'ont pas été considérées comme assez précises pour être prises en compte lors de la régression des paramètres. Par contre, elles ont été utilisées pour tester l'efficacité du modèle présenté. Généralement, les résultats donnés dans le tableau III.4 sont très satisfaisants. Notons que nombreux de ces composés possèdent plusieurs centres de polarité. Les molécules avec des interactions internes telles que le diméthylsulphoxide et le N-méthyl-2-pyrrolidinone sont difficilement modélisables avec une méthode de contributions de groupes. Nous pouvons souligner les bons résultats obtenus avec les composés possédant une structure tridimensionnelle (cineole, norbornylene et 3-carène). Des déviations plus importantes avec certains composés sont dues soit aux incertitudes sur les données expérimentales soit à une incertitude expérimentale des paramètres LSER. Dans le cas de composés complexes ou polaires de haut point d'ébullition, ces deux raisons sont très probables.

### III.1.3/ Estimation de l'enthalpie molaire de vaporisation et de l'entropie molaire de vaporisation

Nous avons vérifié l'efficacité et la cohérence de l'équation (I.37) en calculant l'enthalpie molaire de vaporisation dérivée de l'équation (I.36) pour les phases liquide-vapeur en équilibre :

$$\Delta H^{\circ} = RT_b \times \left( 1 + \ln \left( \frac{RT_b}{P^{\circ}fV^{\circ}} \right) \right) = RT_b \times \left( 1 + \frac{\delta_1}{R} \right) \quad (\text{III.1})$$

Le terme  $\delta_1$  établi lors de la régression de la température d'ébullition normale est défini dans le tableau III.1 Les figures III.1 et III.2 montrent une forte linéarité entre les valeurs de  $\Delta H_v$  et  $\Delta S_v$  estimées et les données expérimentales. Quand les données calculées de tous les composés, excepté pour les alcools, sont multipliées par un facteur constant, l'écart global sur l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de vaporisation est de 2% et 1.9%. Les résultats obtenus à partir de l'équation (III.1) sont présentés dans l'annexe AII.3. La nécessité d'un changement d'échelle pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation est probablement dû au fait qu'une simple valeur de la température

d'ébullition normale prise sur la courbe de saturation est insuffisante. Néanmoins, nous concluons que le modèle est cohérent du point de vue thermodynamique et que le modèle LSER peut être appliqué dans les modèles moléculaires pour représenter les termes liés au changement de l'énergie libre de Gibbs ou aux variations d'énergie durant un procédé de transfert.

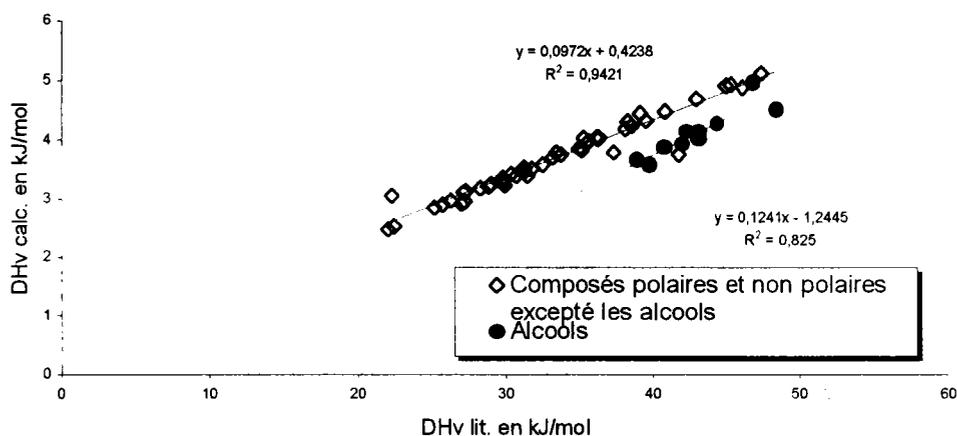


Figure III.1 : Corrélation entre les données expérimentales et les estimations de l'enthalpie molaire de vaporisation de 60 composés organiques.

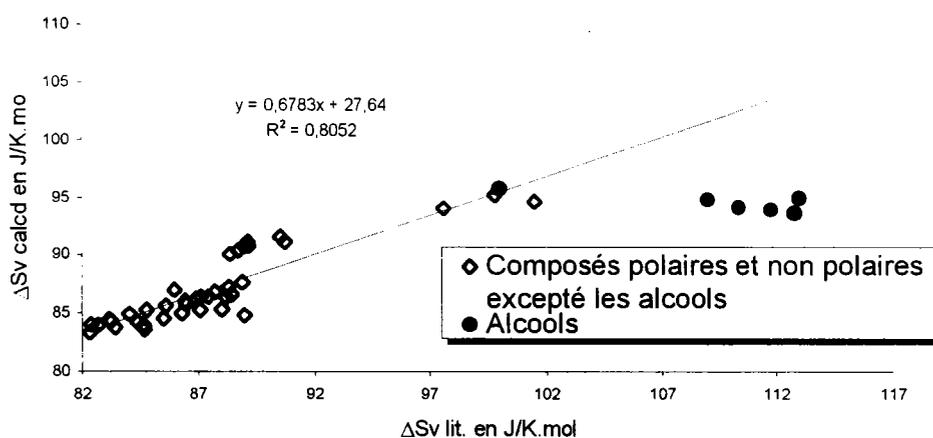


Figure III.2: Corrélation entre les données expérimentales et les estimations de l'entropie molaire de vaporisation de 50 composés organiques.

## III.2/ Prévion des paramètres de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson modifiée par Coniglio

### III.2.1/ Introduction

Dans ce paragraphe, nous présentons une application particulièrement intéressante du point de vue du procédé de l'industrie du pétrole. Nous proposons d'utiliser le modèle LSER pour calculer les paramètres d'une équation d'état cubique afin de prédire les pressions de vapeur, les volumes molaires, l'enthalpie molaire de vaporisation ainsi que la température d'ébullition normale de composés lourds.

### III.2.2/ Description du modèle thermodynamique

Le modèle proposé est basé sur l'équation d'état cubique de Peng-Robinson modifiée par Coniglio [34]. La définition de cette équation est donnée dans le chapitre I.

Coniglio [34] établit le covolume  $b$  à partir du volume de van der Waals. Nous proposons de définir  $b$  à partir du volume de Mc Gowan  $V_X$  [73]. En effet, il existe une forte corrélation entre  $V_X$  et le volume de van der Waals. La figure III.3 donne la relation entre les volumes de van der Waals de 35 composés (alcane, aromatiques, polyaromatiques, alcools et pyridines) et les volumes de Mc Gowan. Ainsi, le covolume  $b$  est calculé à partir de l'expression suivante:

$$b = b_1 \times V_X + b_2 \quad (\text{III.2})$$

où  $b_1$  et  $b_2$  sont calculés à partir de fonctions LSER définies dans le tableau III.5. La relation (III.2) a nécessité l'ajustement de 8 paramètres.

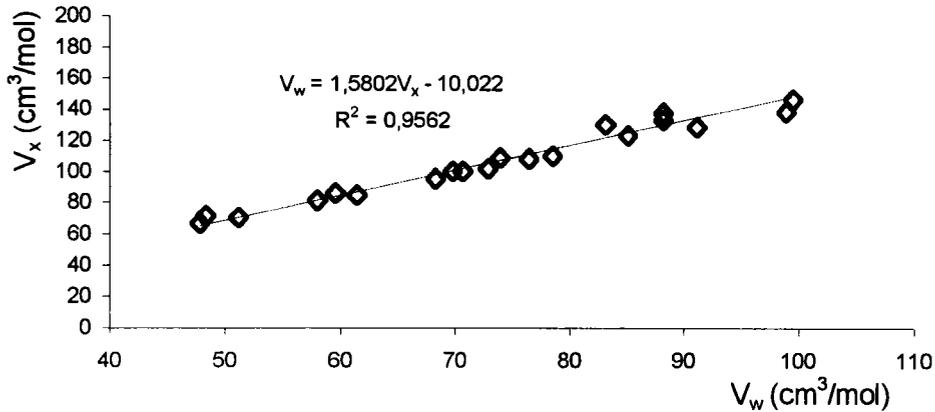


Figure III.3 : Corrélation entre le volume de Mc Gowan et le volume de van der Waals

Le paramètre d'attraction  $a(T)$  est calculé à partir de la fonction modifiée de Melhem et al. [49] présentée dans le tableau I.2. La fonction  $a(T)$  est définie à partir de trois paramètres : le paramètre d'attraction à la température d'ébullition normale  $a(T_b)$ , la température d'ébullition normale et le paramètre de forme  $m$ . Le paramètre d'attraction à la température d'ébullition est estimé à partir de l'équation (I.48) où les termes  $\omega_0$ ,  $w_1$ ,  $\delta_1$  et  $\Phi_1$  sont établis avec les paramètres LSER (tableau III.5). Il faut ajuster 18 paramètres pour établir  $a(T_b)$ .

Le paramètre de forme  $m$  est calculé selon l'expression suivante :

$$m = \alpha_1 \times \frac{\log(m_1)}{\log(m_2)} \quad \text{avec } \alpha_1 = 7.728 \quad (\text{III.3})$$

où  $m_1$  et  $m_2$  sont des fonctions LSER définies dans le tableau III.5. Le nombre de paramètres ajustés dans la relation (III.3) est de 13.

Nous avons adopté la correction de volume fonction de la température définie par l'équation (I.4). Le calcul de  $c(T)$  demande la connaissance de sa valeur à la température d'ébullition normale  $c(T_b)$  et de la température d'ébullition normale. Nous

proposons d'estimer ce paramètre à partir d'une fonction LSER. Les 6 paramètres ajustés de cette fonction sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Définition des fonctions utilisées dans les équations (I.48, III.2, III.3, I.4).

$X = c + rR_2 + s\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + b \sum \beta_2^H + l \text{Log}L^{16}$								
	X	r	s	a	b	l	v	c
$a(T_b)$ b	$w_0$	-2020893	1146477	0	664586	6144735	2928535	9217234
	$w_1$	1629261	1271539	0	-1138558	-1706681	5926638	-460020
	$\delta_1$	-3.135	5.345	0	-3.452	-1.026	20.805	34.628
b	$b_1$	-17	37	0	-59	0	0	66.6
	$b_2$	23	-53	0	82	0	0	-1
m	$m_1$	-0.388	0.795	0	-0.363	0.0213	0.362	1.044
	$m_2$	240.42	1943.5	0	-3670.8	-224.5	956.55	-176.546
$c(T_b)$		26	-60.5		100	1.400	-84.9	36

### III.2.3/ Base de données

Nous avons constitué une base de données de volumes de liquides saturés et de pressions de vapeur correspondant à 102 hydrocarbures lourds ( alcanes, aromatiques, polyaromatiques et naphthènes) dont les références sont données dans l'annexe AII.5.

### III.2.4/ Estimation de la température d'ébullition normale

Il est assez fréquent que la température d'ébullition normale d'hydrocarbures lourds ne soit pas disponible. Pourtant, la connaissance de ce paramètre est nécessaire pour l'utilisation de notre modèle. En effet, le calcul de la fonction  $a(T)$  à toute température nécessite la détermination préalable de la température d'ébullition normale.

L'estimation de cette propriété a été obtenue selon la procédure suivante. Le paramètre d'attraction à la température d'ébullition normale est calculé à partir de la relation (I.48) et la pression  $P_0$  est fixée à 1.01325 bar. L'incrément de la température d'ébullition normale est obtenue de la manière suivante :

$$T^{k+1} = T^k \times \left[ \frac{\left( \phi_L - \phi_G \right)}{\frac{d\phi_L}{dT} - \frac{d\phi_G}{dT}} \right] \quad (\text{III.4})$$

où  $\phi_L$ ,  $\phi_G$ ,  $\frac{d\phi_L}{dT}$  et  $\frac{d\phi_G}{dT}$  sont respectivement les coefficients de fugacité de la

phase liquide et gazeuse et leurs dérivées par rapport à la température.

L'initialisation choisie de  $T_b^1$  permet d'obtenir une convergence rapide.

Le test de sortie est basé sur la minimisation de l'écart relatif sur la pression de saturation :

$$\delta(P_s) = \frac{|P_s - P_0|}{P_0} \quad (\text{III.5})$$

Les résultats détaillés sur la température d'ébullition normale  $T_b$  sont présentés dans l'annexe AII.4. La déviation standard moyenne sur l'ensemble des données est de 0.35% ( $\Delta T_b = 1.64\text{K}$ ). Dans le tableau III.6 sont reportés les écarts moyens obtenus à partir du modèle et d'une méthode de contributions de groupes [113]. Nous pouvons constater une bonne performance du modèle sur la restitution de la température d'ébullition normale des polyaromatiques et des isomères. Cette approche permet donc d'estimer la température d'ébullition normale d'hydrocarbures lourds.

De ce fait, le modèle proposé n'a besoin d'aucun point de pression de vapeur et les seules données expérimentales nécessaires sont les paramètres LSER. Dans tous les résultats présentés ci dessous, nous avons utilisé la température d'ébullition normale estimée à l'aide du modèle.

Tableau III.6 : Restitution des températures d'ébullitions normales.

Ecart moyen,  $\Delta T_b$ , calculés par diverses méthodes. $\Delta T_b 1$  : modèle présenté,  $\Delta T_b^*$  : méthode de Avauillée et al.[113].

Composés	$T_{bexp.}$	$T_{bcal.}$	$\Delta T_b 1$	$\Delta T_b^*$
naphthalène	491,11	486,84	4,27	2,12
2-méthylnaphthalène	514,2	513,74	0,46	2,03
1-méthylnaphthalène	517,84	515,68	2,16	1,61
2,3 diméthylnaphthalène	542,22	538,20	4,02	5,79
acenaphène	550,38	551,50	1,12	15,73
phénanthrène	613,37	607,08	6,29	14,27
anthracène	614,96	610,30	4,66	5,6
pyrène	666,15	667,64	1,49	2,28
fluorène	568,15	569,44	1,29	16,78
biphényl	528,36	525,15	3,21	15,43
2,2,4,4 tétraméthylpentane	396,76	398,29	1,53	6,69
2,2,3,4 tétraméthylpentane	405,93	406,76	0,83	2,99
2,2,3,3 tétraméthylpentane	411,71	412,08	0,37	11,3
2,3,3,4 tétraméthylpentane	412,93	413,2	0,27	11,61
1,3,5-triméthylbenzène	439,05	438,69	0,36	5,23
1,2,4-triméthylbenzène	443,49	444,06	0,57	0,6
1,2,3-triméthylbenzène	449,52	451,27	1,75	6,13
1,2-diéthylbenzène	458,02	458,73	0,71	6,52
1,3-diéthylbenzène	455,42	455,32	0,10	8,84
1,4-diéthylbenzène	457,64	457,31	0,33	6,19

### III.2.5/ Restitution des pressions de vapeur et des densités

Le calcul des pressions de vapeur ainsi que des volumes de liquides saturés a été effectué à partir des corrélations présentées dans le paragraphe III.2.2 et des températures d'ébullition normales estimées.

Les écarts relatifs moyens entre les valeurs expérimentales de pressions de vapeur et de volumes de liquides saturés et celles calculées pour 5 familles d'hydrocarbures sont reportés dans le tableau III.7. Les résultats détaillés pour chacun des hydrocarbures étudiés sont présentés dans le tableau AII.5.

L'analyse de ces résultats permet de tirer quelques conclusions générales :

De bons résultats ont été obtenus pour les aromatiques et aliphatiques. Il faut noter de bonnes estimations obtenues sur les pressions de vapeur des isomères malgré

qu'aucun paramètre directement lié à la forme de la molécule n'est introduit pour représenter ces composés.

Le modèle ne permet pas d'estimer les pressions de vapeur des têtes de série ( n-hexane, naphtalène, benzène).

Une déviation plus importante est observée sur les polyaromatiques.

Tableau III.7: Restitution des pressions de vapeur et des volumes de liquide. Déviations absolues (DA) calculées à partir de modèle présenté.

Hydrocarbures :	Ps		$\rho$	
	N <sub>p</sub>	DA %	N <sub>p</sub>	DA %
Cyclohexanes	236	6,36	64	1,47
Alcanes substitués	502	3,06	109	3,98
n-alcanes	444	3,16	491	1,28
Aromatiques	519	3,12	518	1,27
Polyaromatiques	426	6,62	96	2,54
Total	2127	4,07	1278	2,33

### III.2.6/ Estimation de l'enthalpie molaire de vaporisation

Nous avons comparé les estimations de l'enthalpie molaire de vaporisation de 52 composés avec les données provenant des tables TRC [109]. Le modèle permet d'obtenir une très bonne estimation des enthalpies molaires de vaporisation avec une déviation moyenne de 0.80% sur l'ensemble des données.

Les résultats détaillés sont présentés dans le tableau AII.6.

### III.2.7/ Vers une application sur les composés polaires

Le modèle de Coniglio [34] a été élaboré pour les composés apolaires. Ainsi, les fonctions pour déterminer  $a(T)$  et  $c(T)$  ne sont probablement pas adaptées pour

représenter les propriétés de composés polaires. On peut espérer que cet handicap sera atténué dans le cas de séries homologues.

Nous avons donc essayé d'appliquer le modèle à certains composés polaires. Notre travail étant limité aux alcools et aux acides carboxyliques, nous présenterons uniquement les résultats obtenus. Dans ce cas, le paramètre  $\sum \alpha_2^H$  n'est plus égal à zéro.

Les données expérimentales de pressions de vapeurs proviennent des tables TRC [109]. Cette base de données contient 216 mesures de pressions de vapeur de 10 composés.

Les déviations moyennes sur la température d'ébullition normale et sur les pressions de vapeur sont respectivement de 1.28K et 6.3%.

Des déviations plus importantes pour les faibles pressions de vapeur nous laisse penser que la fonction  $a(T)$  n'est pas appropriée. Néanmoins, les résultats sont acceptables dans un intervalle de 0.3 bar à 1bar.

Tableau III.8: Restitution des pressions de vapeur de composés polaires et estimation de la température d'ébullition normale. Déviations absolues (DA) calculées à partir du modèle présenté.

Composés polaires	Ps		T <sub>b</sub>	
	Np	DA (%)	T <sub>b</sub> estimées (K)	DA (K)
n-octanol	27	9,47	468,93	0,63
n-nonanol	27	7,2	487,08	0,83
n-décanol	27	6,49	503,84	-0,31
n-dodécanol	27	2,8	533,84	0,74
acide octanoïque	18	3,11	511,97	1,32
acide nonanoïque	27	2,87	528,21	1,06
acide décanoïque	23	4,05	542,51	0,36
acide undécanoïque	20	6,9	555,76	2,61
acide dodécanoïque	20	13,9	567,47	-3,68
Moyenne :	216	6,31		1,28

### III.3/ Etude de mélanges binaires sous haute et basse pression- Prédiction du paramètre d'interaction de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson

#### III.3.1/ Introduction

Dans ce paragraphe, nous proposons une méthode permettant de prévoir les paramètres d'interaction  $a_{ij}$  de mélanges binaires d'une équation d'état cubique à partir des paramètres LSER. Nous présentons différentes corrélations selon le type de mélange (CO<sub>2</sub>/ hydrocarbures, N<sub>2</sub>/ hydrocarbures, méthane/ hydrocarbures, éthane/ hydrocarbures et mélanges binaires composés d'hydrocarbures).

#### III.3.2/ Présentation de l'équation d'état cubique

Le modèle est basé sur l'équation d'état cubique de Peng-Robinson modifiée dont le paramètre d'attraction "a" et le covolume b de corps purs sont calculés selon les équations données dans le tableau I.1. Les paramètres de mélanges sont calculés à partir des règles de mélange classiques décrites par les équations (I.7-I.8).

#### III.3.3/ Présentation du modèle

Les corrélations du paramètre  $a_{ij}$  ont été obtenues à partir de 513 isothermes de mélanges d'hydrocarbures déterminés à de hautes et basses pressions. Les systèmes contenant des hydrocarbures aliphatiques, naphténiques, aromatiques et polyaromatiques ont été pris en compte. Les propriétés critiques et le facteur acentrique proviennent de compilations de données d'équilibre liquide-vapeur [109,110,111,112].

Dans le cas de mélanges d'hydrocarbures, le paramètre d'interaction  $a_{ij}$  est exprimé en terme de fonctions LSER suivant l'expression :

$$a_{ij} = f(T) \times F_1(R_2, \pi_2^H, \sum \beta_2^H, \log L^{16}) \times F_2(R_2, \pi_2^H, \sum \beta_2^H, \log L^{16}) \quad (\text{III.6})$$

$$\text{ou } f(T) = \exp(\alpha_1 + \alpha_2 \times T + \frac{\alpha_3}{T} + \alpha_4 \times \ln(T))$$

$$F_1(R_2, \pi_2^H, \sum \alpha_2^H, \sum \beta_2^H, \log L^{16}) = (c_1 + r_1 R_2 + s_1 \pi_2^H + a_1 \sum \alpha_2^H + b_1 \sum \beta_2^H + l_1 \log L^{16})$$

$$F_2(R_2, \pi_2^H, \sum \alpha_2^H, \sum \beta_2^H, \log L^{16}) = (c_2 + r_2 R_2 + s_2 \pi_2^H + a_2 \sum \alpha_2^H + b_2 \sum \beta_2^H + l_2 \log L^{16})$$

$f(T)$  est une fonction de la température établie pour une famille de composés donnés et  $F_1$  et  $F_2$  sont respectivement des fonctions LSER caractérisant le composé plus volatil du mélange et le second composé du mélange. L'équation (III.6) a été établie à partir de 57 systèmes binaires isothermes sous haute pression et 81 systèmes sous basses pressions. Pour l'étude de systèmes sous basses pressions, la fonction  $f(T)$  de l'équation (III.7) devient  $\ln(f(T))$ .

Des variantes de l'équation (III.6) obtenues dans le cas de séries homologues ont été également étudiées. Il s'agit de systèmes constitués de méthane, d'éthane, de dioxyde de carbone ou d'azote et d'hydrocarbures. Dans ce cas, le composé 1 ne change pas dans la série de mélanges et l'expression (III.6) est réduite à :

$$a_{ij} = f(T) \times F_2(R_2, \pi_2^H, \sum \beta_2^H, \log L^{16}) \quad (\text{III.7})$$

Les paramètres des fonctions  $f(T)$  et  $F_2$  ont été établis avec 127 systèmes pour le méthane, 54 systèmes pour l'éthane, 114 systèmes pour le dioxyde de carbone et 80 systèmes pour l'azote.

Tableau III.9: Paramètres de l'équation (III.7) pour calculer  $a_{ij}$  de systèmes {hydrocarbures + CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>}

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	c	r	s	b	l
CH <sub>4</sub>	3,815	-0,002069	33,063	-0,790	279,454	-431,591	-285,823	1317,279	330,710
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-8,501	-0,00526	369,329	1,368	388,947	-792,060	-166,913	1939,457	496,713
CO <sub>2</sub>	3,476	-0,003389	186,587	0,000	3,275	-10,853	2,993	12,810	6,480
N <sub>2</sub>	2,901	-0,00266	55,674	-0,556	173,722	-240,258	201,561	-513,351	119,982

Tableau III.10: Paramètres de l'équation (III.6) pour calculer  $a_{ij}$  de systèmes {hydrocarbure (1) + hydrocarbure (2)} sous haute pression (HP) et sous basses pressions (BP).

		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$c_i$	$r_i$	$s_i$	$b_i$	$l_i$
X-Y HP	F <sub>1</sub>	14,140	-0,00121	-25,134	-1,214	0,306	-746,197	814,375	256,949	0,426
	F <sub>2</sub>					0,261	-0,806	0,430	0,398	0,376
X-Y BP	F <sub>1</sub>	62198,203	25,835	0,000	-11826,188	-0,073	0,145	-0,156	0,233	-0,059
	F <sub>2</sub>					-0,290	0,838	0,861	-3,421	-0,869

Tableau III.11: Estimations des équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires à partir des équations (III.6-III.7). Np est le nombre de points de pression de vapeur, Nb est le nombre de mélanges binaires.  $\delta P$  (%) représente les déviations standards des pressions d'équilibres et  $\delta y$  (%) représente les déviations standards sur les compositions de la phase vapeur.

Systèmes avec	Np	Nb	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)
CO <sub>2</sub>	1100	114	5,60	2,23
N <sub>2</sub>	860	80	8,62	3,60
Méthane	1400	127	5,70	0,81
Ethane	530	54	3,48	1,18
Hautes pressions	490	57	3,55	2,50
Basses pressions	360	81	4,43	2,98

### III.3.4/ Résultats et discussion

Les paramètres régressés des différentes corrélations sont reportés dans les tableaux III.9 et III.10. Les déviations standards moyennes des équilibres de pression ( $\delta P$  %) et de la composition de la phase vapeur ( $\delta y$  %) sont reportées dans le tableau III.11. Les résultats détaillés sont présentés dans les annexes AII.7-8-9-10-11-12. Les estimations obtenues sont proches de celles calculées à partir de méthodes de contributions de groupes [43-46]. Dans certains cas, des déviations plus importantes sont expliquées par l'incertitude sur les pressions de vapeur des composés purs. Des écarts plus importants ont été également observés au voisinage du point critique. Des exemples d'équilibres liquide-vapeur non inclus dans la base de données lors de la détermination des paramètres des fonctions (III.6-III.7) sont illustrés dans les figures (III.4-III.10). On peut observer que la fonction de température  $f(T)$  est bien établie et

donne de bonnes estimations des diagrammes de phases dans un large domaine de températures. Pour calculer des équilibres liquide-vapeur d'alcane avec le  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$  ou le méthane ou l'éthane, seule la connaissance du paramètre  $\log L^{16}$  est nécessaire. Dans le cas de mélanges d'alcane, il faut connaître le  $\log L^{16}$  de chacun des composés. Nous pouvons supposer que le paramètre d'interaction  $a_{ij}$  de composés apolaires peut être relié au coefficient de partage de ces même composés entre la phase gazeuse et un environnement liquide non polaire. Cette observation est vérifiée avec les solutions composées d'isomères. Les figures (III.4-III.7) et (III.10) prouvent que les mélanges d'alcane avec des aromatiques, naphéniques et polyaromatiques sont bien représentés. Dans ce cas, le nombre de descripteurs est plus important. En effet,  $R_2$ ,  $\pi_2^H$  et  $\sum \beta_2^H$  sont nécessaires pour caractériser les interactions des noyaux aromatiques.

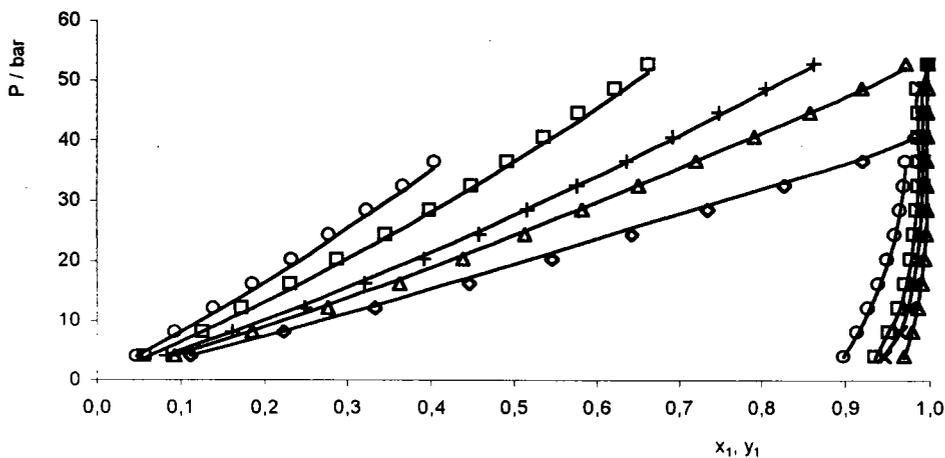


Figure III.4: Equilibre liquide vapeur de  $\{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_8\text{H}_{18}\}$ . Calcul à partir de l'équation (III.7). Données expérimentales [73]  $\diamond$  -  $T=298.15\text{ K}$   $\Delta$ -  $T=313.15\text{ K}$   $+$ -  $T=323.15\text{ K}$   $\square$ -  $T=348.15\text{ K}$   $\circ$ - $T=373.15\text{ K}$

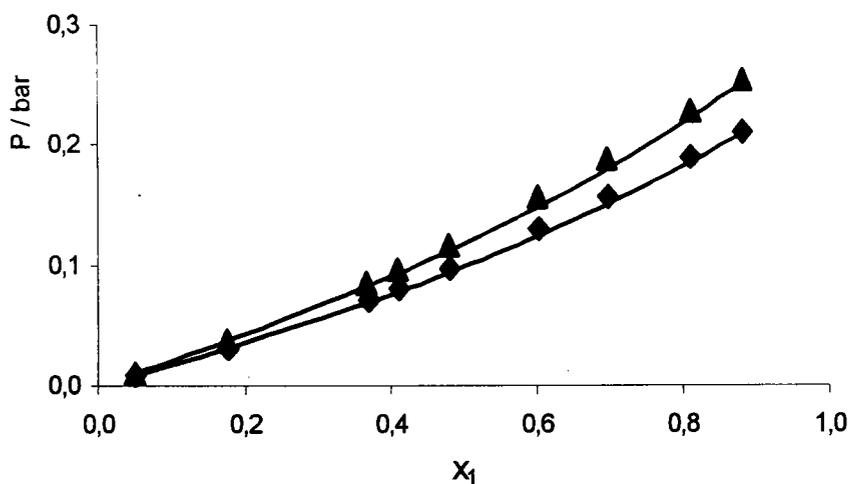


Figure III.5: Equilibre liquide vapeur de {cyclohexane/ n-eicosane}. Calcul à partir de l'équation (III.6).  
Données expérimentales [74]  $\diamond$  -  $T=312.64$  K  $\Delta$ -  $T=317.4$  K

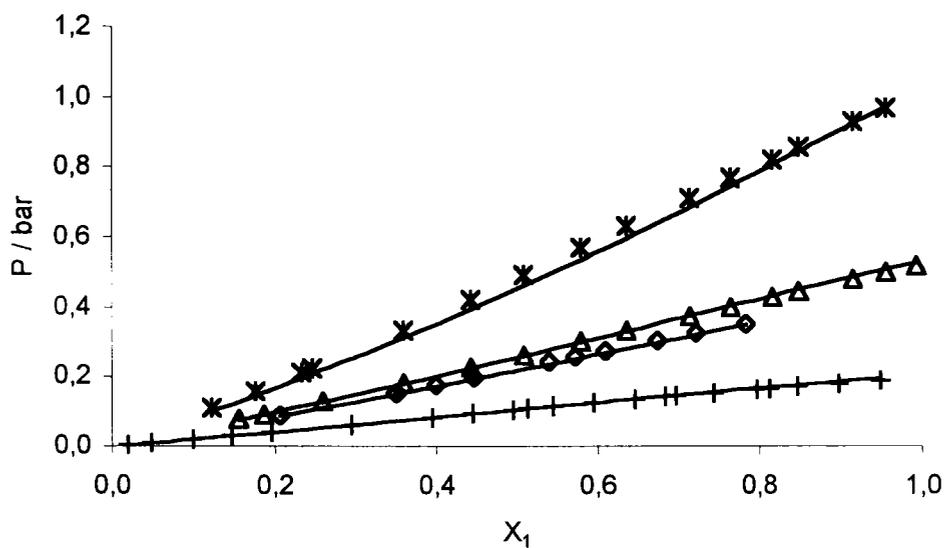


Figure III.6: Equilibre liquide vapeur de { benzène/ n-hexadécane }. Calcul à partir de l'équation (III.6).  
Données expérimentales [75]. + -  $T=308.15$  K  $\diamond$  -  $T=328.15$  K  $\Delta$ -  $T=333.15$  K \* -  $T=353.15$  K

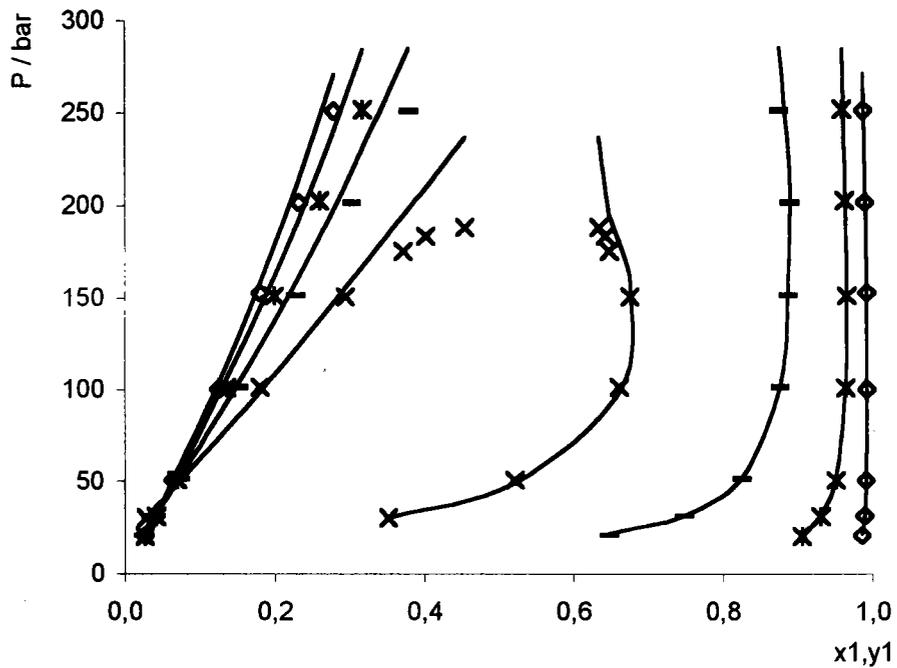


Figure III.7: Equilibre liquide vapeur de {  $\text{CH}_4$  / 1méthylnaphtalène }. Calcul à partir de l'équation (III.7).  
Données expérimentales [76]  $\diamond$  -  $T=464.15$  K \* -  $T=543.55$  K --  $T=624.45$   $\times$  -  $T=703.95$  K

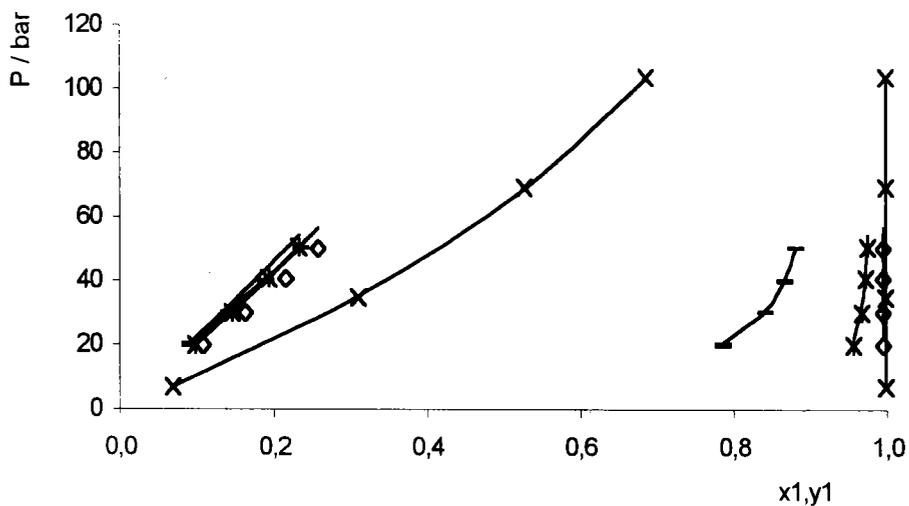


Figure III.8: Equilibre liquide vapeur de {  $\text{CO}_2$  / n-hexadécane }. Calcul à partir de l'équation (III.7).  
Données expérimentales [42]  $\times$  -  $T=333.15$  K  $\diamond$  -  $T=463.05$  K \* -  $T=542.85$  K --  $T=623.55$  K

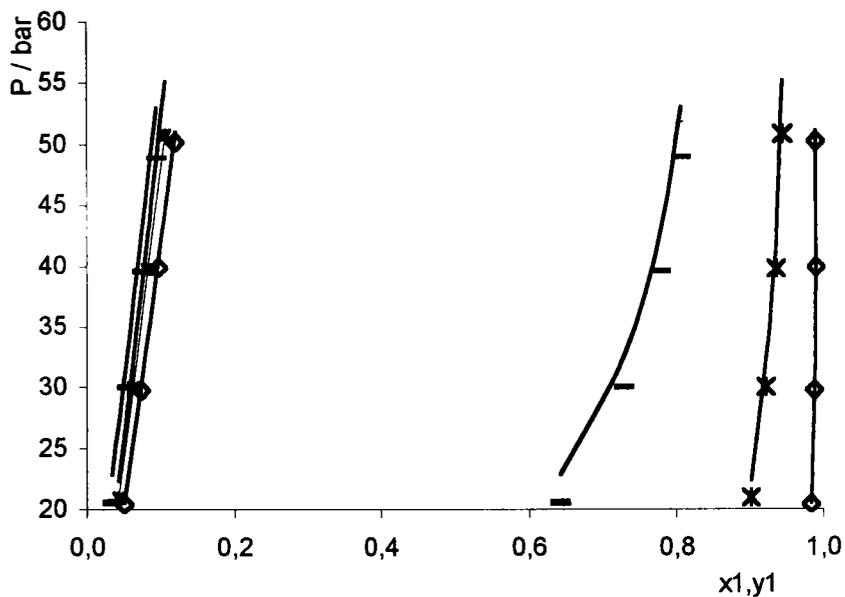


Figure III.9: Equilibre liquide vapeur de { CO<sub>2</sub> / 1-méthylaphtalène }. Calcul à partir de l'équation (III.7). Données expérimentales [77]  $\diamond$  - T=463.05 K \* - T=543.45 K -- T=623.55 K

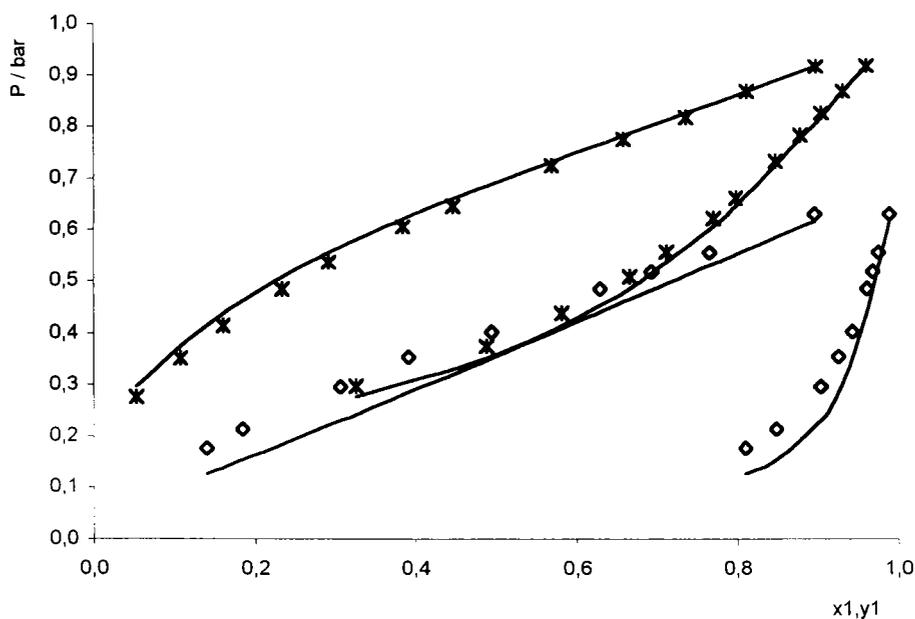


Figure III.10: Equilibre liquide vapeur de { n-pentane / benzène } à 298.15 K et de { n-pentane / toluène } à 308.15 K. Calcul à partir de l'équation (III.6). Données expérimentales [78-79]  $\diamond$  - T=298.15 K \* - T=308.15 K

## **CONCLUSION**

Les résultats d'études faisant objet dans ce mémoire s'inscrivent dans le projet de construction d'un nouveau modèle de caractérisation de propriétés thermodynamiques de composés purs peu volatils ou de leurs mélanges. Nous avons basé notre approche sur l'utilisation du modèle LSER. D'abord, nous avons démontré que le modèle LSER peut être utilisé pour des applications relevant de la thermodynamique des fluides.

Ensuite nous avons étudié, comparé et développé les méthodes expérimentales appropriées pour la caractérisation de composés lourds. Dans le chapitre II, nous avons démontré que l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse à température programmée permet d'accéder aux paramètres de composés peu volatils. Nous avons également proposé de remplacer le volume de Mc Gowan du modèle LSER par le volume molaire apparent à dilution infinie accessible expérimentalement pour les composés lourds.

Dans le chapitre III, nous avons présenté trois applications du modèle LSER à la thermodynamique des solutions. Le modèle prévisionnel proposé pour l'estimation de la température d'ébullition normale et des propriétés critiques a été mis en œuvre sur une large variété d'hydrocarbures et de composés polaires. La qualité des résultats obtenus lui confère une place parmi d'autres méthodes prévisionnelles décrites dans la littérature. L'utilisation des descripteurs LSER pour calculer les paramètres d'une équation d'état a permis de restituer les propriétés PVT d'hydrocarbures sans avoir recours à des données expérimentales inaccessibles pour les composés lourds (pression de vapeur, température d'ébullition normale, propriétés critiques). La modélisation du paramètre d'interaction  $a_{ij}$  de l'équation d'état de Peng-Robinson modifiée à l'aide du modèle LSER a permis d'obtenir de bonnes estimations des équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires.

Cependant, ce mémoire ne présente que le début d'un travail de longue haleine. En effet, la détermination des descripteurs de composés complexes ou de pseudo composants (mélanges) dont la structure est mal connue nécessite la mise en place de

nouvelles techniques expérimentales. Nous présentons l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse inverse à cet effet.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] L. Constantinou, R. Gani, New group contribution method for estimating properties of pure compounds, *AIChE J.*, 40 (1994) 1697.
- [2] L. Constantinou, R. Gani et J.P. O'Connell, Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, *Fluid Phase Equilibria*, 103 (1995) 11
- [3] D. Ambrose, Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. I. Critical temperatures of organic compounds, NPL Rep. Chem. 92, Teddington, 1980.
- [4] D. Ambrose, Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. II. Critical temperatures of organic compounds,, Teddington, NPL Rep. Chem. 98, 1979.
- [5] A. L. Lydersen, Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rept.3, Madison, 1955.
- [6] G. R. Somayajulu, Estimation Procedures for Critical Constants, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1994) 106.
- [7] K.G. Joback, S.M. Thesis in chemical engineering, Massachussets Institute of Technology: Cambridge, 1982.
- [8] S.E. Stein et R.L. Brown, Estimation of normal boiling points from group contribution, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 34 (1994) 581.
- [9] I. Tsibanogiannis, N. Kalospiros et D. Tassios, 14<sup>th</sup> European Seminar on Applied Thermodynamics, 9-12 June, Athenes (1994).
- [10] H.E. McClelland et P.C. Jurs, Quantitative Structure-Property Relationships for the Prediction of Vapor Pressures of Organic Compounds from Molecular Structures, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 40 (2000) 967.
- [11] B. Beck, A. Breindl et T. Clark, QM/NN QSPR Models with Error Estimation: Vapor Pressure and LogP, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 40 (2000) 1046.
- [12] D.T. Stanton, Development of a Quantitative Structure-Property Relationship Model for Estimating Normal Boiling Points of Small Multifunctional Organic Molecules, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 40 (2000) 81.
- [13] E.S. Goll et P.C. Jurs, Prediction of the Normal Boiling Points of Organic Compounds from Molecular Structures with a Computational Neural Network Model, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 39 (1999) 974.
- [14] A.T. Balaban, D. Mills et S.C. Basak, Correlation between Structure and Normal Boiling Points of Acyclic Carbonyl Compounds, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 39 (1999) 758.
- [15] L. Carlsen, P.B. Sorensen, M. Thomsen, Partial order ranking-based QSAR's: estimation of solubilities and octanol-water partitioning, *Chemosphere*, 43 (2001) 295.
- [16] M. Thomsen, A. G. Rasmussen et L. Carlsen, SAR/QSAR approaches to solubility, partitioning and sorption of phthalates, *Chemosphere*, 38 (1999) 2613.

- [17] S. Beret et J.M. Prausnitz, Perturbed Hard Chain Theory, an equation of state for fluids containing small and large molecules, *AIChE J.*, 21 (1975) 1123.
- [18] S.S. Chen, et A. Kreglewski, Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. I. Pure fluids, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 81 (1977) 1048.
- [19] C.H. Chien, R.A. Greenkorn, et K.C. Chao, Chain of rotators equation of state, *AIChE Journal*, 29 (1983) 560.
- [20] S.H. Huang et M. Radosz, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 2284.
- [21] S. Benzaghrou, J.P. Passarello et P. Tobaly, Predictive use of a SAFT EOS for phase equilibria of some hydrocarbons and their binary mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 180 (2001) 1.
- [22] J.P. Passarello, S. Benzaghrou et P. Tobaly, Modeling mutual solubility of n-alkanes and CO<sub>2</sub> using SAFT equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 2578.
- [23] I. Nezbeda, J. Pavlicek, J. Kolafa, A. Galindo, G. Jackson, Global phase behavior of model mixtures of water and n-alkanols, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160 (1999) 193.
- [24] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas et G. Jackson, Predicting the high-pressure phase equilibria of binary mixtures of N-alkanes using the SAFT-VR approach, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8060.
- [25] F. Mutelet, R. Solimando et Rogalski M., General Form of the SAFT equation of state obtained using LSER approach 7<sup>th</sup> European Days on Contemporary Thermodynamics-JETC7, 27-31 Aout 2001, Mons ( Belgique).
- [26] J.D. van der Waals, 1873. Dissertation, Leiden.
- [27] O. Redlich et J.N.S. Kwong, On the thermodynamics of solutions and equation of state fugacities of gaseous solutions, *Chem. Rev.*, 44 (1949) 233.
- [28] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972) 1197.
- [29] D.Y. Peng, et D.B. Robinson, A new two constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 58.
- [30] S. Salerno, M. Cascella, D. May, P. Watson et D. Tassios, Prediction of vapor pressures and saturated volumes with a simple cubic equation of state: Part I. A reliable data base, *Fluid Phase Equilibria*, 27 (1986) 15.
- [31] K. Magoulas et D. Tassios, Thermophysical properties of n-Alkanes from C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> and their prediction for higher ones, *Fluid Phase Equilibria*, 56: (1990) 119.
- [32] P. Watson, M. Cascella, D. May, S. Salerno, D. Tassios, Prediction of vapor pressures and saturated volumes with a simple cubic equation of state. Part II: The van der Waals-711 EOS, *Fluid Phase Equilibria*, 27 (1986) 35.

- [33] B. Carrier, M. Rogalski et A. Pénélox, Correlation and prediction of physical properties of hydrocarbons with the modified Peng-Robinson equation of state, II. Representation of the vapor pressures and the molar volumes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 659.
- [34] L. Coniglio, Thèse de Doctorat, Estimation des propriétés Thermophysiques des Hydrocarbures Lourds, Marseille, 1993.
- [35] D.B. Robinson et D.Y. Peng,, G.P.A. Res. Report, RR-28.
- [36] D. Ambrose, N.C. Patel, Correlation and estimation of vapour-liquid pressures. IV. Extrapolation of vapour pressures and estimation of critical pressures by the principle of corresponding states using two reference fluids with non-spherical molecules, *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 459.
- [37] D. Ambrose, Equation for the correlation and estimation of vapour pressures, NPL Rep. Chem. 144, Teddington, 1980.
- [38] M. Rogalski et E. Neau, A group contribution method for prediction of hydrocarbon saturated liquid volumes, *Fluid Phase Equilibria*, 56 (1990) 59.
- [39] A. Bondi, van der Waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- [40] M. Rogalski, B. Carrier et A. Pénélox , Correlation and prediction of physical properties of hydrocarbons with the modified Peng-Robinson equation of state, III. Thermal properties m a new significant characterizing parameter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1612.
- [41] A. Pénélox, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilibria*, 8 (1982) 7.
- [42] E. Rauzy, Thèse d'état-Sciences, Les méthodes simples de calcul des équilibres liquide-vapeur sous pression, Université d'Aix Marseille II.
- [43] H. Nishiumi, T. Arai, K. Takeuchi, Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family, *Fluid Phase Equilibria* 42 (1988) 43-62.
- [44] W. Abdoul, Thèse de Doctorat, Une méthode de contributions de groupes applicable à la corrélation et la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides pétroliers, Marseille, 1987.
- [45] A. Kordas, K. Tsoutsouras, D. Tassios, A generalized correlation for the interaction coefficients of CO<sub>2</sub> hydrocarbon binary mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 93 (1994) 141-166.
- [46] S. Hortsmann, K. Fischer, J. Gmehling, PSRK group contribution equation of state: revision and extension III, *Fluid Phase Equilibria* 167 (2000) 173-186.
- [47] G. Soave, Improvement of the van der Waals equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 39 (1984) 357.
- [48] M.A. Trebble, P.R Bishnoi, Development of a new four-parameter cubic equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 35 (1987) 1.
- [49] G. A. Melhem, A modified Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 47 (1989) 189.

- [50] C.H. Twu, D. Bluck, J.R. Cunningham et J.E. Coon, A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule, *Fluid Phase Equilibria*, 69 (1991) 33.
- [51] B. Carrier, M. Rogalski et A. Péneloux, Correlation and prediction of physical properties of hydrocarbons with the modified Peng-Robinson equation of state, I. Low and medium vapor pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1998) 1714.
- [52] M. Amat; Thèse, n°975, U.P.S Toulouse, (1982).
- [53] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, An examination of linear solvation energy relationships, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 13 (1981), 485.
- [54] C. F. Poole, T. O. Kollie, S. K. Poole; Recent advances in solvation models for stationary phase characterization and the prediction of retention in gas chromatography, *Chromatographia*, 34 (1992), 281.
- [55] R. V. Golovnya, B. M. Polanuer, Comparison of methods for the determination of polarity and selectivity of stationary phases in gas chromatography from a thermodynamic point of view, *J Chromatogr.*, 517 (1990), 51.
- [56] R. Kaliszan; Quantitative structure-retention relationships, *Anal. Chem.*, 64 (1992), 619A.
- [57] M. J. Kamlet, R. M. Doherty, J.L.M. Abboud, M. H. Abraham, R.W Taft; Solubility properties in polymers and biological media. VI: An equation for correlation and prediction of solubilities of liquid organic nonelectrolytes in blood, *Chemtech*, (1986), 566.
- [58] R.W. Taft, M. H. Abraham, R. M. Doherty et M. J. Kamlet, The molecular properties governing solubilities of organic nonelectrolytes in water, *Nature*, 313 (1985) 384.
- [59] R.W. Taft, M. H. Abraham, G.R. Famini, R. M. Doherty, J.L.M. Abboud et M. J. Kamlet, Solubility properties in polymers and biological media. V: An analysis of the physicochemical properties which influence octanol-water partition coefficients of aliphatic and aromatic solutes *J. Pharm. Sci.*, 74 (1985) 807.
- [60] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, The solvatochromic comparison. Method 6. The  $\pi^*$  scale solvent Polarities, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6027.
- [61] M. J. Kamlet, R.W. Taft; The solvatochromic comparison method.2. The  $\beta$  scale of solvent hydrogen bond acceptor (HBA) Basicities, *J Am. Chem. Soc.*, 98 (1976), 377.
- [62] M. J. Kamlet, R.W. Taft; The solvatochromic comparison method.2. The  $\alpha$  scale of solvent hydrogen bond donor (HBD) Acidities, *J Am. Chem. Soc.*, 98 (1976), 2886.
- [63] S. K. Poole, T. O. Kollie, C. F. Poole; Influence of temperature on the mechanism by which compounds are retained in gas-liquid chromatography, *J Chromatogr. A.*, 664 (1994), 229.

- [64] B. R. Kersten, S. K. Poole, C. F. Poole, Thermodynamic approach to the practical characterization of solvent strength and selectivity of commonly used stationary phases in gas chromatography, *J Chromatogr.*, 468 (1989), 235.
- [65] S. K. Poole, C. F. Poole; Experimental protocol for the assessment of solvent strength and selectivity of liquid phases used in gas chromatography, *J Chromatogr.*, 500 (1990), 329.
- [66] S. K. Poole, C. F. Poole, Characterization of solvent properties of gas chromatographic liquid phases, *Chem. Rev.*, 89 (1989), 377.
- [67] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely, Hydrogen bonding. XVII : The characterization of 24 gas-liquid chromatographic stationary phases studied by Poole and co-workers, including molten salts, and evaluation of solute-stationary phase interactions, *J Chromatogr.*, 587 (1991) 229.
- [68] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely; Hydrogen bonding. XIII, A new method for the characterization of GLC stationary phases : the Laffort data set, *J Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1990) 1451.
- [69] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely, Hydrogen bond XV A new characterization of the Mc Reynolds 77 stationary phase set, *J Chromatogr.*, 518 (1990) 329.
- [70] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely, Hydrogen bonding. XIV, The characterisation of some N-substituted amides as solvents : comparison with gas-liquid chromatography stationary phases, *J Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1990) 1851.
- [71] M. H. Abraham, P. L. Grellier, R. A. McGill, Determination of Olive Oil Gas and Hexadecane Gas Partition Coefficients and Calculation of the corresponding Olive Oil Water and Hexadecane Water Partition Coefficients, *J Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1987) 797.
- [72] D.J.W. Grant, T. Higuchi, Solubility behavior of organic compounds, Volume 21, *Techniques of chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1990.
- [73] M. H. Abraham et J. C. McGowan, The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid-chromatography, *Chromatographia*, 23 (1987) 243.
- [74] M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, R.W. Taft, A new look at acids and bases, *Chemistry in Britain*, (1986), 551.
- [75] M. H. Abraham, P. L. Grellier, D. V. Prior, J. J. Morris, P. J. Taylor; Hydrogen bonding. X, A scale of solute hydrogen-bond basicity using log K values for complexation in tetrachloromethane, *J Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1990), 521.
- [76] M. H. Abraham, P. L. Grellier, D. V. Prior, J. J. Morris, P. J. Taylor, P. P. Duce; Hydrogen bonding. VII: A scale of solute hydrogen-bond acidity based on log K values for complexation in tetrachloromethane, *J Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1989), 699.

- [77] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely; Hydrogen bonding. XVI: A new solute solvation parameter,  $\pi_2^H$ , from gas chromatographic data, *J Chromatogr.*, 587 (1991) 213.
- [78] J. S. Murray, P. Politzer, G. R. Famini, Theoretical alternatives to solvation energy relationships, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 454 (1998) 299.
- [79] W. Eisfeld et G. Maurer, Study on the correlation and prediction of octanol/water partition coefficients by quantum chemical calculations, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5716.
- [80] A. Ben-Naim, *Solvation Thermodynamics*; Plenum Press: New York, 1987.
- [81] P. Buchwald, N. Bodor, Molecular size based model to describe simple organic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 5715.
- [82] L. L. Lee, *Molecular Thermodynamics of Nonideal fluids*; Butterworths: Stoneham, 1988.
- [83] M.E. van Leewen, Thèse de Doctorat, Molecular simulation of the phase behaviour of polar fluids, Amsterdam, 1995.
- [84] F. Mutelet et M. Rogalski, Estimating thermodynamic properties of organic compounds using a solvation model, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 432.
- [85] Y. Zhang, A. J. Dallas, P. W. Carr, Critical comparison of gas-hexadecane partition coefficients as measured with packed and open tubular capillary columns, *J. Chromatogr.*, 638 (1993) 43.
- [86] Q. Li, C. F. Poole, W. Kiridena, W.W. Koziol, Chromatographic methods for the determination of the  $\log L^{16}$  solute descriptor, *Analyst*, 125 (2000) 2180.
- [87] G. Defayes, D. F. Fritz, T. Görner, G. Huber, C. De Reyff, E. sz. Kovats, Organic solutes in paraffin solvents, Influence of the size of the solvent molecule on solution data, *J. Chromatogr.*, 500 (1990) 139.
- [88] J.D. Weckwerth, P.W. Carr, M.F. Vitha, A. Nasehzadeh, A comparison of gas-hexadecane and gas-apolane partition coefficients, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 3712.
- [89] M. H. Abraham, Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes, *Chem. Soc. Rev.*, 22 (1993) 73.
- [90] M.H. Abraham, communication privée.
- [91] J.A. Jonsson et L. Mathiasson, *Chromatographic Theory and Basic Principles*, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [92] J.R. Conder, The derivation of thermodynamic information from asymmetrical chromatographic peaks when more than one distribution mechanism contributes to retention, *J. Chromatogr.*, 39 (1969) 273.
- [93] J.A. Jonsson et L. Mathiasson, A thermodynamic study of hydrogen bonding by means of gas-liquid chromatography, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3478.
- [94] M. H. Abraham, C. F. Poole et S. K., Poole, Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 842 (1999) 79.

- [95] J.R. Conder et C.L. Young, *Physicochemical Measurement by gas chromatography*, John Wiley and Sons, Chichester, 1979.
- [96] J. Li, Y. Zhang et P.W. Carr, Novel triangle scheme for classification of gas chromatographic phases based on solvatochromic linear solvation energy relationships, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 210.
- [97] J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, 4<sup>th</sup> Edition, 1995.
- [98] M.H. Abraham, G. S. Whiting, solvation parameters for alkylaromatic carbons from gas-liquid chromatographic data, *J. Chromatogr.*, 594 (1992) 229.
- [99] B.R. Kersten, C.F. Poole, Influence of concurrent retention mechanisms on the determination of stationary phase selectivity in gas chromatography, *J. Chromatogr.*, 399 (1987) 1.
- [100] S.F. Donovan, New method for estimating vapor pressure by the use of gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 749 (1996) 123.
- [101] F. Mutelet, M. Rogalski, Experimental determination and prediction of the gas-liquid n-hexadecane partition coefficients, *J. Chromatogr. A.*, 923 (2001) 153.
- [102] J. Sangster, *Octanol-Water Partition coefficients : Fundamentals and Physical Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
- [103] P. Havelec, J. G. K. Sevcik, Concept of additivity for a non-polar solute-solvent criterion  $\log L^{16}$  Non aromatic compounds, *J. Chromatogr. A*, 677 (1994) 319.
- [104] P. Havelec, J. G. K. Sevcik, Extended Additivity Model of parameter  $\log(L^{16})$ , *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25 (1996) 1483.
- [105] J. A. Platts, D. Butina, M.H. Abraham, A. Hersey, Estimation of molecular linear free energy relation descriptors using a group contribution approach., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 39 (1999) 835.
- [106] S. Terasawa, H. Itsuki, S. Arakawa, Contribution of hydrogen bonds to the partial molar volumes of noionic solutes in water, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 2345.
- [107] J. T. Edward, P. G. Farrell, iuytreza F. Shahidi, Partial molar volumes of organic compounds in water, *Canad. J. Chem.*, 23 (1976) 705.
- [108] S. Tabai, Thèse en Chimie, Contribution à la détermination des propriétés thermodynamiques des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol, Metz, 1997.
- [109] Thermodynamics Research Center. Texas Engineering Experiment Station. The Texas A. et M. University System. College Station. Avril 1987.
- [110] R. C. Reid, J.M. Prausnitz, B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, 4<sup>th</sup> edition; Mc Graw-Hill: New York, 1986.
- [111] K.H. Simmrock, R. Janowsky, A. Ohnsorge, *Critical Data of Pure Substances*, Dechema: Frankfort, 1984.

[112] R. Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the thermodynamics of organic compounds*; Elsevier: New York, 1987.

[113] L. Avauillé, E. Neau, G. Zaborowski, A group contribution method for the estimation of the normal boiling point of heavy hydrocarbons, *Entropie*, 202-203 (1997) 36.

# ANNEXES

Cette annexe est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus sur les coefficients de partage et les paramètres LSER à partir de la chromatographie gazeuse.

Le tableau AI.2 regroupe l'ensemble des mesures de coefficients de partage  $\log L^{87}$  sur une colonne capillaire désactivée d'apolane. Les mesures de coefficients de partage à partir de colonnes remplies sont reportées dans les tableaux AI.3 et AI.4.

Les estimations du paramètre  $\Sigma\beta_2^H$  à partir du coefficient de partage eau/ octanol sont présentées dans le tableau AI.5.

Tableau AI.1 : Sondes de référence utilisées pour la caractérisation des phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse.

Sondes de référence	$R_2$	$\pi_2^H$	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\log L^{16}$
n-hexane	0,000	0,00	0,00	0,00	2,668
n-octane	0,000	0,00	0,00	0,00	3,677
n-nonane	0,000	0,00	0,00	0,00	4,182
cyclohexane	0,305	0,1	0,00	0,00	2,964
1-hexène	0,078	0,08	0,00	0,07	2,572
benzène	0,61	0,52	0,00	0,14	2,768
toluène	0,601	0,52	0,00	0,14	3,325
éthylbenzène	0,613	0,51	0,00	0,15	3,778
dichlorométhane	0,387	0,57	0,10	0,05	2,019
trichlorométhane	0,425	0,49	0,15	0,02	2,48
tétrachlorométhane	0,458	0,38	0,00	0,00	2,833
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	2,601
2-propanol	0,212	0,36	0,33	0,56	1,764
2 pentanone	0,143	0,68	0,00	0,51	2,755
butanone	0,166	0,7	0,00	0,51	2,287
triéthylamine	0,101	0,15	0,00	0,79	3,04
pyridine	0,631	0,84	0,00	0,52	3,022
thiophène	0,687	0,57	0,00	0,15	2,819
nitropropane	0,242	0,95	0,00	0,31	2,894
2,2,2 trifluoroéthanol	0,015	0,6	0,57	0,25	1,224
diéthyléther	0,041	0,25	0,00	0,45	2,015
hexafluoroisopropanol	-0,24	0,55	0,77	0,1	1,392
1,4 dioxane	0,329	0,75	0,00	0,64	2,892
3 fluorophénol	0,667	0,98	0,68	0,17	3,842

Tableau AI.2 : Valeurs moyennes  $\log L^{87}$  obtenues à partir d'une colonne capillaire désactivée d'apolane à  $T=373.2$  K.  $\log L^{16lit.}$  et  $\log L^{87lit.}$  sont respectivement les coefficients de partage des solutés dans l'hexadécane et l'apolane issus de la littérature.

Composés	$\log L^{87mes.}$	$\log L^{16lit.}$	$\log L^{87lit.}$	Composés	$\log L^{87mes.}$	$\log L^{16lit.}$	$\log L^{87lit.}$
n-pentane	1,709	2,162	1,714	fluorène	6,186	6,922	5,154
n-hexane	2,176	2,668	2,176	indane	3,991	4,59	
n-heptane	2,626	3,173	2,628	indène	4,005	4,559	
n-octane	3,067	3,677	3,071	biphényle	5,485	6,014	
n-nonane	3,519	4,182	3,529	méthanol	0,934	0,975	0,936
n-décane	3,959	4,685	3,977	éthanol	1,228	1,356	1,231
n-undécane	4,422	5,191	4,422	1-propanol	1,679	1,975	1,66
n-dodécane	4,863	5,696	4,863	2-propanol	1,477	1,75	1,485
n-tridécane	5,335	6,2	5,302	1-butanol	2,117	2,539	2,137
n-tétradécane	5,768	6,705	5,759	2-méthyl-1-propanol	2,049	2,381	2,018
n-pentadécane	6,213	7,209		2-méthyl-2-propanol	1,594	1,994	1,595
n-hexadécane	6,665	7,714		1-pentanol	2,650	3,106	2,605
n-heptadécane	7,069	8,218		1-heptanol	3,512	4,115	3,491
cyclohexane	2,475	2,906	2,477	1-octanol	3,980	4,569	3,925
1-hexène	2,104	2,571	2,101	phénol	3,351	3,641	3,407
benzène	2,401	2,792	2,480	p-crésol	3,799	4,312	3,761
toluène	2,885	3,343	2,926	acétone	1,496	1,766	1,357
o-xylène	3,457	3,947	3,463	2-pentanone	2,331	2,726	2,356
p-xylène	3,359	3,839	3,372	éthyl acétate	1,994	2,314	1,990
m-xylène	3,368	3,868	3,378	pyridine	2,779	3,022	2,620
1,2-diéthylbenzène	4,063	4,732	4,154	2,4,6-triméthylpyridine	3,836	4,324	
1,2,3-triméthylbenzène	3,994	4,565		triéthylamine	2,536	3,008	2,523
1,2,4-triméthylbenzène	3,891	4,441		diéthylamine	2,027	2,386	2,033
1,3,5-triméthylbenzène	3,798	4,344		aniline	3,521	3,934	3,506
dichlorométhane	1,710	1,997	1,760	chlorobenzène	3,184	3,63	3,218
naphtalène	4,609	5,161	4,631	bromobenzène	3,588	4,022	3,597
1-méthylnaphtalène	5,299	5,789		nitrobenzène	3,992	4,433	3,992
2-méthylnaphtalène	5,083	5,771					

Tableau AI.3 : Résultats sur colonnes remplies à T=98.05°C avec support WHP et phase stationnaire pentacontane.  $t_m$ ,  $t_R$ ,  $t'_R$  et  $V_{Nj}$  sont respectivement le temps mort, le temps de rétention, le temps de rétention réduit et le volume de rétention réduit.

Composés	$t_m$ (min.)	$t_R$ (min.)	$t'_R$ (min.)	$V_{Nj}$	$\log L^{16}$	$\log L^{50}$
n-pentane	0.35	0.46	0.11	0.906	2.163	0.557
n-hexane	0.35	0.59	0.24	1.977	2.668	0.896
n-heptane	0.35	0.86	0.51	4.200	3.173	1.224
n-octane	0.35	1.43	1.08	8.895	3.677	1.549
n-nonane	0.35	2.63	2.28	18.779	4.176	1.874
n-décane	0.33	5.22	4.89	40.275	4.685	2.205
n-undécane	0.34	10.32	9.98	82.197	5.191	2.515
n-dodécane	0.36	21.03	20.67	170.242	5.696	2.831
n-tridécane	0.32	37.42	37.1	363.753	6.200	3.161
n-tétradécane	0.32	78.42	78.1	765.744	6.705	3.484
n-pentadécane	0.32	160.99	160.67	1575.315	7.209	3.798
n-hexadécane	0.32	328.14	327.82	3214.165	7.714	4.107
n-heptadécane	0.32	686.72	686.4	6729.921	8.218	4.428
1-hexène	0.33	0.55	0.22	1.812	2.571	0.858
benzène	0.33	0.71	0.38	3.130	2.792	1.096
toluène	0.42	1.29	0.87	7.165	3.343	1.455
éthylbenzène	0.33	2.02	1.69	13.919	3.785	1.744
m-xylène	0.32	2.01	1.69	16.507	3.839	1.818
p-xylène	0.3	1.98	1.68	16.409	3.839	1.815
o-xylène	0.3	2.29	1.99	19.437	3.939	1.889
1,2,3-triméthylbenzène	0.32	5.57	5.25	51.279	4.565	2.310
1,2,4-triméthylbenzène	0.31	4.62	4.31	42.098	4.441	2.224
1,3,5-triméthylbenzène	0.35	4.68	4.33	35.663	4.344	2.152
naphtalène	0.34	21.38	21.04	173.290	5.161	2.839
1,6-diméthylnaphtalène	0.33	91.96	91.63	894.992	6.280	3.552
phénanthrène	0.3	356.9	356.6	3483.073	7.632	4.142
2-pentanone	0.33	0.62	0.29	2.388	2.726	0.978
1-butanol	0.34	0.54	0.2	1.647	2.539	0.817
1-pentanol	0.31	0.73	0.42	4.094	3.106	1.212
1-heptanol	0.31	2.33	2.02	19.691	4.115	1.894

Tableau AI.3

Composés	temps mort	tr	t'r	Vn <sub>j</sub>	LogL <sup>16</sup>	LogL <sup>50</sup>
2-heptanol	0.33	1.6	1.27	12.380	3.842	1.693
1-octanol	0.24	5.17	4.93	40.604	4.569	2.209
p-crésol	0.32	3.62	3.3	32.233	4.312	2.108
2,4-diméthylphénol	0.33	7.1	6.77	66.126		2.421
pyridine	0.37	0.91	0.54	4.448	3.022	1.248
quinoline	0.31	19.92	19.61	191.540	5.457	2.882
aniline	0.3	2.63	2.33	22.712	3.934	1.956
indane	0.3	5.71	5.41	52.860	4.590	2.323
benzaldéhyde	0.3	2.6	2.3	22.473	4.008	1.952

Tableau AI.4 : Résultats sur colonnes remplies à T=149.70°C avec support WHP et phase stationnaire pentacontane.  $t_m$ ,  $t_R$ ,  $t_R'$  et  $V_{Nj}$  sont respectivement le temps mort, le temps de rétention, le temps de rétention réduit et le volume de rétention réduit.

Composés	$t_m$ (min)	$t_R$ (min)	$t_R'$ (min)	$V_{Nj}$	$\log L^{16}$	$\log L^{50}$
n-nonane	0.32	0.85	0.53	6.250	4.176	1.399
n-décane	0.32	1.24	0.92	10.850	4.686	1.638
n-undécane	0.32	1.92	1.6	18.869	5.191	1.879
n-dodécane	0.32	3.13	2.81	33.139	5.696	2.123
n-tridécane	0.32	5.22	4.9	57.787	6.200	2.365
n-tétradécane	0.32	8.99	8.67	102.248	6.705	2.613
n-pentadécane	0.32	15.42	15.1	178.078	7.209	2.854
n-hexadécane	0.32	26.59	26.27	309.809	7.714	3.094
n-heptadécane	0.32	46.64	46.32	546.264	8.218	3.340
n-octadécane	0.32	80.05	79.73	940.278	8.722	3.576
biphényl	0.32	8.38	8.06	95.054	6.014	2.581
phénanthrène	0.32	74.58	74.26	875.768	7.632	3.545

Tableau AI.5 : Détermination de  $\Sigma\beta_2^H$  à partir des coefficients de partage eau/ octanol (Log P) à 25°C. Déviations absolues ( $\Delta\Sigma\beta_2^H$ ) sur le paramètre de basicité par liaisons hydrogène calculées à partir de l'équation (II.21).

Composés	Log P	R <sub>2</sub>	$\pi_2^H$	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\Sigma\beta_2^H_{\text{mesuré}}$	$\Delta\Sigma\beta_2^H$	log L <sup>16</sup>
n-pentane	3,39	0	0	0	0,00	0,00	0,00	2,162
n-hexane	4	0	0	0	0,00	0,00	0,00	2,668
n-octane	5,15	0	0	0	0,00	0,00	0,00	3,677
n-nonane	5,65	0	0	0	0,00	0,00	0,00	4,182
cyclohexane	3,44	0,305	0,1	0	0,00	0,00	0,00	2,964
méthylcyclohexane	3,88	0,225	0,1	0	0,00	0,00	0,00	2,907
1-butène	2,3	0,1	0,08	0	0,04	0,07	-0,03	1,491
1-pentène	2,8	0,093	0,08	0	0,05	0,07	-0,02	2,047
1-hexène	3,4	0,078	0,08	0	0,03	0,07	-0,04	2,572
benzène	2,13	0,61	0,52	0	0,14	0,14	0,00	2,768
toluène	2,73	0,601	0,52	0	0,12	0,14	-0,02	3,325
éthylbenzène	3,15	0,613	0,51	0	0,16	0,15	0,01	3,778
o-xylène	3,12	0,663	0,56	0	0,16	0,16	0,00	3,939
m-xylène	3,2	0,623	0,52	0	0,14	0,16	-0,02	3,839
p-xylène	3,15	0,613	0,52	0	0,15	0,16	-0,01	3,839
1.2.4-triméthylbenzène	3,7	0,677	0,56	0	0,15	0,19	-0,04	4,441
isopropylbenzène	3,66	0,602	0,49	0	0,17	0,16	0,01	4,084
1-propanol	0,25	0,236	0,42	0,37	0,52	0,48	0,04	2,031
2-propanol	0,05	0,212	0,36	0,33	0,59	0,56	0,03	1,764
1-butanol	0,84	0,224	0,42	0,37	0,50	0,48	0,02	2,601
2-butanol	0,65	0,217	0,36	0,33	0,58	0,56	0,02	2,338
1-pentanol	1,51	0,219	0,42	0,37	0,46	0,48	-0,02	3,106
1-hexanol	2,03	0,21	0,42	0,37	0,47	0,48	-0,01	3,61
1-heptanol	2,62	0,211	0,42	0,37	0,45	0,48	-0,03	4,115
2-heptanol	2,31	0,188	0,36	0,33	0,56	0,56	0,00	3,838
1-octanol	3,07	0,199	0,42	0,37	0,47	0,48	0,01	4,619
phénol	1,5	0,805	0,89	0,60	0,31	0,30	0,01	3,766
o-crésol	1,98	0,84	0,86	0,52	0,34	0,30	0,04	4,218
m-crésol	1,98	0,822	0,88	0,57	0,33	0,34	-0,01	4,31
p-crésol	1,97	0,82	0,87	0,57	0,34	0,31	0,03	4,312

Tableau AI.5 (suite)

Composés	Log P	R <sub>2</sub>	$\pi_2^H$	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\Delta\Sigma\beta_2^H$	logL <sup>16</sup>
2-butanone	0,29	0,166	0,7	0	0,51	0,51	0,00	2,287
2- pentanone	0,84	0,143	0,68	0	0,51	0,51	0,00	2,755
2-hexanone	1,38	0,136	0,68	0	0,51	0,51	0,00	3,262
2-heptanone	1,98	0,123	0,68	0	0,49	0,51	-0,02	3,76
triéthylamine	1,45	0,101	0,15	0	0,75	0,79	-0,04	3,04
pyridine	0,65	0,631	0,84	0	0,43	0,52	-0,09	3,022
thiophène	1,81	0,687	0,57	0	0,14	0,15	-0,01	2,819
nitropropane	0,87	0,242	0,95	0	0,29	0,31	-0,02	2,894
quinoline	2,3	1,268	0,97	0	0,42	0,54	-0,08	5,457
benzaldéhyde	1,48	0,82	1	0	0,39	0,39	0,00	4,008
aniline	0,9	0,955	0,96	0,26	0,53	0,41	-0,12	3,934
2,4,6-triméthylpyridine	1,88	0,634	0,69	0	0,59	0,70	-0,11	4,324
NN-diéthylaniline	3,31	0,953	0,8	0	0,50	0,41	-0,09	5,287
dichlorométhane	1,25	0,387	0,57	0,1	0,09	0,05	0,04	2,019
trichlorométhane	1,97	0,425	0,49	0,15	0,05	0,02	0,03	2,48
tétrachlorométhane	2,83	0,458	0,38	0	0,00	0,00	0,00	2,833
naphtalène	3,35	1,34	0,92	0	0,19	0,20	-0,01	5,161
1-méthylnaphtalène	3,87	1,304	0,92	0	0,19	0,20	-0,01	5,771
2-méthylnaphtalène	4	1,304	0,92	0	0,15	0,20	-0,05	5,771
pyrène	5	2,808	1,71	0	0,26	0,28	-0,02	8,833
anthracène	4,5	2,29	1,34	0	0,29	0,28	0,01	7,568
phénanthrène	4,52	2,055	1,29	0	0,26	0,29	-0,03	7,632
1,2-diméthylnaphtalène	4,31	1,431	0,92	0	0,24	0,20	0,04	6,398
1,3-diméthylnaphtalène	4,42	1,387	0,92	0	0,20	0,20	0,00	6,236
1,4-diméthylnaphtalène	4,37	1,4	0,91	0	0,22	0,20	0,00	6,339
1,5-diméthylnaphtalène	4,38	1,369	0,87	0	0,22	0,20	0,02	6,447
biphényle	3,98	1,36	0,99	0	0,25	0,26	-0,01	6,014
diphénylméthane	4,14	1,22	1,04	0	0,32	0,33	-0,01	6,313
1-méthylphénanthrène	5,08	2,055	1,25	0	0,27	0,29	-0,02	8,408
2-méthylphénanthrène	5,24	2,055	1,25	0	0,22	0,29	-0,07	8,307
3-méthylphénanthrène	5,15	2,055	1,25	0	0,25	0,29	-0,04	8,286
acenaphène	3,92	1,604	1,05	0	0,22	0,22	0,00	6,469
fluorène	4,18	1,588	1,06	0	0,25	0,25	0,00	6,922

Tableau AI.5 (suite)

Composés	Log P	R <sub>2</sub>	$\pi_2^H$	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\Delta\Sigma\beta_2^H$	logL <sup>16</sup>
fluoranthène	5,2	2,377	1,55	0	0,18	0,24	-0,06	8,827
indane	3,33	0,829	0,62	0	0,14	0,15	-0,01	4,59
chrysène	5,86	3,027	1,73	0	0,31	0,36	-0,05	10,33
naphthacène	5,76	2,847	1,7	0	0,31	0,29	0,02	10,75
benz[a]anthracène	5,91	2,992	1,7	0	0,29	0,35	-0,06	10,29
benz[a]pyrène	6,35	3,625	1,96	0	0,34	0,37	-0,03	11,74
pérylène	6,25	3,256	1,76	0	0,37	0,42	0,05	12,05

Dans cette annexe, nous présentons les résultats relatifs aux estimations de la température d'ébullition normale et des propriétés critiques à partir du modèle décrit dans le paragraphe III.1.

Le tableau AII.1 reporte les déviations absolues et en pour cent (%) sur les températures d'ébullitions normales calculées à partir de l'équation (I.37). Les valeurs de  $T_b$ ,  $T_c$  et  $P_c$  utilisées lors des calculs ont été prises de la littérature [109,110,111,112].

Les restitutions de la température critique et de la pression critique à partir des équations (I.38) et (I.40) sont présentées dans le tableau AII.2.

Le tableau AII.3 donne les résultats des calculs d'enthalpie molaire de vaporisation par notre méthode.

Tableau AII.1- Estimation de la température d'ébullition normale à partir du modèle décrit dans le paragraphe III.1. Déviations absolues (DA) et en pour cent (%) sur les températures d'ébullitions normales calculées à partir de l'équation (I.37).

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
n-butane	272,7	272,35	0,13	-0,35
n-pentane	309,19	309,88	0,22	0,69
2-méthylbutane	301	301,93	0,31	0,93
n-hexane	341,89	342,07	0,05	0,18
2,2-diméthylbutane	322,89	326,58	1,14	3,69
2,3-diméthylbutane	331,14	333,69	0,77	2,55
2-méthylpentane	333,42	334,09	0,20	0,67
3-méthylpentane	336,43	337,89	0,43	1,46
n-heptane	371,57	371,65	0,02	0,08
2,2,3-triméthylbutane	354,03	360,34	1,78	6,31
2,2-diméthylpentane	352,35	354,76	0,68	2,41
2,3-diméthylpentane	362,93	364,74	0,50	1,81
2,4-diméthylpentane	353,65	355,36	0,48	1,71
3,3-diméthylpentane	359,21	361,60	0,67	2,39
3-éthylpentane	366,62	368,06	0,39	1,44
2-méthylhexane	363,2	364,07	0,24	0,87
3-méthylhexane	365	365,98	0,27	0,98
n-octane	398,81	398,92	0,03	0,11
2,2,3-triméthylpentane	383	384,57	0,41	1,57
2,2,4-triméthylpentane	372,39	375,22	0,76	2,83
2,3,3-triméthylpentane	387,9	388,85	0,25	0,95
2,3,4-triméthylpentane	386,6	391,03	1,15	4,43
2,2-diméthylhexane	379,95	381,87	0,51	1,92

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
2,5-diméthylhexane	382,25	383,86	0,42	1,61
2,4-diméthylhexane	382,55	384,32	0,46	1,77
3,3-diméthylhexane	385,15	385,99	0,22	0,84
2-méthyl-3-éthylpentane	388,75	390,13	0,35	1,38
3-méthyl-3-éthylpentane	391,35	391,89	0,14	0,54
2,3-diméthylhexane	388,75	389,80	0,27	1,05
3,4-diméthylhexane	390,85	394,20	0,86	3,35
3-éthylhexane	391,65	392,58	0,24	0,93
2-méthylheptane	390,8	390,99	0,05	0,19
3-méthylheptane	392,07	392,21	0,04	0,14
4-méthylheptane	390,85	391,11	0,07	0,26
n-nonane	423,97	424,24	0,06	0,27
2,2,3,3-tétraméthylpentane	413,42	413,02	0,10	-0,40
2,2,3,4-tétraméthylpentane	406,17	407,56	0,34	1,39
2,2,4,4-tétraméthylpentane	395,43	398,62	0,81	3,19
2,3,3,4-tétraméthylpentane	414,79	414,15	0,15	-0,64
3,3-diéthylpentane	419,32	418,02	0,31	-1,30
3-éthyl-2,2-diméthylpentane	406,99	407,63	0,16	0,64
3-éthyl-2,3-diméthylpentane	417,8	416,41	0,33	-1,39
2,2,3-triméthylhexane	403,35	408,49	1,27	5,14
2,2,4-triméthylhexane	395,26	402,33	1,79	7,07
2,2,5-triméthylhexane	397,23	400,82	0,90	3,59
2,3,3-triméthylhexane	410,84	411,18	0,08	0,34
2,3,4-triméthylhexane	412,11	413,09	0,24	0,98
2,3,5-triméthylhexane	404,51	407,01	0,62	2,50

Tableau AII.1 ( suite)

Composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
2,4,4-triméthylhexane	399,3	405,41	1,53	6,11
3,3,4-triméthylhexane	413,57	413,43	0,03	-0,14
2 méthyl-4-éthylhexane	407	408,41	0,35	1,41
3 méthyl-3-éthylhexane	413,8	413,40	0,10	-0,40
2,2-diméthylheptane	402,17	407,60	1,35	5,43
2,3-diméthylheptane	413,6	414,72	0,27	1,12
2,4-diméthylheptane	406,3	408,33	0,50	2,03
2,5-diméthylheptane	409,1	410,80	0,42	1,70
2,6-diméthylheptane	408,37	409,18	0,20	0,81
3,3-diméthylheptane	410,17	411,22	0,26	1,05
3,4-diméthylheptane	413,5	415,10	0,39	1,60
3,5-diméthylheptane	408,8	410,95	0,53	2,15
4,4-diméthylheptane	409	408,80	0,05	-0,20
3-éthylheptane	416,3	417,24	0,23	0,94
4-éthylheptane	414,3	415,44	0,27	1,14
2-méthyl-octane	416,4	416,26	0,03	-0,14
3-méthyl-octane	417,38	417,46	0,02	0,08
4-méthyl-octane	415,59	416,08	0,12	0,49
n-décane	447,31	447,74	0,10	0,43
3,5-diméthyl-octane	433,15	433,04	0,03	-0,11
2,6-diméthyl-octane	433,4	434,63	0,28	1,23
4-éthyl-octane	436,52	438,31	0,41	1,79
2-méthyl-nonane	440,15	439,83	0,07	-0,32
3-méthyl-nonane	440,65	440,97	0,07	0,32

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
4-méthylnonane	438,85	439,42	0,13	0,57
n-undécane	469,04	469,68	0,14	0,64
n-dodécane	489,43	490,19	0,15	0,76
n-tridécane	508,58	509,38	0,16	0,80
n-tétradécane	526,67	527,44	0,15	0,77
n-pentadécane	543,76	544,41	0,12	0,65
n-hexadécane	559,94	560,45	0,09	0,51
n-eicosane	617,2	616,46	0,12	-0,74
n-heptadécane	575,3	575,58	0,05	0,28
n-octadécane	589,25	589,92	0,11	0,67
n-nonadécane	603,75	603,52	0,04	-0,23
n-heineicosane	629,65	628,77	0,14	-0,88
n-docosane	641,75	640,49	0,20	-1,26
n-tricosane	653,35	651,79	0,24	-1,56
n-tétracosane	664,35	662,50	0,28	-1,85
n-pentacosane	675,05	672,75	0,34	-2,30
n-hexacosane	685,35	682,57	0,41	-2,78
n-octacosane	704,75	701,03	0,53	-3,72
n-triacontane	722,85	718,09	0,66	-4,76
n-tétracontane	795	787,51	0,94	-7,49
cyclopentane	322,41	315,54	2,13	-6,87
méthylcyclopentane	344,96	346,19	0,36	1,23
éthylcyclopentane	376,62	372,06	1,21	-4,56
1,cis-2-diméthylcyclopentane	372,68	368,93	1,01	-3,75
1,trans-2-diméthylcyclopentane	365,02	363,44	0,43	-1,58

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
l.cis-3-diméthylcyclopentane	363,92	362,97	0,26	-0,95
l.trans-3-diméthylcyclopentane	364,88	364,00	0,24	-0,88
l-méthyl-1-éthylcyclopentane	394,67	391,87	0,71	-2,80
l,1 diméthylcyclopentane	361	359,69	0,36	-1,31
n-propylcyclopentane	404,1	398,95	1,27	-5,15
isopropylcyclopentane	399,57	393,87	1,43	-5,70
cyclohexane	353,86	345,01	2,50	-8,85
méthylcyclohexane	374,1	367,70	1,71	-6,40
éthylcyclohexane	404,9	400,57	1,07	-4,33
l,1-diméthylcyclohexane	392,69	389,31	0,86	-3,38
l.cis-2-diméthylcyclohexane	402,88	396,57	1,57	-6,31
l.trans-2-diméthylcyclohexane	396,55	391,95	1,16	-4,60
l.cis-3-diméthylcyclohexane	393,25	388,64	1,17	-4,61
l.trans-3-diméthylcyclohexane	397,6	394,21	0,85	-3,39
l,cis-4-diméthylcyclohexane	397,45	394,74	0,68	-2,71
l,trans-4-diméthylcyclohexane	392,45	386,85	1,43	-5,60
n-propylcyclohexane	429,87	424,02	1,36	-5,85
isopropylcyclohexane	427,71	420,12	1,77	-7,59
n-butylcyclohexane	452,98	447,81	1,14	-5,17
cycloheptane	391,6	383,53	2,06	-8,07
naphtalène	491,11	486,53	0,93	-4,58
2-méthylnaphtalène	514,2	512,96	0,24	-1,24
1-méthylnaphtalène	517,84	513,34	0,87	-4,50
1,2-diméthylnaphtalène	541	537,49	0,65	-3,51

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
1,3-diméthylnaphtalène	538	532,63	1,00	-5,37
1,4-diméthylnaphtalène	541,6	535,09	1,20	-6,51
1,5-diméthylnaphtalène	538	535,75	0,42	-2,25
1,6-diméthylnaphtalène	536	533,35	0,49	-2,65
2,3-diméthylnaphtalène	542,22	536,25	1,10	-5,97
biphényl	528,36	529,86	0,28	1,50
diphénylméthane	537,51	547,33	1,83	9,82
phénanthrène	613,37	605,61	1,27	-7,76
1-méthylphénanthrène	631,8	628,03	0,60	-3,77
2-méthylphénanthrène	627,9	625,52	0,38	-2,38
3-méthylphénanthrène	622	624,99	0,48	2,99
9-méthylphénanthrène	631	627,64	0,53	-3,36
anthracène	614,96	608,96	0,98	-6,00
acenaphène	550,38	544,75	1,02	-5,63
fluorène	570,24	563,19	1,24	-7,05
pyrène	667,15	676,21	1,36	9,06
1-méthylpyrène	683	694,70	1,71	11,70
4-méthylpyrène	683,3	693,88	1,55	10,58
trans-décaline	460,42	453,15	1,58	-7,27
cis-décaline	468,93	458,51	2,22	-10,42
fluorenthène	648,15	656,77	1,33	8,62
indane	451,12	447,29	0,85	-3,83
1-méthylindane	463,8	461,75	0,44	-2,05
2-méthylindane	464,5	461,52	0,64	-2,98
4-méthylindane	478,6	476,12	0,52	-2,48

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
5-méthylindane	475,1	472,79	0,49	-2,31
benzène	353,25	355,10	0,53	1,85
toluène	383,77	386,20	0,63	2,43
éthylbenzène	409,34	410,05	0,17	0,71
p-xylène	411,51	413,22	0,41	1,71
m-xylène	412,25	413,00	0,18	0,75
o-xylène	417,56	419,31	0,42	1,75
isopropylbenzène	425,54	426,45	0,21	0,91
n-propylbenzène	432,37	433,00	0,15	0,63
1,2,3-triméthylbenzène	449,23	451,17	0,43	1,94
1,2,4-triméthylbenzène	442,5	443,62	0,25	1,12
1,3,5-triméthylbenzène	437,87	437,42	0,10	-0,45
tert-butylbenzène	442,27	443,76	0,34	1,49
isobutylbenzène	445,91	446,79	0,20	0,88
sec-butylbenzène	446,45	447,15	0,16	0,70
n-butylbenzène	456,42	457,68	0,28	1,26
1,2-diéthylbenzène	456,57	458,11	0,34	1,54
1,3-diéthylbenzène	454,25	454,25	0,00	0,00
1,4-diéthylbenzène	456,9	455,80	0,24	-1,10
trans décaline	460,42	453,15	1,58	-7,27
cis-décaline	468,93	458,51	2,22	-10,42
1,3-diisopropylbenzène	476,37	478,45	0,44	2,08
1,4-diisopropylbenzène	483,33	483,88	0,11	0,55
n-pentylbenzène	478,55	480,16	0,34	1,61

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
n-décylbenzène	571,04	571,71	0,12	0,67
chlorométhane	249,45	258,89	3,78	9,44
dichlorométhane	312,95	321,46	2,72	8,51
trichlorométhane	334,45	339,59	1,54	5,14
tétrachlorométhane	350,15	350,78	0,18	0,63
chloroéthane	287,1	293,97	2,39	6,87
1,1-dichloroéthane	330,44	339,07	2,61	8,63
1,2-dichloroéthane	357,15	360,00	0,80	2,85
1,1,1-trichloroéthane	347,2	353,62	1,85	6,42
1,1,2-trichloroéthane	386,85	396,36	2,46	9,51
1,1,2,2-tétrachloroéthane	419,35	423,72	1,04	4,37
1,1,1,2-tétrachloroéthane	402,95	408,46	1,37	5,51
1-chloropropane	319,65	328,33	2,72	8,68
2-chloropropane	308,09	313,39	1,72	5,30
1,2-dichloropropane	368,86	375,85	1,90	6,99
1,3-dichloropropane	393,15	395,86	0,69	2,71
1-chlorobutane	351,65	359,58	2,25	7,93
1-chloro-2-méthylpropane	342,35	349,95	2,22	7,60
2-chlorobutane	340,85	347,08	1,83	6,23
2-chloro-2-méthylpropane	324,15	324,48	0,10	0,33
1-chloropentane	381,08	387,55	1,70	6,47
2-chloro-2-méthylbutane	358,15	361,17	0,84	3,02
1-chloropentane	380,05	387,55	1,97	7,50
1-chlorohexane	407,45	415,79	2,05	8,34
1-chloroheptane	431,55	440,20	2,00	8,65

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
chlorocyclopentane	387,35	390,77	0,88	3,42
chlorocyclohexane	415,05	420,66	1,35	5,61
bromométhane	277,65	281,04	1,22	3,39
dibromométhane	369,11	365,05	1,10	-4,06
tribromométhane	422,15	401,10	4,99	-21,05
bromoéthane	311,55	313,61	0,66	2,06
1,2-dibromoéthane	404,8	400,94	0,95	-3,86
1-bromopropane	343,7	344,93	0,36	1,23
2-bromopropane	332,65	330,38	0,68	-2,27
1- bromobutane	374,65	373,55	0,29	-1,10
1-bromo-2-méthylpropane	364,55	365,28	0,20	0,73
2-bromobutane	364,45	361,77	0,74	-2,68
2-bromo-2-méthylpropane	346,05	339,94	1,76	-6,11
1-bromopentane	401,95	401,03	0,23	-0,92
1- bromohexane	430	427,19	0,65	-2,81
fluorobenzène	357,9	365,00	1,98	7,10
iodobenzène	461,6	450,04	2,50	-11,56
chlorobenzène	404,9	407,00	0,52	2,10
1- propanol	370,35	359,13	3,03	-11,22
2- propanol	355,65	341,86	3,88	-13,79
1- butanol	390,8	384,11	1,71	-6,69
2-butanol	372,59	367,84	1,27	-4,75
2-méthyl-1-propanol	380,97	375,21	1,51	-5,76
2- méthyl-2-propanol	355,55	347,35	2,31	-8,20

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
1-pentanol	410,15	405,65	1,10	-4,50
2-pentanol	391,15	390,09	0,27	-1,06
3-pentanol	388,75	390,79	0,53	2,04
2- méthyl-1-butanol	402,05	400,40	0,41	-1,65
3-méthyl-1-butanol	403,53	400,46	0,76	-3,07
2-méthyl-2-butanol	374,65	376,66	0,54	2,01
3-méthyl-2-butanol	383,15	386,41	0,85	3,26
1-hexanol	430	426,32	0,86	-3,68
2-hexanol	411,15	411,36	0,05	0,21
3-hexanol	406,15	411,47	1,31	5,32
2-méthyl-1-pentanol	421,15	421,78	0,15	0,63
3-méthyl-1-pentanol	425,65	424,66	0,23	-0,99
4-méthyl-1-pentanol	425,35	420,77	1,08	-4,58
2-méthyl-2-pentanol	395,15	396,71	0,40	1,56
3-méthyl-2-pentanol	407,15	410,57	0,84	3,42
4-méthyl-2-pentanol	403,9	403,74	0,04	-0,16
2-méthyl-3-pentanol	399,95	405,92	1,49	5,97
3-méthyl-3-pentanol	396,2	403,86	1,93	7,66
2-éthyl-1-butanol	420,15	421,53	0,33	1,38
2,3-diméthyl-1-butanol	391,55	397,94	1,63	6,39
2-méthyl-2-hexanol	416,25	416,73	0,12	0,48
2,4-diméthyl-2-pentanol	406,65	409,85	0,79	3,20
2,4-diméthyl-3-pentanol	412,15	420,05	1,92	7,90
1-octanol	468,3	465,37	0,63	-2,93
2-octanol	453,05	451,48	0,35	-1,57

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
3-méthyl-3-heptanol	432,55	435,46	0,67	2,91
1-nonanol	486,25	483,81	0,50	-2,44
2-nonanol	473,15	469,86	0,70	-3,29
1-décanol	504,15	501,61	0,50	-2,54
1-dodécanol	533,1	535,39	0,43	2,29
phénol	455	461,34	1,39	6,34
o-crésol	464,1	470,74	1,43	6,64
m-crésol	475,3	481,78	1,36	6,48
p-crésol	475,1	478,52	0,72	3,42
2,3-diméthylphénol	491,15	498,73	1,54	7,58
2,5-diméthylphénol	483,15	494,04	2,25	10,89
2,6-diméthylphénol	474,15	482,33	1,73	8,18
3,4-diméthylphénol	498,15	506,75	1,73	8,60
1-butène	266,85	264,30	0,95	-2,55
1-pentène	303,05	302,46	0,20	-0,59
2-méthyl-1-butène	304,31	305,23	0,30	0,92
2-méthyl-2-butène	311,72	308,61	1,00	-3,11
1-hexène	336,66	336,11	0,16	-0,55
2-méthyl-1-pentène	335,26	336,36	0,33	1,10
2-méthyl-2-pentène	340,41	333,51	2,03	-6,90
4-méthyl-1-pentène	329,45	331,00	0,47	1,55
1-heptène	366,83	364,75	0,57	-2,08
1-octène	394,43	391,87	0,65	-2,56
1-nonène	422,15	417,58	1,08	-4,57
1-décène	443,75	439,83	0,88	-3,92

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
1-undécène	469,65	461,87	1,66	-7,78
1-dodécène	486,55	482,66	0,80	-3,89
1-tridécène	502,65	502,53	0,02	-0,12
cyclopentène	317,4	315,39	0,63	-2,01
cyclohexène	356,1	349,85	1,76	-6,25
thiophène	357,26	355,32	0,54	-1,94
pyridine	388,15	388,22	0,02	0,07
butylamine	350,12	358,10	2,28	7,98
2-méthylpyridine	402,35	401,61	0,18	-0,74
3-méthylpyridine	417,25	415,09	0,52	-2,16
4-méthylpyridine	418,45	416,18	0,54	-2,27
2,3-diméthylpyridine	433,4	431,10	0,53	-2,30
2,4-diméthylpyridine	430,87	428,66	0,51	-2,21
2,5-diméthylpyridine	429,85	426,46	0,79	-3,39
2,6-diméthylpyridine	417,23	414,62	0,63	-2,61
3,5-diméthylpyridine	445,1	439,39	1,28	-5,71
2-éthylpyridine	422,05	419,45	0,62	-2,60
aniline	457,6	454,33	0,71	-3,27
n-méthylaniline	469,4	467,96	0,31	-1,44
N-N-diméthylaniline	467,3	465,51	0,38	-1,79
dibutylamine	432,8	425,12	1,78	-7,68
triéthylamine	362,5	343,80	5,16	-18,70
dipropylamine	382,5	380,52	0,52	-1,98
o-Toluidine	473,5	472,56	0,20	-0,94
m-Toluidine	476,6	475,14	0,31	-1,46

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
diéthylamine	328,6	333,89	1,61	5,29
n-butylamine	349,5	358,10	2,46	8,60
quinoline	510,8	502,46	1,63	-8,34
di-n-butyl éther	413,4	405,93	1,81	-7,47
butyl méthyl éther	343,3	341,03	0,66	-2,27
1,3 trans pentadiène	315,1	310,91	1,33	-4,19
1,3 cis pentadiène	317,18	314,36	0,89	-2,82
dipropyléther	363,2	358,32	1,34	-4,88
diisopropyléther	341,7	334,47	2,12	-7,23
benzaldéhyde	452,2	446,64	1,23	-5,56
diéthyléther	307,6	306,77	0,27	-0,83
2-butyne	300,1	295,91	1,40	-4,19
1-pentyne	313,3	313,62	0,10	0,32
1,3 butadiène	268,7	267,92	0,29	-0,78
éthyl benzoate	485,9	484,50	0,29	-1,40
1-méthylcyclohexène	383,35	375,41	2,07	-7,94
3-méthylcyclohexène	383,45	370,85	3,29	-12,60
4-méthylcyclohexène	375,89	373,30	0,69	-2,59
cyclohexa-1,4-diène	362,55	362,10	0,12	-0,45
1-octyne	399,15	394,14	1,25	-5,01
2-octyne	411,15	411,38	0,06	0,23
1-nonyne	423,15	417,62	1,31	-5,53
perfluoro-n-butane	271,15	255,66	5,71	-15,49
perfluoro-n-hexane	353,42	318,26	9,95	-35,16

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
perfluoro-n-heptane	355,45	341,55	3,91	-13,90
di-n-propyléther	363,15	358,32	1,33	-4,83
di-isopropyléther	341,15	334,47	1,96	-6,68
di-n-butyléther	414,86	405,93	2,15	-8,93
di-n-pentyléther	459,9	448,61	2,45	-11,29
éthyl-n-butyléther	365,85	359,77	1,66	-6,08
diméthoxyméthane	315,45	315,68	0,07	0,23
éthylène oxide	283,55	287,08	1,24	3,53
1,2-Propylène oxide	308,15	309,78	0,53	1,63
tétrahydrofurane	339,15	349,10	2,93	9,95
2-méthyltétrahydrofurane	353,11	357,69	1,30	4,58
2,5-diméthyltétrahydrofurane	366,15	360,00	1,68	-6,15
1,4-dioxane	374,45	375,60	0,31	1,15
formaldéhyde	253,85	260,55	2,64	6,70
acétaldéhyde	294,15	289,32	1,64	-4,83
propionaldéhyde	321,15	321,25	0,03	0,10
butyraldéhyde	348,15	346,87	0,37	-1,28
iso-butyraldéhyde	335,46	338,32	0,85	2,86
1-pentanal	376,15	376,78	0,17	0,63
2-méthylbutanal	365,65	369,72	1,11	4,07
3-méthylbutanal	365,15	364,86	0,08	-0,29
2,2-diméthylpropanal	346,15	353,08	2,00	6,93
1-hexanal	404,15	401,81	0,58	-2,34
1-heptanal	428,15	425,56	0,61	-2,59
1-octanal	441,65	447,66	1,36	6,01

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
2-éthylhexanal	437,15	439,08	0,44	1,93
1-nonanal	458,15	467,82	2,11	9,67
1-décanal	481,65	487,42	1,20	5,77
1-dodécanal	511,15	526,04	2,91	14,89
1-tridécanal	553,145	544,07	1,64	-9,07
1-propenal	326,15	315,60	3,23	-10,55
t-But-2-ène-1-al	363,15	367,04	1,07	3,89
2-méthyl propenal	342,15	341,40	0,22	-0,75
2-éthyl-2-hexenal	450,2	444,25	1,32	-5,95
propanone	329,45	324,05	1,64	-5,40
butanone	352,67	350,21	0,70	-2,46
2-pentanone	375,45	373,27	0,58	-2,18
3-pentanone	375,2	374,05	0,31	-1,15
3-méthyl-2-butanone	368,25	368,43	0,05	0,18
2-hexanone	400,15	398,15	0,50	-2,00
3-hexanone	396,65	397,07	0,11	0,42
3-méthyl-2-pentanone	389,83	392,17	0,60	2,34
4-méthyl-2-pentanone	389,4	389,14	0,07	-0,26
3,3-diméthyl-2-butanone	378,63	380,35	0,46	1,72
2-heptanone	424,65	421,52	0,74	-3,13
3-heptanone	420,45	420,80	0,08	0,35
4-heptanone	415,65	418,07	0,58	2,42
5-méthyl-2-hexanone	417,35	413,52	0,92	-3,83
4,4-diméthyl-2-pentanone	397,65	401,25	0,90	3,60
2,4-diméthyl-3-pentanone	398,45	402,29	0,96	3,84

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
2-octanone	445,65	443,76	0,42	-1,89
3-octanone	441,15	442,66	0,34	1,51
2-nonanone	468,15	464,36	0,81	-3,79
5-nonanone	461,05	461,76	0,15	0,71
2-décanone	483,15	485,15	0,41	2,00
2-undécanone	505,15	504,32	0,16	-0,83
2-dodécanone	519,65	521,22	0,30	1,57
cyclopentanone	403,5	400,92	0,64	-2,58
cyclohexanone	428,7	426,36	0,55	-2,34
cycloheptanone	452,95	452,03	0,20	-0,92
cyclooctanone	469,15	477,32	1,74	8,17
méthyl formate	305,05	296,17	2,91	-8,88
éthyl formate	327,45	327,88	0,13	0,43
propyl formate	354,15	357,26	0,88	3,11
butyl formate	379,75	384,38	1,22	4,63
isobutyl formate	371,25	374,67	0,92	3,42
t-butyl formate	355,95	362,41	1,81	6,46
isopentyl formate	396,95	400,22	0,82	3,27
hexyl formate	428,66	432,82	0,97	4,16
pentyl propanoate	441,9	442,49	0,13	0,59
isopentyl propanoate	433,85	433,22	0,15	-0,63
méthyl butanoate	375,15	377,15	0,53	2,00
éthyl butanoate	393,95	395,65	0,43	1,70
propyl butanoate	416,15	418,35	0,53	2,20
isopropyl butanoate	404,65	404,06	0,15	-0,59

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
butyl butanoate	439,55	440,50	0,22	0,95
isobutyl butanoate	430,15	431,25	0,26	1,10
s-butyl butanoate	424,65	427,30	0,62	2,65
pentyl butanoate	459,05	461,56	0,55	2,51
isopentyl butanoate	454,2	452,98	0,27	-1,22
hexyl butanoate	481,03	481,39	0,07	0,36
méthyl hexanoate	424,3	424,40	0,02	0,10
éthyl hexanoate	440,85	440,99	0,03	0,14
méthyl heptanoate	446,95	445,98	0,22	-0,97
éthyl heptanoate	461,7	461,80	0,02	0,10
méthyl octanoate	466,05	466,64	0,13	0,59
méthyl nonanoate	486,85	486,40	0,09	-0,45
éthyl nonanoate	500,15	500,76	0,12	0,61
méthyl décanoate	497,05	505,31	1,66	8,26
éthyl décanoate	518,05	519,00	0,18	0,95
éthyl acrylate	372,75	372,89	0,04	0,14
butyl acrylate	421,95	421,97	0,00	0,02
propylamine	322,65	334,59	3,70	11,94
isopropylamine	305,01	322,63	5,78	17,62
butylamine	350,55	358,10	2,16	7,55
isobutylamine	341,5	349,94	2,47	8,44
pentylamine	376,15	382,46	1,68	6,31
heptylamine	431,15	427,57	0,83	-3,58
N,N-diméthylformamide	425,95	423,83	0,50	-2,12
acide acétique	391,15	387,69	0,88	-3,46

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
acide propanoïque	414,15	408,72	1,31	-5,43
acide butanoïque	436,55	427,68	2,03	-8,87
acide 2-méthylpropanoïque	427,85	421,95	1,38	-5,90
acide pentanoïque	458,15	446,81	2,48	-11,34
acide 2-méthylbutanoïque	446,15	443,69	0,55	-2,46
acide 3-méthylbutanoïque	449,85	439,91	2,21	-9,94
acide heptanoïque	495,05	484,34	2,16	-10,71
acide octanoïque	510,65	502,20	1,65	-8,45
acide nonanoïque	527,15	519,59	1,43	-7,56
acide décanoïque	542,15	536,18	1,10	-5,97
acide undécanoïque	553,15	552,31	0,15	-0,84
acide dodécanoïque	571,15	567,70	0,60	-3,45
propan-1,2-diol	460,15	460,08	0,02	-0,07
propan-1,3-diol	488,15	498,37	2,09	10,22
éthylthiol	308,15	310,82	0,87	2,67
propylthiol	340,65	341,64	0,29	0,99
butylthiol	371,15	366,54	1,24	-4,61
isobutylthiol	361,65	363,86	0,61	2,21
pentylthiol	396,65	393,96	0,68	-2,69
hexylthiol	419,65	419,40	0,06	-0,25
heptylthiol	450,05	443,00	1,57	-7,05
diéthylsulfide	365,15	367,39	0,61	2,24
di-isopropylsulfide	393,15	392,61	0,14	-0,54
diméthyl disulfide	383,1	381,80	0,34	-1,30
diéthyl disulfide	427,1	422,72	1,02	-4,38

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
diméthylsulfoxyde	463,15	460,96	0,47	-2,19
2-méthylanisole	443,15	450,40	1,64	7,25
3-méthylanisole	448,15	453,07	1,10	4,92
4-méthylanisole	447,15	452,91	1,29	5,76
2-chloroanisole	468,15	477,26	1,95	9,11
3-chloroanisole	466,15	468,56	0,52	2,41
4-chloroanisole	473,15	472,41	0,16	-0,74
1,2-diméthoxybenzène	480,25	481,99	0,36	1,74
1,3-diméthoxybenzène	490,25	490,93	0,14	0,68
1,4-diméthoxybenzène	485,75	490,30	0,94	4,55
benzaldéhyde	452,15	446,64	1,22	-5,51
méthyl benzoate	472,55	467,36	1,10	-5,19
éthyl benzoate	485,6	484,50	0,23	-1,10
propyl benzoate	504	506,68	0,53	2,68
benzonitrile	464,45	456,85	1,64	-7,60
2-méthylbenzonitrile	478,35	473,97	0,92	-4,38
4-méthylbenzonitrile	490,75	480,81	2,03	-9,94
2-fluoroaniline	455,15	445,22	2,18	-9,93
2-chloroaniline	481,99	474,19	1,62	-7,80
3-chloroaniline	503,15	494,21	1,78	-8,94
4-chloroaniline	505,45	496,11	1,85	-9,34
2-bromoaniline	502,15	495,50	1,32	-6,65
3-bromoaniline	524,15	513,31	2,07	-10,84
2-méthoxyaniline	498,15	493,48	0,94	-4,67
3-méthoxyaniline	524,15	511,97	2,32	-12,18

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
4-méthoxyaniline	516,15	513,22	0,57	-2,93
2,3-diméthylaniline	495,15	499,73	0,93	4,58
2,4-diméthylaniline	487,45	495,40	1,63	7,95
2,5-diméthylaniline	491,15	493,36	0,45	2,21
3,4-diméthylaniline	499,15	500,12	0,19	0,97
3,5-diméthylaniline	490,55	498,31	1,58	7,76
1-naphthylamine	573,15	572,74	0,07	-0,41
2-nitrotoluène	495,3	491,94	0,68	-3,36
3-nitrotoluène	504,15	498,64	1,09	-5,51
4-nitrotoluène	512,1	501,06	2,16	-11,04
1-chloro-2-nitrobenzène	519,15	511,39	1,49	-7,76
1-chloro-3-nitrobenzène	508,65	503,55	1,00	-5,10
1-chloro-4-nitrobenzène	512,25	506,91	1,04	-5,34
3-fluorophénol	451,15	460,54	2,08	9,39
4-fluorophénol	458,15	463,60	1,19	5,45
2-chlorophénol	448,15	458,23	2,25	10,08
3-chlorophénol	487,15	490,16	0,62	3,01
4-chlorophénol	493,15	496,74	0,73	3,59
2-bromophénol	468,15	473,53	1,15	5,38
3-bromophénol	509,15	507,65	0,29	-1,50
4-bromophénol	508,15	512,36	0,83	4,21
2,3-dichlorophénol	479,15	485,27	1,28	6,12
2,4-dichlorophénol	482,15	482,63	0,10	0,48
2,5-dichlorophénol	484,15	481,67	0,51	-2,48
2,6-dichlorophénol	491,15	489,81	0,27	-1,34

Tableau AII.1 ( suite)

composés	T <sub>b</sub> littérature ( K)	T <sub>b</sub> calculée (K)	DA	
			(%)	(K)
3,5-dichlorophénol	506,15	497,86	1,64	-8,29
1-phényléthanol	476,85	479,37	0,53	2,52
2-phényléthanol	462,9	491,57	6,19	28,67
3-phénylpropanol	508,15	496,13	2,36	-12,02
furane	304,51	309,02	1,48	4,51
2-méthylfurane	337,65	342,89	1,55	5,24

Tableau AII.2 : Estimation de la température critique ( $T_{c \text{ est.}}$ ) et de la pression critique ( $P_{c \text{ est.}}$ ) à partir des équations (I.38) et (I.40).  $\Delta T_c$  et  $\Delta P_c$  sont respectivement les déviations absolues sur la température critique et de la pression critique.

Composés	$T_{c \text{ litt.}}$ (K)	$T_{c \text{ est.}}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$P_{c \text{ litt.}}$ (bar)	$P_{c \text{ est.}}$ (bar)	$\Delta P_c$ (bar)
n-butane	425,20	421,93	3,27	38,00	36,16	1,84
n-pentane	469,69	471,70	2,01	33,65	33,56	0,09
2-méthylbutane	460,39	460,02	0,37	33,81	33,44	0,37
n-hexane	507,50	510,67	3,17	30,12	31,12	1,00
2,2-diméthylbutane	488,80	489,23	0,43	30,80	30,90	0,10
2,3-diméthylbutane	500,00	499,20	0,80	31,30	31,24	0,06
2-méthylpentane	497,50	499,75	2,25	30,10	30,98	0,88
3-méthylpentane	504,40	504,98	0,58	31,20	31,24	0,04
n-heptane	540,30	544,13	3,83	27,36	28,66	1,30
2,2,3-triméthylbutane	531,10	529,52	1,58	29,50	28,95	0,55
2,2-diméthylpentane	520,40	522,12	1,72	27,70	28,56	0,86
2,3-diméthylpentane	537,30	535,26	2,04	29,10	29,06	0,04
2,4-diméthylpentane	519,70	522,92	3,22	27,40	28,45	1,05
3-méthylhexane	535,20	536,87	1,67	28,10	28,77	0,67
3-éthylpentane	540,50	539,55	0,95	28,90	29,02	0,12
n-octane	568,83	573,21	4,38	24,87	26,19	1,32
2,2,3-triméthylpentane	563,50	555,57	7,93	27,30	27,14	0,16
2,2,4-triméthylpentane	543,90	543,68	0,22	25,70	26,42	0,72
2,2-diméthylhexane	549,80	552,17	2,37	25,30	26,28	0,98
2,3,3-triméthylpentane	573,60	560,91	12,69	28,20	27,55	0,65
2,3,4-triméthylpentane	566,30	563,60	2,70	27,30	26,75	0,55
2,3-diméthylhexane	563,50	562,08	1,42	26,28	26,64	0,36
2,4-diméthylhexane	553,50	555,25	1,75	25,60	26,35	0,75
2,5-diméthylhexane	550,00	554,67	4,67	24,90	26,11	1,21

Tableau AII.2 ( suite)

Composés	T <sub>c</sub> litt. (K)	T <sub>c</sub> est. (K)	ΔT <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> litt. (bar)	P <sub>c</sub> est. (bar)	ΔP <sub>c</sub> (bar)
3,3-diméthylhexane	562,00	557,35	4,65	26,50	26,88	0,38
3,4-diméthylhexane	568,80	567,49	1,31	26,90	26,65	0,25
2-méthyl-3-éthylpentane	567,10	562,49	4,61	27,00	26,90	0,10
3-méthyl-3-éthylpentane	576,60	564,66	11,94	28,08	27,50	0,58
3-méthylheptane	563,60	565,06	1,46	25,50	26,42	0,92
4-méthylheptane	561,70	563,70	2,00	25,40	26,37	0,97
n-nonane	594,70	598,85	4,15	22,80	23,80	1,00
2,2,3,4-tétraméthylpentane	592,70	579,25	13,45	25,30	25,28	0,02
2,2,3,3-tétraméthylpentane	607,60	585,76	21,84	27,40	25,90	1,50
2,2,4,4-tétraméthylpentane	574,70	568,35	6,35	24,90	24,73	0,17
2,3,3,4-tétraméthylpentane	607,10	587,11	19,99	26,70	25,75	0,95
3-éthyl-2,2-diméthylpentane	589,50	579,34	10,16	27,10	25,03	2,07
3-éthyl-2,3-diméthylpentane	605,40	589,77	15,63	24,80	25,40	0,60
2,2,3-triméthylhexane	588,00	580,37	7,63	25,00	24,83	0,17
2,2,4-triméthylhexane	574,70	572,92	1,78	24,40	24,39	0,01
2,2,5-triméthylhexane	569,10	571,06	1,96	23,70	24,10	0,40
2,3,3-triméthylhexane	595,00	583,59	11,41	25,70	25,11	0,59
2,3,4-triméthylhexane	592,60	585,85	6,75	24,80	24,74	0,06
2,3,5-triméthylhexane	579,40	578,59	0,81	24,10	24,31	0,21
2,4,4-triméthylhexane	582,70	576,66	6,04	25,00	24,71	0,29
3,3,4-triméthylhexane	601,30	586,26	15,04	26,40	25,38	1,02
2-méthyl-4-éthylhexane	581,40	580,27	1,13	26,10	24,33	1,77
3-méthyl-3-éthylhexane	597,60	586,21	11,39	27,10	25,10	2,00
2,2-diméthylheptane	577,80	579,29	1,49	23,50	24,13	0,63
2,3-diméthylheptane	588,80	587,78	1,02	23,90	24,29	0,39
2,4-diméthylheptane	578,00	580,18	2,18	23,90	24,07	0,17

Tableau AII.2 ( suite)

Composés	T <sub>c</sub> litt. ( K )	T <sub>c</sub> est. ( K )	ΔT <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> litt. (bar)	P <sub>c</sub> est. (bar)	ΔP <sub>c</sub> (bar)
2,5-diméthylheptane	582,50	583,13	0,63	23,90	24,19	0,29
2,6-diméthylheptane	579,40	581,20	1,80	23,30	24,10	0,80
3,3-diméthylheptane	588,10	583,63	4,47	24,80	24,58	0,22
3,4-diméthylheptane	591,10	588,22	2,88	24,50	24,43	0,07
3,5-diméthylheptane	584,60	583,32	1,28	24,50	24,33	0,17
4,4-diméthylheptane	585,60	580,74	4,86	24,80	24,62	0,18
3-éthylheptane	591,00	590,74	0,26	24,20	24,21	0,01
4-éthylheptane	588,40	588,62	0,22	24,20	24,19	0,01
2-méthyl-octane	587,00	589,59	2,59	23,10	24,00	0,90
3-méthyl-octane	590,70	591,00	0,30	23,60	24,17	0,57
4-méthyl-octane	588,10	589,37	1,27	23,60	24,11	0,51
n-décane	617,90	621,58	3,68	21,00	21,50	0,50
n-undécane	639,00	641,96	2,96	19,30	19,30	0,00
n-dodécane	658,20	660,35	2,15	17,80	17,21	0,59
n-tridécane	675,80	677,02	1,22	16,50	15,27	1,23
n-tétradécane	691,90	692,26	0,36	15,20	13,46	1,74
n-pentadécane	706,80	706,24	0,56	14,20	11,80	2,40
n-hexadécane	720,60	719,15	1,45	13,20	10,28	2,92
n-heptadécane	733,30	731,10	2,20	12,20	8,91	3,29
n-octadécane	745,20	742,23	2,97	11,40	7,68	3,72
n-eicosane	766,50	762,38	4,12	10,00	5,62	4,38
n-heneicosane	776,77	771,55	5,22			
n-docosane	788,99	780,20	8,79			
cyclopentane	511,55	512,25	0,70	45,10	40,26	4,84
méthylcyclopentane	532,70	541,88	9,18	37,80	36,01	1,79
isopropylcyclopentane	601,00	600,32	0,68	30,00	31,03	1,03

Tableau AII.2 ( suite)

Composés	T <sub>c</sub> litt. (K)	T <sub>c</sub> est. (K)	ΔT <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> litt. (bar)	P <sub>c</sub> est. (bar)	ΔP <sub>c</sub> (bar)
cyclohexane	553,64	552,98	0,66	40,70	38,09	2,61
méthylcyclohexane	572,20	571,26	0,94	34,70	34,45	0,25
éthylcyclohexane	602,40	604,91	2,51	30,00	31,41	1,41
isopropylcyclohexane	640,00	628,26	11,74	28,30	30,28	1,98
n-propylcyclohexane	625,60	626,57	0,97	27,10	28,65	1,55
1,1-diméthylcyclohexane	585,80	588,26	2,46	31,70	31,07	0,63
1,cis-2-diméthylcyclohexane	606,00	602,91	3,09	29,60	32,16	2,56
1,trans-2-diméthylcyclohexane	596,00	589,68	6,32	31,70	31,61	0,09
1,cis-3-diméthylcyclohexane	586,60	582,29	4,31	29,60	31,08	1,48
1,trans-3-diméthylcyclohexane	593,20	587,13	6,07	29,70	31,05	1,35
1,cis-4-diméthylcyclohexane	598,00	588,82	9,18	29,70	31,45	1,75
1,trans-4-diméthylcyclohexane	587,70	581,23	6,47	29,70	31,27	1,57
n-butylcyclohexane	648,40	648,38	0,02	24,50	25,97	1,47
cycloheptane	604,20	602,34	1,86	38,10	36,03	2,07
1-butène	419,60	414,71	4,89	40,20	38,41	1,79
1-pentène	464,80	462,64	2,16	35,30	35,33	0,03
1-hexène	504,00	501,14	2,86	31,70	32,51	0,81
1-heptène	537,23	533,82	3,41	28,30	30	1,70
1-octène	566,55	563,19	3,36	27,23	27,39	0,16
cyclohexène	560,50	542,49	18,01	43,40	40,01	3,39
1-propanol	536,70	536,94	0,24	51,70	51,29	0,41
1-butanol	562,40	564,59	2,19	44,20	44,85	0,65
2-butanol	536,10	535,54	0,56	41,80	43,84	2,04
2-méthyl-1-propanol	549,85	549,74	0,11	43,00	44,7	1,70
1-pentanol	588,50	587,68	0,82	39,10	39,75	0,65
2-pentanol	560,40	560,47	0,07	37,60	38,56	0,96

Tableau AII.2 ( suite)

Composés	T <sub>c</sub> litt. (K)	T <sub>c</sub> est. (K)	ΔT <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> litt. (bar)	P <sub>c</sub> est. (bar)	ΔP <sub>c</sub> (bar)
2-méthyl-2-butanol	545,00	535,39	9,61	39,50	38,46	1,04
1-hexanol	610,40	610,03	0,37	35,10	34,99	0,11
1-heptanol	633,00	630,89	2,11	30,40	30,97	0,57
1-octanol	652,50	651,66	0,84	28,60	27,15	1,45
1-nonanol	670,40	671,31	0,91	22,20	23,74	1,54
1-décanol	687,00	689,98	2,98	19,20	20,7	1,50
m-crésol	705,80	719,14	13,34	45,60	45,61	0,01
benzène	562,00	558,95	3,05	48,90	44,74	4,16
toluène	591,80	591,92	0,12	41,00	40,09	0,91
éthylbenzène	617,20	615,89	1,31	36,00	36,27	0,27
p-xylène	616,23	618,66	2,43	35,10	35,88	0,78
o-xylène	630,33	629,32	1,01	37,30	36,78	0,52
m-xylène	617,05	619,07	2,02	35,40	36,02	0,62
1.2.3-triméthylbenzène	664,39	663,24	1,15	34,50	33,42	1,08
1.2.4-triméthylbenzène	649,95	650,96	1,01	32,30	32,72	0,42
1.3.5-triméthylbenzène	637,25	641,66	4,41	31,30	32,14	0,84
isopropylbenzène	624,55	629,10	4,55	32,10	31,99	0,11
n-propylbenzène	638,24	637,53	0,71	32,00	32,47	0,47
isobutylbenzène	650,00	647,61	2,39	31,40	29,13	2,27
n-butylbenzène	660,05	661,06	1,01	28,90	28,89	0,01
sec-butylbenzène	649,00	648,61	0,39	28,90	29,12	0,22
tert-butylbenzène	645,28	644,13	1,15	28,00	29,23	1,23
1.4-diéthylbenzène	657,89	658,71	0,82	28,00	29,12	1,12
cis décaline	702,30	690,94	11,36	32,00	31,64	0,36
trans décaline	687,10	675,95	11,15	31,40	30,73	0,67
1-méthylnaphtalène	772,15	772,96	0,81	36,00	37,04	1,04

Tableau AII.2 ( suite)

Composés	T <sub>c</sub> litt. ( K)	T <sub>c</sub> est. ( K)	ΔT <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> litt. (bar)	P <sub>c</sub> est. (bar)	ΔP <sub>c</sub> (bar)
2-méthylpyridine	621,00	620,79	0,21	46,00	43,37	2,63
4-méthylpyridine	646,00	642,21	3,79	44,60	44,52	0,08
m-Toluidine	709,00	711,83	2,83	41,50	43,4	1,90
o-Toluidine	694,00	703,77	9,77	37,50	42,48	4,98
pyridine	620,20	617,97	2,23	56,30	50,77	5,53
aniline	699,00	695,14	3,86	53,10	50,28	2,82
n-méthylaniline	701,00	698,64	2,36	52,00	42,72	9,28
N-N diméthylaniline	687,00	683,05	3,95	36,30	36,32	0,02
n- butyl amine	524,00	533,88	9,88	42,00	39,3	2,70
diéthylamine	496,50	511,00	14,50	37,10	37,36	0,26
dipropylamine	555,80	557,72	1,92	29,90	30	0,10
dibutylamine	607,50	601,27	6,23	26,40	23,96	2,44
diéthyléther	466,70	481,44	14,74	36,40	36,61	0,21
diisopropyléther	500,30	500,10	0,20	28,80	29,33	0,53
butyl méthyl éther	512,80	515,51	2,71	33,70	33,4	0,30
dipropyléther	530,60	532,66	2,06	30,30	29,64	0,66
fluorobenzène	560,10	559,49	0,61	45,50	42,96	2,54
iodobenzène	721,00	719,68	1,32	45,20	44,77	0,43
chlorobenzène	632,40	632,56	0,16	45,20	42,95	2,25
1,3-butadiène	425,00	432,11	7,11	43,30	41,72	1,58
trans 1.3 pentadiène	496,00	492,68	3,32	39,90	40,07	0,17
benzaldéhyde	694,80	685,81	8,99	45,40	45,4	0,00

Tableau AII.3 : Estimation de l'enthalpie molaire de vaporisation et de l'entropie molaire de vaporisation à partir de l'équation (III.1).

composés	$\Delta H_v$ littérature (kJ/mol)	$\Delta H_v$ estimée (kJ/mol)	$\delta(H_v)$ %	$\Delta S_v$ littérature (J/K.mol)	$\Delta S_v$ estimée (J/K.mol)	$\delta(S_v)$ %
n-butane	22,4	22,7	1,11	82,3	83,3	1,23
n-pentane	25,8	26,0	0,62	83,4	83,8	0,42
n-hexane	28,9	28,8	0,21	84,4	84,2	0,26
2,2-diméthylbutane	22,3	27,4	22,81	81,5	83,9	2,98
2,3-diméthylbutane	27,4	28,0	2,41	82,4	84,0	1,99
n-heptane	31,8	31,4	1,07	85,5	84,6	1,10
n-octane	37,4	33,9	9,41	86,3	85,0	1,53
cyclopentane	27,3	26,4	3,33	84,7	83,6	1,23
cyclohexane	30,0	29,0	3,37	84,6	83,9	0,83
méthylcyclohexane	31,3	31,0	0,86	83,2	84,3	1,30
indane	39,6	38,7	2,37		86,5	
benzène	30,7	30,3	1,43	87,1	85,3	2,09
toluène	33,2	33,1	0,24	86,5	85,7	0,89
éthylbenzène	35,6	35,3	0,67	86,9	86,2	0,85
p-xylène	35,7	35,7	0,03	87,5	86,3	1,27
m-xylène	35,7	35,7	0,03	88,2	86,3	2,13
o-xylène	36,2	36,2	0,08	88,2	86,4	2,04
n-propylbenzène	38,2	37,5	1,91	88,5	86,5	2,17
n-butylbenzène	39,2	39,8	1,51	86,0	86,9	1,12
tétrachloromethane	29,8	29,4	1,51		83,7	
1,1,1-trichloroethane	29,9	30,0	0,60		84,9	
1-chloropropane	27,2	27,9	2,54		84,9	
2-chloropropane	26,3	26,6	1,29		85,0	
1,3-dichloropropane	35,2	34,2	2,84		86,4	
1-chlorobutane	30,4	30,7	0,95		85,3	

Tableau AII.3

composés	$\Delta H_v$ littérature (kJ/mol)	$\Delta H_v$ estimée (kJ/mol)	$\delta(H_v)$ %	$\Delta S_v$ littérature (J/K.mol)	$\Delta S_v$ estimée (J/K.mol)	$\delta(S_v)$ %
1-bromopropane	29,8	29,4	1,47		85,2	
1-bromobutane	32,5	32,0	1,63		85,6	
1-bromopentane	35,0	34,5	1,46		86,0	
fluorobenzène	31,2	31,0	0,51		85,0	
chlorobenzène	35,2	34,6	1,71		85,0	
1-propanol	41,8	33,6	19,52	112,8	93,6	17,02
2-propanol	39,8	32,1	19,30	111,8	93,9	15,98
1-butanol	43,1	36,1	16,25	110,4	94,1	14,79
2-butanol	40,8	34,7	14,90		94,4	
2-méthyl-1-propanol	42,1	35,2	16,20		93,9	
2-méthyl-2-propanol	39,0	32,8	15,95		94,4	
1-pentanol	44,4	38,3	13,69		94,5	
2-pentanol	43,1	37,0	14,18		94,8	
3-pentanol	42,3	37,0	12,43	109,0	94,8	13,04
1-hexanol	48,5	40,5	16,60	113,0	94,9	16,03
1-octanol	46,9	44,5	5,03	100,0	95,7	4,29
phénol	46,2	43,7	5,46	101,5	94,6	6,76
o-crésol	45,3	44,3	2,30	97,6	94,0	3,65
m-crésol	47,5	45,9	3,35	99,8	95,2	4,62
1-butène	22,1	22,2	0,54	82,7	84,0	1,56
1-pentène	25,2	25,5	1,31	83,1	84,4	1,54
1-hexène	28,3	28,5	0,85	84,0	84,9	1,00
1-heptène	31,1	31,1	0,00	84,8	85,2	0,55
1-octène	33,8	33,6	0,62	85,6	85,6	0,05
1-nonène	36,3	35,9	1,05	86,5	86,0	0,49

Tableau AII.3

composés	$\Delta H_v$ littérature (kJ/mol)	$\Delta H_v$ estimée (kJ/mol)	$\delta(H_v)$ %	$\Delta S_v$ littérature (J/K.mol)	$\Delta S_v$ estimée (J/K.mol)	$\delta(S_v)$ %
1-décène	38,7	38,0	1,71	87,1	86,4	0,84
1-undécène	40,9	40,1	1,96	87,7	86,8	1,09
1-dodécène	43,0	42,1	2,07	88,3	87,2	1,29
1-tridécène	45,0	44,0	2,16	88,9	87,6	1,48
thiophène	31,5	30,3	3,69	88,0	85,3	3,09
propanone	29,1	29,2	0,24	88,4	90,0	1,83
butanone	31,3	31,6	1,02	88,7	90,3	1,76
2-pentanone	33,4	33,9	1,23	89,0	90,7	1,90
3-pentanone	33,5	33,9	1,43	89,2	90,7	1,73
2-hexanone	36,4	36,3	0,22	90,7	91,1	0,44
3-hexanone	35,4	36,2	2,29	89,1	91,1	2,20
2-heptanone	38,4	38,6	0,47	90,5	91,5	1,13
furane	27,1	26,2	3,32	89,0	84,8	4,73

Cette annexe est consacrée à la présentation des résultats relatifs aux estimations des différentes propriétés thermophysiques ( température d'ébullition normale, pressions de vapeur, densités des liquides saturés et enthalpies de vaporisation) à partir de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson modifiée dont les paramètres sont calculés selon la procédure donnée dans le paragraphe III.2.

La température d'ébullition normale étant un facteur clef de notre modèle, nous l'avons estimé selon la méthode décrite dans le chapitre III. Les résultats sont rassemblés dans le tableau AII.4. Nous avons également reporté les déterminations de températures d'ébullition normales disponibles dans la littérature [109,110,111,112].

Les résultats sur la restitution des pressions de vapeur et des densités de liquides des hydrocarbures étudiés à partir de la température d'ébullition normale estimée sont reportés dans le tableau AII.5.

Les estimations de l'enthalpie de vaporisation à 298.15K de 52 hydrocarbures sont présentées dans le tableau AII.6.

Tableau AII.4: Estimation de la température d'ébullition normale de 108 hydrocarbures à partir du modèle proposé dans le paragraphe III.2. Déviations absolues  $\Delta T_b$  obtenues sur les températures d'ébullition normales.

Composés	$T_b$ estimée (K)	$T_b$ littérature (K)	$\Delta T_b$ (K)
2-méthyl isopropylbenzène	453,10	455,31	2,21
3-méthyl isopropylbenzène	449,69	451,33	1,64
4-méthyl isopropylbenzène	450,87	450,29	-0,58
isopropylcyclohexane	432,26	427,714	-4,55
isopropylbenzène	425,32	425,561	0,25
éthylcyclohexane	410,66	404,90	-5,76
propylcyclohexane	432,21	429,87	-2,34
2-méthyl-1-éthylbenzène	438,93	438,33	-0,60
3-méthyl-1-éthylbenzène	435,22	434,48	-0,74
4-méthyl-1-éthylbenzène	435,89	435,166	-0,73
2,2,5-triméthylhexane	398,99	397,23	-1,76
1,1-diméthylcyclohexane	396,04	392,69	-3,35
cis-1,2-diméthylcyclohexane	407,11	402,88	-4,23
trans-1,2-diméthylcyclohexane	398,27	396,55	-1,72
cis-1,3-diméthylcyclohexane	392,96	393,25	0,29
trans-1,3-diméthyl cyclohexane	398,49	397,60	-0,89
cis-1,4-diméthyl cyclohexane	398,90	397,45	-1,45
trans-1,4-diméthyl cyclohexane	393,45	392,45	-1,00
2,2,4,4-tétraméthylpentane	396,76	395,43	-1,33
2,2,3,4-tétraméthylpentane	405,93	406,17	0,24
2,2,3,3-tétraméthylpentane	411,71	413,42	1,71
2,3,3,4-tétraméthylpentane	412,93	414,79	1,86
2,2,3-triméthylhexane	406,90	403,35	-3,55
2,2-diméthylhexane	380,83	379,95	-0,88
2,5-diméthylhexane	382,90	382,25	-0,65

Tableau AII.4 ( suite)

Composés	T <sub>b</sub> estimée (K)	T <sub>b</sub> littérature (K)	ΔT <sub>b</sub> (K)
2,4-diméthylhexane	383,39	382,55	-0,84
3,3-diméthylhexane	385,15	385,15	0,00
2,3-diméthylhexane	389,22	388,75	-0,47
3,4-diméthylhexane	394,00	390,85	-3,15
3-éthylhexane	392,22	391,65	-0,57
3-méthylheptane	391,83	392,07	0,24
2-méthylheptane	390,50	390,80	0,30
4-méthylheptane	390,63	390,85	0,22
2,4,4-triméthylhexane	403,69	399,30	-4,39
2,2,4-triméthylhexane	400,53	395,26	-5,27
3,5-diméthyl-octane	431,12	433,15	2,03
2,6-diméthyl-octane	432,80	433,40	0,60
4-éthyl-octane	436,75	436,52	-0,23
2-méthyl-nonane	438,40	440,15	1,75
3-méthyl-nonane	439,65	440,65	1,00
4-méthyl-nonane	437,95	438,85	0,90
n-hexane	343,82	341,89	-1,93
n-heptane	372,60	371,57	-1,03
n-octane	399,23	398,81	-0,42
n-nonane	424,06	423,97	-0,09
n-décane	447,20	447,31	0,11
n-undécane	468,90	469,04	0,14
n-dodécane	489,27	489,43	0,16
n-tridécane	508,42	508,58	0,16
n-tétradécane	526,51	526,67	0,16
n-pentadécane	543,60	543,76	0,16

Tableau AII.4 ( suite)

Composés	T <sub>b</sub> estimée (K)	T <sub>b</sub> littérature (K)	ΔT <sub>b</sub> (K)
n-hexadécane	559,81	559,94	0,13
n-heptadécane	575,17	575,30	0,13
n-octadécane	589,78	589,25	-0,53
n-nonadécane	603,70	603,75	0,05
n-eicosane	616,98	617,20	0,22
n-heineicosane	629,68	629,65	-0,03
n-docosane	641,81	641,75	-0,06
n-triacosane	653,49	653,35	-0,14
n-tétracosane	664,64	664,35	-0,29
n-pentacosane	675,33	675,05	-0,28
n-hexacosane	685,60	685,35	-0,25
n-octacosane	704,98	704,75	-0,23
n-triacontane	722,96	722,85	-0,11
n-dotriacontane	739,78	738,8	-0,98
pentatriacontane	762,80	762	-0,80
butylcyclohexane	454,92	452,98	-1,94
benzène	348,92	353,25	4,33
toluène	381,60	383,77	2,17
éthylbenzène	408,17	409,34	1,17
p-xylène	411,43	411,51	0,08
m-xylène	411,65	412,25	0,60
o-xylène	416,64	417,56	0,92
propylbenzène	431,80	432,37	0,57
1,3,5-triméthylbenzène	439,05	437,87	-1,18
1,2,4-triméthylbenzène	443,49	442,50	-0,99
1,2,3-triméthylbenzène	449,52	449,23	-0,29

Tableau AII.4 ( suite)

Composés	T <sub>b</sub> estimée (K)	T <sub>b</sub> littérature (K)	ΔT <sub>b</sub> (K)
butylbenzène	455,70	456,42	0,72
1,2-diéthylbenzène	458,02	456,57	-1,45
1,3-diéthylbenzène	455,42	454,25	-1,17
1,4-diéthylbenzène	457,64	456,90	-0,74
1,3-isopropylbenzène	479,15	476,37	-2,78
1,4-isopropylbenzène	484,75	483,33	-1,42
n-heptylbenzène	518,17	520	1,83
n-octylbenzène	536,53	537	0,47
n-nonylbenzène	553,87	555	1,13
n-décylbenzène	570,15	571,04	0,89
n-dodécylbenzène	597,94	600,4	2,46
trans-décaline	465,01	460,42	-4,59
cis-décaline	474,15	468,93	-5,22
naphtalène	486,84	491,11	4,27
1-méthyl naphtalène	515,68	517,84	2,16
2-méthyl naphtalène	513,74	514,20	0,46
phénanthrène	607,08	613,37	6,29
fluorène	569,44	570,24	0,80
indane	451,95	451,12	-0,83
pyrène	667,64	667,15	-0,49
acenaphtène	551,50	550,38	-1,12
biphényl	525,15	528,36	3,21
anthracène	610,30	614,96	4,66
fluoranthène	656,10	648,15	-7,95
1,3-diméthyl naphtalène	535,18	538,00	2,82
1,4-diméthyl naphtalène	540,21	541,60	1,39

Tableau AII.4 ( suite)

Composés	T <sub>b</sub> estimée (K)	T <sub>b</sub> littérature (K)	ΔT <sub>b</sub> (K)
1,5-diméthyl naphthalène	544,87	538,00	-6,87
1,6-diméthyl naphthalène	536,79	536,00	-0,79
1,8-diméthyl naphthalène	548,52	540,4	-8,12
2,3-diméthyl naphthalène	538,20	542	3,80
2,6-diméthyl naphthalène	533,36	535	1,64
2,7-diméthyl naphthalène	533,45	535	1,55
2-éthyl naphthalène	529,88	531,08	1,20
2-méthylbiphényl	527,29	528,45	1,16
3-phenyl toluène	549,13	545,85	-3,28
4-méthylbiphényl	549,77	543	-6,77

Tableau AII.5: Restitution des pressions de saturation ( $P^{sat}$ ) et des densités des liquides saturés ( $\rho$ ) des 108 hydrocarbures choisis comme référence à partir du modèle proposé dans le paragraphe III.2.2. Déviations absolues (DA) en pour cent sur les diverses propriétés.

composés	Pmin. (bar)	Pmax. (bar)	DA (%)		Référence	
			$P^{sat}$	$\rho$	$P^{sat}$	$\rho$
éthyl cyclohexane	0,000021	1,7639	15,96	0,25	b	d
1,1-méthyl cyclohexane	0,064130	1,0400	9,22	1,44	d	c
propyl cyclohexane	0,000030	1,7182	3,82	1,84	b	d
isopropyl cyclohexane	0,000036	1,8057	11,10	1,98	b	c
cis-1,2-méthyl cyclohexane	0,063530	1,0391	10,61	1,54	c	c
trans-1,2-méthyl cyclohexane	0,063541	1,0390	4,99	0,67	c	e
cis-1,3-méthyl cyclohexane	0,063541	1,0391	1,86	0,27	c	e
trans-1,3-méthyl cyclohexane	0,063528	1,0391	2,41	2,34	c	a
cis-1,4-méthyl cyclohexane	0,063528	1,0391	4,09	2,05	c	e
trans-1,4-méthyl cyclohexane	0,063528	1,0391	2,80	0,98	c	a
butyl cyclohexane	0,000006	1,3773	3,07	2,85	b	d
2,2-diméthylhexane	0,063608	1,0390	1,30	1,63	c	d
2,3-diméthylhexane	0,063608	1,0390	1,16	3,01	c	d
2,4-diméthylhexane	0,063608	1,0390	1,26	2,05	c	d
2,5-diméthylhexane	0,063608	1,0390	1,26	0,60	c	d
3,3-diméthylhexane	0,063608	1,0390	0,51	3,25	c	d
3,4-diméthylhexane	0,063608	1,0390	10,64	3,33	c	d
3-éthylhexane	0,063608	1,0390	1,16	2,74	c	d
3-méthylheptane	0,063700	1,0391	1,81	1,67	c	d
2-méthylheptane	0,063780	1,0238	2,55	0,70	c	d
4-méthylheptane	0,063688	1,0391	2,13	1,65	c	d
2,2,4,4-tétraméthylpentane	0,064110	1,0401	5,15	5,44	d	c
2,2,3,4-tétraméthylpentane	0,064090	1,0401	1,79	7,08	d	a

Tableau AII.5 :( suite)

composés	Pmin. ( bar)	Pmax. (bar)	DA (%)		Référence	
			P <sup>sat</sup>	ρ	P <sup>sat</sup>	ρ
2,2,3,3-tétraméthylpentane	0,064130	1,0401	2,55	8,98	d	c
2,3,3,4-tétraméthylpentane	0,064020	1,0400	2,70	8,58	d	c
2,2,3-triméthylhexane	0,000190	0,0201	3,57	5,58	x	c
2,2,4-triméthylhexane	0,000310	0,0276	5,26	4,49	x	c
2,2,5-triméthylhexane	0,064030	1,0401	3,72	3,34	d	c
2,4,4-triméthylhexane	0,064020	1,0401	0,53	5,21	d	c
3,5-diméthyl-octane	0,020000	2,0000	5,14	5,61	e	a
2,6-diméthyl-octane	0,020000	2,0000	3,46	4,08	e	a
4-éthyl-octane	0,020000	2,0000	0,75	5,10	e	a
2-méthyl-nonane	0,020000	2,0000	6,47	3,21	e	a
3-méthyl-nonane	0,020000	2,0000	5,03	4,06	e	a
4-méthyl-nonane	0,020000	2,0000	3,60	4,10	e	a
n-hexane	0,116980	1,0391	6,23	3,39	c	d
n-heptane	0,063700	1,0391	3,07	1,44	c	d
n-octane	0,076700	1,0390	1,11	0,46	c	d
n-nonane	0,064050	1,0401	0,22	0,86	d	d
n-décane	0,000170	2,7002	0,64	0,78	f	d
n-undécane	0,069540	1,0482	0,42	1,39	g	d
n-dodécane	0,063650	1,0391	0,40	1,02	c	d
n-tridécane	0,000005	0,3512	0,78	1,71	h	d
n-tétradécane	0,000004	0,0117	2,18	2,28	h	d
n-pentadécane	0,000004	0,1303	1,48	1,53	h	d
n-hexadécane	0,000009	0,0802	1,08	1,09	h	d
n-heptadécane	0,000009	0,0497	0,76	0,53	h	d
n-octadécane	0,000009	0,0307	2,26	0,72	h	d

Tableau AII.5 :( suite)

composés	Pmin. ( bar)	Pmax. (bar)	DA (%)		Référence	
			P <sup>sat.</sup>	ρ	P <sup>sat.</sup>	ρ
n-nonadécane	0,000004	0,0195	1,52	0,67	h	d
n-eicosane	0,000156	1,2079	1,58	1,33	f	d
n-heineicosane	0,000010	0,0758	1,50		i	
n-docosane	0,000002	0,0398	2,10		j	
n-triacosane	0,000005	0,0307	3,17		i	
n-tétracosane	0,000006	0,0197	3,21		i	
n-pentacosane	0,000018	0,0881	9,37		b	
n-hexacosane	0,000010	0,0783	6,90		i	
n-octacosane	0,000006	0,0336	10,99		i	
n-triacontane	0,000006	0,0136	8,75		i	
n-dotriacontane	0,000100	1,0133	5,19		k	
pentatriacontane	0,000100	1.0133	4,02		e	
toluène	0,009075	0,0376	11,38	2,59	l	d
éthyl benzène	0,063570	1,0390	4,28	0,72	c	d
p-xylène	0,063540	1,0391	0,19	1,49	c	d
m-xylène	0,063550	1,0391	2,42	1,35	c	d
o-xylène	0,063540	1,0391	2,83	0,25	c	d
propyl benzène	0,064020	1,0400	1,71	0,37	d	d
isopropyl benzène	0,063530	1,0391	1,23	1,31	c	a
1,3,5-triméthylbenzène	0,064150	1,0399	2,55	2,29	d	d
1,2,4-triméthylbenzène	0,064170	1,0399	3,13	0,52	d	d
1,2,3-triméthylbenzène	0,064170	1,0398	1,41	2,49	d	d
2-méthyl-1-éthylbenzène	0,064170	1,0398	1,39	1,36	d	a
3-méthyl-1-éthylbenzène	0,064170	1,0398	1,86	0,81	d	a
4-méthyl-1-éthylbenzène	0,064170	1,0396	2,57	1,39	d	a

Tableau AII.5 :( suite)

composés	Pmin. ( bar)	Pmax. (bar)	DA (%)		Référence	
			P <sup>sat.</sup>	ρ	P <sup>sat.</sup>	ρ
butylbenzène	0,078430	0,9799	2,06	1,90	y	d
1,2-diéthylbenzène	0,064250	1,0402	3,15	2,62	d	c
1,3-diéthylbenzène	0,064230	1,0402	2,38	0,46	d	c
1,4-diéthylbenzène	0,064220	1,0402	1,95	0,13	d	c
2-méthyl isopropylbenzène	0,041700	1,0472	4,91	2,18	a	a
3-méthyl isopropylbenzène	0,041170	1,0488	4,41	0,11	a	a
4-méthyl isopropylbenzène	0,120260	1,0455	2,01	0,49	a	b
1,3-diisopropylbenzène	0,000008	0,8197	6,90	1,05	i	c
1,4-diisopropylbenzène	0,067530	1,0463	4,53	0,57	a	c
n-heptylbenzène	0,000005	0,2766	1,81	2,32	i	d
n-octyl benzène	0,000011	0,0157	7,04	2,03	m	d
n-nonylbenzène	0,000003	0,1010	1,05	1,62	i	d
n-décylbenzène	0,083290	1,0111	2,02	0,74	n	d
trans-décaline	0,055300	1,0273	12,96	6,27	g	c
cis-décaline	0,055290	1,0273	12,70	4,84	g	c
naphtalène	0,010010	0,3878	13,80	0,37	o	d
1-méthyl naphtalène	0,000587	0,2559	6,13	2,24	t	d
2-méthyl naphtalène	0,000339	0,2819	2,16	1,38	z	d
2-éthyl naphtalène	0,020000	1,1000	4,80	2,05	e	f
1,5-diméthylnaphtalène	0,001245	0,0971	2,50	0,76	t	f
1,6-diméthylnaphtalène	0,000003	0,1507	8,59	1,99	z	f
2,6-diméthylnaphtalène	0,011631	0,1825	8,41	3,73	i	f
fluorène	0,003374	0,0698	5,18	10,05	h	d
indane	0,043430	2,0640	2,47	1,10	q	d
pyrène	0,020000	1,1000	2,79	1,91	e	f

Tableau AII.5 :( suite)

composés	DA (%)				Référence	
	Pmin. ( bar)	Pmax. (bar)	P <sup>sat</sup>	ρ	P <sup>sat</sup>	ρ
acenaphthène	0,084790	1,2572	1,35	1,36	r	d
biphényl	0,013732	2,1198	7,84	2,50	s	c
4-méthylbiphényl	0,000207	0,1063	2,67		t	
anthracène	0,063990	0,9895	9,56	1,71	r	d
phénanthrène	0,077730	1,0093	10,33	4,43	p	d
fluoranthène	0,000087	0,0531	19,13		j	d
3-phényl toluène	0,000003	0,1194	3,59		u	
tétraline	0,026660	0,9866	7,77		v	

a-McDonald,R.A.; Shrader,S.A.; Stull,D.R. J. Chem. Eng. Data 1959, 4, 311; b-Mokbel, I. and Jose, J. 1992. Private communication; c-Willingham,C.J.; Taylor,W.J.; Pignocco,J.M.; Rossini,F.D. J. Res. Natl. Bur. Standards 1945, 35, 219; d-Forziati,A.F.; Norris,W.R.; Rossini,F.D. J. Res. Natl. Bur. Standards 1949, 43, 555; e-TRC DATA BASES FOR CHEMISTRY AND ENGINEERING - TRC THERMODYNAMIC TABLES 1994; f-Chirico,R.D.; Nguyen,A.; Steele,W.V.; Strube,M.M.; Tsonopoulos.C. J. Chem. Eng. Data 1989, 34, 149-156; g-Camin,D.L.; Rossini F.D. J. Phys. Chem. 1955, 59, 1173; h-Viton. C. and Jose. J. 1991. Private communication; i- Viton. C. and Jose. J. 1992. Private communication; j-Sasse,K.; Jose,J.; Merlin,J.C. Comm. perso. 1987; k-A.P.I.TRC Thermodynamics tables - Hydrocarbons,October 31,1972,V,k-1030; l-Besley,L.M.; Bottomley,G.A. J. Chem. Thermodynamics 1974, 6, 577; m-Kasehgari,H, and Jose, J. 1990. Private communication; n-Camin,D.L.; Forziati,A.F.; Rossini,F.D. J. Phys. Chem. 1954, 58, 440; o-Fowler,L.; Trump,N.W.; Vogler,C.E. J. Chem. Eng. Data 1968, 13, 209; p-Nelson,C.A.; Senseman C.E. Ind. Eng. Chem. 1922, 14, 58; q-Ambrose,D.; Sprake,C.H.S. J. Chem. Thermodyn. 1975, 8, 601; r-Mortimer,F.S.; Murphy R.V. Ind. Eng. Chem. 1923, 15, 1140; s-Reiter, F. W.; Kind, H.; Nehren, R. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1970, 74, 470; t-Mokbel, I. and Jose, J. 1991. Private communication; u-Kasehgari, H. and Jose, J. 1991. Private communication ; v-Hertz,W.; Schuftan P. Z. Phys. Chem. 1922, 101, 269 ; w-Forziati, A. F.; Camin. D. L.; Rossini. F. D. J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.), 1950, 45, 406 ;x- Osborn,A.G.; Douslin,D.R. J. Chem. Eng. Data 1974, 19, 114; y- Linek,J.; Fried,V.; Pick,J. Collec. Czech. Chem. Commun. 1965, 30, 1358; z- m--Mokbel, I. and Jose, J. 1990. Private communication

Tableau AII.6 : Estimation des enthalpies de vaporisation à T=298.15 K de 52 hydrocarbures étudiés à partir du modèle présenté dans le paragraphe III.2.2. Déviations absolues  $\delta(\Delta H_v)$  en pour cent sur les enthalpies de vaporisation.

Composés	$\Delta H_v$ estimée (J/mol)	$\Delta H_v$ littérature (J/mol)	$\delta(\Delta H_v)$ %
isopropylbenzène	44705	45141	0,98
éthylcyclohexane	40673	40480	0,47
propylcyclohexane	44659	45100	0,99
2,2,5-triméthylhexane	39668	40300	1,59
1,1-diméthylcyclohexane	37973	37840	0,35
cis-1,2-diméthylcyclohexane	39645	39710	0,16
trans-1,2-diméthylcyclohexane	38580	38360	0,57
cis-1,3-diméthylcyclohexane	37825	38230	1,07
trans-1,3-diméthylcyclohexane	39133	39200	0,17
cis-1,4-méthylcyclohexane	39079	39030	0,13
trans-1,4-diméthylcyclohexane	37933	37880	0,14
2,2,4,4-tétraméthylpentane	39165	38300	2,21
2,2,3,4-tétraméthylpentane	41306	40800	1,23
2,2,3-triméthylhexane	41547	41400	0,35
2,2-diméthylhexane	36799	37280	1,31
2,5-diméthylhexane	37269	37850	1,56
2,4-diméthylhexane	37381	37760	1,01
3,3-diméthylhexane	37793	37530	0,70
2,3-diméthylhexane	38778	38780	0,00
3,4-diméthylhexane	40012	38970	2,61
3-éthylhexane	39544	39640	0,24
3-méthylheptane	39440	39830	0,99
2-méthylheptane	39100	39670	1,46
4-méthylheptane	39134	39690	1,42

Tableau AII.6 (suite)

Composés	$\Delta H_v$ estimée (J/mol)	$\Delta H_v$ littérature (J/mol)	$\delta_r$ ( $\Delta H_v$ ) %
2,4,4-triméthylhexane	40766	39900	2,13
2,2,4-triméthylhexane	40022	39800	0,55
3,5-diméthylheptane	46290	47600	2,83
2,6-diméthylheptane	46755	48100	2,87
n-hexane	31792	31550	0,76
n-heptane	36642	36570	0,20
n-octane	41485	41490	0,01
n-nonane	46364	46100	0,57
n-décane	51255	51500	0,48
n-undécane	56186	56400	0,38
n-dodécane	61141	61300	0,26
n-tridécane	66102	66230	0,19
n-tétradécane	71093	71170	0,11
n-pentadécane	76084	76150	0,09
n-hexadécane	81098	81090	0,01
n-heptadécane	86106	86200	0,11
n-octadécane	91119	90800	0,35
n-nonadécane	96133	95800	0,35
n-eicosane	101160	101000	0,16
éthylbenzène	41767	42250	1,15
p-xylène	42617	42376	0,57
m-xylène	42532	42656	0,29
o-xylène	43465	43434	0,07
propylbenzène	46018	46233	0,47
1,3,5-triméthylbenzène	47806	47480	0,68
1,2,4-triméthylbenzène	48704	47940	1,57

Tableau AII.6 (suite)

Composés	$\Delta H_v$ estimée (J/mol)	$\Delta H_v$ littérature (J/mol)	$\delta_r$ ( $\Delta H_v$ ) %
1,2,3-triméthylbenzène	49795	49062	1,47
butylbenzène	50856	50120	1,45

Tableaux des résultats de calculs d'équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires.

Nous présentons dans les tableaux AII.7 à AII.12 les résultats des calculs d'équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires. Les systèmes concernés sont regroupés en sous ensembles représentant les interactions entre :

- les systèmes X-Y haute pression (tableau AII.7)
- les systèmes X-Y basse pression (tableau AII.8)
- le méthane et les hydrocarbures (tableau AII.9)
- l'éthane et les hydrocarbures (tableau AII.10)
- l'azote et les hydrocarbures (tableau AII.11)
- le dioxyde de carbone et les hydrocarbures (tableau AII.12)

Les écarts globaux ( entre valeurs calculées et observées), sur la pression de bulle et sur la composition de la phase vapeur, relatifs aux différents sous-ensembles, sont donnés dans le tableau III.12 du chapitre III.

Tableau AII.7 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle,  $\delta P$  (%), et écart relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur,  $\delta y$  (%), pour les systèmes X-Y haute pression

Binaire		T (K)	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
propane	n-butane	373,15	1,43	1,95	Kay, W.B. J. Chem. Eng. Data 1970, 15, 46.
propane	n-butane	383,15	1,56	2,80	
propane	n-butane	393,15	1,47	3,23	
propane	n-butane	303,15	4,51	2,84	Beranek, P., Wichterle, I. Fluid Phase Equilib. 1981, 6, 279.
propane	n-butane	323,10	3,74	4,32	
propane	n-butane	343,17	3,88	2,21	
propane	n-butane	363,38	3,44	1,51	
propane	isopentane	273,15	7,56	3,94	Vaughan, W.E., Collins, F.C. Ind. Eng. Chem. 1942, 34, 885.
propane	isopentane	298,15	5,19	3,33	
propane	isopentane	323,15	2,73	1,38	
propane	isopentane	348,15	1,51	1,68	
propane	isopentane	373,15	3,20	1,57	
propane	isopentane	423,15	4,51	1,68	
propane	n-pentane	360,93	4,39	2,47	Sage, B.H., Lacey, W.N. Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 992.
propane	n-pentane	394,26	4,62	1,74	
propane	n-pentane	410,93	6,42	6,51	
propane	n-pentane	336,56	2,81	1,15	Vejrosta, J., Wichterle, I. Collect. Czech. Chem. Commun. 1974, 39, 1246.
propane	n-pentane	344,26	2,46	0,51	
propane	n-pentane	365,70	2,61	0,39	
propane	n-pentane	367,67	2,54	0,59	
propane	n-pentane	373,15	3,14	0,42	
propane	n-hexane	393,15	0,91	1,24	Kay, W.B. Ind. Eng. Chem. 1948, 40, 1459.
propane	n-hexane	413,15	1,21	1,39	
propane	n-hexane	433,15	1,55	1,53	
propane	n-hexane	453,15	1,14	5,18	
propane	n-heptane	373,15	0,90	0,63	Kay, W.B. J. Chem. Eng. Data 1971, 16, 137.
propane	n-heptane	413,15	1,59	0,60	
propane	n-heptane	433,15	1,90	1,61	
propane	n-heptane	453,15	2,32	3,95	
propane	n-heptane	473,15	3,45	7,68	

Tableau AII.7 ( suite)

Binaire		T (K)	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
propane	n-heptane	493,15	4,26	14,79	Kay,W.B. J. Chem. Eng. Data 1971, 16, 137.
propane	cyclohexane	313,00	1,01	0,05	Laugier,S., Valtz,A., Chareton,A., Richon,D., Renon,H. GPA Resea rch Report 1985, RR-88
propane	cyclohexane	393,00	2,72	1,72	
propane	cyclohexane	473,00	1,88	1,80	
propane	n-décane	344,26	6,18	0,11	Reamer,H.H., Sage,B.H. J. Chem. Eng. Data 1966, 11, 17.
propane	n-décane	377,59	6,66	0,20	
propane	n-décane	410,93	5,14	0,56	
propane	n-décane	444,26	2,88	0,92	
propane	n-décane	510,93	3,99	1,26	
propane	propyl cyclohexane	313,10	4,18	0,08	Laugier,S., Valtz,A., Chareton,A., Richon,D., Renon,H. GPA Resea rch Report 1985, RR-88
propane	propyl cyclohexane	393,10	1,74	0,49	
propane	propyl cyclohexane	473,10	1,28	1,09	
propane	1,3,5-triméthyl benzène	313,10	2,78	0,03	Laugier,S., Valtz,A., Chareton,A., Richon,D., Renon,H. GPA Resea rch Report 1985, RR-88
propane	1,3,5-triméthyl benzène	403,10	2,29	0,97	
propane	1,3,5-triméthyl benzène	473,00	3,07	2,21	
n-hexane	n-hexadécane	293,15	5,64	0,00	McGlashan,M.L., Williamson,A.G. Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 58 8.
n-hexane	n-hexadécane	303,15	2,88	0,00	
n-hexane	n-hexadécane	313,15	1,27	0,00	
n-hexane	n-hexadécane	323,15	1,48	0,00	
n-hexane	n-hexadécane	333,15	3,01	0,00	
m-xylène	n-décane	373,50	3,86	7,59	Willman,B., Teja,A.S. J. Chem. Eng. Data 1985, 30, 116.
m-xylène	n-décane	383,60	5,52	15,52	
m-xylène	n-décane	393,70	1,47	5,70	
n-butane	n-décane	444,26	6,67	1,03	Reamer,H.H., Sage,B.H. J. Chem. Eng. Data 1964, 9, 24.
n-butane	n-décane	410,93	7,30	0,42	
n-butane	n-décane	444,26	6,67	1,03	

Tableau AII.8 : Écarts relatifs moyens sur la pression de bulle,  $\delta P$  (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur,  $\delta y$  (%), pour les systèmes X-Y basse pression

Binaires		T (K)	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
2-méthyl pentane	n-octane	313,15	2,37	0,79	Liu,E.K., Davison,R.R. J. Chem. Eng. Data 1981, 26, 85.
2-méthyl pentane	n-octane	328,15	7,50	}	Laichoubi,F. Communication personnelle 1987
2-méthyl pentane	n-octane	328,15	5,93		
n-hexane	n-octane	328,15	0,76	0,60	Kirss,H., Kudryavtseva,L.S., Eisen,O. Eesti NSV Tead. Akad. Toim . Keem. Geol. 1975, 24, 15.
n-hexane	n-undécane	308,15	5,62		Marsh,K.N., Ott,J.B., Richards,A.E. J. Chem. Thermodyn. 1980, 12 , 897.
n-hexane	n-hexadécane	293,15	1,29		
n-hexane	n-hexadécane	303,15	1,40		
n-hexane	n-hexadécane	313,15	2,05		McGlashan,M.L., Williamson,A.G. Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 58 8.
n-hexane	n-hexadécane	323,15	1,74		
n-hexane	n-hexadécane	333,15	1,26		
cyclohexane	n-octane	298,15	2,85		Jain,D.V.S., Yadav,O.P. Indian J. Chem. 1971, 9, 342.
cyclohexane	n-dodécane	298,02	2,84		Gomez-Ibanez,J.D., Shieh,J.J.C., Thorsteinson,E.M. J. Phys. Chem . 1966, 70, 1998.
cyclohexane	n-dodécane	305,04	3,54		
cyclohexane	n-hexadécane	298,02	1,40	}	Gomez-Ibanez,J.D., Shien,I.J.C. J. Phys. Chem. 1965, 69, 1660.
cyclohexane	n-hexadécane	305,04	1,19		
cyclohexane	n-hexadécane	312,48	0,72		Meixner,D., Lichtenthaler,R.N. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979, 83, 567.
cyclohexane	n-hexadécane	298,15	2,21		
cyclohexane	n-hexadécane	313,15	2,93		
cyclohexane	n-eicosane	312,64	2,41		Gomez-Ibanez,J.D., Wang,F.T. J. Chem. Thermodyn. 1971, 3, 811.
cyclohexane	n-eicosane	317,40	2,77		
n-pentane	benzène	308,15	3,00	1,09	
n-pentane	benzène	313,15	4,68	1,70	Wang,J.L.H., Lu,B.C.-Y. J. Appl. Chem. Biotechnol. 1971, 21, 297 .
n-pentane	benzène	323,15	8,55	3,11	
n-pentane	toluène	298,15	14,86	2,88	
n-pentane	toluène	308,15	11,60	2,58	Li,I.P.C., Wong,Y.W., Chang,S.D., Lu,B.C.-Y. J. Chem. Eng. Data 1972, 17, 492.
n-pentane	toluène	313,15	10,06	2,32	
benzène	méthyl cyclohexane	303,15			Jain,D.V.S., Saini,S.B., Sidhu,R.S. J. Chem. Thermodyn. 1982, 14 , 689.
benzène	méthyl cyclohexane	323,15	7,03		
benzène	n-décane	353,15	2,30	0,25	Messow,U., Schuetze,D., Pfestor,R., Kuchenbecker,D., Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1977, 258, 24.
benzène	n-tétradécane	353,15	6,75		Messow,U., Schuetze,D., Hauthal,W. Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1976 , 257, 218.
benzène	n-hexadécane	308,15	1,23		Snow,R.L., Ott,J.B., Goates,J.R., Marsh,K.H., O

Tableau AII.8 ( suite)

Binaires		T (K)	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
benzène	n-hexadécane	328,15	2,17		Jain,D.V.S., Lark,B.S. J. Chem. Thermodyn. 1973, 5, 455.
benzène	n-hexadécane	333,15	1,28		Messow,U., Schuetze,D., Hauthal,W. Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1976 , 257, 218.
benzène	n-hexadécane	353,15	4,83		
cyclohexane	toluène	298,15	2,97		Katayama,T., Sung,E.K., Lightfoot,E.N. AIChE J. 1965, 11, 924.
cyclohexane	toluène	298,15	2,00		Anisimova,Z.KH., Konakbaeva,E.G..... Teplofiz. Svoystva Vescest y I Materialov 1973, 7, 167.
cyclohexane	toluène	293,15	2,46		
cyclohexane	toluène	303,15	1,66		
cyclohexane	toluène	313,15	0,83		
cyclohexane	toluène	308,15	0,97		
cyclohexane	toluène	293,15	2,46		Konakbaeva,E.G., Anisimova,Z.KH., Shakhparonov,M.I. Vestn. Mosk. Univ. Khim. 1974, 15, 30.
cyclohexane	toluène	303,15	1,66		
cyclohexane	toluène	313,15	0,83		
cyclohexane	toluène	323,15	0,69	1,60	Zharov,V.T., Morachevskii,A.G., Shapil,L.G., Buevich,T.A. Zh. Pr ikl. Khim. 1968, 41, 2443.
n-heptane	éthyl benzène	313,10	4,23	0,95	
n-heptane	éthyl benzène	298,12	1,02	0,59	Mentzer,R.A., Greenkorn,R.A., Chao,K.C. J. Chem. Thermodyn. 1982 , 14, 817.
n-heptane	éthyl benzène	327,76	4,65	1,49	
n-heptane	o-xylène	348,15	1,48	1,80	Diaz-Pena,M., Compostizo,A., Crespo-Colin,A. J. Chem. Thermodyn. 1980, 12, 259.
n-heptane	o-xylène	348,10	1,96	2,45	Proust,P.C., Ramirez,A.L., Yianatos,J. J. Chem. Eng. Data 1980, 25, 329.
n-heptane	o-xylène	358,10	0,56	1,96	
n-heptane	o-xylène	368,30	0,75	0,30	
toluène	n-décane	383,60	13,09	8,33	
toluène	n-décane	393,70	5,23	6,21	Wilfman,B., Teja,A.S. J. Chem. Eng. Data 1985, 30, 116.
m-xylène	n-décane	373,50	8,08	9,22	
m-xylène	n-décane	383,60	8,36	18,58	
benzène	toluène	343,15	8,65	2,33	Arich,G, Tagliavini,G. Ricerca Sci. 1958, 28, 2493.
benzène	toluène	352,85	6,26		Rosanoff,M.A., Bacon,C.W., Schulze,J.F.W. J. Am. Chem. Soc. 1914 , 36, 1993.
benzène	toluène	283,15	6,48		Schmidt,G.C. Z. Physik. Chem. 1926, 121, 221.
benzène	toluène	303,15	5,87		
benzène	m-xylène	310,15	6,35	4,21	
benzène	m-xylène	323,15	6,13	3,18	Boublik,T., Benson,G.C. Can. J. Chem. 1969, 47, 539.
benzène	m-xylène	298,15	7,76	1,19	

Tableau AII.8 ( suite)

Binaires		T (K)	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
cyclohexane	iso-octane	348,15	4,45	26,97	Battino,R. J. Phys. Chem. 1966, 70, 3408.
cyclohexane	iso-octane	318,15	7,73	}	Jain,D.V.S., Yadav,O.P. Indian J. Chem. 1974, 12, 721.
cyclohexane	iso-octane	328,15	6,24		
cyclohexane	iso-octane	308,15	9,45		Mairs,T.E., Swinton,F.L. J. Chem. Thermodyn. 1980, 12, 575.
cyclohexane	iso-octane	298,15	10,47	}	Meixner,D., Lichtenthaler,R.N. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979, 83, 567.
cyclohexane	iso-octane	313,15	9,86		
cyclohexane	n-heptane	298,15	2,99	1,05	Martin,M.L., Youings,J.C. Aust. J. Chem. 1980, 33, 2133.
cyclohexane	n-heptane	298,15	2,82	}	Meixner,D., Lichtenthaler,R.N. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979, 83, 567.
cyclohexane	n-heptane	313,15	3,83		
cyclohexane	n-heptane	298,15	2,67		Katayama,T., Sung,E.K., Lightfoot,E.N. AIChE J. 1965, 11, 924.
cyclohexane	n-heptane	298,15	2,15	0,95	Young,K.L., Mentzer,R.A., Greenkorn,R.A., Chao,K.-C. J. Chem. Thermodyn. 1977, 9, 979.
cyclohexane	n-heptane	283,15	3,28	}	Gumpert,H.J., Koehler,H., Schille,W., Bittrich,H.J. Wiss. Z. Tech. h. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg 1973, 15, 179.
cyclohexane	n-heptane	278,15	5,13		
cyclohexane	n-heptane	293,15	1,18		
cyclohexane	n-heptane	333,15	2,03	1,49	Saez,C., Compostizo,A., Rubio,R.G., Crespo-Colin,A., Diaz-Pena,M. Fluid Phase Equilib. 1985, 24, 241.
cyclohexane	n-heptane	313,15	4,18	2,50	Cruetzjen,J.L., Haase,R., Sieg,L. Z. Naturforsch. 1950, A5, 600.

Tableau AII.9 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle,  $\delta P$  (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur,  $\delta y$  (%), pour les systèmes méthane/hydrocarbures.

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
méthane	propane	213,71	4,66	0,23	Wichterle, I., Kobayashi, R. J. Chem. Eng. Data 1972, 17, 4.
méthane	propane	195,2	4,05	0,19	
méthane	propane	192,3	5,06	0,22	
méthane	propane	190,95	2,31	0,06	
méthane	propane	187,54	3,64	0,11	
méthane	propane	172,04	5,19	0,06	
méthane	propane	158,15	3,71	0,01	
méthane	propane	144,26	6,55	0,00	
méthane	propane	277,59	1,36	1,90	Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N. Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 534 .
méthane	propane	294,26	1,21	2,94	
méthane	propane	310,93	1,79	4,02	
méthane	propane	327,59	2,92	4,71	
méthane	propane	344,26	2,86	6,43	
méthane	propane	273,15	3,63	2,01	Akers, W.W., Burns, J.F., Fairchild, W.R. Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 2531.
méthane	propane	256,48	1,59	0,49	
méthane	propane	241,48	1,89	0,44	
méthane	propane	226,48	4,43	0,79	
méthane	propane	213,15	6,70	0,81	
méthane	propane	194,82	8,59	0,49	
méthane	n-butane	283,15	3,91	0,87	Kahre, L.C. J. Chem. Eng. Data 1974, 19, 67.
méthane	n-butane	255,35	5,85	1,03	
méthane	n-butane	210,95	2,63	0,36	
méthane	n-butane	194,1	3,13	0,03	
méthane	n-butane	185,95	4,79	0,02	
méthane	n-butane	177,55	3,45	0,01	
méthane	n-butane	166,45	3,84	0,00	
méthane	n-butane	294,26	4,91	1,21	Sage, B.H., Hicks, B.L., Lacey, W.N. Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 1085 .
méthane	n-butane	310,93	4,28	2,21	
méthane	n-butane	327,59	4,51	2,64	Roberts, L.R., Wang, R.H., Azarnoosh, A., McKetta, J.J. J. Chem. Eng. Data 1962, 7, 484. Wiese, H.C., Jacobs, J., Sage, B.H. J. Chem. Eng. Data 1970, 15, 82 .
méthane	n-butane	277,59	11,81	2,61	
méthane	n-butane	310,93	4,88	1,45	

Tableau AII.9

Binaire	T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
méthane n-butane	177,62	1,99	0,02	Elliot,D.G., Chen,R.J.J., Chappellear,P.S., Kobayashi,R. J. Chem. Eng. Data 1974, 19,
méthane n-butane	189,06	2,44	0,03	
méthane n-butane	222,07	3,52	0,29	
méthane n-butane	233,18	2,44	0,21	
méthane n-butane	244,28	3,83	0,69	
méthane n-butane	255,38	3,60	0,49	
méthane n-pentane	223,92	7,34	0,08	Chu,T.-C., Chen,R.J.J., Chappellear,P.S., Kobayashi,R. J. Chem. Eng. Data 1976, 21, 4
méthane n-pentane	248,34	8,55	0,29	
méthane n-pentane	185,93	8,36	0,01	Kahre,L.C. J. Chem. Eng. Data 1975, 20, 363.
méthane n-pentane	190,93	9,69	0,01	
méthane n-pentane	198,15	10,81	0,12	
méthane n-pentane	283,15	7,20	0,35	
méthane n-pentane	288,71	9,08	1,22	
méthane n-pentane	294,26	7,99	1,36	Berry,V.M., Sage,B.H. NSRDS - NBS, 1970, . 32.
méthane n-pentane	299,82	7,48	0,78	
méthane n-pentane	305,37	6,53	0,93	
méthane n-pentane	310,93	6,16	0,67	
méthane n-pentane	316,48	5,63	1,23	
méthane n-pentane	322,04	5,83	1,10	
méthane n-pentane	355,37	3,53	2,88	
méthane n-pentane	377,59	3,39	3,10	
méthane n-hexane	248,15	10,41	0,15	Shim,J., Kohn,J.P. J. Chem. Eng. Data 1962, 7, 3.
méthane n-hexane	298,15	8,87	0,52	
méthane n-hexane	193,15	12,06	0,02	Lin,Y.-N., Chen,R.J.J., Chappellear,P.S., Kobayashi,R. J. Chem. Eng. Data 1977, 22, 4
méthane n-hexane	198,05	13,10	0,19	
méthane n-hexane	248,14	12,12	0,25	
méthane n-heptane	233,15	10,04	1,09	Chang,H.L., Hurt,L.J., Kobayashi,R. AIChE J. 1966, 12, 1212.
méthane n-heptane	244,26	7,07	0,64	
méthane n-heptane	255,37	6,12	0,25	

Tableau AII.9

Binaire	T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
méthane n-heptane	277,59	7,20	0,38	Reamer,H.H., Sage,B.H., Lacey,W.N. Ind. Eng. Chem. Data Ser. 195 6, 1, 29.
méthane n-heptane	310,93	3,92	0,59	
méthane n-heptane	344,26	3,36	0,76	
méthane n-heptane	377,59	3,55	0,94	
méthane n-heptane	410,93	5,56	1,43	
méthane n-heptane	444,26	6,25	1,92	
méthane n-octane	273,15	9,46	0,05	Kohn,J.P., Bradish,W.F. J. Chem. Eng. Data 1964, 9, 5.
méthane n-octane	298,15	6,46	2,43	
méthane n-octane	323,15	6,30	2,50	
méthane n-octane	348,15	6,56	0,28	
méthane n-octane	373,15	8,05	0,64	
méthane n-nonane	223,15	6,41	0,01	Shipman,L.M., Kohn,J.P. J. Chem. Eng. Data 1966, 11, 176.
méthane n-nonane	248,15	8,22	0,01	
méthane n-nonane	273,15	5,74	0,61	
méthane n-nonane	323,15	3,16	0,56	
méthane n-nonane	348,15	3,51	0,74	
méthane n-nonane	373,15	4,67	0,18	
méthane n-nonane	423,15	1,50	0,78	
méthane n-décane	255,37	2,39	0,07	Koonce,K.T., Kobayashi,R. J. Chem. Eng. Data 1964, 9, 490.
méthane n-décane	266,48	4,27	0,08	
méthane n-décane	423,15	3,68	0,31	Beaudoin,J.M., Kohn,J.P. J. Chem. Eng. Data 1967, 12, 189
méthane n-décane	373,15	2,56	0,14	
méthane n-décane	310,93	3,83	0,14	Reamer,H.H., Olds,R.H., Sage,B.H., Lacey,W.N. Ind. Eng. Chem. 19 42, 34, 1526.
méthane n-décane	344,26	4,77	0,15	
méthane n-décane	377,59	3,83	0,21	
méthane n-décane	410,93	1,74	0,30	
méthane n-décane	444,26	0,92	0,44	
méthane n-décane	477,59	2,11	0,43	
méthane n-décane	510,93	3,64	1,07	
méthane n-décane	510,93	3,64	1,07	
méthane n-hexadécane	462,45	13,21	0,12	Lin,H.-M., Sebastian,H.M., Chao,K.-C. J. Chem. Eng. Data 1980, 2 5, 252.
méthane n-hexadécane	542,65	8,61	0,33	
méthane n-hexadécane	623,15	3,61	1,31	

Tableau AII.9

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
méthane	toluène	244,26	23,99	0,32	Chang,H.L., Kobayashi,R. J. Chem. Eng. Data 1967, 12, 517.
méthane	toluène	233,15	26,58	0,39	
méthane	toluène	338,71	15,14	0,57	Elbishlawi,M., Spencer,J.R. Ind. Eng. Chem. 1951, 43, 1811.
méthane	toluène	462,05	5,47	3,49	Lin,H.-M., Sebastian,H.M., Simnick,J.J., Chao,K.C.J. Chem. Eng. Data 1979, 24, 146
méthane	toluène	500,75	3,58	5,76	
méthane	toluène	313,2	4,53	3,95	Legret,D., Richon,D., Renon,H. J. Chem. Eng. Data 1982, 27, 165.
méthane	m-xylène	460,75	4,71	0,77	Simnick,J.J., Sebastian,H.M., Lin,H.-M., Chao,K.C. Fluid Phase Equilib. 1979, 3, 145.
méthane	m-xylène	501,55	4,23	2,31	
méthane	m-xylène	541,85	3,45	5,76	
méthane	m-xylène	310,9	7,81	0,32	Ng,H.-J., Huang,S.-S., Robinson,D.B. J. Chem. Eng. Data 1982, 27, 119.
méthane	m-xylène	394,3	3,38	0,08	
méthane	m-xylène	477,6	1,25	1,49	
méthane	éthyl cyclohexane	311,05	3,66	0,14	Robinson,D.B., Chen,C.-J., Ng,H.-J. GPA Research Report 1981, RR -58
méthane	éthyl cyclohexane	394,25	10,47	0,60	
méthane	éthyl cyclohexane	477,55	4,35	0,72	
méthane	benzène	338,71	5,69	0,88	Elbishlawi,M., Spencer,J.R. Ind. Eng. Chem. 1951, 43, 1811.
méthane	benzène	501,15	3,68	5,51	Lin,H.-M., Sebastian,H.M., Simnick,J.J., Chao,K.C.J. Chem. Eng. Data 1979, 24, 146
méthane	benzène	313,2	4,14	0,89	Legret,D., Richon,D., Renon,H. J. Chem. Eng. Data 1982, 27, 165.
méthane	1,3,5-méthyl benzène	313,2	3,66	1,39	Legret,D., Richon,D., Renon,H. J. Chem. Eng. Data 1982, 27, 165.
méthane	cyclohexane	310,93	14,12	2,10	Reamer,H.H., Sage,B.H., Lacey,W.N. Ind. Eng. Chem. Data Ser. 195 8, 3, 240.
méthane	cyclohexane	344,26	9,89	1,49	
méthane	cyclohexane	377,59	6,52	1,90	
méthane	cyclohexane	410,93	5,32	2,32	
méthane	cyclohexane	444,26	5,25	3,17	

Tableau AII.10 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle,  $\delta P$  (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur,  $\delta y$  (%), pour les systèmes éthane/hydrocarbures.

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
éthane	Propane	310,93	4,64	2,53	Maschke, D.E., Thodos, G. J. Chem. Eng. Data 1962, 7, 232.
éthane	n-butane	303,15	2,04	5,32	} Lewis, G., Johnson, A.F. J. Chem. Eng. Data 1969, 14, 484.
éthane	n-butane	323,15	1,44	3,54	
éthane	n-butane	343,17	1,45	3,71	
éthane	n-butane	310,35	2,52	1,11	} Dingrani, J.G., Thodos, G. Can. J. Chem. Eng. 1978, 56, 616.
éthane	n-butane	338,15	1,31	2,97	
éthane	n-butane	338,15	1,42	1,11	Mehra, V.S., Thodos, G. J. Chem. Eng. Data 1965, 10, 307.
éthane	n-butane	310,35	2,12	0,63	} Kay, W.B. Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 353.
éthane	n-butane	338,15	1,05	0,67	
éthane	n-pentane	277,59	1,15	0,45	} Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N. J. Chem. Eng. Data 1960, 5, 4 4.
éthane	n-pentane	310,93	1,56	0,55	
éthane	n-pentane	344,26	3,45	1,26	
éthane	n-hexane	298,15	4,16	0,44	Ohgaki, K., Sano, F., Katayama, T. J. Chem. Eng. Data 1976, 21, 55.
éthane	n-hexane	394,26	8,96	3,00	Kay, W.B., Nevens, T.D. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1952, 48, 108.
éthane	n-heptane	338,71	2,54	0,43	} Dastur, S.P. Diss. Northwestern Univ., 1964
éthane	n-heptane	366,48	1,21	0,47	
éthane	n-heptane	394,26	2,97	0,68	
éthane	n-heptane	422,04	2,14	1,30	
éthane	n-heptane	449,82	5,05	4,00	
éthane	n-octane	298,15	2,73	0,11	} Rodrigues, A.B.J., McCaffrey Jr., D.S., Kohn, J.P. J. Chem. Eng. Data 1968, 13, 165.
éthane	n-octane	313,15	1,51	0,48	
éthane	n-octane	323,15	1,41	0,92	
éthane	n-octane	348,15	3,59	0,62	
éthane	n-octane	373,15	4,85	1,27	
éthane	n-décane	310,93	6,63	0,07	} Reamer, H.H., Sage, B.H. J. Chem. Eng. Data 1962, 7, 161.
éthane	n-décane	344,26	6,32	0,25	
éthane	n-décane	377,59	4,21	0,72	
éthane	n-décane	410,93	2,64	0,69	
éthane	n-décane	444,26	2,19	1,55	
éthane	n-décane	477,59	1,58	1,83	

Tableau AII.10

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
éthane	benzène	333,15	5,62	0,13	Kay, W.B., Nevens, T.D. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1952, 48, 108.
éthane	benzène	413,15	2,14	0,42	
éthane	benzène	433,15	1,11	0,65	
éthane	benzène	453,15	0,77	0,94	
éthane	benzène	298,15	7,21	0,13	Ohgaki, K., Sano, F., Katayama, T. J. Chem. Eng. Data 1976, 21, 55.
éthane	cyclohexane	316,48	3,44	1,18	Kay, W.B., Albert, R.E. Ind. Eng. Chem. 1956, 48, 422.
éthane	cyclohexane	333,15	2,55	0,93	
éthane	cyclohexane	349,82	2,00	0,41	
éthane	cyclohexane	383,15	2,96	2,96	
éthane	méthyl cyclohexane	313,1	1,01	0,06	Laugier, S., Valtz, A., Chareton, A., Richon, D., Renon, H. GPA Resea rch Report 1984, RR-82
éthane	méthyl cyclohexane	393,1	5,12	1,52	
éthane	méthyl cyclohexane	473	4,71	2,26	
éthane	toluène	313,1	9,21	0,17	Laugier, S., Valtz, A., Chareton, A., Richon, D., Renon, H. GPA Resea rch Report 1984, RR-82
éthane	toluène	393,1	2,45	0,50	
éthane	m-xylène	313,1	9,10	0,04	Laugier, S., Valtz, A., Chareton, A., Richon, D., Renon, H. GPA Resea rch Report 1984, RR-82
éthane	m-xylène	393,1	2,22	1,68	
éthane	m-xylène	473,1	2,26	0,75	
éthane	propyl cyclohexane	313,1	1,56	0,08	Laugier, S., Valtz, A., Chareton, A., Richon, D., Renon, H. GPA Resea rch Report 1985, RR-88
éthane	propyl cyclohexane	393	4,57	0,73	
éthane	propyl cyclohexane	472,9	1,67	1,04	
éthane	1,3,5-méthyl benzène	313,1	10,61	0,04	Laugier, S., Valtz, A., Chareton, A., Richon, D., Renon, H. GPA Resea rch Report 1984, RR-82
éthane	1,3,5-méthyl benzène	402,8	8,09	2,14	
éthane	1,3,5-méthyl benzène	473	5,33	1,22	

Tableau AII.11 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle,  $\delta P$  (%), et écarts relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur,  $\delta y$  (%), pour les systèmes azote/hydrocarbures.

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
azote	propane	230,00	5,71		Grauso, L., Fredenslund, A., Mollerup, J. Fluid Phase Equilib. 1977, 1, 13.
azote	propane	260,00	10,80		
azote	propane	290,00	12,08		
azote	propane	114,10	3,51		Poon, D.P.L., Lu, B.C.-Y. Adv. Cryog. Eng. 1974, 19, 292.
azote	propane	118,30	5,21		
azote	propane	122,20	12,55		
azote	propane	173,15	7,15		Schindler, D.L., Swift, G.W., Kurata, F. Hydrocarbon Process. 1966, 45, 205.
azote	propane	198,15	4,41		
azote	propane	223,15	9,73		
azote	propane	248,15	8,85		
azote	propane	273,15	10,36		
azote	propane	298,15	9,90		
azote	propane	323,15	9,49		
azote	propane	333,15	6,43		
azote	n-butane	310,93	9,62	3,02	Akers, W., Attwell, L.L., Robinson, J.A. Ing. Eng. Chem. 1954, 46, 2539.
azote	n-butane	366,48	6,35	19,26	
azote	n-butane	310,93	10,82	1,79	Roberts, L.R., McKetta, J.J. AIChE J. 1961, 7, 173.
azote	n-butane	344,26	13,58	3,96	
azote	n-butane	377,59	9,21	11,04	
azote	n-butane	310,90	12,53	3,47	Shibata*, S.K., Sandler, S.I., J. Chem. Eng. Data, 1991, 34, 291.
azote	n-butane	339,40	8,69	5,49	Malewski*, M.K., Sandler, S.I., J. Chem. Eng. Data, 1991, 34, 424.
azote	n-butane	380,20	6,78	7,48	
azote	n-pentane	277,43	4,61	0,21	Kalra, H., Robinson, D.B., Besserer, G.J. J. Chem. Eng. Data 1977, 22, 215.
azote	n-pentane	310,71	6,45	0,74	
azote	n-pentane	344,26	11,89	3,60	
azote	n-pentane	377,59	4,40	3,27	
azote	n-hexane	310,93	12,07	0,38	Poston, R.S., McKetta, J.J. J. Chem. Eng. Data 1966, 11, 364.
azote	n-hexane	344,26	13,96	0,62	
azote	n-hexane	377,59	12,91	2,02	
azote	n-hexane	410,93	12,78	2,70	
azote	n-hexane	444,26	12,74	6,36	

Tableau AII.11 (suite)

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
azote	n-heptane	305,37	10,08	0,45	Akers, W.W., Kehn, D.M., Kilgore, C.H. Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 25-36.
azote	n-heptane	352,59	12,49	0,28	
azote	n-heptane	399,82	11,78	4,09	
azote	n-heptane	455,37	10,79	10,34	
azote	n-heptane	453,15	8,89	4,77	Figuiere, P., Hom, J.F., Laugier, S., Renon, H., Richon, D., Szwarc, H. AIChE J. 1980, 26, 872.
azote	n-heptane	472,15	7,81	5,19	
azote	n-heptane	497,15	10,87	9,74	
azote	n-heptane	497,15	8,94	10,99	
azote	n-heptane	376,35	13,51	2,24	Peter, S., Eicke, H.E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1970, 74, 190.
azote	n-heptane	413,15	9,75	4,88	
azote	n-décane	310,93	6,18	0,05	Azarnooosh, A., McKetta, J.J. J. Chem. Eng. Data 1963, 8, 494.
azote	n-décane	344,26	18,98	0,05	
azote	n-décane	377,59	7,37	0,13	
azote	n-décane	410,93	3,50	0,51	
azote	n-dodécane	343,16	10,16	0,01	Ampueda Ramos F. These Doctorat en Sciences, Lyon I, 1986.
azote	n-dodécane	363,16	9,81	0,02	
azote	n-hexadécane	462,70	4,33	0,03	Lin, H.-M., Kim, H., Chao, K.-C. Fluid Phase Equilib. 1981, 7, 181.
azote	n-hexadécane	543,50	1,30	0,08	
azote	n-hexadécane	623,70	4,72	1,20	
azote	n-hexadécane	703,40	15,97	16,84	
azote	isobutane	255,37	11,05	2,58	Kalra, H., Ng, H.-J., Miranda, R.D., Robinson, D.B. J. Chem. Eng. Data 1978, 23, 321.
azote	isobutane	283,21	7,52	2,34	
azote	isobutane	310,87	6,14	3,50	
azote	isobutane	338,71	5,25	6,13	
azote	isobutane	366,32	7,91	11,47	
azote	isopentane	277,59	7,14	2,01	Krishnan, T.R., Kalra, H., Robinson, D.B. J. Chem. Eng. Data 1977, 22, 282.
azote	isopentane	310,82	5,56	2,87	
azote	isopentane	344,15	4,57	2,86	
azote	isopentane	377,37	4,57	5,65	
azote	benzène	348,15	3,74	0,35	Miller, P., Dodge, B.F. Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 434.
azote	benzène	373,15	3,39	0,53	
azote	benzène	398,15	4,01	0,99	

Tableau AII.11 (suite)

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
azote	méthyl cyclohexane	310,93	2,58	0,10	Robinson,D.B., Huang,S.-S., Leu,A.-D. GPA Research Report 1981, RR-51
azote	méthyl cyclohexane	352,59	4,63	0,34	
azote	méthyl cyclohexane	394,26	2,90	0,64	
azote	méthyl cyclohexane	477,59	2,69	1,70	
azote	méthyl cyclohexane	413,15	5,42	5,08	Peter,S., Eicke,H.E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1970, 74, 190.
azote	méthyl cyclohexane	376,45	9,14	1,63	
azote	toluène	313,15	5,23	0,33	Laugier,S., Legret,D., Desteve,J., Richon,D., Renon,H. GPA Research Report 1982, RR-59
azote	toluène	391,55	11,99	1,64	
azote	toluène	391,55	11,99	1,64	
azote	toluène	472,65	8,73	2,86	
azote	m-xylène	391,55	8,85	0,69	Laugier,S., Legret,D., Desteve,J., Richon,D., Renon,H. GPA Research Report 1982, RR-59
azote	m-xylène	391,55	7,63	0,33	
azote	m-xylène	391,55	7,63	0,33	
azote	m-xylène	472,65	7,44	16,42	
azote	1,3,5-triméthyl benzène	393,15	10,11	1,16	Laugier,S., Legret,D., Desteve,J., Richon,D., Renon,H. GPA Research Report 1982, RR-59
azote	1,3,5-triméthyl benzène	393,15	13,86	0,93	
azote	1,3,5-triméthyl benzène	393,15	13,86	0,93	
azote	1,3,5-triméthyl benzène	472,65	7,92	10,81	

Tableau AII.12 : Ecart relatifs moyens sur la pression de bulle,  $\delta P$  (%), et écart relatifs moyens sur la composition de la phase vapeur,  $\delta y$  (%), pour les systèmes dioxyde de carbone/hydrocarbures.

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
CO <sub>2</sub>	n-butane	310,93	1,25	1,03	Olds,R.H., Reamer,H.H., Sage,B.H., Lacey,W.N. Ind. Eng. Chem. 19 49, 41, 475.
CO <sub>2</sub>	n-butane	344,26	0,53	2,27	
CO <sub>2</sub>	n-butane	377,59	1,16	2,84	
CO <sub>2</sub>	n-butane	273,15	4,14	0,73	Nagahama,K., Konishi,H., Hoshino,D., Hirata,M. J. Chem. Eng. Jap an 1974, 7, 323.
CO <sub>2</sub>	n-butane	283,15	3,58	0,74	Kalra,H., Krishnan,T.R., Robinson,D.B. J. Chem. Eng. Data 1976, 21, 222.
CO <sub>2</sub>	n-butane	255,98	6,34	2,74	
CO <sub>2</sub>	n-butane	250,00	5,56	0,67	Weber,L.A. Cryogenics 1985, 25, 338.
CO <sub>2</sub>	n-butane	260,00	3,20	0,28	
CO <sub>2</sub>	n-butane	270,00	3,28	0,43	
CO <sub>2</sub>	n-butane	280,00	6,79	2,29	
CO <sub>2</sub>	n-butane	310,85	2,64	3,26	Behrens,P.K., Sandler,S.I. J. Chem. Eng. Data 1983, 28, 52.
CO <sub>2</sub>	n-butane	344,30	1,38	1,22	Shibata*,S.K., Sandler,S.I. J. Chem. Eng. Data 1991, 34, 291.
CO <sub>2</sub>	n-pentane	277,65	7,40	0,84	Besserer,G.J., Robinson,D.B. J. Chem. Eng. Data 1973, 18, 416.
CO <sub>2</sub>	n-pentane	311,04	2,94	0,52	
CO <sub>2</sub>	n-pentane	344,15	5,31	2,88	
CO <sub>2</sub>	n-pentane	377,59	4,88	3,64	
CO <sub>2</sub>	n-hexane	298,15	8,60	0,38	Ohgaki,K., Sano,F., Katayama,T. J. Chem. Eng. Data 1976, 21, 55.
CO <sub>2</sub>	n-hexane	313,15	4,46	0,47	
CO <sub>2</sub>	n-hexane	313,15	7,37	0,31	Li,Y.-H., Dillard,K.H., Robinson Jr.,R.L. J. Chem. Eng. Data 198 1, 26, 53.
CO <sub>2</sub>	n-hexane	353,15	7,24	0,87	
CO <sub>2</sub>	n-hexane	393,15	6,44	1,93	
CO <sub>2</sub>	n-hexane	303,15	5,92	0,49	Wagner,Z., Wichterle,I. Fluid Phase Equilib. 1987, 33, 109.
CO <sub>2</sub>	n-hexane	313,15	4,99	0,68	
CO <sub>2</sub>	n-hexane	323,15	4,46	0,83	
CO <sub>2</sub>	n-heptane	310,65	4,32	0,56	Kalra,H., Kubota,H., Robinson,D.B., Ng,H.J. J. Chem. Eng. Data 1978, 23, 317.
CO <sub>2</sub>	n-heptane	352,59	2,77	0,45	
CO <sub>2</sub>	n-heptane	394,26	3,03	1,58	
CO <sub>2</sub>	n-heptane	477,21	0,98	75,77	

Tableau AII.12 ( suite)

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
CO <sub>2</sub>	benzène	298,15	2,47	0,11	Ohgaki,K., Sano,F., Katayama,T. J. Chem. Eng. Data 1976, 21, 55.
CO <sub>2</sub>	benzène	313,15	3,99	0,23	
CO <sub>2</sub>	benzène	313,40	2,81	0,10	Kim,C.-H., Vimalchand,P., Donohue,M.D. Fluid Phase Equilib. 1986 , 31, 299.
CO <sub>2</sub>	benzène	353,00	7,04	3,31	
CO <sub>2</sub>	benzène	373,50	2,88	3,08	
CO <sub>2</sub>	benzène	393,20	3,40	2,41	
CO <sub>2</sub>	benzène	313,20	5,10	0,31	Gupta,M.K., Li,Y.-H., Hulsey,B.J., Robinson Jr.,R.L. J. Chem. En g. Data 1982, 27, 55.
CO <sub>2</sub>	toluène	393,25	10,17	0,87	Sebastian,H.M., Simnick,J.J., Lin,H.-M., Chao,K.-C. J. Chem. Eng . Data 1980, 25, 246.
CO <sub>2</sub>	toluène	422,45	2,58	1,06	
CO <sub>2</sub>	toluène	476,95	1,53	3,38	
CO <sub>2</sub>	toluène	502,75	0,73	5,04	
CO <sub>2</sub>	toluène	542,85	2,25	13,10	
CO <sub>2</sub>	toluène	311,26	9,30	0,20	Nicolaides,G.L., Eckert,C.A. J. Chem. Eng. Data 1978, 23, 152.
CO <sub>2</sub>	toluène	352,59	7,87	0,34	
CO <sub>2</sub>	toluène	393,71	5,83	1,25	
CO <sub>2</sub>	toluène	477,04	2,66	1,47	Morris,W.O., Donohue,M.D. J. Chem. Eng. Data 1985, 30, 259.
CO <sub>2</sub>	toluène	353,15	12,82	1,03	
CO <sub>2</sub>	toluène	383,15	9,08	0,91	
CO <sub>2</sub>	toluène	413,15	7,84	1,31	
CO <sub>2</sub>	toluène	353,40	12,75	1,12	Kim,C.-H., Vimalchand,P., Donohue,M.D. Fluid Phase Equilib. 1986 , 31, 299.
CO <sub>2</sub>	toluène	373,20	12,19	1,76	
CO <sub>2</sub>	toluène	393,20	10,75	0,71	
CO <sub>2</sub>	toluène	263,14	16,23	0,02	Hong,J.H., Kobayashi,R.Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986, 25, 584.
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	473,15	6,81	6,21	Kritschewskij,I.R., Sorina,G.A. Russ. J. Phys. Chem. 1960, ,679 .
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	483,15	1,94	5,63	
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	493,15	2,18	11,25	
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	503,15	2,32	6,33	
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	513,15	1,38	9,96	
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	523,15	1,96	8,55	
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	533,15	2,33	8,70	
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	366,50	7,41	0,50	Shibata*,S.K., Sandler,S.I., J. Chem. Eng. Data, 1989, 34. 419
CO <sub>2</sub>	cyclohexane	410,90	3,33	0,84	

Tableau AII.12 ( suite)

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
CO <sub>2</sub>	éthyl benzène	312,65	8,53	0,09	Mohamed,R.S., Holder,G.D. Fluid Phase Equilib. 1987, 32, 295.
CO <sub>2</sub>	éthyl benzène	366,15	5,52	1,03	
CO <sub>2</sub>	p-xylène	353,20	2,08	1,98	Kim,C.-H., Vimalchand,P., Donohue,M.D. Fluid Phase Equilib. 1986 , 31, 299.
CO <sub>2</sub>	p-xylène	373,40	8,23	2,35	
CO <sub>2</sub>	p-xylène	393,20	7,98	2,96	
CO <sub>2</sub>	p-xylène	312,65	6,04	0,13	Mohamed,R.S., Holder,G.D. Fluid Phase Equilib. 1987, 32, 295.
CO <sub>2</sub>	p-xylène	338,15	5,48	0,27	
CO <sub>2</sub>	p-xylène	366,15	4,61	0,78	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	462,15	2,78	0,49	Sebastian,H.M., Simnick,J.J., Lin,H.-M., Chao,K.-C. J. Chem. Eng. Data 1980, 25, 138.
CO <sub>2</sub>	m-xylène	502,05	1,80	1,89	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	543,35	2,18	4,50	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	310,90	4,94	0,10	Ng,H.-J., Huang,S.-S., Robinson,D.B. J. Chem. Eng. Data 1982, 27 , 119.
CO <sub>2</sub>	m-xylène	338,70	7,57	0,63	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	394,30	4,68	0,18	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	477,60	3,90	1,96	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	303,15	8,48	0,25	Vera,J.H., Orbey,H. J. Chem. Eng. Data 1984, 29, 269.
CO <sub>2</sub>	m-xylène	323,15	3,46	0,28	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	343,15	8,67	0,30	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	312,65	8,88	0,12	Mohamed,R.S., Holder,G.D. Fluid Phase Equilib. 1987, 32, 295.
CO <sub>2</sub>	m-xylène	338,15	6,55	0,24	
CO <sub>2</sub>	m-xylène	366,15	4,42	0,76	
CO <sub>2</sub>	o-xylène	312,65	13,14	4,13	Mohamed,R.S., Holder,G.D. Fluid Phase Equilib. 1987, 32, 295.
CO <sub>2</sub>	o-xylène	312,65	14,75	0,12	
CO <sub>2</sub>	n-décane	344,30	2,83	0,50	Nagarajan,N. and Robinson,R.L., J. Chem. Eng. Data 1986, 31,2, 168
CO <sub>2</sub>	n-décane	377,80	1,23	0,18	
CO <sub>2</sub>	n-décane	277,59	14,94	0,00	Reamer,H.H., Sage,B.H. J. Chem. Eng. Data 1963, 8, 508.
CO <sub>2</sub>	n-décane	310,93	10,48	0,04	
CO <sub>2</sub>	n-décane	344,26	6,11	0,18	
CO <sub>2</sub>	n-décane	377,59	4,01	0,24	
CO <sub>2</sub>	n-décane	410,93	2,86	0,46	
CO <sub>2</sub>	n-décane	444,26	2,97	0,61	
CO <sub>2</sub>	n-décane	510,93	5,96	2,15	

Tableau AII.12 ( suite)

Binaire		T/K	$\delta P$ (%)	$\delta y$ (%)	Références
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	463,05	11,33	0,05	Sebastian,H.M., Simnick,J.J., Lin,H.-M., Chao,K.-C. J. Chem. Eng . Data 1980, 25, 138.
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	542,85	8,43	0,28	
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	623,55	1,14	1,88	
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	343,15	1,60	0,13	Charoensombut-amon,T., Martin,R.J., Kobayashi,R. Fluid Phase Equilib. 1986, 31, 89
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	333,15	0,78	0,05	
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	323,15	1,72	0,06	
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	313,15	2,57	0,05	
CO <sub>2</sub>	n-hexadécane	308,15	3,00	0,06	
CO <sub>2</sub>	n-eicosane	323,20	6,58	0,00	Gasem,K.A.M., Robinson Jr.,R.L. J. Chem. Eng. Data 1985, 30, 53.
CO <sub>2</sub>	n-eicosane	373,20	14,11	0,00	
CO <sub>2</sub>	n-eicosane	310,10	7,42	0,00	Kato,K., Nagahama,K., Hirata,M. Fluid Phase Equilib. 1981, 7, 21 9.
CO <sub>2</sub>	n-eicosane	371,10	5,33	0,00	
CO <sub>2</sub>	m éthyl cyclohexane	311,00	10,41	0,29	Ng,H.-J., Robinson,D.B. Fluid Phase Equilib. 1979, 2, 283.
CO <sub>2</sub>	m éthyl cyclohexane	338,90	6,08	0,83	
CO <sub>2</sub>	m éthyl cyclohexane	394,00	1,07	2,39	
CO <sub>2</sub>	m éthyl cyclohexane	477,20	3,83	2,78	
CO <sub>2</sub>	1,3,5-triméthyl benzène	310,93	7,02	0,15	Robinson,D.B., Huang,S.-S. GPA Research Report 1980, RR-43
CO <sub>2</sub>	1,3,5-triméthyl benzène	352,59	13,46	0,88	
CO <sub>2</sub>	1,3,5-triméthyl benzène	394,26	5,97	0,23	
CO <sub>2</sub>	1,3,5-triméthyl benzène	477,59	3,10	0,84	

---

Dans ce travail, nous proposons de nouvelles méthodes prévisionnelles pour représenter les propriétés physico-chimiques de composés organiques peu volatils. Les études expérimentales de ces composés sont difficiles du fait que leur température d'ébullition normale est élevée et se situe au-delà des limites de leur stabilité thermique. En conséquence, leurs propriétés sont généralement mal connues et estimées à partir de différentes méthodes prévisionnelles. Nous avons utilisé à cet effet la méthode Linear Solvation Energy Relationship (LSER). Cette méthode largement utilisée en chimie organique et pharmacologie a été appliquée pour la première fois aux calculs prévisionnels de génie chimique. L'application de l'approche LSER comporte deux volets : la modélisation des propriétés physico-chimiques en termes de descripteurs LSER et la détermination expérimentale des descripteurs. Il faut souligner que dans le cas de composés peu volatils la détermination des descripteurs a nécessité la mise en place de nouvelles méthodes expérimentales.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous présentons les résultats d'applications du modèle LSER à la thermodynamique des fluides. Elle englobe l'estimation de propriétés physico-chimiques de composés organiques telles que la température d'ébullition normale et les propriétés critiques mais aussi des corrélations permettant le calcul des paramètres de corps purs et de mélanges d'une équation d'état cubique.

Cette étude a permis de démontrer que le modèle LSER est d'une grande utilité pour le mise en place de méthodes prévisionnelles utiles en chimie-physique et en génie chimique des procédés.

---

In this work, we propose new predictive methods to represent physico-chemical properties of nonvolatile organic compounds. The experimental studies of these compounds are difficult because their normal boiling point is high and it is situated beyond the limits of their thermal stability. Consequently, their properties are generally badly known and estimated from various predictive methods. We used for the prediction purpose the method "Linear Solvation Energy Relationship" (LSER). This method widely used in organic chemistry and pharmacology was applied for the first time to the predictive calculations in the field of the chemical engineering. The application of the LSER approach involves two aspects: the first one is the modeling of the physico-chemical properties in terms of LSER descriptors and the second is the experimental determination of descriptors. It is necessary to underline that in the case of nonvolatile compounds the determination of descriptors required the implementation of new experimental methods.

In the second part of this report, we present results of applications of the LSER model to the thermodynamics of fluids. The estimation of physico-chemical properties of organic compounds such as the normal boiling point and the critical properties is concerned. Correlation of cubic equation of state parameters is also dealt with.

It was demonstrated that LSER model is a useful tool for implementation of predictive methods in the field of physical - chemistry and chemical engineering.

---