



HAL
open science

Contribution à la détermination des propriétés thermodynamiques des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol

Saïd Tabai

► **To cite this version:**

Saïd Tabai. Contribution à la détermination des propriétés thermodynamiques des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1997. Français. NNT : 1997METZ030S . tel-01777215

HAL Id: tel-01777215

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777215>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

6115815

S/Mz
97130

UNIVERSITE DE METZ

UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées

Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique

THESE

présentée par

Saïd TABAI

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS DANS L'EAU ET
DANS LE 1-OCTANOL

soutenu publiquement le 23 Juin 1997

Membres du Jury

Président: J. JOSE *Professeur - Université de Lyon I*

Rapporteurs:

J. JOSE *Professeur - Université de Lyon I*
I. KIKIC *Professeur - Université de Trieste (Italie)*

Examineurs:

C. ACHARD *Maitre de Conférences - Université de Metz*
S.K. MALANOWSKI *Professeur - IChF PAN - Varsovie (Pologne)*
M. ROGALSKI *Professeur - Université de Metz*
L. SCHUFFENECKER *Professeur - ENSIC - INPL (Nancy)*
R. SOLIMANDO *Maitre de Conférences - ENSIC - INPL (Nancy)*

UNIVERSITE DE METZ

UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées

Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique

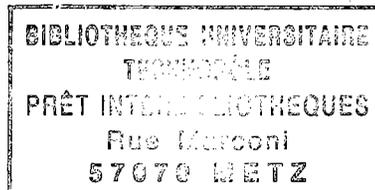
THESE

présentée par

Saïd TABAI

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT



Reçu le 05 Juin 1998

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS DANS L'EAU ET
DANS LE 1-OCTANOL

soutenue publiquement le 23 Juin 1997

Membres du Jury

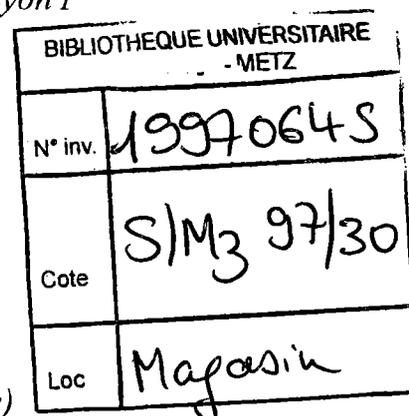
Président: J. JOSE *Professeur - Université de Lyon I*

Rapporteurs:

J. JOSE *Professeur - Université de Lyon I*
I. KIKIC *Professeur - Université de Trieste (Italie)*

Examineurs:

C. ACHARD *Maître de Conférences - Université de Metz*
S.K. MALANOWSKI *Professeur - IChF PAN - Varsovie (Pologne)*
M. ROGALSKI *Professeur - Université de Metz*
L. SCHUFFENECKER *Professeur - ENSIC - INPL (Nancy)*
R. SOLIMANDO *Maître de Conférences - ENSIC - INPL (Nancy)*



A la mémoire de mon père

A toute ma famille

Et à tous les êtres qui me sont chers.

«Ces voix sont toutes différentes...

Et quand elles racontent la vie...

Elles ne disent pas ce que c'est la vie.

On dirait qu'elles se bornent à répondre aux autres voix qui disent:

'La vie est horrible, absurde, inquiétante et invivable...'

- Même quand c'est horrible, et soi-disant absurde et comme vous dites invivable, inquiétant, ce n'est jamais aussi horrible absurde invivable inquiétant que c'est beau quand c'est beau.»

Extrait Des Bêtes de Prévert.

Je remercie Messieurs les Professeurs M. ROGALSKI, M. DIRAND et S.K. MALANOWSKI pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur M. ROGALSKI qui a dirigé ce travail.

Que Messieurs les Membres du jury trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à ce travail: R. SOLIMONDO de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy et F. ZBIGNIEW de l'Institut de Chimie Physique de Varsovie.

Enfin, je remercie tous les membres des laboratoires, ainsi que tous ceux qui m'ont apporté leur aide et leur amitié pendant ces années.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	7
--------------------------	----------

CHAPITRE I

BASES THERMODYNAMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES DANS LA CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT.....	10
---	-----------

I.1 - DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DE LA MIGRATION DES POLLUANTS.....	10
---	-----------

I.1.1 - Coefficients de partage dans les systèmes écologiques.....	11
--	----

I.1.2 - Partage des polluants chimiques dans l'environnement.....	13
---	----

I.1.3 - Propriétés thermodynamiques nécessaires: coefficient de partage 1-octanol-eau.....	15
---	----

I.2 - PRINCIPALES TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.....	17
---	-----------

I.2.1 - Aperçu historique.....	18
--------------------------------	----

I.2.2 - Présentation des principales techniques expérimentales.....	20
---	----

I.2.2.1 - Détermination des γ^∞ par mesure des équilibres liquide-vapeur.....	20
---	----

I.2.2.2 - Détermination des γ^∞ par chromatographie.....	22
--	----

a - Chromatographie liquide-gaz (GLC).....	22
--	----

b - Chromatographie liquide-liquide (LLC).....	24
--	----

I.2.2.3 - Détermination des γ^∞ par d'autres méthodes.....	25
--	----

a- Méthode de strippage d'un gaz.....	25
---------------------------------------	----

b- Chromatographie ' Head space'.....	25
---------------------------------------	----

c- Méthode du point de rosée.....	26
-----------------------------------	----

I.2.3 - Conclusion: précision relative de chaque méthode.....	26
I.3 - REPRESENTATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DANS LES SYSTEMES AQUEUX ET ALCOOLIQUES.....	27
I.3.1 - Description moléculaire des interactions dans les systèmes aqueux et alcooliques.....	27
I.3.2 - Méthodes Prédictives permettant l'estimation des coefficients d'activité à dilution infinie.....	29
I.3.2.1 - Modèles corrélatifs MOSCED.....	30
a - Modèle MOSCED.....	30
b - Modèle MOSCED II.....	34
c - Conclusion: qualités des modèles MOSCED.....	35
I.3.2.2 - Modèle de contribution de groupes UNIFAC.....	36
a - Partie combinatoire. Expression de Stavermann.....	37
b - Partie résiduelle.....	38
c - Modifications du modèle UNIFAC.....	41
α - Modification de Gmehling et Weidlich.....	41
β - Modification de Larsen.....	43
I.4 - CONCLUSION.....	45

CHAPITRE II

PRINCIPALES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS.....	46
II.1 - DESCRIPTION DES PHENOLS ET DES CHLOROPHENOLS.....	46
II.2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE: PROPRIETES PHYSICO- CHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS A TEMPERATURE AMBIANTE.....	47
II.3 - PRESSIONS DE VAPEUR DES CHLOROPHENOLS.....	51

II.4 - PRESENTATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES CHOISIES DANS NOTRE ETUDE.....	56
---	-----------

CHAPITRE III

EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES CHLOROPHENOLS EN SOLUTION.....	58
---	-----------

III.1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	60
---	-----------

III.1.1 - Description de l'ébulliomètre.....	60
--	----

III.1.2 - Appareillages annexes.....	62
--------------------------------------	----

III.1.2.1 - Mesure de la température.....	62
---	----

III.1.2.2 - Mesure de la pression.....	62
--	----

III.1.2.3 - Régulation de la pression.....	62
--	----

III.2 - VERIFICATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL: MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR DES SOLVANTS PURS.....	63
---	-----------

III.2.1 - Pression de vapeur saturante de l'eau.....	63
--	----

III.2.2 - Pression de vapeur saturante de 1-octanol.....	65
--	----

III.3 - ETUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES.....	66
--	-----------

III.3.1 - Protocole expérimental.....	66
---------------------------------------	----

III.3.2 - Résultats expérimentaux.....	66
--	----

III.3.3 - Calcul des coefficients d'activité à dilution infinie à partir des mesures ébulliométriques.....	67
---	----

III.3.3.1 - Aspect thermodynamique.....	67
---	----

III.3.3.2 - Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau.....	71
---	----

III.3.3.3 - Comparaison avec la littérature.....	75
--	----

III.4 - ETUDE DES SOLUTIONS DANS LE 1-OCTANOL.....	77
---	-----------

III.4.1 - Protocole expérimental.....	77
---------------------------------------	----

III.4.2 - Résultats expérimentaux.....	78
--	----

III.4.3 - Calcul des coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol: échec de la méthode de Gautreaux et Coates.....	79
---	----

III.4.4 - Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol.....	81
III.4.4.1 - Description du modèle S.S.F.....	81
III.4.4.2 - Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol.....	85

III.5 - CONCLUSION - COEFFICIENTS DE PARTAGE

OCTANOL-EAU.....	91
-------------------------	-----------

CHAPITRE IV

MESURE DES ENTHALPIES D'EXCES ET CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS EN SOLUTION AQUEUSE ET ALCOOLIQUE.....	94
---	-----------

IV.1 - DESCRIPTION SOMMAIRE DU DISPOSITIF DE MESURE DES ENTHALPIES D'EXCES.....

IV.1.1 - Principe de la mesure calorimétrique.....	97
IV.1.2 - Présentation sommaire du calorimètre.....	98

IV.2 - VERIFICATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....

IV.2.1 - Comparaison avec les résultats de la littérature.....	100
IV.2.2 - Mesure de reproductibilité.....	102

IV.3. - MESURE DES ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES.....

IV.3.1 - Méthodologie expérimentale.....	103
IV.3.2 - Résultats expérimentaux.....	104
IV.3.2.1 - Enthalpies d'excès des systèmes binaires: eau + chlorophénols.....	104
IV.3.2.2 - Enthalpies d'excès des systèmes binaires: 1-octanol + chlorophénols.....	109
IV.3.2.3 - Enthalpies d'excès des systèmes ternaires: 1-octanol saturé d'eau + chlorophénols.....	106

IV.4. - CONCLUSION - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS DANS L'EAU ET DANS LE 1-OCTANOL A 323,45 K.....	122
---	------------

CHAPITRE V**MESURE DES MASSES VOLUMIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES ET ALCOOLIQUES DE CHLOROPHENOLS.....127**

V.1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	127
V.3.1 - Principe du densimètre.....	128
V.3.2 - Description de l'appareillage.....	129
V.3.3 - Préparation des échantillons.....	130
V.2 - DETERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES PARTIELS.....	131
V.1.1 - Méthode de volumes molaires apparents.....	131
V.1.2 - Méthodologie expérimentale.....	132
V.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	134
V.3.1 - Résultats expérimentaux.....	134
V.3.2 - Discussion des résultats.....	136
a - Relation entre K^{O-W} et $\bar{v}_2^{-\infty}$	136
b - Corrélations de Tarasawa.....	137

CHAPITRE VI**PREDICTION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS EN SOLUTION A L'AIDE DU MODELE UNIFAC.....142**

VI.1 - DESCRIPTION DES BASES DE DONNEES UTILISEES POUR TESTER LE MODELE UNIFAC.....	143
VI.1.1- Base de données I.....	143
VI.1.2 - Base de données II.....	144
VI.2 - CALCUL DES ENTHALPIES D'EXCES AVEC LE MODELE UNIFAC.....	146
VI.3 - PREDICTION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE ET DES ENTHALPIES D'EXCES A L'AIDE DES MODELES UNIFAC.....	148
VI.3.1 - Calcul avec les paramètres originaux des auteurs.....	148

VI.3.2 - Estimation des paramètres d'interactions des modèles UNIFAC.....	150
VI.4 - CORRELATION DES PARAMETRES D'INTERACTION DE GROUPES.....	154
VI.5 - PREDICTION DES ENTHALPIES D'EXCES DES SYSTEMES TERNAIRES : Eau(1) + 1-octanol(2) + Chlorophénol(3).....	161
VI.6 - CONCLUSION.....	163
<i>CONCLUSION GENERALE.....</i>	<i>165</i>
<i>BIBLIOGRAPHIE.....</i>	<i>168</i>
<i>ANNEXES</i>	
ANNEXES A.....	179
ANNEXES B.....	182
ANNEXES C.....	209
ANNEXES D.....	212
ANNEXES E.....	220
ANNEXES F.....	228

INTRODUCTION

Cadre et but de notre travail.

Parmi toutes les espèces chimiques polluantes, les composés organiques volatils, les pesticides, les biphényles polychlorés (PCBs), les phénols et les chlorophénols posent un problème important. Ces composés sont d'une grande résistance au temps et apparaissent en quantités variables, du fait de leurs migrations dans tous les compartiments de l'environnement: air, eau, sol, sédiments, aérosols, faune et flore.

Le contrôle régulier des traces de ces polluants dans les différents écosystèmes peut permettre à long terme de développer une réglementation sur l'utilisation et la production de ces produits chimiques. Ce contrôle doit renseigner sur la sensibilité d'un compartiment à un type de pollution. Il s'agit d'une part, de savoir dans quel compartiment le produit toxique apparaît en plus grande concentration et est donc le plus facile à détecter, d'autre part, de repérer l'accumulation du polluant dans un écosystème particulier, préférentiellement à un autre.

La thermodynamique peut fournir une aide considérable à la résolution de ce problème. L'étude des équilibres entre phases permet, ainsi que nous allons le montrer dans cette étude, d'effectuer des bilans de matière dans chacun des compartiments de l'environnement, moyennant la détermination d'un nombre restreint de propriétés thermodynamiques. Les propriétés concernées, essentiellement les coefficients d'activité à dilution infinie, peuvent être

obtenues expérimentalement, mais doivent également pouvoir être reproduites grâce à des modèles thermodynamiques adaptés.

Le but de ce travail est d'apporter une contribution à la connaissance et à la compréhension des propriétés thermodynamiques des solutions diluées de composés chimiques reconnus comme polluants. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol. Nous avons envisagé une étude de propriétés thermodynamiques (coefficients d'activité à dilution infinie, enthalpies de mélange, volumes apparents ainsi que certains propriétés de corps purs tel que les enthalpies et les températures de fusion) en vue de compléter les données disponibles dans la littérature et pour acquérir les informations nécessaires pour proposer une méthode prévisionnelle permettant d'accéder aux coefficients d'activité à dilution infinie et les coefficients de partage octanol-eau.

Plan de l'exposé.

Il comprend 6 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous donnerons une description thermodynamique de la migration des polluants à longue durée de vie, basée sur l'équilibre entre phases représentant les différents compartiments de l'environnement. Nous présentons ensuite, les différentes méthodes expérimentales permettant la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie. Enfin, nous présenterons un aperçu de quelques méthodes prédictives qui permettent l'estimation de ces coefficients d'activité.

Le deuxième chapitre sera consacré à une revue bibliographique des principales propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des chlorophénols.

Dans le troisième chapitre, nous donnerons une description de la méthode ébulliométrique dynamique utilisée pour la mesure des équilibres liquide-vapeur des solutions diluées des chlorophénols dans l'eau et le 1-octanol, puis la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie correspondants.

Le quatrième chapitre sera consacré à la description de la calorimétrie différentielle que nous avons utilisée pour la mesure des enthalpies d'excès des chlorophénols dans l'eau, le

1-octanol et le 1-octanol saturé d'eau puis à la détermination des enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie.

Nous étudierons ensuite, les propriétés volumétriques des chlorophénols dans l'eau et le 1-octanol par la détermination des volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie.

Le dernier chapitre sera consacré à la modélisation de nos données expérimentales grâce à des modifications de certaines versions du modèle UNIFAC (Larsen *et al.*, 1987 et Gmehling *et al.*, 1993), basées sur des corrélations de certains paramètres d'interaction au moyen de descripteurs physico-chimiques.

CHAPITRE I

BASES THERMODYNAMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES DANS LA CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

I.1 - DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DE LA MIGRATION DES POLLUANTS.

On peut raisonnablement considérer que les concentrations d'un produit toxique à longue durée de vie dépendent entièrement des conditions d'équilibre entre les phases représentant les différents compartiments de l'environnement: air, eau, sol, sédiments, aérosols, faune et flore. Nous considérons successivement chacun des compartiments de l'environnement en équilibre avec l'eau. Soit un constituant i , réparti entre la phase aqueuse, notée W , et une phase α , constituée par un des compartiments de l'environnement (air, sol, sédiments, matière en suspension). L'équilibre thermodynamique peut se représenter au moyen du coefficient de partage, $KX_i^{W-\alpha}$, entre la phase aqueuse et la phase α .

1.1.1 - Coefficients de partage dans les systèmes écologiques.

Le partage, air-eau, de type liquide-gaz, est le plus facile à représenter. Le coefficient de partage définit dans l'échelle des fractions molaires, KX_i^{A-W} , du composé i entre la phase aqueuse et l'air est le rapport des fractions molaires de i respectivement, dans la phase air, x_i^A , et dans la phase aqueuse, x_i^W :

$$KX_i^{A-W} = \frac{x_i^A}{x_i^W} \quad (I.1)$$

Ce rapport peut s'exprimer à partir de l'équation d'équilibre thermodynamique, c'est à dire l'expression exprimant l'uniformité du potentiel chimique du constituant i entre les deux phases:

$$g_i^A = g_i^W \quad (I.2)$$

En considérant que la phase gazeuse est composée de gaz parfaits et que le polluant i apparaît sous forme de traces (très faibles concentrations), on aboutit alors à l'expression:

$$x_i^W \cdot \gamma_i^\infty \cdot P_i^{\text{vap}}(T) = x_i^A \cdot P^0 \quad (I.3)$$

avec $P^0 = 1 \text{ atm} = \text{Pression standard de référence}$

ou bien encore:

$$x_i^W \cdot H_i(T) = x_i^A \cdot P^0 \quad (I.4)$$

dans laquelle $P_i^{\text{vap}}(T)$ et $H_i(T)$ sont la pression de vapeur et la constante de Henry à la température T , γ_i^∞ est le coefficient d'activité à dilution infinie du constituant i dans la phase aqueuse. Finalement, le coefficient de partage air-eau s'écrit:

$$KX_i^{A-W} = \frac{H_i(T)}{P^0} \quad (I.5)$$

Par conséquent, connaissant le coefficient d'activité à dilution infinie du produit et la pression de vapeur ou sa constante de Henry, on peut déduire de sa concentration dans l'air, sa concentration dans l'eau, ou vice-versa.

Il a été observé que le coefficient de partage eau-octanol est très proche de celui observé entre l'eau et les lipides, constituant principal de la matière grasse des organismes vivants. Ainsi, le coefficient de partage animal-eau peut être déterminé par simple mesure du coefficient de partage octanol-eau, KX_i^{O-W} . Le 1-octanol et l'eau sont partiellement miscibles et forment deux phases, une phase constituée par l'eau pratiquement pure et l'autre composée de 73 % molaire de 1-octanol et 27 % molaire d'eau. Le coefficient de partage octanol-eau, KX_i^{O-W} , et le coefficient de partage animal-eau, KX_i^{N-W} , sont liés par la relation suivante:

$$KX_i^{N-W} = x_i^N \cdot KX_i^{O-W} \quad (I.6)$$

dans laquelle x_i^N est la fraction de graisse dans le tissu animal. La valeur moyenne de 0,05 est fréquemment utilisée.

Le partage d'une espèce chimique dans les deux phases, organique (1-octanol) et aqueuse (eau), dépend de l'hydrophobicité de cette espèce. Les composés hydrophobes se concentrent dans la phase organique alors que les éléments hydrophiles se retrouvent principalement dans la phase aqueuse. Il s'en suit que le coefficient de partage octanol-eau donne une indication de l'hydrophobicité d'une substance chimique.

L'analyse est identique à la précédente dans le cas des coefficients de partage, végétal-eau, sol-eau, sédiment-eau et matière en suspension-eau. On considère alors la fraction de graisse présente dans le milieu concerné. On obtient ainsi les expressions suivantes:

$$KX_i^{V-W} = x_i^V \cdot KX_i^{O-W} \quad (I.7)$$

$$KX_i^{S-W} = x_i^S \cdot KX_i^{O-W} \quad (I.8)$$

$$KX_i^{D-W} = x_i^D \cdot KX_i^{O-W} \quad (I.9)$$

$$KX_i^{M-W} = x_i^M \cdot KX_i^{O-W}, \quad (I.10)$$

dans lesquelles les symboles KX représentent les coefficients de partage correspondants (végétal-eau, sol-eau, sédiment-eau et matière en suspension-eau) et les coefficients x_i^V , x_i^S , x_i^D et x_i^M sont les fractions de graisse dans le milieu considéré.

Dans le cas des végétaux, la valeur $x_i^V = 0,02$ est couramment utilisée. Ainsi $x_i^V < x_i^N$. Cette inégalité est également vérifiée dans le cas des autres milieux.

1.2 - Partage des polluants chimiques dans l'environnement.

Les équations (I.5) à (I.10) sont à la base de deux types d'analyses. La première analyse consiste à isoler le compartiment dans lequel le polluant sera le plus fortement concentré. En effet, si la concentration d'un composé chimique dans l'océan est connue, sa concentration dans l'air, le sol, la faune ou la flore peut être déterminée. Par comparaison entre les divers coefficients de partage, on peut décider à priori, lequel des compartiments de l'environnement doit être contrôlé afin de détecter plus facilement et plus rapidement la pollution chimique.

Le second type d'analyses qui peuvent être effectuées avec les équations précédentes concerne la distribution globale d'un élément chimique. Si nous connaissons la quantité de matière totale, libérée dans l'environnement, M_i par différentes productions mondiales, alors un bilan de matière total peut être effectué:

$$M_i = C_i^A V_A + C_i^W V_W + C_i^S V_S + C_i^D V_D + C_i^N V_N + C_i^V V_V + C_i^M V_M \quad (I.11)$$

où V_A , V_W , V_S , V_D , V_N , V_V et V_M sont respectivement les volumes de l'air, de l'eau, du sol, des sédiments, de la faune, de la flore et des matières en suspension. Chacun de ces volumes peut être estimé grossièrement. Ils sont de l'ordre de plusieurs milliards de m^3 . C_i^A , C_i^W , C_i^S , C_i^D , C_i^N , C_i^V et C_i^M sont les concentrations volumiques (en mole m^{-3}) de l'espèce i dans chacun des compartiments considérés.

Dans la pratique, le coefficient de partage est exprimé comme le rapport des concentrations dans les deux phases plutôt que comme le rapport de fractions molaires précédemment défini. La relation entre ces deux définitions est donnée par l'équation suivante:

$$K_i = KX \cdot \frac{V_{\text{phase aqueuse}}}{V_{\text{phase octanol}}} \quad (\text{I.12})$$

dans laquelle les volumes molaires partiels du constituant dans l'eau et dans le 1-octanol sont assimilés aux volumes molaires de l'eau et de la phase organique, respectivement $V_{\text{phase aqueuse}}$ et $V_{\text{phase octanol}}$.

Si on introduit les équations (I.5) à (I.10) dans l'équation (I.11), on obtient:

$$M_i = C_w \cdot \left[K_i^{A-w} V_A + V_w + K_i^{S-w} V_S + K_i^{D-w} V_D + K_i^{N-w} V_N + K_i^{V-w} V_V + K_i^{M-w} V_M \right] \quad (\text{I.13})$$

Par conséquent, connaissant M_i et le coefficient de partage octanol-eau, nous pouvons déterminer sa concentration dans l'eau et ainsi dans tous les compartiments de l'environnement.

Pour les composés très hydrophobes, K^{O-w} est de l'ordre de 10^5 ou plus. Dans le cas du pesticide DDT par exemple, la valeur est d'environ 10^6 . En conséquence, ces composés seront majoritairement présents dans les phases organiques, c'est à dire dans les tissus des animaux. Des études menées sur le terrain concernant des poissons, des oiseaux et d'autres animaux, confirment effectivement une bioaccumulation de ces composés dans la chaîne alimentaire. Actuellement, les insecticides et pesticides sont sélectionnés de manière à posséder des coefficients de partage octanol-eau beaucoup plus faible, ce qui permet d'éviter leur bioaccumulation.

1.3 - Propriétés thermodynamiques nécessaires: coefficient de partage octanol-eau.

Il est intéressant de constater que des renseignements aussi importants que la concentration des polluants dans les différents écosystèmes sont en fait obtenus à partir d'un nombre limité de données thermodynamiques:

- coefficient de partage octanol-eau.
- constante de Henry du polluant dans l'eau.
- pressions de vapeur saturante des polluants.

En particulier, le paragraphe précédent a montré l'importance du coefficient de partage octanol-eau, KX_i^{O-W} . De manière générale, considérons un composé polluant i réparti dans une phase aqueuse riche en eau, notée W , et une phase organique riche en octanol, notée O . L'équilibre de partage se traduit par l'équation d'uniformité du potentiel chimique de i entre les deux phases liquides:

$$g_i^W = g_i^O \quad (I.14)$$

Le potentiel chimique de i dans les phases liquides considérées peut s'exprimer en fonction du potentiel chimique du constituant i liquide pur dans les mêmes conditions de température et de pression, g_i^* , et des activités du constituant i dans les phases aqueuse et organique, a_i^W et a_i^O . On obtient ainsi:

$$g_i^* + RT \ln(a_i^W) = g_i^* + RT \ln(a_i^O) \quad (I.15)$$

L'équation (I.14) devient alors:

$$a_i^W = a_i^O \quad (I.16)$$

$$\text{avec } \begin{cases} a_i^W = x_i^W \cdot \gamma_i^W \\ a_i^O = x_i^O \cdot \gamma_i^O \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

Dans les dernières expressions (I.17), x_i et γ_i représentent respectivement la fraction molaire et le coefficient d'activité du constituant i dans la phase considérée. Finalement, le coefficient de partage octanol-eau, KX_i^{O-W} , s'exprime par la relation suivante:

$$KX_i^{O-W} = \frac{x_i^O}{x_i^W} = \frac{\gamma_i^W}{\gamma_i^O} \quad (\text{I.18})$$

Plusieurs hypothèses simplificatrices sont couramment admises:

- le polluant est présent à l'état de traces dans les deux phases. On peut donc confondre les coefficients d'activité avec leur valeur à dilution infinie.

- La présence d'alcool dans la phase aqueuse peut être négligée. En conséquence, le coefficient d'activité dans la phase aqueuse peut être confondu avec sa valeur dans l'eau pure, $\gamma_i^{W,*}$.

- En première approximation, il est de coutume de négliger la présence d'eau dans la phase organique. Cette hypothèse est cependant hasardeuse puisque la teneur en eau dans le 1-octanol saturé est voisine de 23 %. Dans ces conditions, on pourra également considérer: $\gamma_i^O \cong \gamma_i^{O,*}$ (coefficient d'activité de i dans le 1-octanol pur).

Avec ces hypothèses simplificatrices, la relation (I.18) devient:

$$KX_i^{O-W} \cong \frac{\gamma_i^{\infty,W}}{\gamma_i^{\infty,O}} \quad (\text{I.19})$$

dans laquelle $\gamma_i^{\infty,W}$ et $\gamma_i^{\infty,O}$ représentent respectivement les coefficients d'activité à dilution infinie mesurés dans les binaires i -eau et i -1-octanol.

Il est donc possible d'étudier séparément les binaires polluant-eau et polluant-1-octanol sans considérer les interactions ternaires polluant-1-octanol-eau, ce qui constitue une simplification importante. Cette hypothèse a été validée pour de nombreux solutés, y compris dans le cas où les composés présentent une forte association avec le 1-octanol (Dallas et Carr, 1992).

Ainsi, Il est très important de bien maîtriser les techniques expérimentales ainsi que les modèles théoriques permettant d'accéder aux coefficients d'activité à dilution infinie dans les mélanges binaires polluant-eau et polluant-1-octanol, voire dans les mélanges ternaires polluant-1-octanol-eau.

1.2 - PRINCIPALES TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

Dans un mélange binaire, les coefficients d'activité à dilution infinie caractérisent les interactions entre le solvant et le soluté (Mc Millan et Mayer, 1945). Dans la pratique, on détermine les coefficients d'activité dans des solutions très diluées et on cherche à extrapoler les valeurs obtenues à concentration nulle. Dans ce cas, les techniques expérimentales habituelles doivent être utilisées avec une grande précaution, à cause de la faible concentration des produits. Les méthodes expérimentales suggérées pour la mesure des coefficients d'activité à dilution infinie peuvent être classées en deux catégories:

- Des méthodes basées sur la mesure des équilibres liquide - vapeur.
- Des méthodes chromatographiques utilisant soit la chromatographie liquide-gaz, soit la chromatographie liquide-liquide, soit l'analyse directe de la composition d'un gaz inerte après barbotage dans la solution considérée.

Les techniques chromatographiques peuvent fournir directement les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie. Le principe de la méthode directe consiste à mesurer le temps de rétention du soluté, dans une colonne contenant le solvant comme phase stationnaire.

Cette technique est largement utilisée et peut servir à la mesure d'autres propriétés thermodynamiques telles que les constantes de Henry et les seconds coefficients du Viriel.

Il est également possible d'utiliser la chromatographie pour analyser la concentration d'un soluté dans la phase gazeuse obtenue en faisant barboter un gaz inerte dans le liquide contenant le soluté dilué et volatil. Cette méthode est basée sur la variation de la composition de la vapeur quand les composés dilués du mélange sont extraits de la solution par le flux d'un gaz inerte (Fowles et Scott, 1963; Leroi *et al.*, 1977).

1.2.1 - Aperçu historique.

Bien que le concept théorique et expérimental des coefficients d'activité à dilution infinie soit apparu avant 1955 (Carlson et Colburn, 1942; Redlich et Kister, 1948; Nord, 1952; Ibi et Dodge, 1953), ce sont Gautreaux et Coates (1955) qui ont développé les premiers les fondements théoriques permettant d'obtenir les γ^∞ à partir de données d'équilibres liquide-vapeur obtenues sous différentes conditions expérimentales. Historiquement, le développement des techniques expérimentales permettant la mesure des coefficients d'activité à dilution infinie a traversé différentes périodes.

a - Période préliminaire (1955 - 1976).

Cette période voit l'apparition des méthodes ébulliométriques (Hala *et al.*, 1967; Kojima *et al.* 1968; Tochigi et Kojima, 1976, 1977; Ellis et Jonah, 1962) et de la chromatographie liquide-gaz (GLC) (Martin, 1956; Kobayashi *et al.*, 1967, Anand *et al.*, 1975, Belfer, 1972). Les méthodes chromatographiques utilisées permettaient essentiellement d'étudier les solutés volatils dans des solvants peu volatils.

b - Période de développement (1977 - 1990).

Leroi *et al.* (1977) ont proposé la technique basée sur le strippage d'un gaz qui a concurrencé la méthode GLC conventionnelle. Plusieurs résultats expérimentaux ont montré l'efficacité des approches basées sur cette technique (Richon *et al.*, 1980; Hradetzky *et al.*,

1990) et spécialement dans le cas des systèmes possédant des valeurs élevées de γ^∞ (Li *et al.*, 1993).

Eckert *et al.* (1981) ont proposé la méthode ébulliométrique différentielle et ont modifié les expressions avancées par Gautreaux et Coates (1955) en introduisant une correction qui tient compte de la non idéalité de la phase vapeur. Depuis, plusieurs travaux concernant l'amélioration de la conception des appareils ébulliométriques différentiels ont été publiés (Sandler *et al.*, 1988; Tramp et Eckert, 1990; Moore *et al.*, 1995). Alessi *et al.* (1986) ont proposé la méthode statique différentielle qui a été considérée comme une bonne méthode complémentaire de la technique ébulliométrique différentielle.

Simultanément, les techniques de chromatographie liquide-gaz ont été considérablement améliorées (Itsuki *et al.*, 1987; Barr et Newshaw, 1987; Belfer *et al.* 1984, 1990; Park, 1988 et Choeng et Carr, 1990) en particulier, par le développement considérable de la méthode 'head space' conventionnelle qui a été largement utilisée à cause de sa simplicité, sa rapidité et son efficacité. La chromatographie liquide-liquide (LLC) a été également utilisée dans cette période, en particulier la chromatographie liquide haute performance (HPLC), (Djerki et Laub, 1988). Celle ci conduit, toutefois, à des résultats moins bons que ceux obtenus avec la chromatographie liquide-gaz (Tiegs *et al.*, 1986).

c - Période d'application (depuis 1991).

Cette période est caractérisée par la concurrence entre des méthodes dont les applications devenaient plus complexes et par l'intérêt qu'a suscité l'étude des solutions aqueuses. En 1993, Trampe et Eckert ont proposé la méthode de point de rosée pour la mesure des systèmes de faible volatilité relative (inférieure à 0,3). Li *et al.* (1993) ont aussi développé la technique basée sur le strippage d'un gaz avec l'analyse de la phase vapeur, pour les systèmes de très grande volatilité relative (10^4 ou 10^5); Wobst *et al.* (1992) ont modifié cette technique en effectuant, en plus de la phase vapeur, l'analyse de la phase liquide, pour les solutés moins volatils. Les méthodes chromatographiques ont été perfectionnées, notamment dans le but de mesurer les coefficients d'activité dans les solvants volatils (Orbey et Sandler, 1991; Tse et Sandler, 1994). La méthode de distillation de Rayleigh a également été appliquée à la mesure des coefficients d'activité des solutions diluées contenant des constituants ayant une volatilité relative importante (Dohnal et Harakova, 1991).

Malgré le nombre important de techniques permettant la mesure des γ^∞ , certains systèmes sont encore difficiles à mesurer, en particulier ceux présentant une grande volatilité relative ou ceux dans lesquels le soluté est presque insoluble dans le solvant comme c'est le cas dans les systèmes alcane-eau. Dans ce qui suit, nous donnons le principe de quelques techniques expérimentales utilisées dans la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie. Nous décrivons plus particulièrement, les méthodes que nous avons mises en application, c'est à dire les méthodes ébulliométriques.

1.2.2 - Présentation des principales techniques expérimentales.

1.2.2.1 - Détermination des γ^∞ par mesure des équilibres liquide - vapeur.

Toutes les méthodes basées sur la mesure des équilibres liquide-vapeur peuvent être utilisées pour la détermination des γ_1^∞ à condition que les compositions des solutés dans la phase liquide soient très faibles. La limitation de ces méthodes provient essentiellement de la détermination analytique des concentrations des phases en équilibre.

Dans les méthodes dynamiques, les deux phases en ébullition sont mises en circulation forcée et analysées après l'obtention d'un état d'équilibre dans un séparateur de phases. Il s'agit en fait, à température (ou pression) donnée, de déterminer la pression (ou la température) et les compositions des phases liquide et vapeur en équilibre. Une autre façon de procéder consiste à déterminer les pressions saturantes uniquement. Dans ce cas, les concentrations des deux phases en équilibre sont déterminées à partir d'un bilan de matière sur le séparateur de phase et d'un calcul tenant compte de considérations thermodynamiques de mesure. La détermination des coefficients d'activité à dilution infinie est habituellement effectuée en utilisant cette seconde méthode.

Dans les méthodes statiques, les mesures simultanées de pression, température (et dans certains cas, composition des phases) sont effectuées dans un système en équilibre thermodynamique. Ces méthodes sont difficiles à mettre en oeuvre et les mesures sont longues et fastidieuses. En général, les méthodes statiques sont utilisées pour mesurer la température, la pression et la composition du liquide. Elles fournissent donc généralement un jeu de données 'incomplet' (T,P,x).

Les méthodes dynamiques qui permettent une détermination complète (T, P, x, y) des équilibres liquide-vapeur sont largement utilisées. De nombreux appareils à circulation sont décrits dans la littérature (Hala, 1958). On peut citer entre autres, les appareils à circulation de la phase vapeur décrits par Othmer, (1928) et Kortum, (1953), ou à circulation des deux phases liquide et vapeur (Jones *et al.*, 1943; Gillespie, 1946; Brown et Ewald, 1950; Scatchard et Ticknor, 1952 et Rogalski et Malanowski, 1977, 1980).

C'est seulement à partir du moment où l'on a pu disposer des instruments permettant la mesure précise des températures et pressions, ainsi que de moyens de calcul suffisants pour ajuster les paramètres d'un modèle sur un ensemble quelconque de données expérimentales, que les mesures statiques ont pu être utilisées avec profit. Le principe fondamental du calcul des paramètres d'une représentation polynomiale à partir des mesures "incomplètes" T, P et x, a été énoncé la première fois par Barker (1953).

Actuellement, grâce au développement des calculs sur ordinateur et surtout, grâce à l'amélioration des techniques expérimentales, les méthodes statiques connaissent un net regain d'intérêt, car elles permettent d'atteindre une précision, qui reste inaccessible aux ébulliomètres classiques. Les principales améliorations, non applicables aux méthodes dynamiques, sont les suivantes:

- L'utilisation de thermostats permettant de réguler la température au millième de degré.
- L'introduction de quantités de produits exactement connues, soit à l'aide de pompes volumétriques précises (Gibbs et Van Ness, 1972; Ronc et Ratcliff, 1976 et Hwang et Robinson, 1977), soit déterminées directement par pesées (Pemberton, 1975).

Parallèlement, les méthodes dynamiques sont de moins en moins utilisées. Il est évident qu'elles ne peuvent pas atteindre la même précision, qu'il s'agisse de la mesure de la température, dont la précision dépend essentiellement des fluctuations de fonctionnement de l'ébulliomètre ou de la détermination des fractions molaires, qui doit se faire par référence à un étalonnage d'indice de réfraction, de densité ou d'analyse chromatographique.

Certaines critiques ont notamment été formulées à leur rencontre (Van Ness *et al.*, 1973; Abbot, 1977; Kemeny et Manczinger, 1978), à savoir qu'il serait impossible d'obtenir la

composition de la phase vapeur, y , sans commettre d'importantes erreurs systématiques. Ceci expliquerait le fait que les mesures complètes (T,P,x,y) sont de plus en plus rares dans la littérature.

Certains auteurs (Berro, 1975; Rogalski et Malanowski, 1977,1980 et Katherine *et al.*, 1988) ne partagent pas cette opinion. Ils pensent au contraire qu'un ébulliomètre bien utilisé, travaillant avec des produits d'une pureté suffisante, permet des mesures non biaisées de la composition de la vapeur, et d'une précision égale à celle de la composition du liquide.

D'autre part, les appareils statiques, malgré la simplicité de leur principe, présentent deux inconvénients:

- Ils nécessitent des investissements lourds et sont d'une manipulation longue et délicate.

- Lorsqu'ils permettent d'atteindre une grande précision, on ne dispose d'aucun moyen pour vérifier, si une erreur systématique due à un mauvais fonctionnement de l'appareil ou à une pureté insuffisante des produits, ne la rend pas illusoire.

A notre avis, les méthodes dynamiques conservent donc un grand intérêt, à cause:

- du faible investissement qu'elles nécessitent et de la rapidité des manipulations.

- de la précision honnête qu'elles permettent d'atteindre.

Nous avons utilisé un ébulliomètre de type Swietoslowski pour nos mesure de γ^∞ .
Nous présentons cet appareil plus en détail dans le chapitre III.

1.2.2.2 - Détermination des γ^x par Chromatographie.

Ces méthodes sont très utilisées car elles sont simples et rapides à mettre en oeuvre.

a - Chromatographie liquide-gaz (GLC).

Les mesures des γ^∞ par la technique de chromatographie liquide-gaz sont basées sur les points suivants:

- le solvant liquide est maintenu par un support solide inerte et doit être considéré comme un solvant non volatil.
- le soluté est à dilution infinie. On mesure son temps de rétention à travers la colonne.
- le soluté ne présente pas d'effet d'adsorption à la surface du liquide.

La rétention d'un soluté dans la chromatographie liquide-gaz est directement lié au coefficient de partage du soluté entre la phase stationnaire et le gaz vecteur (Conder et Young, 1979; Laub et Pecsok, 1978). Si le solvant constitue la phase stationnaire, le coefficient d'activité peut être déterminé à partir du volume de rétention du soluté. On peut montrer que le volume de rétention spécifique, V_g , est inversement proportionnel au coefficient d'activité à dilution infinie, γ_i^∞ du soluté:

$$V_g = \frac{273,15 \cdot R}{\gamma_i^\infty P^{\text{vap}} M_s}, \quad (\text{I.20})$$

où P^{vap} est la pression de vapeur saturante du soluté à la température T de la colonne et M_s est la masse molaire de la phase stationnaire.

Le volume de rétention spécifique, V_g , est le volume net de rétention ramené aux conditions normales de température et de pression (273,15 K, 760 mmHg) et rapporté à un gramme de phase stationnaire. Il est déterminé expérimentalement par la mesure chromatographique du temps de rétention du soluté et du gaz vecteur et se calcule en

considérant la masse de la phase stationnaire présente dans la colonne ainsi que le flux massique de gaz vecteur (Tranchant, 1982; Rosset *et al.*, 1990).

Dans le cas des colonnes classiques, il y a un effet d'adsorption qui contribue à la rétention, le coefficient d'activité doit être ainsi corrigé en tenant compte à la fois des interactions soluté - solvant et de l'adsorption. Selon Surovy *et al.* (1990) et Leroi *et al.* (1977), la mesure de valeurs très grandes des coefficients d'activité est due essentiellement aux problèmes d'adsorption. Zhang *et al.* (1992) ont réussi à éviter ces problèmes en utilisant des colonnes capillaires. Thomas *et al.* (1982) ont utilisé pour les solvants les plus volatils, un flux de gaz présaturé.

La méthode générale présentée ci-dessus est rapide mais elle est limitée à des solutés volatils et à des solvants non volatils (Thomas *et al.*, 1982; Djerki et Laub, 1988). L'étude des coefficients d'activité à dilution infinie dans des solvants plus volatils pose certains problèmes expérimentaux. Dans ce cas, l'évaporation du solvant fait varier sa masse et la détermination du poids de la phase stationnaire est délicate. Il est nécessaire de corriger le résultat obtenu en considérant la perte de matière dans la phase stationnaire. Les techniques de chromatographie liquide-gaz sur support non stable ('Non steady State Gas liquid chromatography', NSGC) peuvent alors être utilisées.

Ces techniques consistent à mesurer le temps de rétention du soluté après plusieurs injections successives. Dans ce cas, le temps de rétention du soluté diminue au fur et à mesure que la phase stationnaire s'évapore. Si on suppose que le flux du gaz vecteur et que la température de la colonne sont constants, la masse de la phase stationnaire (solvant) diminue linéairement avec le temps. Le soluté est injecté dans la colonne GLC contenant une quantité spécifique du solvant au temps t_1 . Le soluté quitte la colonne avec le temps de rétention t_{N1} . Au temps t_2 , le soluté est injecté une seconde fois. A cause de la perte du solvant, le temps de rétention, t_m , est plus faible. Le rapport des différences $\Delta t_N = t_{N2} - t_{N1}$ et $\Delta v = t_2 - t_1$ détermine le paramètre différentiel de rétention, $\Delta t_N / \Delta v$, qui est lié au coefficient d'activité à dilution infinie (Belfer et Lock, 1984).

b - Chromatographie liquide-liquide (LLC).

La chromatographie liquide-liquide permet aussi la mesure des γ^∞ dans des solvants volatils. Le rapport des coefficients d'activité à dilution infinie du soluté dans la phase mobile, $\gamma^{\infty,m}$, et dans la phase stationnaire, $\gamma^{\infty,s}$, est, avec une bonne approximation, lié au volume de rétention spécifique du soluté, V_g , par la relation suivante:

$$V_g = \frac{\gamma^{\infty,m} M_m}{\gamma^{\infty,s} \rho_m} \quad (I.21)$$

dans laquelle, M_m et M_s sont respectivement les masses molaires des phases mobile et stationnaire et ρ_m la masse volumique de la phase mobile à la température de la colonne.

Pour obtenir le coefficient d'activité du soluté dans une phase, il est nécessaire de déterminer celui dans l'autre phase par une méthode appropriée. Lock et Martire (1967) et Alessi et Kikic (1974) ont suggéré la combinaison de deux méthodes chromatographiques, liquide-gaz et liquide-liquide, utilisant la même phase stationnaire à la même température. Ainsi, le coefficient d'activité du soluté dans la phase stationnaire est déterminé par chromatographie gaz-liquide et celui dans la phase mobile est obtenu par la relation (I.21).

1.2.2.3 - Détermination des γ^∞ par d'autres méthodes.*a- Méthode de strippage d'un gaz.*

La méthode de strippage d'un gaz a été proposée par Leroi *et al.* (1977) et a été initialement présentée comme une méthode rapide et précise pour la détermination des coefficients d'activité. Cette méthode est basée sur la diminution de la concentration du soluté quand il est extrait de la solution, dans laquelle il est très dilué, par un gaz inerte. La concentration du soluté dans la phase vapeur est déterminée à différents intervalles de temps par chromatographie gazeuse. La variation de cette concentration avec le temps est lié au coefficient d'activité à dilution infinie (Duhem et Vidal, 1978).

Selon Leroi *et al.* (1977) et Cori et Delogu (1986), l'incertitude sur la détermination des γ^∞ est de l'ordre de 5 % avec cette technique. Cependant, les valeurs obtenues avec cette méthode diffèrent de 10 à 20 % avec celles obtenues au moyen des autres méthodes (Santacessaria *et al.*, 1979).

b - Chromatographie 'Head space'.

Cette méthode permet la mesure du coefficient d'activité à dilution infinie de plusieurs solutés dans un solvant (Hussam et Carr, 1985). On introduit dans une cellule thermostatée une masse déterminée de solution contenant le solvant et les solutés à très faibles concentrations. Un échantillon de la phase vapeur est analysé par chromatographie gazeuse. La concentration de chaque soluté dans la phase gazeuse est déterminée à partir des aires des pics caractéristiques de chaque soluté. Connaissant les concentrations dans la phase liquide, les coefficients de partage et les coefficients d'activité à dilution infinie peuvent alors être calculés. La précision de cette méthode est estimée à 2 % (Park *et al.* 1987).

C'est une technique qui permet la mesure rapide des coefficients d'activité. Cette méthode a, par exemple, été employée par Park (1988) pour confirmer les valeurs des coefficients de partage liquide-gaz mesurés initialement par Rohschneider (1973). Cheong (1989) a mesuré par la même méthode, les coefficients d'activité à dilution infinie des alkylbenzènes dans des solvants binaires utilisés dans la chromatographie liquide.

c - Méthode du point de rosée.

C'est une méthode très précise et similaire à la méthode ébulliométrique différentielle. Elle consiste à mesurer la variation de la température du solvant en phase vapeur quand une très faible quantité du soluté est ajoutée au système (Tramp et Eckert, 1993; Kojima, 1988). En reprenant les équations de Gautreaux et Coates (1955), Tramp et Eckert (1993) ont établi les expressions liant le coefficient d'activité à dilution infinie à la variation de la température de rosée à pression constante. Ils ont appliqué cette technique pour mesurer les coefficients d'activité à dilution infinie de composés comme par exemple, le diméthylsulfoxyde dans l'eau. Récemment, Suleiman et Eckert (1994) ont utilisé cette méthode pour déterminer les γ^∞ de l'éthylène glycol et du propylène glycol dans l'eau.

Aim et Hala (1988) considèrent qu'elle ne peut cependant être appliquée qu'aux systèmes binaires ayant une faible volatilité relative (inférieure à 0,5).

1.2.3 - Conclusion: précision relative de chaque méthode.

L'expression du coefficient d'activité à dilution infinie peut être écrite sous la forme:

$$\text{Ln}\gamma^\infty = f(\bar{p}) \quad (1.22)$$

où \bar{p} est le vecteur des grandeurs déterminées expérimentalement.

Si on considère les méthodes ébulliométriques, le vecteur \bar{p} contient alors trois grandeurs qui sont la pression, la température et la masse. Dans le cas des méthodes chromatographiques, ce vecteur comprend cinq paramètres mesurables qui sont la pression, la température, le flux ou le débit, la masse et le temps de rétention. Si on prend en compte l'erreur commise sur chacune des quantités mesurées, on peut situer celle commise sur le coefficient d'activité à dilution infinie entre 1 et 5 %, que ce soit avec les techniques ébulliométriques ou au moyen des diverses méthodes chromatographiques

1.3 - REPRESENTATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DANS LES SYSTEMES AQUEUX ET ALCOOLIQUES.

Il est fondamental de pouvoir représenter et éventuellement prédire les propriétés thermodynamiques, notamment les coefficients d'activité à dilution infinie, dans les solutions aqueuses et alcooliques. Si la voie expérimentale décrite précédemment, permet d'obtenir des informations précieuses, la généralisation des résultats, à des conditions expérimentales différentes ou à des compositions différentes, ne peut se faire qu'avec l'utilisation d'un modèle thermodynamique adapté. Ce dernier point est particulièrement délicat, puisque la nature des interactions moléculaires rencontrées dans les systèmes aqueux et alcooliques leur attribue un caractère fortement non idéal.

1.3.1 - DESCRIPTION MOLECULAIRE DES INTERACTIONS DANS LES SYSTEMES AQUEUX ET ALCOOLIQUES.

Les interactions moléculaires dans les solutions aqueuses et alcooliques font depuis longtemps l'objet de nombreuses études. La complexité de ces interactions n'a pas permis d'élucider complètement tous les phénomènes observés. Ceci concerne en particulier, les phénomènes d'association moléculaire au moyen de la liaison hydrogène et dans le cas de l'eau des interactions dites hydrophobes. Ces dernières regroupent l'ensemble des phénomènes de nature essentiellement entropique, qui conduisent à une organisation de la structure de la solution telle que le contact entre les surfaces hydrophobes des molécules et l'eau soit minimisé. Ces interactions conduisent dans le cas de certaines molécules (surfactants) à la formation de phases organisées (cubiques, ternaires, hexagonales) dont les éléments sont des micelles, vésicules etc. Pour les petites molécules polaires tel que les alcools, phénols etc., la formation de phases organisées (mis à part les émulsions) n'est pas observée. Pourtant, l'analyse des fonctions thermodynamiques alcool-eau (Davis, 1993) montre que le comportement de ces solutions (l'allure des fonctions thermodynamiques en fonction de la composition) n'a pas de caractère continu. Il est donc possible de distinguer les domaines de composition correspondant à des différents types d'organisation.

Selon Davis le système n-propanol-eau présente quatre domaines dans lesquels les molécules de n-propanol se rassemblent pour former des structures micellaires ou lamellaires analogues à celles observées dans le cas des surfactants. Le n-propanol est une molécule amphiphile possédant une partie hydrophile et une autre hydrophobe.

Selon Frank et Evans (1945), les molécules d'eau dans les assemblages lamellaires sont réparties autour des parties hydrophobes selon cinq niveaux énergétiques correspondant à quatre, trois, deux, une et aucune liaisons hydrogène par molécule. Le réarrangement des molécules d'eau autour des composés hydrophobes conduit à la formation d'une enveloppe moléculaire d'eau, qui maximise le nombre de leur liaisons hydrogène. Par conséquent, on observe l'existence de structures quasi cristallines avec un nombre de liaisons hydrogène $n_H = 4$ par molécule d'eau (composé à $n_H = 3,5$ dans l'eau du milieu).

Les dipôles dans les couches moléculaires de l'eau restant en contact avec une surface hydrophobe, sont orientés par rapport aux dipôles dans la couche adjacente. Cet effet n'existe

pas dans l'eau du milieu et cela est dû à la symétrie du champ électrique. Selon cette théorie le nombre de molécules d'eau organisées autour d'une surface hydrophobe est important et dépend de la surface de la cavité du solvant. Ce phénomène d'organisations des molécules de l'eau, entraîne une forte baisse de l'entropie de la solution. La couche d'eau vicinale structurée autour d'une molécule ou d'une surface hydrophobe, s'étend sur une épaisseur d'une à deux couches moléculaires au plus, soit 3 à 6 Å. Par contraste, on peut mesurer la force intense exercée par cette structure au-delà d'une distance de 100 Å de la couche vicinale d'origine. L'hydratation hydrophobe réalise ainsi une forte amplification de l'intensité et de la portée des interactions dans le milieu. Les interactions entre les molécules hydratées a lieu probablement par un recouvrement partiel des sphères d'hydratation (Savage et Wood, 1976) et non par une interaction directe soluté-soluté. Par conséquent, un certain nombre de molécules d'eau quitte la sphère d'hydratation. Le changement des fonctions thermodynamiques associées à ce phénomène (le signe et la grandeur) est déterminé par la différence des propriétés thermodynamiques de l'eau dans la sphère et dans le milieu.

Ce type d'interaction est proposé pour les solutés non-polaires. Si le soluté lui-même est susceptible de former une liaison hydrogène (composés amphiphiles tels que les alcools, phénols, chlorophénols, etc.), les structures formées sont plus compactes, ceci est dû au renforcement de la liaison hydrogène entre les molécules d'eau vicinales. Si la composition du soluté amphiphile croît, ce phénomène conduit à la formation des agrégats (clusters). Ces types d'interactions dominent le comportement thermodynamique des solutions des chlorophénols dans l'eau. Les interactions chlorophénol-1-octanol se trouvent sous l'effet des liaisons hydrogène formées par chacun des composés et une liaison mixte (chlorophénol-1-octanol). Les jeux des effets enthalpiques et entropiques peuvent donner des résultats très diversifiés en fonction de la position et du nombre de substituants de chlore.

La situation est davantage compliquée dans le cas des solutions des chlorophénols dans le 1-octanol saturé d'eau. Une forte solubilité de l'eau dans le 1-octanol peut être expliquée par la formation d'un complexe tétrahydrique dans lequel une molécule d'eau est liée à l'aide d'une liaison hydrogène aux quatre groupes hydroxy de molécules de 1-octanol (Lawrence et al., 1969). La formation de ces complexes s'accompagne d'une importante enthalpie de solvatation de l'ordre similaire à l'enthalpie de vaporisation de l'eau pure.

L'existence de ce complexe très stable explique le manque de sensibilité des fonctions thermodynamiques des différents solutés dans le 1-octanol comparé au 1-octanol saturé d'eau.

1.3.2 - METHODES PREDICTIVES PERMETTANT L'ESTIMATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

Malgré les progrès importants réalisés dans le domaine de l'expérimentation, la diversité des substances étudiées rend impossible la constitution d'une banque de données qui couvrirait la totalité des besoins. Dans le cas des applications liées au traitement des eaux et, de manière plus générale, aux problèmes de l'environnement, il est indispensable de pouvoir **prédire** les coefficients d'activité et les enthalpies de mélange à dilution infinie dans un domaine de faible concentration en espèces polluantes.

Les modèles considérés sont ceux qui permettent de décrire l'évolution de l'énergie de Gibbs d'excès des mélanges en fonction de la composition, la température et la pression. A dilution infinie, la variable composition n'intervient pas dans les modèles, ce qui constitue une simplification non négligeable. Parmi tous les modèles prédictifs utilisés, on doit différencier les méthodes corrélatives des méthodes incrémentales. Les méthodes incrémentales, tels que UNIFAC, sont généralement basées sur le concept des solutions de groupes fonctionnels. Dans ce modèle, les composés d'un mélange sont subdivisés en groupes fonctionnels auxquels sont attribués des paramètres surfaciques, volumiques et d'interactions. Les méthodes corrélatives sont la plupart du temps des expressions mises au point de manière quasi empirique. Elles permettent de calculer les propriétés thermodynamiques d'une catégorie de mélanges à partir de certaines propriétés physico-chimiques des corps purs. Les différentes versions du modèle MOSCED, dérivées de la théorie des solutions régulières de Scatchard et Hildebrand et utilisées pour calculer les coefficients d'activité à dilution infinie, en sont des exemples.

1.3.2.1 - Les modèles corrélatifs de type MOSCED.

a - Modèle MOSCED.

Le modèle MOSCED (Modified Separation of Cohesive Energy Density) a été développé par Thomas et Eckert (1984). Le but de ce modèle est de prédire les coefficients d'activité à dilution infinie dans les mélanges en utilisant seulement les paramètres des

composés purs. Le modèle MOSCED est une extension de la théorie des solutions régulières proposée par Scatchard et Hildebrand (1962).

• Bref rappel sur la théorie des solutions régulières proposée par Scatchard et Hildebrand.

Cette théorie repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices.

- le volume et l'entropie d'excès de la solution sont négligeables. Cette hypothèse suppose que la variation d'entropie accompagnant la formation d'un mélange à partir des corps purs est la même que dans le cas de la formation d'une solution idéale.

- dans un binaire 1-2, le potentiel d'interaction moléculaire entre les espèces de type 1 et 2, ε_{12} , s'exprime comme une moyenne géométrique des potentiels d'interaction entre espèce de type 1, ε_1 , et ceux entre espèce de type 2, ε_2 . Cette hypothèse est valable lorsque les forces de nature dispersives sont prépondérantes dans le système. Elle n'est donc plus valable dans le cas des systèmes contenant des composés polaires ou associés.

Avec les hypothèses précédentes, on aboutit aux expressions des coefficients d'activité prévues par Scatchard et Hildebrand; dans le cas d'un binaire 1-2:

$$\begin{cases} RT \ln \gamma_1 = v_1^L (\phi_2)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \\ RT \ln \gamma_2 = v_2^L (\phi_1)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \end{cases} \quad (I.23)$$

dans lesquelles v_i^L est le volume molaire du liquide pur i , qui permet de définir la fraction volumique ϕ_i :

$$\phi_i = \frac{x_i v_i^L}{\sum_j x_j v_j^L} \quad (I.24)$$

Les paramètres δ_i des équations (I.22) sont appelés coefficients de solubilité et sont définis en fonction de l'énergie interne de vaporisation du liquide i , $\Delta_{\text{vap}}u_i$, et de son volume molaire, v_i^L :

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta_{\text{vap}}u_i}{v_i^L}} \quad (\text{I.25})$$

A dilution infinie, $\phi_2 = 1$ quand $x_1 = 0$ et $\phi_1 = 1$ quand $x_2 = 0$.

On obtient ainsi les expressions des coefficients d'activité à dilution infinie:

$$\gamma_i^\infty = \exp\left[\frac{v_i^L}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2\right] \quad (\text{I.26})$$

Cette relation ne peut normalement s'appliquer que dans le cas des systèmes contenant des espèces apolaires ou faiblement polaires. Elle ne convient donc pas, sous cette forme, pour représenter les propriétés thermodynamiques de nos systèmes.

• Extension du modèle des solutions régulières aux systèmes polaires et associés.

Barton (1983) a discuté les différentes approches pour remplacer les paramètres de solubilité par une combinaison linéaire de paramètres représentant les interactions non-polaires, polaires et les liaisons hydrogène afin d'étendre la validité du modèle des solutions régulières. L'extension proposée dans le modèle MOSCED par Thomas et Eckert (1984) est basée sur l'hypothèse que les différentes forces d'interaction moléculaires contribuant à l'énergie potentielle totale du système sont additives. Les forces considérées sont les forces de dispersion, d'induction et les liaisons hydrogène. Les cinq paramètres associés avec ces forces sont le paramètre de dispersion, λ , le paramètre d'induction, q , le paramètre de polarité, τ , et les paramètres d'acidité et de basicité, α et β . Ces modifications affectent la valeur des deux coefficients d'activité de manière symétrique pour les deux coefficients, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux. Afin de tenir compte de l'asymétrie, provoquée notamment par la

différence de polarité des constituants, Thomas et Eckert ont considéré deux paramètres supplémentaires, ψ et ξ qui s'expriment en fonction des paramètres précédents.

Dans un binaire 1-2, le coefficient d'activité à dilution infinie du soluté 2 est finalement donné par la relation suivante:

$$\text{Ln}\gamma_2^\infty = \frac{v_2^L}{RT} \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \frac{q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2}{\psi_1} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)}{\xi_1} \right] + d_{12} \quad (\text{I.27})$$

Dans laquelle d_{12} est un terme combinatoire semblable à celui de Flory - Huggins, qui rend compte de la différence entre les tailles des constituants:

$$d_{12} = \text{Ln} \left(\frac{v_2^L}{v_1^L} \right)^{aa} + 1 - \left(\frac{v_2^L}{v_1^L} \right)^{aa} \quad (\text{I.28})$$

L'exposant, aa , est introduit dans l'équation (I.28) pour réduire la surestimation de ce terme combinatoire. Il est donné par une formule empirique, basée uniquement sur des propriétés du soluté.

Lorsque les indices 1 et 2 sont interchangeés dans l'équation (I.27), ceci n'a aucun effet sur les termes $(\lambda_1 - \lambda_2)^2$, $q_1^2 q_2^2 (\tau_1 - \tau_2)^2$ et $(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)$. Par contre, comme $\psi_1 \neq \psi_2$ et $\xi_1 \neq \xi_2$, l'expression (I.26) est asymétrique ($\text{Ln}\gamma_1^\infty \neq \text{Ln}\gamma_2^\infty$).

Le paramètre de dispersion, λ_i , est relié à l'indice de réfraction de la raie D du sodium, dans le constituant i , n_D , suivant une relation simple qui distingue les composés aromatiques des non-aromatiques.

Le paramètre d'induction, q_i , dépend seulement du degré de non saturation du constituant i ($q_i = 1,0$ dans le cas d'une molécule saturée, $q_i = 0,9$ dans le cas d'une molécule aromatique, sinon, q_i se calcule en fonction du nombre de doubles liaisons dans le cas d'aliphatiques insaturés).

Les paramètres λ et q ne dépendent pas de la température. Les paramètres de basicité, d'acidité et de polarité sont, eux, fonctions de la température. Ils s'expriment très facilement en fonction de leur valeur à $T = 293$ K, α_{293} , β_{293} et τ_{293} .

$$\alpha_T = \alpha_{293} \left(\frac{293}{T} \right)^{0.8} \quad \beta_T = \beta_{293} \left(\frac{293}{T} \right)^{0.8} \quad (\text{I.29})$$

$$\tau_T = \tau_{293} \left(\frac{293}{T} \right)^{0.4} \quad (\text{I.30})$$

Les paramètres ψ et ξ sont des fonctions des paramètres α , β et τ .

Les valeurs α_{293} , β_{293} et τ_{293} sont considérés comme des paramètres ajustables sur les valeurs expérimentales de coefficients d'activité à dilution infinie. Une compilation de ces paramètres est disponible dans la littérature (par exemple, Reid *et al.*, 1986) dans le cas de certains composés.

b - MOSCED II.

Dans le modèle MOSCED original, les valeurs de α et β ne sont pas basés sur une interprétation chimique et ne sont pas en accord avec les échelles courantes d'acidité et de basicité. Pour remédier à ce problème, Howell *et al.* (1989) ont remplacé ces valeurs par les paramètres d'acidité et de basicité solvatochromique de Kamlet et Taft (1976).

Cette amélioration du modèle MOSCED repose sur l'utilisation des paramètres solvatochromiques introduits par Kamlet et Taft (1976); Kamlet *et al.* (1983) et Taft *et al.* (1985). Ces différents auteurs ont proposé l'utilisation des paramètres caractéristiques permettant de rendre compte des interactions polaire-dipolaires dans une molécule ainsi que du caractère acide (donneur de liaison hydrogène) ou basique (accepteur de liaison hydrogène) de cette molécule. Chacun de ces paramètres, respectivement π^* , α_{KT} et β_{KT} , est déterminé à partir de mesures spectroscopiques basées sur l'effet solvatochromique, c'est à dire sur le

déplacement de la longueur d'onde caractéristique d'un colorant sous l'effet d'un solvant particulier. Une liste de ces paramètres est disponible dans le cas de nombreuses substances.

Dans le modèle MOSCED, les paramètres de polarité, acidité et basicité, τ , α et β sont ajustés sur les valeurs expérimentales des γ^{∞} , et n'ont par conséquent, aucun rapport direct avec leur homologue π^* , α_{KT} et β_{KT} définis par Kamlet et Taft (1976). Il est surtout impossible de leur attribuer une signification physique, ce qui limite l'utilisation de la méthode. Howell *et al.* (1989) ont montré qu'il était possible de relier les paramètres d'acidité et de basicité du modèle MOSCED, α et β , aux paramètres solvatochromiques correspondant, α_{KT} et β_{KT} . C'est le modèle MOSCED II dans lequel α et β sont définis par les relations suivantes:

$$\alpha_{\text{MOSCED}} = \frac{A\alpha_{KT} + A'}{v^L{}^{1/2}} \quad (\text{I.31})$$

$$\beta_{\text{MOSCED}} = \frac{B\beta_{KT} + B'}{v^L{}^{1/2}} \quad (\text{I.32})$$

où v^L est le volume molaire du composé liquide considéré. Les coefficients A et B sont constant pour tous les composés considérés alors que A' et B' dépendent de la nature chimique des composés qui sont divisés en 10 classes (alcane, alcène, halogènes, alcools, cétones, nitriles, éthers et esters, nitroalcane, aromatiques et composés azotés).

L'introduction des paramètres solvatochromiques réduit ainsi le nombre de paramètres ajustables. Le modèle MOSCED II nécessite en effet seulement un paramètre ajustable par composé (le paramètre de polarité, τ) ainsi que deux paramètres ajustables par famille (A' et B').

c - Conclusion: qualités des modèles MOSCED.

Les deux modèles précédemment décrits ont été testés pour un grand nombre de systèmes binaires (Einkens, 1993). L'intérêt de ces modèles réside surtout dans la qualité des prédictions des coefficients d'activité à dilution infinie. De plus, les paramètres possédant une signification physico-chimique, ce qui permet l'application à de nombreux systèmes.

Cependant, Reid *et al.*, (1986) soulignent également les handicaps majeurs de ces deux modèles:

- leur application à un mélange quelconque nécessite l'ajustement des paramètres des corps purs.
- les mélanges contenant des acides sont très mal représentés.
- ces modèles ne peuvent pas être utilisés pour les solutions aqueuses, ce qui est pour nous un handicap principal.

En raison de ces restrictions, il nous a paru préférable d'envisager l'utilisation d'une méthode incrémentale telle que UNIFAC.

1.3.2.2 - Modèle de contribution de groupes UNIFAC.

Notre objectif n'est pas de développer de nouveaux modèles ou de nouveaux concepts, mais de sélectionner dans la littérature les expressions qui sont le mieux adaptées à la représentation de la non-idéalité des solutions habituellement rencontrées dans les problèmes liés à l'environnement. La question qui se pose est la possibilité d'appliquer des méthodes générales, dont les paramètres étaient déterminés surtout avec des molécules non ou faiblement associées, au cas des molécules fortement associées. Le choix du modèle UNIFAC a été dicté par le fait qu'il permet de représenter simultanément les coefficients d'activité à dilution infinie et les enthalpies d'excès et par l'intérêt qu'il suscite dans le domaine de l'environnement (Kan et Tomsom, 1996) et de la thermodynamique appliquée.

Le modèle UNIFAC (UNIquac Functional group Activity Coefficients) fondé sur le modèle d'énergie de Gibbs d'excès UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical), est une méthode de contributions de groupes utilisée pour la prédiction des coefficients d'activité des non-électrolytes en phase liquide. Ce dernier est un modèle semi-empirique issu de la théorie quasi-réculaire de Guggenheim associée avec le concept de compositions locales.

Le modèle UNIFAC reprend les bases de l'équation UNIQUAC en termes d'interactions entre les groupes formant les molécules. Il considère le mélange liquide non pas comme un ensemble de molécules, mais comme un ensemble de groupes fonctionnels.

Dans cette méthode, le coefficient d'activité contient deux termes:

- Une partie dite combinatoire appelée aussi terme entropique, due essentiellement aux différences dans la taille et la forme des molécules.

- Une partie dite résiduelle appelée aussi terme enthalpique, due aux énergies d'interactions entre les groupes fonctionnels.

a - Partie combinatoire. Expression de Stavermann.

Dans la version originale du modèle UNIFAC, la partie combinatoire est représentée par l'expression, proposée par Guggenheim et Stavermann au début des années 50, applicable à des molécules de taille et de forme arbitraire:

$$\text{Ln}\gamma_i^c = \text{Ln} \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \text{Ln} \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (\text{I.33})$$

avec:
$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{I.34})$$

Dans cette expression, z est le nombre de coordination du réseau ou nombre de plus proches voisins d'une particule. z est généralement égal à 10. θ_i et ϕ_i sont respectivement les fractions moléculaires surfaciques et volumiques du composé i:

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad \phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (\text{I.35})$$

Les paramètres structuraux r_i et q_i sont déterminés pour chaque molécule en décomposant celles-ci en groupements fonctionnels (exemple: une molécule d'éthanol est décomposée en groupes CH_3 , CH_2 et OH). Chaque groupe k est caractérisé par deux

paramètres relatifs aux volume (R_k) et à la surface (Q_k) occupés dans la solution. r_i et q_i sont calculés par les relations suivantes:

$$r_i = \sum_k v_k^i \cdot R_k \qquad q_i = \sum_k v_k^i \cdot Q_k \qquad k = 1, N_G \qquad (I.36)$$

expression dans laquelle v_k^i désigne le nombre de groupes de type k dans la molécule i . et R_k et Q_k sont respectivement la surface et le volume de van der Waals du groupe k relatif au volume et à la surface du groupe méthylène (CH_2) dans le polyméthéthylène choisi arbitrairement comme référence:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \qquad Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \cdot 10^9} \qquad (I.37)$$

$V_{wk}(\text{cm}^3/\text{mole})$ et $A_{wk}(\text{cm}^2/\text{mole})$ sont respectivement les volumes et les aires de van der Waals. Ils sont calculés à partir du rayon du groupe (exprimé en Angströms) dans un état cristallin à 0 K; la valeur de ce rayon est proposée par Bondi (1968) pour la plupart des groupes composant les molécules organiques. Les facteurs de normalisation 15,17 et $2,5 \cdot 10^9$ sont définis comme étant le volume et l'aire d'un groupe CH_2 dans une molécule de polyéthylène. Ils permettent de ramener les paramètres R_k et Q_k à des valeurs qui sont proches de 1 si le groupe en question est structurellement semblable à un CH_2 ; celui-ci sert donc de groupe de référence. Les coefficients R_k , Q_k et r_i , q_i sont par conséquent des paramètres adimensionnels. Ils sont donnés par plusieurs auteurs (Reid *et al.* 1986; Danner et Daubert, 1986; Bondi, 1968) pour un nombre important de groupes fonctionnels rencontrés dans les molécules organiques. Il est assez fréquent d'utiliser cette méthode de calcul des paramètres de structure avec le modèle UNIQUAC.

Il faut noter que le terme combinatoire ne dépend pas de la température.

Plusieurs expressions de la partie combinatoire ont été formulées par différents auteurs et seront présentées ultérieurement.

b - Partie résiduelle.

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

$$\text{Ln}\gamma_i^R = \sum_k v_k^i \cdot [\text{Ln}\Gamma_k - \text{Ln}\Gamma_k^i] \quad k = 1, N_G \quad (\text{I.38})$$

La sommation sur k est effectuée pour tous les groupes fonctionnels présents en solution; Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution et Γ_k^i est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement des molécules de type i. Le terme Γ_k^i est indispensable pour satisfaire la condition de normalisation $\gamma_i^R = 1$ quand $x_i = 1$.

Le coefficient d'activité du groupe k dans la solution de i pur (Γ_k^i) dépend donc de i. Pour un groupement OH par exemple, Γ_k^i est différent si i est de l'éthanol ou du butanol (Reid *et al.*, 1986).

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

$$\text{Ln}\Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \text{Ln}\left(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk}\right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right) \right] \quad (\text{I.39})$$

Dans laquelle θ_m est la fraction surfacique du groupe m dans la solution; elle est calculée de la manière suivante:

$$\theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \quad (\text{I.40})$$

Dans laquelle, l'expression de la fraction de groupes, X_m , se calcule à partir des fractions molaires x_j :

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j \cdot x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j \cdot x_j} \quad (I.41)$$

Le calcul de X_m dans la solution tient compte, par l'intermédiaire de v_m^j , de toutes les molécules j dans lesquelles le groupe m est présent.

De la même façon, le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence Γ_k^i est calculé avec les équations (I.39), (I.40) et (I.41). Les sommations d'indice k , m et p se réfèrent seulement aux groupes présents dans la solution de i pur.

Dans la version originale du modèle UNIFAC, le paramètre ψ_{nm} introduit dans la relation (I.39), traduit les interactions énergétiques existant pour chaque paire de groupes m , n :

$$\psi_{nm} = \exp\left(\frac{-(u_{mn} - u_{nn})}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{a_{nm}}{T}\right] \quad (I.42)$$

Les paramètres d'interaction a_{nm} et a_{mn} sont calculés à partir des énergies d'interaction. Il est à noter que $a_{mn} \neq a_{nm}$. Ces paramètres sont déterminés par identification, en ajustant le modèle à des données expérimentales relatives à des systèmes binaires, voire ternaires.

Dans le cas de modèles classiques (NRTL, UNIQUAC) qui prennent en compte les interactions entre molécules, les données expérimentales pour un mélange binaire servent à l'identification des paramètres d'interaction entre ces deux composés. Avec le modèle UNIFAC, la difficulté majeure relative à l'identification des ces paramètres est qu'ils sont communs à tous les mélanges contenant les groupes m et n . Il est par conséquent nécessaire de procéder à leur identification à partir de données correspondant au plus grand nombre de mélanges possible contenant m et n , ce qui peut entraîner des difficultés numériques.

La table originale des paramètres d'interaction groupe à groupe a_{nm} , établie par Fredenslund *et al.* (1975) pour les propriétés d'équilibres liquide-vapeur, comprenait 18

groupes. Du fait de l'accroissement constant des données d'équilibre et des progrès réalisés dans les techniques d'identification, de nombreuses révisions et extensions de cette table ont été réalisées pour ajouter de nouveaux groupes et également compléter les paramètres manquants (Skjold-Jorgensen *et al.*, 1979; Herskowitz et Gottlieb, 1981; Gmehling *et al.*, 1982; Macedo *et al.*, 1983; Herskowitz et Gottlieb, 1984; Macedo *et al.*, 1984; Herskowitz et Gottlieb, 1985; Macedo *et al.*, 1986; Kassman et Knapp, 1986; Danner et Daubert, 1986; Tiegs *et al.*, 1987; Barr et Newsham, 1987; Larsen *et al.*, 1987; Bastos *et al.*, 1988; Hansen *et al.*, 1991 et Gmehling *et al.*, 1993). La table des paramètres comprenait, en 1993, 45 groupes principaux et 85 sous groupes.

c - Modifications du modèle UNIFAC.

Le modèle UNIFAC a suscité l'attention d'un grand nombre de chercheurs et de nombreuses études ont été réalisées pour en éprouver les limites. Deux défauts majeurs apparaissent:

- la comparaison de données expérimentales concernant les coefficients d'activité à dilution infinie et les valeurs de l'enthalpie libre d'excès avec les résultats du modèle montre que le degré de non idéalité prédit est généralement exagéré; les comparaisons effectuées avec le modèle MOSCED (Thomas et Eckert, 1984; Howell *et al.*, 1989) ou ASOG (Rizzi et Huber, 1981; Rizzi et Huber, 1984) montrent une large supériorité de ces modèles pour l'estimation des coefficients d'activité à dilution infinie;

- le modèle UNIFAC, dans sa forme originale, supporte relativement mal les opérations de dérivation par rapport à la température qui conduisent au premier ordre au calcul de l'enthalpie d'excès et au deuxième ordre à la capacité calorifique d'excès.

C'est pourquoi, à partir d'observations phénoménologiques, des modifications ont été réalisées empiriquement pour améliorer ce modèle et permettre la détermination simultanée des propriétés d'excès, des coefficients d'activité à dilution infinie avec les calculs d'équilibres entre phases. Celles-ci sont principalement de deux types:

- modification de la partie combinatoire
- calcul des paramètres d'interaction binaire entre groupes en fonction de la température.

Nous avons citer ici les modifications principales du modèle UNIFAC, pour lesquelles un nombre de données satisfaisants est disponible dans la littérature. L'adaptation de ces modifications aux systèmes qui nous intéressent est discutée dans le chapitre VII.

α - Modifications de Gmehling et Weidlich (1987).

Les modifications apportées au modèle UNIFAC par Gmehling et Weidlich (1986) portent à la fois sur la partie combinatoire et sur l'expression des paramètres d'interaction.

• Modification de la partie combinatoire.

Les auteurs proposent une modification de la fraction volumique ϕ_i suivant l'expression ci dessous:

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (I.43)$$

dans laquelle la puissance 3/4 a été ajouté au terme original (eq.I.35).

L'expression de la partie combinatoire du coefficient d'activité devient alors:

$$\text{Ln} \gamma_i^C = \text{Ln} \left(\frac{\Psi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Psi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\text{Ln} \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (I.44)$$

Le terme empirique 3/4 a été déterminé à partir de l'optimisation du calcul des coefficients d'activité à dilution infinie pour des systèmes alcane/alcane, alcane/alcool, alcool/alcool (Weidlich et Gmehling, 1987). Cette expression avait auparavant été employée

par Thomas et Eckert (1984). Kikic *et al.* (1980) ont proposé eux la valeur de l'exposant égale à 2/3.

• Modification de la partie résiduelle.

Les auteurs ont introduit une relation donnant les paramètres d'interaction groupe à groupe en fonction de la température, suivant une équation polynomiale de degré 2. L'équation (I.42) devient:

$$\psi_{nm} = \exp \left[- \frac{(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T} \right] \quad (I.45)$$

L'identification des paramètres a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} a été conduite en même temps que celle des paramètres R_k et Q_k des groupes fonctionnels. Par conséquent, R_k et Q_k ne sont pas calculés à partir de paramètres moléculaires. Nous considérons cela comme un handicap dans la mesure où il faut utiliser des paramètres différents de ceux trouvés dans la plupart des applications d'UNIFAC. Néanmoins, Weidlich et Gmehling (1987) et Gmehling *et al.*, (1993) utilisent entre autres, des groupements CH_2 et CH cycliques pour traiter le problème des solutions contenant des alcanes cycliques; de même, ils différencient les alcools primaires, secondaires, tertiaires pour rendre le modèle plus apte à traiter les mélanges contenant des alcools. La table des paramètres proposée par Gmehling *et al.*, (1993) est la plus complète de toutes les tables présentées jusqu'à cette date.

β - Modifications de Larsen et al. (1987).

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen *et al.* (1987) concernent également la partie combinatoire et une fonction de la température pour les paramètres d'interaction a_{nm} .

• Modification de la partie combinatoire.

Reprenant les travaux de Kikic *et al.* (1980), les auteurs utilisent l'expression de la fraction volumique ω_i donnée par l'équation suivante:

$$\omega_i = \frac{x_i \Gamma_i^{2/3}}{\sum_j x_j \Gamma_j^{2/3}} \quad (I.46)$$

De plus, le deuxième terme de la partie combinatoire contenant z est supprimé pour minimiser le degré de non-idéalité prédit. L'expression finale de la partie combinatoire est donnée par le terme de Flory-Huggins:

$$\text{Ln} \gamma_i^C = \text{Ln} \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} \quad (I.47)$$

• Modification du terme résiduel.

Trois paramètres sont utilisés pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interaction.

$$a_{nm}(T) = a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T^R) + a_{nm,3} \left(T \text{Ln} \frac{T^R}{T} + T - T^R \right) \quad (I.48)$$

où T^R est une température de référence arbitraire fixée à 298,15 K.

Les paramètres $a_{nm,1}$, $a_{nm,2}$, $a_{nm,3}$ sont disponibles pour 21 groupes fonctionnels comprenant l'eau et ont été déterminés à partir de données d'équilibre liquide vapeur et d'enthalpies d'excès.

Ce modèle est applicable à des mélanges contenant des hydrocarbures, des alcools, des cétones, des aldéhydes, des éthers, des esters, des amines, des pyridines, des nitriles, des alcanes chlorés, des acides carboxyliques et l'eau. Pour les systèmes contenant l'eau, Larsen *et al.* (1987) ont utilisé également des données d'équilibre liquide-liquide pour procéder à l'identification des paramètres $a_{nm,k}$.

1.4 - CONCLUSION.

Dans ce chapitre, les aspects thermodynamiques du partage des produits chimiques (par exemple, des espèces polluantes) entre les divers compartiments écologiques a été abordé en considérant les équilibres entre phases. Il a été montré que cette approche restrictive, ne tenant pas compte des phénomènes cinétiques, est justifiée dans le cas de produits à longue durée de vie. Par conséquent, la connaissance du potentiel chimique des espèces concernées est indispensable à la prévision des coefficients de partage. Nous avons discuté en détail des différentes méthodes expérimentales permettant de déterminer le potentiel chimique (les coefficients d'activité) des composés en phase liquide. Pour notre étude nous avons choisi la méthode ébulliométrique qui dans le cas des systèmes étudiés devrait permettre d'obtenir des résultats fiables. Il faut souligner que la nature des interactions dans les milieux aqueux et alcooliques (en particulier, la tendance à l'association) donne un caractère fortement non idéal à ces systèmes. En conséquence, le calcul prévisionnel de leur propriétés thermodynamiques, en particulier l'estimation et la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie, ne peut s'effectuer qu'en utilisant des modèles spécialement élaborés dans ce but.

A partir de la discussion présentée dans ce chapitre, il apparaît qu'aucun des modèles prédictifs ne peut être utilisé sans réserve pour les systèmes tellement complexes que ceux choisis dans cette étude. Pourtant, nous avons trouvé la plus grande potentialité dans le modèle UNIFAC basé sur le principe de l'additivité de contribution de groupes. C'est pourquoi, nous allons l'utiliser dans la suite de notre travail.

CHAPITRE II

PRINCIPALES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS

Les polluants chimiques sont habituellement classés par leur volatilité vis à vis de celle de l'eau. Parmi les substances moins volatiles que l'eau, on trouve les composés aromatiques et surtout les chlorophénols, les biphényles polychlorés (PCBs), les insecticides et les herbicides, qui sont d'une durée de vie très importante.

Une liste de 126 polluants chimiques jugés particulièrement dangereux pour l'environnement est établie par l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (EPA). Cette liste est donnée dans l'*annexe A*. Les chlorophénols ont retenu particulièrement notre attention, à cause de leur propriétés physico-chimiques intéressantes et la pénurie des données expérimentales dans la littérature.

II.1 - Description des phénols et des chlorophénols.

Les phénols sont la famille des composés chimiques comportant les alkylphénols, les chlorophénols et les nitrophénols. Le phénol et les alkyls phénols sont les produits de la

pyrolyse de matériaux tels, le charbon et le bois. Les composés phénoliques sont utilisés dans les industries de fabrication et d'emploi du plastique, des résines, des désinfectants, des pesticides et des insecticides. Ils sont détectables dans les sols et les eaux naturelles à des proportions très faibles et sont présents dans l'environnement par infiltration, à partir des déchets concentrés, dans le sol puis dans les eaux souterraines, et ainsi dans les eaux de surface. A très faibles concentrations, ces composés ne sont pas particulièrement toxiques mais leur présence est répréhensible à cause de leur goût et de leur odeur déplaisante.

En général, les phénols restent stables dans les sols et les eaux et ainsi leur dégradation naturelle est très longue. Le sort de ces composés dans l'environnement dépend de leurs propriétés physico-chimiques. Par conséquent, l'établissement de nouvelles données thermodynamiques et de méthodes prédictives fiables présente un grand intérêt pour la science de l'environnement.

II.2 - Etude bibliographique : propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des chlorophénols à température ambiante.

Neuf chlorophénols ont été sélectionnés pour notre étude : le phénol, le 2-chlorophénol, le 3-chlorophénol, le 4-chlorophénol, le 2,4-dichlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le 3,4-dichlorophénol, le 2,4,6-trichlorophénol et le pentachlorophénol. Nous avons rapporté dans le *tableau (II.1)*, leur formule brute ainsi que leur température de fusion et d'ébullition. La plupart de ces composés sont solides à température ambiante.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des chlorophénols.

composé	C. A. S	formule	masse molaire (g)	T _f (K)	T _e (K) ^b
phénol	108-95-2	C ₆ H ₆ O	94,11	314,45 ^a	455,02
2-chlorophénol	95-57-8	C ₆ H ₅ ClO	128,56	281,85 ^b	448,00
3-chlorophénol	108-43-0	C ₆ H ₅ ClO	128,56	305,95 ^a	488,00
4-chlorophénol	106-48-9	C ₆ H ₅ ClO	128,56	313,00 ^b	492,00
2,4-dichlorophénol	120-83-2	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	315,48 ^a	483,00
2,6-dichlorophénol	87-65-0	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	338,76 ^a	492,00
3,4-dichlorophénol	95-77-2	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	338,26 ^a	418,00
2,4,6-trichlorophénol	88-06-2	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	340,01 ^a	519,00
pentachlorophénol	87-86-5	C ₆ HCl ₅ O	266,34	462,42 ^a	582,00

^a: mesurées dans le cadre de notre étude à l'aide d'un calorimètre DSC 111 de Setaram.

^b: Stephenson et Malanowski (1987).

La température de fusion de la plupart de ces composés a été mesurée par nos soins au laboratoire, à l'aide d'un calorimètre DSC 111 de Setaram.

D'autres propriétés physico-chimiques de ces composés sont rapportées dans le *tableau (II.2)*. Nous constatons que la solubilité dans l'eau diminue considérablement avec le nombre de substituants chlore présents sur le noyau benzénique. Or, l'étude des solutions très diluées ou diluées est délicate à cause des problèmes analytiques rencontrés. Nous avons donc limité nos études en solutions aqueuses aux composés monochlorés et au 2,4-dichlorophénol qui présentent une solubilité plus élevée que les autres chlorophénols. Les solubilités aqueuses de ces composés ont été récemment mesurées en fonction de la température (Jaoui, 1997). En solution dans le 1-octanol, par contre, la solubilité de tous les chlorophénols est beaucoup plus importante.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des chlorophénols à 298,15 K

composé	solubilité aqueuse (mg/l) ^b	log ₁₀ (K _{ow}) ^c	pKa ^c	enthalpie de fusion (J/mole) ^d
phénol	88360	1,46	9,89	10029
2-chlorophénol	20000	2,17	8,49	-
3-chlorophénol	22000	2,50	8,85	-
4-chlorophénol	27000	2,40	9,18	-
2,4-dichlorophénol	4500	3,20	7,68	19161
2,6-dichlorophénol	2652	2,86	6,80	20296
3,4-dichlorophénol	9256	3,37	7,39	17658
2,4,6-trichlorophénol	434	3,69	7,42	18830
pentachlorophénol	14	5,05	4,92	14620

^b: Kuo-ching *et al.*, 1993

^c: Suntio *et al.*, 1988

^d: mesurées dans le cadre de notre étude à l'aide d'un calorimètre DSC 111 de Setaram.

Le *tableau (II.2)* indique également que le coefficient de partage de ces composés entre le 1-octanol et l'eau, K^{O-W} , est très élevé, de l'ordre de plusieurs centaines dans le cas des mono chlorés jusqu'à plusieurs centaines de milliers dans le cas du pentachlorophénol. La toxicité de ces composés augmente donc avec le nombre d'atomes de chlore, ce qui est comparable au comportement de tous les solvants chlorés.

A cause de la présence du groupement 'OH', ces composés ont tendance à se comporter comme des acides de Bronstéd, en cédant un proton pour s'ioniser partiellement. Cette tendance est toutefois beaucoup moins marquée dans le cas du phénol ($pK_a \cong 10$) que dans le cas du pentachlorophénol qui possède lui une acidité comparable à celle de l'acide acétique ($pK_a \cong 4,9$). Cet effet peut s'expliquer par la structure électronique de ces composés:

l'électronégativité du chlore a tendance à 'fragiliser' la liaison 'O-H' et ainsi faciliter le phénomène d'ionisation: $A-H = A^- + H^+$.

Le comportement des chlorophénols en solution est déterminé par les interactions moléculaires et, en premier lieu, par les liaisons hydrogènes que ces composés peuvent former, aussi bien entre eux (autoassociation), qu'avec d'autres molécules (coassociations). Le *tableau (II.3)* présente les paramètres physico-chimiques utilisés dans la littérature pour caractériser les interactions moléculaires (Kamiya et Tanaka, 1995). Le paramètre ΔIP correspond à la différence du potentiel d'ionisation entre les chlorophénols et le phénol. Le paramètre δ est défini comme le nombre des atomes chlore en ortho (position 2 et 6) qui peuvent former une liaison hydrogène intramoléculaire avec le groupe phénolique. Le paramètre MR est la réfraction molaire, propriété liée à la structure électronique de la molécule. On peut noter qu'aucun de ces paramètres, à l'exception de δ , n'est basé sur la géométrie moléculaire. Un autre paramètre a été introduit, il s'agit des volumes de van der Waals, V_w , (Bondi, 1968) qui est proportionnel à la taille ou 'l'encombrement' des molécules.

Tableau II.3: Paramètres physico-chimiques de divers chlorophénols. (Kamiya et Tanaka, 1995).

composé	δ	MR	ΔIP	$V_w(\text{cm}^3/\text{mole})$
2-chlorophénol	1	32,7	0,13	57,02
3-chlorophénol	0	32,7	0,17	57,02
4-chlorophénol	0	32,7	0,11	57,02
2,4-dichlorophénol	1	37,6	0,24	60,96
2,6-dichlorophénol	2	37,6	0,25	60,96
3,4-dichlorophénol	0	37,6	0,27	60,96
2,4,6-trichlorophénol	2	42,5	0,39	64,90
pentachlorophénol	2	52,2	0,48	72,78

II.3 - Pressions de vapeur des chlorophénols.

En première approximation, en considérant la phase vapeur parfaite et en négligeant l'influence de la pression en phase liquide, l'expression suivante:

$$H_i = P_i^{\text{vap}} \cdot \gamma_i^\infty \quad (\text{II.1})$$

relie le coefficient d'activité à dilution infinie d'un constituant i , γ_i^∞ , et sa constante de Henry dans l'échelle des fractions molaires, H_i , par l'intermédiaire de sa pression de vapeur, P_i^{vap} .

Les pressions de vapeur des composés purs sont donc d'une importance considérable car les résultats obtenus par ébulliométrie ne peuvent être corrélés en terme de coefficient d'activité à dilution infinie que si elles sont connues.

Les constantes de l'équation d'Antoine rapportées dans le *tableau (II.6)* permettent de calculer les pressions de vapeur des phénols et chlorophénols:

$$\text{Log}_{10}(P / \text{kPa}) = A - \frac{B}{T(\text{K}) + C} \quad (\text{II.2})$$

Les paramètres du 2,4-dichlorophénol, 2,6-dichlorophénol et 2,4,6-trichlorophénol ont été ajustés à partir des données de Mokbel *et al.* (1994). Ceux des autres composés sont rapportés par Stephenson et Malanowski (1987). Dans l'intervalle de température qui nous intéresse (entre 320 et 380 K), seules les données relatives au phénol, au 2,4-dichlorophénol, au 2,6-dichlorophénol et au 2,4,6-trichlorophénol ont été réellement mesurées (notamment par Mokbel *et al.*, 1994). Dans le cas des autres composés, la littérature (Stephenson et Malanowski, 1987) fournit essentiellement des valeurs obtenues par extrapolation des mesures effectuées antérieurement à plus haute température par Stull (1947). Les pressions de vapeur du 3,4-dichlorophénol ont dû être estimées grâce à la procédure décrite ci dessous.

• Estimation des pressions de vapeur du 3,4-dichlorophénol.

L'équation de Frost-Kalkwarf modifiée (Rogalski *et al*, 1991) est utilisée pour l'estimation des pressions de vapeur du 3,4-dichlorophénol:

$$\text{Ln}P_r = A_{\text{FK}} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + B_{\text{FK}} \text{Ln}T_r + C_{\text{FK}} (T_r^{0.5} - 1) + 0,42 \left(\frac{P_r}{T_r^{2.5}} - 1 \right) \quad (\text{II.3})$$

avec $P_r = 101,325/P^{\text{vap}}$ et $T_r = T/T_b$ et dans laquelle A_{FK} , B_{FK} et C_{FK} sont trois paramètres ajustables.

Le choix de cette équation a été motivé à cause de sa flexibilité qui permet une bonne représentation des pressions de vapeur. En effet, elle peut être utilisée avec un nombre variable de paramètres. L'ajustement de trois paramètres (A_{FK} , B_{FK} , C_{FK}) est justifié si des données expérimentales de pressions de vapeur précises sont reproductibles dans un large domaine de pressions. Des résultats similaires peuvent être obtenus avec seulement deux paramètres ajustés (B_{FK} et C_{FK}). Un seul paramètre est préférable si les résultats escomptés sont à extrapoler.

L'estimation des pressions de vapeur du 3,4-dichlorophénol est effectuée en considérant les pressions de vapeur de l'ensemble des phénols et chlorophénols disponibles dans la littérature. Les paramètres A_{FK} et B_{FK} de l'équation (II.3) sont ajustés dans le cas de chaque chlorophénol, le paramètre C_{FK} étant égal à zéro. Les résultats obtenus sont donnés dans le *tableau (II.4)*.

Tableau II.4: Paramètres A_{FK} et B_{FK} de l'équation de Frost-Kalkwarf (II.3) dans le cas de divers chlorophénols.

composé	$T_{\min}(k) - T_{\max}(k)$	A_{FK}	B_{FK}	σ (%)
phénol	313,15 - 373,15	-23,2672	-11,2832	0,16
2-chlorophénol	333,00 - 373,00	-22,2284	-11,3997	0,15
3-chlorophénol	317,00 - 373,00	-16,7328	-5,6110	0,03
4-chlorophénol	373,00 - 398,50	-27,0710	-15,5787	0,08
2,4-dichlorophénol	326,00 - 374,00	-21,6914	-9,3439	0,15
2,6-dichlorophénol	333,00 - 373,80	-16,7400	-3,6791	0,05
2,4,6-trichlorophénol	349,00 - 373,00	-14,8304	-1,7310	0,01
2,4,6-trichlorophénol	345,00 - 373,00	-11,0437	2,3429	0,07
pentachlorophénol	463,00 - 471,50	-15,3562	-1,3969	0,00

Ensuite, le paramètre A_{FK} est corrélé avec les températures d'ébullition des chlorophénols, grâce à la relation suivante :

$$A_{FK} = 0,1477 T_b - 89,882. \quad (II.4)$$

Le paramètre A_{FK} calculé au moyen de l'équation (II.4) est alors introduit dans l'équation (II.3) et le paramètre B_{FK} est ajusté de nouveau. Les résultats obtenus sont donnés dans le *tableau* (II.5).

Tableau II.5: Paramètre B_{FK} de l'équation (II.3) dans le cas de divers chlorophénols. Le paramètre A_{FK} est calculé au moyen de l'équation (II.4).

composé	$T_{\min}(k) - T_{\max}(k)$	B	σ (%)
phénol	313,15 - 373,15	-9,5832	0,52
2-chlorophénol	333,00 - 373,00	-13,0839	0,72
3-chlorophénol	317,00 - 373,00	-6,9017	1,14
4-chlorophénol	373,00 - 398,50	-4,3927	2,85
2,4-dichlorophénol	326,00 - 374,00	-5,6031	2,60
2,6-dichlorophénol	333,00 - 373,80	-4,2428	0,34
2,4,6-trichlorophénol	349,00 - 373,00	0,2064	0,74
2,4,6-trichlorophénol	345,00 - 373,00	-0,6516	1,39
pentachlorophénol	463,00 - 471,50	11,3940	0,81

De la même manière, ce nouveau paramètre B_{FK} est également représenté en fonction des températures d'ébullition T_b de chaque chlorophénol:

$$B_{FK} = 0,1688 T_b - 87,674 \quad (\text{II.6})$$

La température d'ébullition du 3,4-dichlorophénol est estimée par une interpolation reliant la température de fusion, T_f , et d'ébullition, T_b , des phénols et chlorophénols :

$$T_b = 1,0054 T_f + 165,93 \quad (\text{II.5})$$

pour le 3,4-dichlorophénol, on a $T_f = 340,00$ K ce qui donne $T_b = 502,69$ K. Les équations (II.4) et (II.5) permettent de calculer les paramètres A_{FK} et B_{FK} du 3,4-dichlorophénol: $A_{FK} = -15,6347$ et $B_{FK} = -2,8199$.

Les pressions de vapeur de tous les chlorophénols concernés par notre étude sont données dans le *tableau (II.6)*.

Tableau II.6 : Pressions de vapeur des chlorophénols. Elles sont calculées au moyen de l'équation d'Antoine $\text{Log}_{10}(P^{\text{vap}} \cdot \text{kPa}) = A - \frac{B}{T(\text{K}) + C}$

composé	T _{MIN} (K)- T _{MAX} (K)	Coefficients d'Antoine (P en kPa)
phénol	314 - 395	A = 6,57957 B = 1710,29 C = -80,270
2-chlorophénol	333 - 449	A = 5,78693 B = 1314,90 C = -101,05
3-chlorophénol	252 - 293	A = 7,67412 B = 3178,13 C = 0,00000
4-chlorophénol	373 - 493	A = 5,83238 B = 1385,10 C = -131,10
2,4-dichlorophénol	326 - 483	A = 6,02654 B = 1636,20 C = -83,970
2,6-dichlorophénol	343 - 462	A = 6,49880 B = 2014,36 C = -74,485
3,4-dichlorophénol	313 - 373	A = 8,32138 B = 2613,65 C = 250,633
2,4,6-trichlorophénol	343 - 452	A = 6,20540 B = 1751,53 C = -77,563
pentachlorophénol	463 - 507	A = 8,19800 B = 3606,00 C = 0,00000

II.4 - Présentation des propriétés thermodynamiques choisies dans notre étude.

Nos mesures expérimentales comprennent des mesures d'équilibres liquide-vapeur, des mesures calorimétriques et des mesures de masses volumiques. Elles vont nous permettre d'avoir plus d'informations sur les propriétés thermodynamiques des chlorophénols en solutions aqueuses et alcooliques. Le *tableau (II.7)* récapitule les propriétés mesurées dans le cadre de cette étude. Les coefficients d'activité à dilution infinie sont obtenus à partir des mesures d'équilibre liquide-vapeur qui seront décrites dans le *chapitre III*. Les enthalpies molaires d'excès sont mesurées car elles permettent de caractériser la partie énergétique dans les interactions moléculaires. Elles sont déterminées par calorimétrie de mélange en phase liquide suivant une procédure décrite dans le *chapitre IV*. La connaissance des volumes molaires de mélange renseigne sur les configurations prises par les molécules dans une solution. Ils sont obtenus à partir de mesures de masses volumiques avec un densimètre présenté dans le *chapitre V*. De manière générale, les composés étudiés en solution aqueuse sont ceux qui possèdent une solubilité jugée 'suffisante' dans l'eau. L'origine et la pureté des composés utilisés sont aussi données dans le *tableau (II.7)*.

Tableau II.7: Origine, pureté des chlorophénols et propriétés mesurées dans le cadre de cette étude.

composé	origine	pureté	propriétés mesurées dans l'eau			propriétés mesurées dans le 1-octanol		
			γ_2^∞	$\bar{h}_2^{E,\infty}$	\bar{v}_2^∞	γ_2^∞	$\bar{h}_2^{E,\infty}$	\bar{v}_2^∞
eau	-	bipermutée						
1-octanol	Fluka chemica	> 99,5 %						
phénol	Fluka chemica	> 99,5 %	+	+	+	+	+	+
2-chlorophénol	Aldrich	99 %	+	+	+	+	+	+
3-chlorophénol	Janssen chemica	99 %	+	+	+	+	+	+
4-chlorophénol	Fluka chemica	> 99 %	+	+	+	+	+	+
2,4-dichlorophénol	Janssen chemica	99 %	+	+	+	+	+	+
2,6-dichlorophénol	Janssen chemica	99 %	-	-	-	+	+	+
3,4-dichlorophénol	Janssen chemica	99 %	-	-	+	+	+	+
2,4,6-trichlorophénol	Sigma	minimum 98 %	-	-	-	+	+	+
pentachlorophénol	Fluka chemica	99 %	-	-	-	+	+	+

+ : sera mesurée dans le cadre de cette étude.

- : ne sera pas mesurée.

CHAPITRE III

EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR DES CHLOROPHENOLS EN SOLUTION

Nous nous sommes intéressés à la mesure des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires (eau + chlorophénols) et (1-octanol + chlorophénols), à des concentrations diluées en chlorophénols. Le but de cette mesure est la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol à différentes températures. Nous avons utilisé une méthode ébulliométrique proposé par Rogalski et Malanowski (1977).

Les mesures d'équilibre liquide-vapeur des mélanges constituent un des moyen d'accès au potentiel chimique dont la connaissance est indispensable pour étudier les propriétés thermodynamiques des solutions.

La liste des mélanges binaires étudiés, et des conditions expérimentales sont rapportées dans le *tableau (III.1)* ci-dessous.

Le choix des isothermes de travail a été imposé par certaines contraintes expérimentales. Avec le 1-octanol, nous avons remarqué que la température dans la cellule d'équilibre de l'ébulliomètre varie très fortement au delà de 378,15 K. Dans le cas des systèmes binaires, 1-octanol + phénol et 1-octanol + 2-chlorophénol, nous avons déterminée non seulement les pressions saturantes mais également les compositions x et y des deux phases en équilibre par chromatographie gazeuse.

Tableau III.1: Liste des mélanges binaires étudiés en vue de la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie.

Binaires			Températures de travail (K)
eau(1)	+	phénol(2)	313,15-323,15-333,15-343,13-353,12 et 363,14
eau(1)	+	2-chlorophénol(2)	323,15 - 333,15 - 343,13 - 353,12 et 363,14
eau(1)	+	3-chlorophénol(2)	323,15 - 333,15 - 343,13 - 353,12 et 363,14
eau(1)	+	4-chlorophénol(2)	323,15 - 333,15 - 343,13 - 353,12 et 363,14
eau(1)	+	2,4-dichlorophénol(2)	323,15 - 333,15 - 343,13 - 353,12 et 363,14
1-octanol(1)	+	phénol(2)	363,27 - 368,27 et 373,15
1-octanol(1)	+	2-chlorophénol(2)	363,12 - 368,20 et 373,21
1-octanol(1)	+	3-chlorophénol(2)	363,25 - 368,26 et 373,17
1-octanol(1)	+	4-chlorophénol(2)	363,23 - 368,30 et 373,28
1-octanol(1)	+	2,4-dichlorophénol(2)	363,13 - 367,82 et 372,83
1-octanol(1)	+	2,6-dichlorophénol(2)	363,13 - 368,19 et 373,09
1-octanol(1)	+	3,4-dichlorophénol(2)	363,16 - 368,14 et 373,13
1-octanol(1)	+	2,4,6-trichlorophénol(2)	363,20 - 368,18 et 373,13
1-octanol(1)	+	pentachlorophénol(2)	363,18 - 368,15 et 373,16

III.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

III.2.1 - Description de l'ébulliomètre.

Nous avons utilisé une méthode dynamique, et plus précisément un ébulliomètre de type Swietoslowski (1928), (*figure III.1*) fonctionnant avec un dispositif permettant le contrôle et la mesure de la pression et de la température et dont le principe de fonctionnement de l'ébulliomètre est le suivant:

La solution liquide qui remplit le bouilleur (H1), aux parois 'activées' par du verre fritté, est chauffée par une résistance extérieure isolée. Elle est ainsi portée à ébullition et le mélange liquide-vapeur est éjecté sur le puits thermométrique (T) situé dans la chambre d'équilibre (J), en passant à travers la pompe de Cottrel (W) qui assure un brassage correct des deux phases liquide et vapeur. Les vapeurs se condensent dans le refroidisseur (C2). Une résistance chauffante (H2) permet, éventuellement, d'éviter une condensation partielle de la vapeur avant d'atteindre le refroidisseur. Le condensât est recueilli à travers un compte goutte (K) puis remélangé au liquide à l'équilibre dans le mélangeur (A). Ce mélange liquide est ensuite mis en ébullition et en circulation dans le bouilleur (H1).

La pression totale est mesurée à l'aide d'un dispositif manométrique (M). Les compositions de la phase liquide et vapeur peuvent être déterminées en effectuant un prélèvement d'échantillons par les robinets (S2) et (S1) respectivement.

Les performances de l'appareil sont très fortement liées aux dimensions et à la géométrie de l'appareil. L'uniformité du verre fritté sur la paroi interne du bouilleur ainsi que la forme géométrique du compte gouttes permettent un dosage précis de l'apport de calories et contribuent fortement à la stabilité de l'appareil évitant ainsi les surchauffes du liquide.

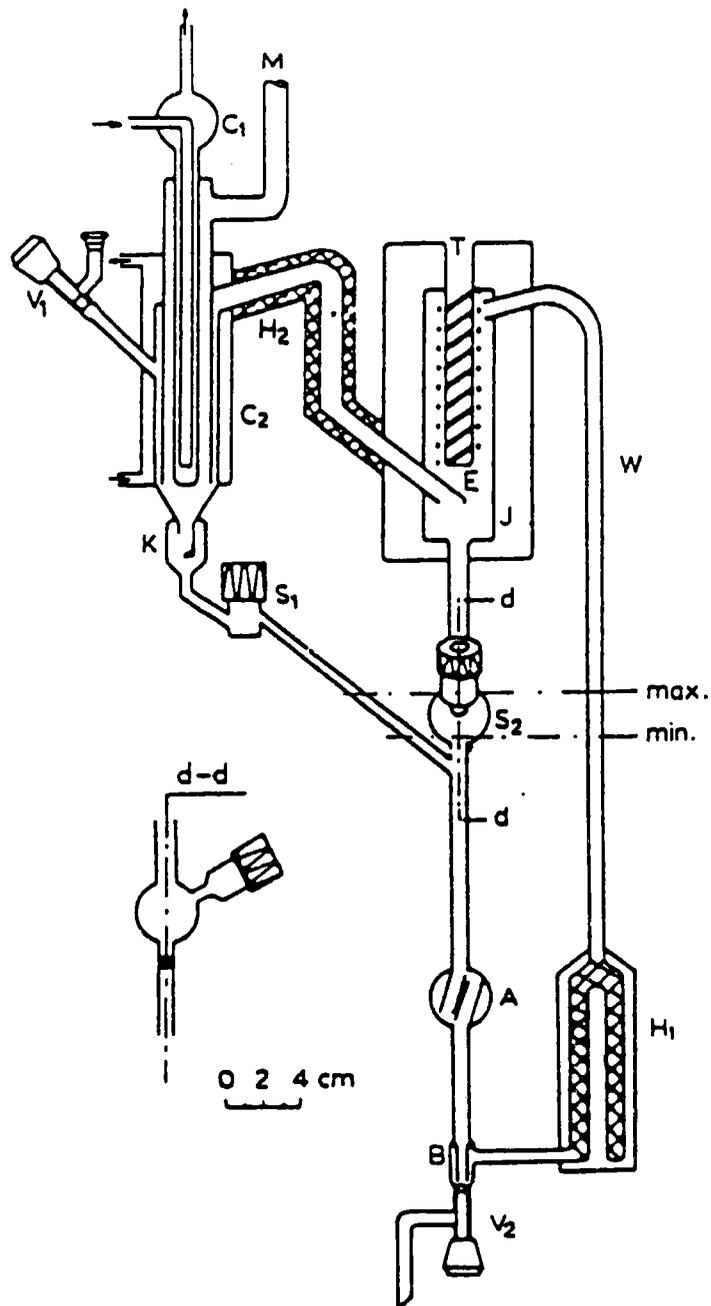


Figure III.1 : Ebulliomètre utilisé dans l'étude des équilibres liquide-vapeur des solutions diluées de chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol.

III.1.2 - Appareillages annexes.

III.1.2.1 - Mesure de la température.

La température d'équilibre est mesurée avec un thermomètre Systemtechnik AB S1228, muni d'une sonde à résistance de platine de résolution 0,001 K. Le point 0 du thermomètre a été déterminé par la mesure de la température d'un mélange glace-eau distillée, bien agitée. L'erreur commise sur la lecture de la température est inférieure ou égale à 0,01 K. La fluctuation de la température pendant plusieurs heures de fonctionnement de l'ébulliomètre ne dépasse pas 0,005 K.

III.1.2.2 - Mesure de la pression.

Les pressions absolues sont mesurées par une jauge de précision Texas Instruments, modèle 144-01 muni d'un tube de Bourdon en quartz. Cet appareil permet de mesurer des pressions absolues dans le domaine 0 - 1000 mm Hg avec une précision de 0,02 mmHg.

Le système de lecture comporte un engrenage de haute précision, à grand diamètre, couplé à un compteur à quatre chiffres significatifs plus deux chiffres sur un vernier. Le compteur couplé au plateau indique alors un nombre de degrés de déviation du tube de Bourdon. La traduction d'angle en pression s'effectue en multipliant la lecture du compteur par la constante de la capsule; cette constante étant interpolée à travers vingt points d'étalonnage à l'aide d'un étalon primaire. Cet étalonnage a été fait par le constructeur.

III.1.2.3 - Régulation de la pression.

Les équilibres liquide-vapeur sont établis à pression définie et constante. L'ensemble de l'appareillage étant fermé, la stabilité de la pression est affectée par les facteurs suivants:

- fuites éventuelles sur l'ensemble du banc ébulliométrique,
- dégazage des produits lors de leur ébullition,
- perturbations sur les tuyauteries dues aux conditions ambiantes.

Toutes ces fluctuations possibles de la pression sont largement amorties par un volume tampon important ($0,6 \text{ m}^3$) de gaz inerte (argon) et la jauge de pression analyse la pression qui y règne. Ce volume est couplé à une pompe à palettes et un ballon rempli de gaz inerte. La pression est manuellement ajustée en utilisant un système de valves et de capillaires jusqu'à l'obtention de la température d'équilibre désirée de l'échantillon dans l'ébulliomètre.

III.3 - VERIFICATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL: MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR DES SOLVANTS PURS.

Avant de procéder à la mesure des équilibres liquide-vapeur, des mesures de pression de vapeur des deux solvants étudiés (l'eau et le 1-octanol) ont été faites. Ces mesures permettent de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature et de vérifier le bon fonctionnement de l'ébulliomètre. Ainsi, pour chaque isotherme étudiée, on fixe la puissance de chauffage (du liquide et de la vapeur) et le débit des gouttes au compte goutte K, qui doit être constant. Il est raisonnable de se limiter à des débits modérés, afin de diminuer le risque de 'primage' (entraînement dans le séparateur, de gouttelettes de liquide par la vapeur). Pour l'eau, ce débit a été fixé à 25 gouttelettes par minute et celui du 1-octanol à 60 gouttelettes par minute.

III.3.1 - Pression de vapeur saturante de l'eau.

Le *tableau (III.2)* présente les écarts relatifs entre nos pressions de vapeur expérimentales de l'eau et celles présentées dans la littérature (T.R.C. Tables) entre 313 et 370 K. L'écart relatif moyen obtenu sur les $n_p = 12$ points expérimentaux est très faible (0,15 %) ce qui indique un fonctionnement correct de l'ébulliomètre dans le cas des mesures en solutions aqueuses.

Tableau III.2: Pression de vapeur saturante de l'eau. Ecart relatif entre nos valeurs expérimentales et celles données par les tables T.R.C.

T (K)	P_{exp} (kPa)	P_{TRC} (kPa)	$100 \cdot \frac{ P_{\text{exp}} - P_{\text{TRC}} }{P_{\text{exp}}}$
313,21	7,382	7,401	0,26
318,18	9,585	9,600	0,15
323,16	12,338	12,345	0,05
328,16	15,745	15,753	0,05
333,15	19,924	19,927	0,01
338,15	25,014	25,021	0,03
343,14	31,167	31,169	0,01
348,15	38,553	38,586	0,09
353,16	47,374	47,444	0,15
358,14	57,807	57,890	0,17
363,13	70,111	70,232	0,17
368,13	84,527	84,739	0,25

écart global: $\sigma_i = 0,11 \%$

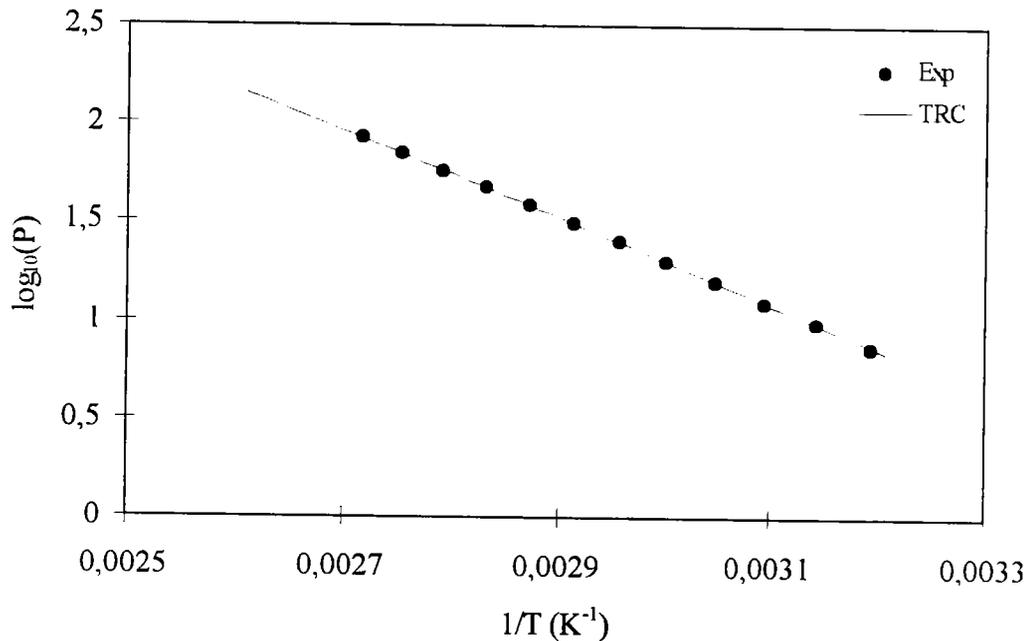


Figure (III.2): Pression de vapeur saturante de l'eau. Comparaison entre nos valeurs expérimentales et celles fournies par les tables T.R.C.

III.2.2 - Pression de vapeur du 1-octanol.

Le 1-octanol a une température d'ébullition de l'ordre de 473 K. Cela a rendu difficile la mesure des pressions de vapeur avec notre appareil. Au delà de 373 K, nous avons remarqué des fluctuations énormes de température, dues essentiellement aux pertes thermiques au niveau de la cellule d'équilibre de l'ébulliomètre. Par conséquent, nous nous sommes contentés de mesures à des températures inférieures ou égales à 373 K. Le *tableau (III.3)* compare les pressions de vapeur mesurées au moyen de notre système ébulliométrique avec celles qui sont fournies par la littérature (Tables T.R.C. et Stephenson et Malanowski, 1987). L'écart relatif moyen d'environ 0,01 et 0,12 % indique un fonctionnement correct de l'appareil mais souligne la difficulté rencontrée avec le 1-octanol pour lequel les mesures sont moins précises que dans le cas de l'eau.

Tableau III.3: Pressions de vapeur saturante du 1-octanol. Comparaison avec les valeurs proposées par les tables T.R.C. (P_{TRC}) et par Stephenson et Malanowski (P_{SM}).

T (K)	P_{exp} (kPa)	P_{TRC} (kPa)	P_{SM} (kPa)	$100 \cdot \frac{ P_{exp} - P_{TRC} }{P_{exp}}$	$100 \cdot \frac{ P_{exp} - P_{SM} }{P_{exp}}$
363,18	1,500	1,499	1,482	0,01	0,16
365,14	1,673	1,677	1,659	0,03	0,11
367,16	1,878	1,878	1,859	0,00	0,13
368,15	1,979	1,984	1,965	0,03	0,09
369,16	2,099	2,097	2,078	0,01	0,13
371,17	2,339	2,339	2,320	0,00	0,11
373,16	2,606	2,602	2,583	0,02	0,12

écart global: $\sigma_i =$ 0,01 % 0,12 %

III.3. - ETUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES.

III.3.1 - Protocole expérimental.

Pour chaque composition étudiée, le mélange correspondant est préparé par pesée dans des flacons de 100 ml, en utilisant une balance de grande précision ($\pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ g). Ensuite, les flacons sont mis dans un bac à ultrason pour bien homogénéiser la solution.

Avant chaque mesure, l'ébulliomètre est rincé avec de l'acétone (99,9 %) trois à quatre fois, mis en liaison avec une pompe à palettes afin d'évacuer l'air atmosphérique puis purgé avec de l'azote. Après y avoir introduit la solution d'une concentration connue en chlorophénol, il est mis en marche dans les conditions opératoires fixées au préalable (puissance de chauffage et débit). La température est maintenue constante à $\pm 0,01$ K près, pendant 40 à 45 minutes. Nous considérons qu'après ce temps, l'équilibre est atteint. La pression P et la température T sont ainsi mesurées.

III.3.2 - Résultats expérimentaux.

Les résultats sont donnés dans les *tableaux* (B.1) à (B.26) des *annexes B*. Pour chaque isotherme, la composition x_2 en chlorophénol et la pression P (kPa) correspondante sont données. Dans le domaine de concentration couvert par nos mesures, une équation linéaire peut être utilisée:

$$P = a \cdot x_2 + b \quad (\text{III.1})$$

pour représenter la pression expérimentale P d'équilibre en fonction de la composition du liquide. Les paramètres de l'équation (III.1), pour chaque binaire étudié, sont donnés sur les *figures* correspondantes. Les coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols en solutions aqueuses, γ_2^∞ , sont calculés à partir de la formule proposée par Gautraux et Coates (1955):

$$\gamma_2^\infty = \frac{P_1^s + \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T}{P_2^s} = \frac{b + a}{P_2^s}, \quad (\text{III.2})$$

dans laquelle P_2^s , est la pression de vapeur du chlorophénol pur, calculée d'après le chapitre II. L'application de cette formule aux mesures ébulliométriques est discutée dans le paragraphe suivant.

III.3.3 - Calcul des coefficients d'activité à dilution infinie à partir des mesures ébulliométriques.

III.3.3.1 - Aspect thermodynamique.

Le coefficient d'activité d'un constituant dans une solution est une grandeur thermodynamique liée à sa fugacité f . Dans le cas d'une phase liquide, nous avons:

$$\gamma_{iL} = \frac{f_{iL}}{x_i f_{iL}^0} \quad (\text{III.3})$$

avec:

γ_{iL} : coefficient d'activité du composé i dans la phase liquide.

f_{iL} : fugacité du composé i dans la phase liquide.

x_i : fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

f_{iL}^0 : fugacité du composé i dans la phase liquide à l'état référence.

La même relation peut être écrite pour un composé i dans la phase vapeur. Pour les non-electrolytes, l'état de référence est d'habitude choisie comme l'état du corps pur à la température et à la pression du système considéré.

Quand la fraction molaire du composé i tend vers zéro, on obtient le coefficient d'activité à dilution infinie:

$$\gamma_{iL}^{\infty} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_{iL} \quad (\text{III.4})$$

Ce coefficient a une signification physique très claire. En effet, pour une molécule du soluté en dilution infinie, il donne la mesure des interactions entre les molécules du soluté et du solvant, les interactions soluté-soluté pouvant être négligées dans ce cas. L'énergie d'excès molaire partielle de Gibbs à dilution infinie est donnée directement par le relation:

$$g_i^{E,\infty} = RT \cdot \text{Ln} \gamma_i^{\infty} \quad (\text{III.5})$$

L'enthalpie d'excès molaire partielle à dilution infinie est obtenue à partir de la variation des coefficients d'activité à dilution infinie, en fonction de la température:

$$\left. \frac{\partial \text{Ln} \gamma_i^{\infty}}{\partial T} \right|_P = \frac{-h_i^{E,\infty}}{RT^2} \quad (\text{III.6})$$

L'entropie d'excès molaire partielle à dilution infinie est donnée par:

$$g_i^{E,\infty} = h_i^{E,\infty} - Ts_i^{E,\infty} \quad (\text{III.7})$$

Si les données d'équilibre liquide-vapeur sont disponibles au voisinage de $x_i = 0$, l'extrapolation graphique de γ_i à $x_i = 0$, permet d'obtenir la valeur du coefficient d'activité à dilution infinie du constituant i , γ_i^{∞} . Carlson et Colburn (1942) ont suggéré l'utilisation des données 'pression-composition' à température constante, ou 'température-composition' à pression constante, pour le calcul du coefficient d'activité en extrapolant à $x_i = 0$.

Diverses expressions permettant le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie à partir de différentes mesures, sont données dans le *tableau (III.4)*. Dans notre cas, nous avons réalisé des études des isothermes à basses pression. Dans ces conditions la phase vapeur peut être considérée comme parfaite et les propriétés de la phase liquide peuvent être supposées

indépendantes de la pression. La pression totale, P, d'un système binaire solvant(1) - chlorophénol(1) s'exprime donc par la relation suivante:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^s + x_2 \gamma_2 P_2^s \quad (\text{III.8})$$

En différentiant la relation (III.8), on obtient:

$$dP = \gamma_1 P_1^s dx_1 + x_1 P_1^s d\gamma_1 + x_1 \gamma_1 dP_1^s + \gamma_2 P_2^s dx_2 + x_2 P_2^s d\gamma_2 + x_2 \gamma_2 dP_2^s \quad (\text{III.9})$$

En tenant compte de contraintes imposées par l'état de la dilution infinie on obtient une relation:

$$dP = \gamma_2^\infty P_2^s dx_2 - P dx_2 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{dP}{dx_2} \right)_T = \gamma_2^\infty P_2^s - P_1^s$$

équivalente à la troisième expression du *tableau (III.3)*:

$$\gamma_2^\infty = \frac{P_1^s + \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T}{P_2^s} \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas de notre étude, la formule proposée par Rogalski et Gierycz (1980) doit être utilisée:

$$\gamma_2^\infty = \frac{1}{P_2^0} \left(P_1^0 + \delta P_x \frac{1+f}{1+f\gamma_2^\infty \frac{P_2^0}{P_1^0}} \right) \quad (\text{III.10})$$

$$\text{avec } \delta P_x = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T \quad (\text{III.11})$$

Le facteur f est une caractéristique de l'ébulliomètre utilisé et permet de tenir compte des phénomènes d'évaporation ayant lieu dans l'appareil. Dans la plupart des cas, il est de l'ordre de 3 à 6 centièmes. Nous avons vérifié que dans le cas des systèmes étudiés, l'influence de cette correction sur les résultats est négligeable. Le facteur f peut donc être considéré comme nul.

Ainsi, le coefficient d'activité à dilution infinie, γ_2^∞ , est obtenu par la détermination de la pression de vapeur du solvant à la température T , P_1^s , et de la pente de la fonction $P = f(x_2)$ quand x_2 tend vers zéro, en utilisant la formule (III.2).

Tableau III.4: Expressions des coefficients d'activité à dilution infinie (Gautreaux et Coates, 1955) suivant les conditions expérimentales choisies..

conditions expérimentales	Equation exacte $\frac{\gamma_{2L}^\infty}{\gamma_{2V}^\infty} =$	Approximation sous basse pression $\gamma_{2L}^\infty =$
P fixe: mesure de la température et la composition du liquide'	$\frac{f_{2V}^0}{f_{2L}^0} \left[1 - \left(\frac{\partial T}{\partial x_2} \right)_P \left(\frac{d \ln P_1}{dT} \right) \left(\frac{V_{IVP}}{RT} - \frac{V_{ILP}}{RT} \right) \right]$	$\frac{P}{P_2} \left[1 - \left(\frac{\partial T}{\partial x_2} \right)_P \left(\frac{d \ln P_1}{dT} \right) \right]$
P fixe: mesure de la température et de la composition de la vapeur'	$\frac{f_{2V}^0}{f_{2L}^0} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\partial T}{\partial y_2} \right)_P \left(\frac{d \ln P_1}{dT} \right) \left(\frac{V_{IVP}}{RT} - \frac{V_{ILP}}{RT} \right)} \right]$	$\frac{P}{P_2} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\partial T}{\partial y_2} \right)_P \left(\frac{d \ln P_1}{dT} \right)} \right]$
T fixe: mesure de la pression et de la composition du liquide'	$\frac{f_{2V}^0}{f_{2L}^0} \left[1 + \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T \left(\frac{V_{IV}}{RT} - \frac{V_{IL}}{RT} \right) \right]$	$\frac{P}{P_2} \left[1 + \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T \right]$
T fixe: mesure de la pression et de la composition de la vapeur'	$\frac{f_{2V}^0}{f_{2L}^0} \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{\partial P}{\partial y_2} \right)_T \left(\frac{V_{IV}}{RT} - \frac{V_{IL}}{RT} \right)} \right]$	$\frac{P}{P_2} \left[\frac{1}{1 - \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial y_2} \right)_T} \right]$

III.3.3.2 - Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau.

Les coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols(2) dans l'eau(1) à différentes températures peuvent se calculer à partir des données rapportées dans les *annexes B1 à B26* en utilisant l'expression (III.2). Les valeurs correspondants des γ_2^∞ ainsi que les constantes d'Henry correspondantes sont rapportées dans les *tableaux (III.6) à (III.10)*. L'examen de ces *tableaux* montre que l'écart maximal à l'idéalité est positif et important, surtout dans le cas du 2,4-dichlorophénol qui présente des coefficients d'activité à dilution infinie dans l'eau de l'ordre de 400. L'importance de cet effet peut être expliqué par le caractère hydrophobe du noyau benzénique et des substituants chlorés.

Les *figures* juxtaposées aux *tableaux (III.6) à (III.10)* illustrent l'évolution des fonctions $\text{Ln}(\gamma_2^\infty)$ en fonction de la température représentée par la relation suivante:

$$\text{Ln}(\gamma_2^\infty) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \text{Ln}(T) \quad (\text{III.12})$$

Les paramètres d'ajustement, A_1 , A_2 et A_3 , pour chaque système binaire (eau(1) + chlorophénol(2)), ainsi que l'écart quadratique moyen σ défini par la relation (III.13) sont donnés dans le *tableau (III.5)*.

$$\sigma(\gamma^\infty) = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{(n-m)} \left(\sum_{i=1}^n \frac{\gamma_{i,\text{exp}}^\infty - \gamma_{i,\text{cal}}^\infty}{\gamma_{i,\text{exp}}^\infty} \right)^2} \quad (\text{III.13})$$

Dans notre étude, les coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau, ont été déterminés dans un intervalle de température [323 - 363 K]. Les coefficients A_1 , A_2 et A_3 de l'équation (III.12) ont été déterminés à partir des valeurs expérimentales des coefficients d'activité à dilution infinie et des enthalpies d'excès. Nous disposons de valeurs expérimentales de $\bar{h}^{-E,\infty}$, qui seront présentées dans le chapitre IV.

L'enthalpie molaire partielle d'excès à dilution infinie permet en effet de fixer la pente de la courbe représentant l'évolution de γ_2^∞ en fonction de la température (relation III.6). Elle est donnée par l'expression correspondante à la relation suivante:

$$\bar{h}_2^{-E,\infty} = R \cdot (A_2 - A_3 T) \quad (\text{III.14})$$

Tableau III.5: Coefficients d'activité à dilution infinie des phénols et chlorophénols dans l'eau entre 313 et 363 K. Ecarts quadratiques moyens entre nos valeurs expérimentales et les valeurs calculées à l'aide de l'équation (III.12).

système binaire:	T _{MIN} -T _{MAX} (K)	A ₁	A ₂	A ₃	σ(%)
eau(1) + phénol(2)	313,24-363,12	13,2088	68,3218	-1,6477	2,10
eau(1) + 2-chlorophénol	323,15-363,11	19,8689	-323,8216	-2,3885	0,78
eau(1) + 3-chlorophénol(2)	323,19-363,11	27,6922	-745,669	-3,5827	0,92
eau(1) + 4-chlorophénol(2)	323,15-363,11	22,1304	-484,8252	-2,7839	1,23
eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	323,15-363,11	-0,8928	457,1285	0,9464	0,59

Ainsi les paramètres A₁, A₂ et A₃ ont été déterminés à partir des enthalpies molaire partielle d'excès expérimentales (eq. III.14) et des coefficients d'activité à dilution infinie en fonction de la température.

Tableau III.6: Coefficients d'activité à dilution infinie et constantes d'Henry. Système binaire: eau(1) – phénol(2) à différentes températures.

T (K)	γ_2^∞	H_2 (kPa)
313,24	54,8	9,482
323,15	50,4	17,381
333,15	46,1	30,224
343,13	41,1	48,636
353,12	36,9	75,620
363,13	33,2	113,387

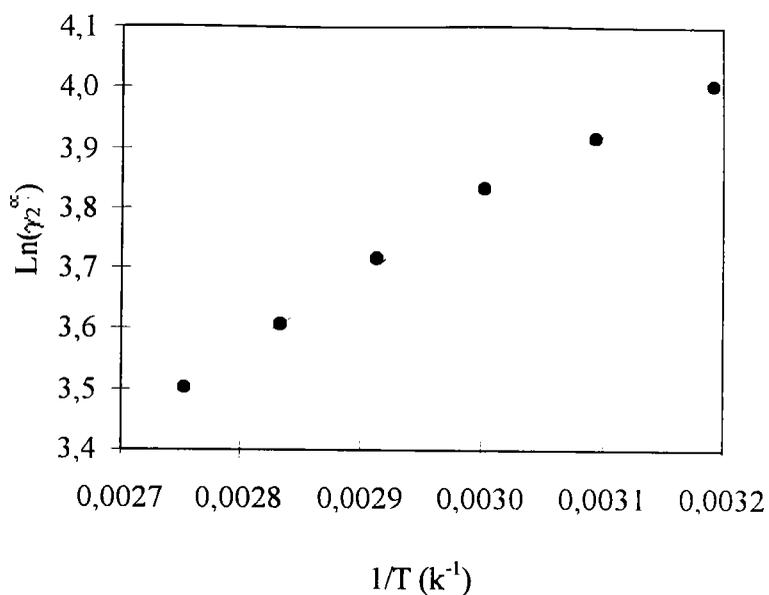


Tableau III.7: Coefficients d'activité à dilution infinie et constantes d'Henry. Système binaire: eau(1) + 2-chlorophénol(2) à différentes températures.

T (K)	γ_2^∞	H_2 (kPa)
323,15	106,5	78,678
333,16	101,4	134,822
343,15	97,6	222,186
353,12	93,1	347,626
363,11	88,7	523,874

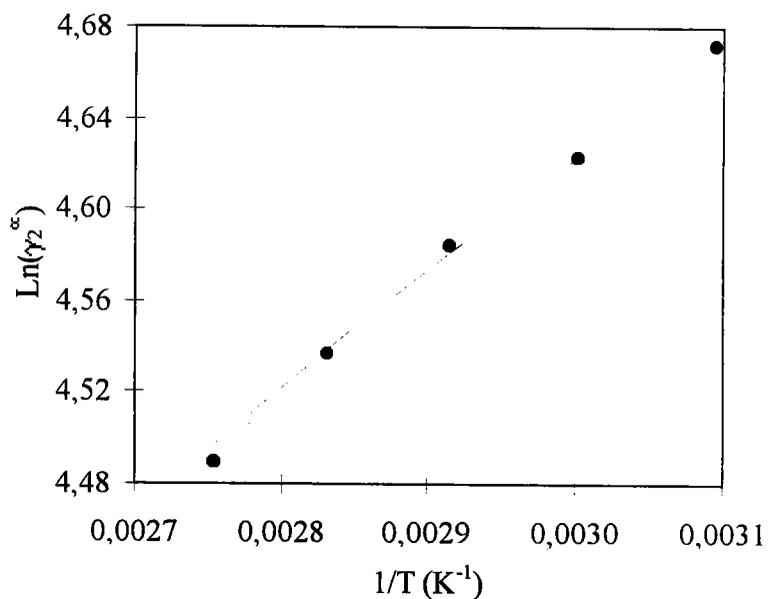


Tableau III.8: Coefficients d'activité à dilution infinie et constantes d'Henry. Système binaire: eau(1) - 3-chlorophénol(2) à différentes températures.

T (K)	γ_2^∞	H_2 (kPa)
323,19	108,9	20,825
333,15	104,5	35,865
343,13	99,6	59,059
353,12	94,9	93,905
363,11	91,6	146,590

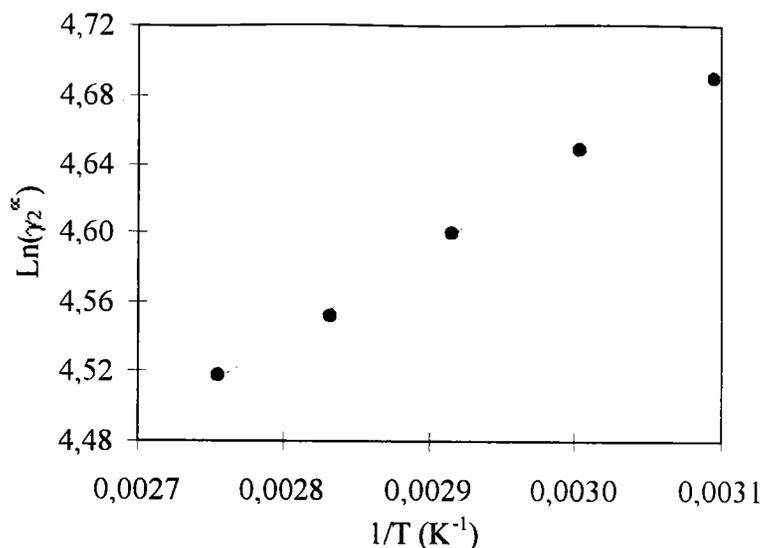


Tableau III.9: Coefficients d'activité à dilution infinie et constantes d'Henry. Système binaire: eau(1) + 4-chlorophénol(2) à différentes températures.

T (K)	γ_2^∞	H_2 (kPa)
323,15	94,1	12,744
333,16	91,6	22,627
343,15	86,5	37,266
353,12	83,0	60,274
363,11	79,8	94,734

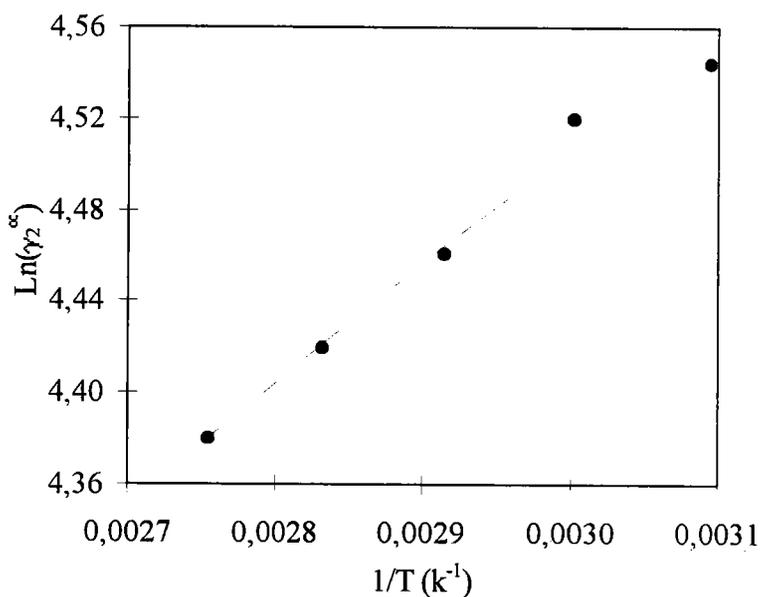
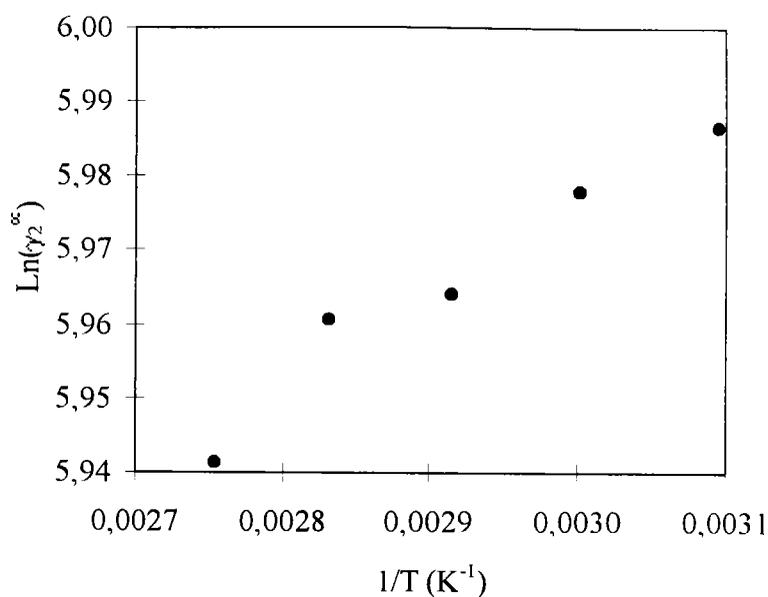


Tableau III.10: Coefficients d'activité à dilution infinie et constantes d'Henry.
Système binaire: eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à différentes températures.

T (K)	γ_2^∞	H_2 (kPa)
323,15	398,0	61,035
333,16	394,6	1113,925
343,15	389,2	201,246
353,12	387,9	343,626
363,11	380,5	556,304



III.3.3.3 - Comparaison avec la littérature.

Les seules données disponibles dans la littérature concernent le mélange (eau + phénol) Elles ont été respectivement rapportées par Moore *et al.* (1995); Dohnal et Fenclova (1995); Hakuta (1975) et Abd-el-bary *et al.* (1986). La comparaison des résultats proposés par ces auteurs avec les nôtres est illustré dans le *tableau (III.11)* et la *figure (I.3)*. Nous constatons que nos valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature.

Tableau (III.11): Coefficients d'activité du phénol dans l'eau. Comparaison avec les résultats de la littérature.

notre travail		Moore <i>et al.</i> (1995)		Dohnal et Fenclova (1995)		Hakuta (1975)		Abd-el-Bary <i>et al.</i> (1986)	
T (K)	γ_2^x	T (K)	γ_2^x	T (K)	γ_2^x	T (K)	γ_2^x	T (K)	γ_2^f
313,24	54,8	349,25	42,3	371,65	34,5	373,15	34,1	300,15	62,5
323,15	50,4	356,34	38,7	361,85	36,7	353,45	40,1	291,45	66,9
333,15	46,1	361,99	34,8	349,05	40,9			277,15	84,9
343,13	41,1	366,86	32,8						
353,12	36,9	370,99	30,3						
363,14	33,2								

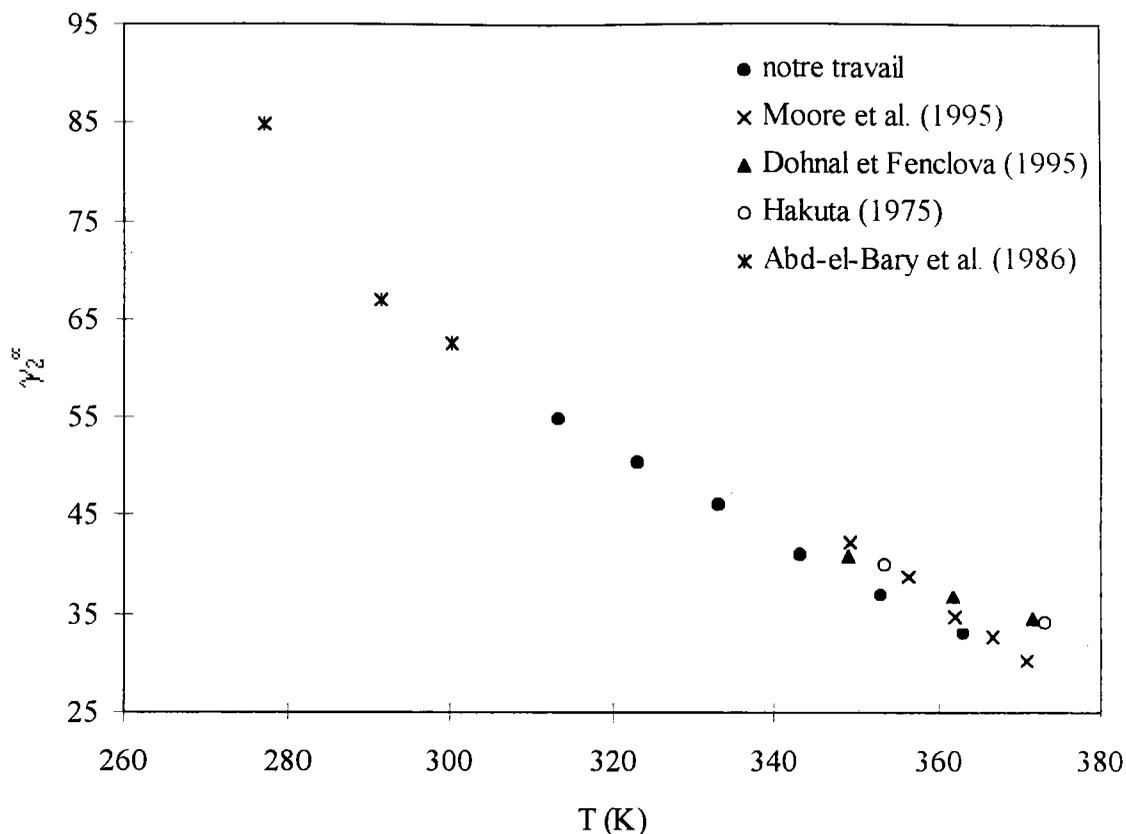


Figure III.3: Variation des coefficients d'activité à dilution infinie du phénol dans l'eau avec la température. Comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux proposés dans la littérature.

III.4 - ETUDE DES SOLUTIONS DE 1-OCTANOL.

III.4.1 - Protocole expérimental.

Les chlorophénols sont solubles dans le 1-octanol. Ceci nous a amené à modifier la procédure utilisée précédemment.

Dans le cas de chaque binaire étudié (1-octanol + chlorophénol), une solution concentrée en chlorophénol est préparée par double pesée puis est immergée dans un bac ultrason afin d'être homogénéisée.

Après avoir introduit une quantité connue du solvant pur ($\sim 60 \text{ cm}^3$) dans l'ébulliomètre, celui-ci est mis en marche. Une fois que l'équilibre est atteint (40 à 45 minutes), la pression et la température sont mesurées et comparées avec les valeurs de la littérature. La première

composition est obtenue en injectant une petite quantité de la solution concentrée du mélange à étudier avec une seringue pesée au préalable. La composition de charge de l'ébulliomètre peut être déterminée ainsi que la pression d'équilibre, la température est maintenue constante à $\pm 0,01$ K. De la même manière, on change de compositions jusqu'à la fin des mesures.

III.5.2 - Résultats expérimentaux.

Dans le cas de deux systèmes binaires (1-octanol + phénol) et (1-octanol + 2-chlorophénol), des mesures complètes d'équilibres liquide-vapeur ont été effectuées. Les compositions des deux phases en équilibre ont été analysées par chromatographie gazeuse. L'appareil utilisé était un HP 5898 Series II équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un intégrateur HP 3396. La colonne a été remplie par du Reoplex 400. L'étalonnage du chromatographe pour ces deux systèmes binaires est rapporté en *annexe C*.

Les résultats complets obtenus dans le cas de ces deux systèmes sont donnés dans les *annexes (B27) à (B32)* qui présentent pour chaque isotherme, la composition de charge z_2 (déterminée par pesée), la composition du liquide x_2 , la composition de la vapeur y_2 (déterminées par la chromatographie) et la pression totale correspondant (en kPa).

Les autres systèmes binaires (1-octanol + 3-chlorophénol, 1-octanol + 4-chlorophénol, 1-octanol + 2,4-dichlorophénol, 1-octanol + 2,6-dichlorophénol, 1-octanol + 3,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol + 1-octanol et 1-octanol + pentachlorophénol + 1-octanol) ont été étudiés sans analyse des deux phases en équilibre. La composition de la charge introduite dans l'ébulliomètre a été déterminée par pesée. Les résultats obtenus sont également rapportés dans les *tableaux (B.33) à (B.53)* des *annexes B*.

III.5.3 - Calcul des coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol: échec de la méthode de Gautreaux et Coates.

L'application de la relation (III.2) aux données expérimentales des chlorophénols dans le 1-octanol aboutit dans la plupart des cas à des valeurs négatives des coefficients d'activité à dilution infinie. Ceci peut être expliqué en admettant que la relation (III.2) ne s'applique pas dans le cas des systèmes 1-octanol + chlorophénols. Cette relation a été formulée en supposant que dans l'intervalle de composition considéré, le coefficient d'activité du solvant est égal à un (loi de Raoult). Cette hypothèse est d'habitude vérifiée pour des solutions contenant moins que 2 - 3 % molaire du soluté. L'évolution des coefficients d'activité du 2-chlorophénol, γ_2 , et du 1-octanol, γ_1 , en fonction de la composition, calculés à partir des données rapportées dans les tableaux (B.30) à (B.32) des annexes B, est rapportée dans la figure (III.4). Nous constatons, que dans ce domaine de composition, le coefficient d'activité du solvant, γ_2 , s'écarte de 1 de façon significative. Par conséquent, la formule de Gautreaux ne peut pas être appliquée.

Ceci nous a amené à corréliser nos résultats en utilisant le modèle de Barker (1953) qui s'appuie sur la modélisation des coefficients d'activité en fonction de la composition en utilisant un modèle thermodynamique adapté. Nous avons choisi le modèle S.S.F. qui permet de bien représenter les fonctions thermodynamiques fortement asymétriques. En effet, dans le cas présent, nous observons un phénomène inhabituel dans le domaine de solution très diluée qui ne peut être pris en considération qu'en utilisant un modèle capable de représenter les effets asymétriques.

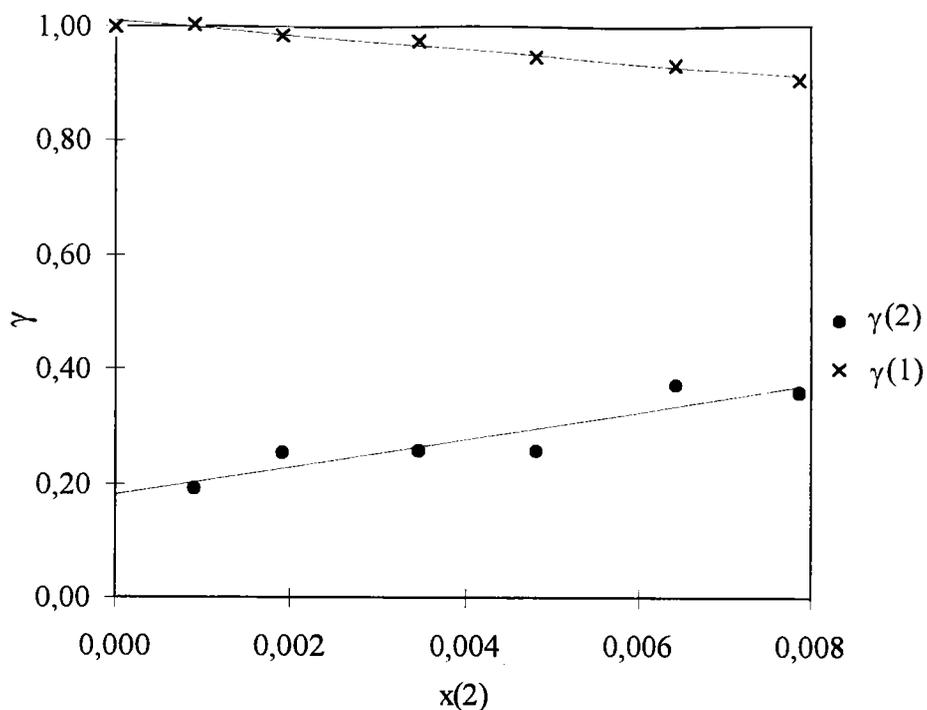


Figure III.11: Représentation des coefficients d'activité du 2-chlorophénol, γ_2 , et du 1-octanol, γ_1 , déterminés à partir des mesures complètes du binaire: 1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2) à 373,21 K (Annexes B.30 à B.32). La valeur du coefficient d'activité à dilution infinie du 2-chlorophénol(2) dans le 1-octanol(1), obtenue par extrapolation est: $\gamma_2^\infty = 0,1819$.

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie obtenues directement par extrapolation, à partir des mesures complètes (x,y,P,T) des systèmes 1-octanol + phénol et 1-octanol + 2-chlorophénol (Annexes B.26 à B.31) sont comparées dans le tableau (III.14) avec celles obtenues en utilisant la méthode de Barker (1953). Le bon écart obtenu entre les séries de résultats justifie l'emploi de cette méthode et du modèle sélectionné.

Tableau III.14: Comparaison entre les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie obtenues en utilisant la méthode d'extrapolation et la méthode de Barker (1953) dans le cas des systèmes binaires: 1-octanol – phénol et 1-octanol – 2-chlorophénol.

système binaire	T (K)	γ_2^∞ obtenu par la méthode de	
		extrapolation	Barker
1-octanol(1) + phénol(2)	363,27	0,2415	0,2469
	368,27	0,2474	0,2530
	373,15	0,2534	0,2589
1-octanol(1) + 2-chlorophénol	363,12	0,1629	0,1625
	368,20	0,1719	0,1694
	373,21	0,1819	0,1762

III.4.4 - Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol.

III.4.4.1 - Description du modèle S.S.F.

Les coefficients d'activité issus du modèle S.S.F. (Malanowski et Rogalski, 1977) sont donnés par les expressions suivantes:

$$\ln(\gamma_1) = \sum_{i=1}^m x_2^2 \cdot A_i \frac{a_i + x_1 \left(a_i - \frac{1}{a_i} \right)}{\left(\frac{x_1}{a_i} + x_2 a_i \right)^3} \quad (\text{III.15})$$

$$\ln(\gamma_2) = \sum_{i=1}^m x_1^2 \cdot A_i \frac{\frac{1}{a_i} - x_2 \left(a_i - \frac{1}{a_i} \right)}{\left(\frac{x_1}{a_i} + x_2 \cdot a_i \right)^3} \quad (\text{III.16})$$

Si $m = 1$, deux paramètres A_1 et a_1 sont utilisés pour l'ajustement des résultats expérimentaux.

Si $m = 2$, quatre paramètres A_1 , a_1 , A_2 et a_2 sont utilisés. etc.

Deux paramètres du modèle S.S.F. ont été suffisant pour représenter les résultats de tous les binaires sauf ceux relatifs au système: 1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2).

L'ajustement a été effectué sur les pressions totales selon la méthode de Barker (1953):

$$P_{\text{cal}} = x_1 \gamma_1(x_1, x_2) P_1^{\text{vap}}(T) + x_2 \gamma_2(x_1, x_2) P_2^{\text{vap}}(T) \quad (\text{III.17})$$

avec:

P_{cal} : pression calculée par le modèle.

x_1 et x_2 : sont respectivement les fractions molaires du solvant (1-octanol).et du soluté (chlorophénol).

$\gamma_1(x_1, x_2)$ et $\gamma_2(x_1, x_2)$: sont respectivement les coefficients d'activité du solvant et du soluté, calculé au moyen des relations (III.15) et (III.16).

$P_1^{\text{vap}}(T)$ et $P_2^{\text{vap}}(T)$: sont respectivement les pressions de vapeur saturante à la température T du solvant et du soluté.

La détermination des paramètres est faite par la minimisation de la fonction objective, FO, définie par l'équation suivante:

$$FO = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.18})$$

Les paramètres A_i et a_i des équations (III.15) et (III.16), ainsi que les écarts quadratiques moyens σ calculés suivant l'équation (III.19) sont donnés dans le *tableau*

(III.14). Les mesures expérimentales permettant le calcul sont donnés dans les *annexes B.33 à B.53*.

$$\sigma = 100 \cdot \left[\frac{1}{(n-p)} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.19})$$

ou n est le nombre de points expérimentaux et p le nombre de paramètres.

Tableau III.15: Pression de vapeurs des systèmes 1-octanol - chlorophénol à différentes températures. Ecart quadratique moyen, σ , entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculés au moyen du modèle S.S.F.

binaire étudié	T (K)	A ₁	a ₁	A ₂	a ₂	σ (%)
1-octanol + phénol	363,27	-1,4415	0,6317	-	-	0,15
1-octanol + phénol	368,27	-1,4164	1,0152	-	-	0,10
1-octanol + phénol	373,15	-1,3926	1,0152	-	-	0,21
1-octanol + 2-chlorophénol	363,12	0,00037	0,00250	-0,8107	0,11478	1,84
1-octanol + 2-chlorophénol	368,20	0,00035	0,00285	-0,5135	0,10743	0,80
1-octanol + 2-chlorophénol	373,21	0,00052	0,00384	-0,8732	0,15363	0,75
1-octanol + 3-chlorophénol	363,25	-0,3544	0,4832	-	-	0,06
1-octanol + 3-chlorophénol	368,26	-0,3413	0,4832	-	-	0,07
1-octanol + 3-chlorophénol	373,17	-0,3287	0,4832	-	-	0,18
1-octanol + 4-chlorophénol	363,23	-0,0626	0,1983	-	-	0,16
1-octanol + 4-chlorophénol	368,30	-0,0605	0,1983	-	-	0,10
1-octanol + 4-chlorophénol	373,28	-0,0586	0,1983	-	-	0,03
1-octanol + 2,4-dichlorophénol	363,13	-0,1227	0,2623	-	-	0,25
1-octanol + 2,4-dichlorophénol	367,82	-0,1187	0,2623	-	-	0,32
1-octanol + 2,4-dichlorophénol	372,83	-0,1146	0,2623	-	-	0,23
1-octanol + 2,6-dichlorophénol	363,13	-0,0249	0,1103	-	-	0,06
1-octanol + 2,6-dichlorophénol	368,19	-0,0243	0,1103	-	-	0,11
1-octanol + 2,6-dichlorophénol	373,09	-0,0237	0,1103	-	-	0,08
1-octanol + 3,4-dichlorophénol	363,16	-0,0100	0,0752	-	-	0,38
1-octanol + 3,4-dichlorophénol	368,14	-0,0364	0,1464	-	-	0,29
1-octanol + 3,4-dichlorophénol	373,13	-0,0349	0,1464	-	-	0,26
1-octanol + 2,4,6-trichlorophénol	363,20	-0,0299	0,1154	-	-	0,11
1-octanol + 2,4,6-trichlorophénol	368,18	-0,0291	0,1154	-	-	0,08
1-octanol + 2,4,6-trichlorophénol	373,13	-0,0283	0,1154	-	-	0,06
1-octanol + pentachlorophénol	363,18	-0,0144	0,0788	-	-	0,04
1-octanol + pentachlorophénol	368,15	-0,0142	0,0788	-	-	0,05
1-octanol + pentachlorophénol	373,16	-0,0139	0,0788	-	-	0,07

III.4.4.2 - Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol.

Les expressions des coefficients d'activité à dilution infinie sont déduites des relations (III.15) et (III.16) quand les fractions molaires respectives tendent vers zéro.

$$\text{Ln}(\gamma_1^\infty) = \sum_{i=1}^m \frac{A_i}{a_i^2} \quad (\text{III.20})$$

$$\text{Ln}(\gamma_2^\infty) = \sum_{i=1}^m A_i \cdot a_i^2 \quad (\text{III.21})$$

Dans le cas des solutions alcooliques, les enthalpies d'excès molaires partielles ont été déterminées à une seule température $T = 323.45 \text{ K}$. Par conséquent, une version de l'équation (III.12) tronquée aux deux premiers termes a été choisi ($A_3 = 0$) pour représenter les coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol en fonction de la température. Il faut également souligner que l'intervalle de température couvert par les mesures ébulliométriques [363 - 373 K] était très faible dans ce cas. Les coefficients A_1 , A_2 obtenus sont rapportés dans le *tableau (III.16)*, avec les écarts quadratiques moyens calculés selon la relation (III.13).

Les résultats obtenus sont donnés dans les *tableaux (III.17) à (III.25)* et l'évolution des fonctions $\text{Ln}\gamma_2^\infty$ en fonction de la température est rapportée dans les *figures* correspondantes.

Tableau III.16: Coefficients d'activité à dilution infinie des phénol et chlorophénols dans le 1-octanol entre 363 et 373 K. Ecarts quadratiques moyens, σ , entre nos valeurs expérimentales et les valeurs calculées à l'aide de l'équation (III.12).

système binaire:	$T_{\text{MIN}}-T_{\text{MAX}}(\text{K})$	A_1	A_2	$\sigma(\%)$
1-octanol(1) + phénol(2)	363,27-373,15	-653,29	0,3996	0,60
1-octanol(1) + 2-chlorophénol	363,12-373,21	-1122,02	1,2728	1,23
1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2)	363,25-373,17	-1493,96	2,5950	0,20
1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2)	363,23-373,28	-1321,5	2,0470	1,44
1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	363,13-372,83	-1361,5	1,9649	1,02
1-octanol(1) + 2,6-dichlorophénol(2)	363,13-373,09	-1300,4	1,6671	2,26
1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2)	363,16-373,13	-1499,6	2,3602	1,52
1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2)	363,20-373,13	-1230,8	1,1454	0,12
1-octanol(1) + pentachlorophénol(2)	363,18-373,16	-994,16	0,4198	2,28

Dans le cas de tous les composés étudiés, les coefficients d'activité à dilution infinie dans le 1-octanol sont inférieurs à un. Cette tendance s'accroît avec le nombre de substituants chlorés. Dans le cas du 2,4,6-trichlorophénol et du pentachlorophénol, les valeurs sont de l'ordre de 1/10. Ces valeurs prouvent également l'existence d'une association entre les molécules d'alcools et de chlorophénols. La thermodynamique seule ne permet pas d'élucider le mécanisme de ce phénomène. Néanmoins, il faut souligner que les problèmes expérimentaux rencontrés dans cette étude, ayant pour raison une évolution inhabituelle du coefficient d'activité du solvant, suggère l'existence de structures organisées contenant un nombre important de molécules d'alcool dans les systèmes 1-octanol + chlorophénol.

Tableau III.17: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) - phénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,27	0,2469
368,27	0,2530
373,15	0,2589

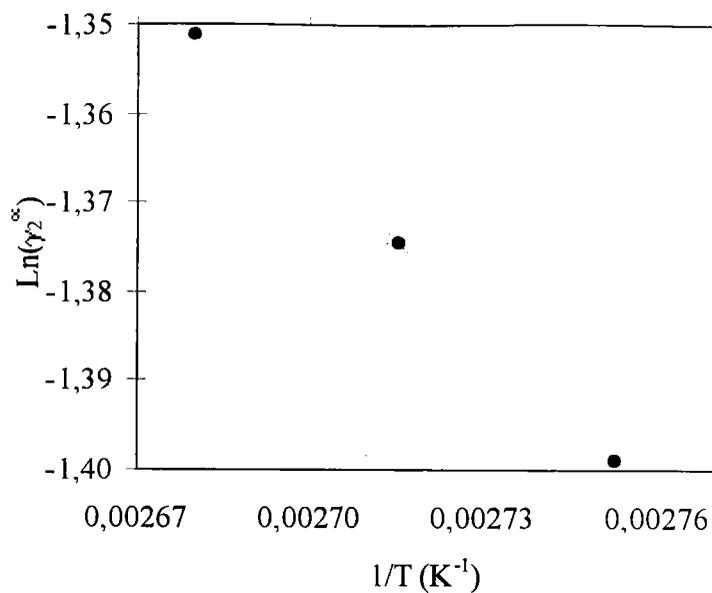


Tableau III.18: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,12	0,1625
368,20	0,1694
373,21	0,1762

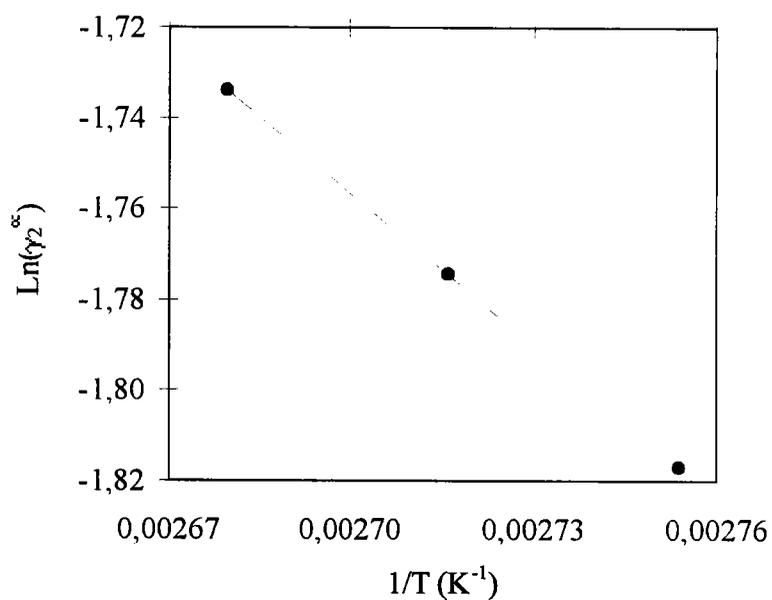


Tableau III.19: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,25	0,2192
368,26	0,2318
373,17	0,2445

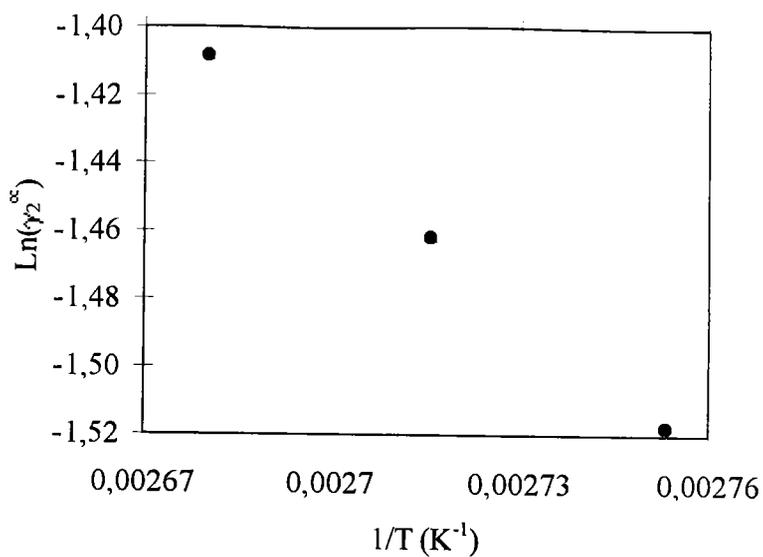


Tableau III.20: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,23	0,2037
368,30	0,2142
373,28	0,2247

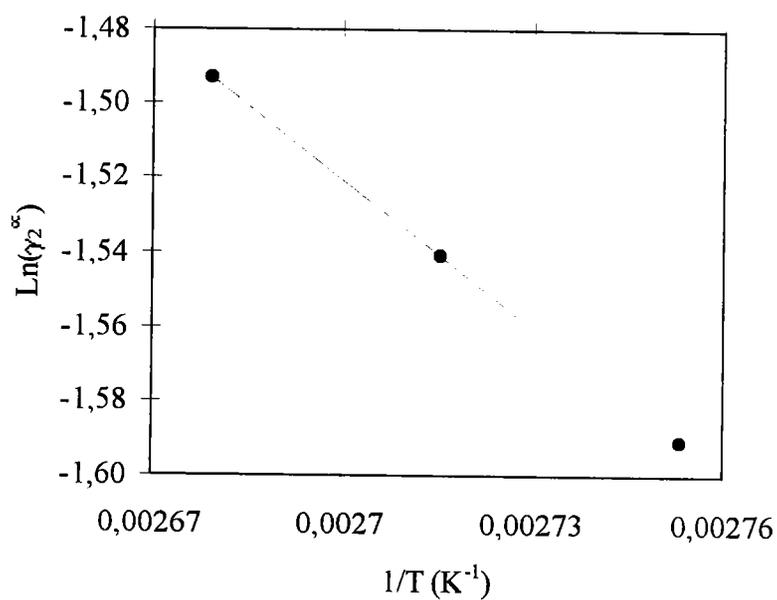


Tableau III.21: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,13	0,1679
367,82	0,1761
372,83	0,1851

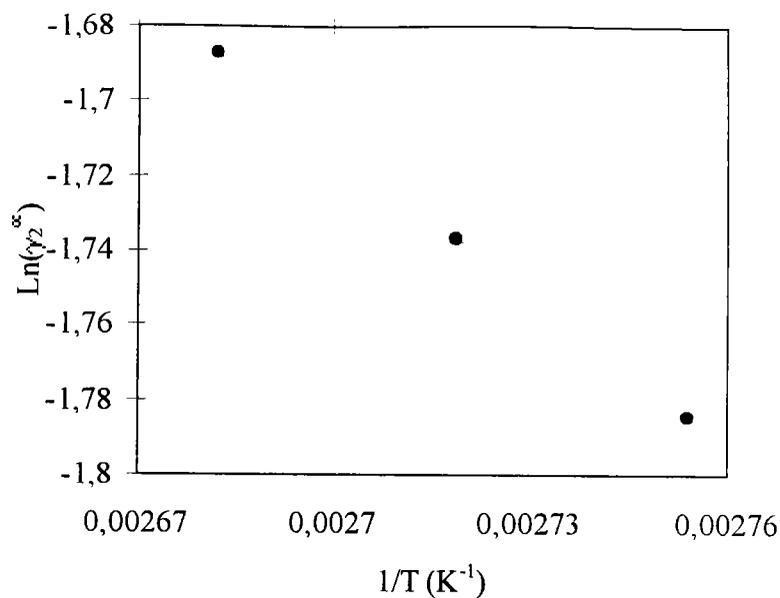
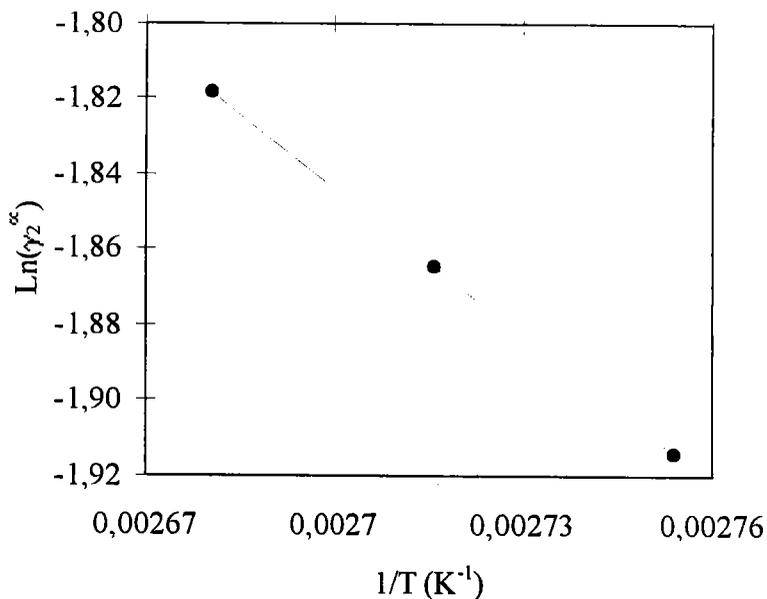


Tableau III.22: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) + 2,6-dichlorophénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,13	0,1475
368,19	0,1549
373,09	0,1623



Système binaire: 3,4-dichlorophénol(1) + 1-octanol(2).

Tableau III.23: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,16	0,1705
368,14	0,1803
373,13	0,1904

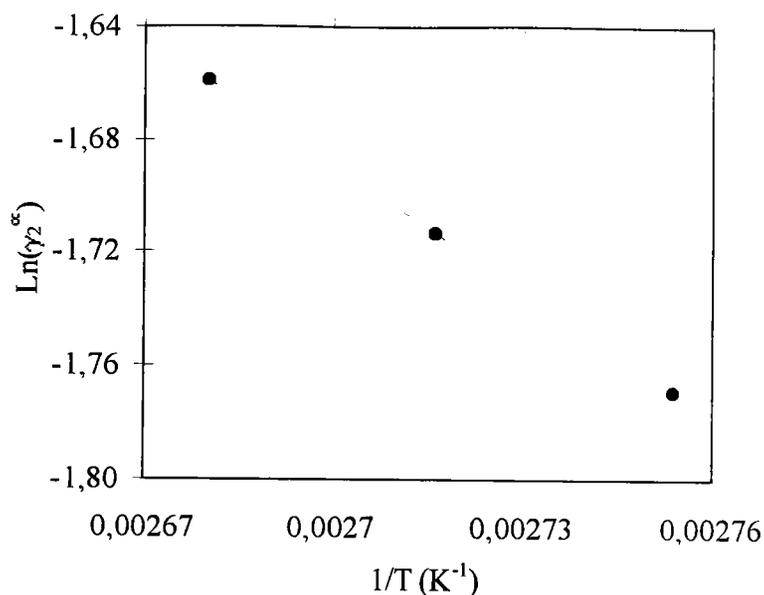


Tableau III.24: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures.
Système binaire: 1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2).

T (K)	γ_2^∞
363,20	0,1061
368,18	0,1111
373,13	0,1161

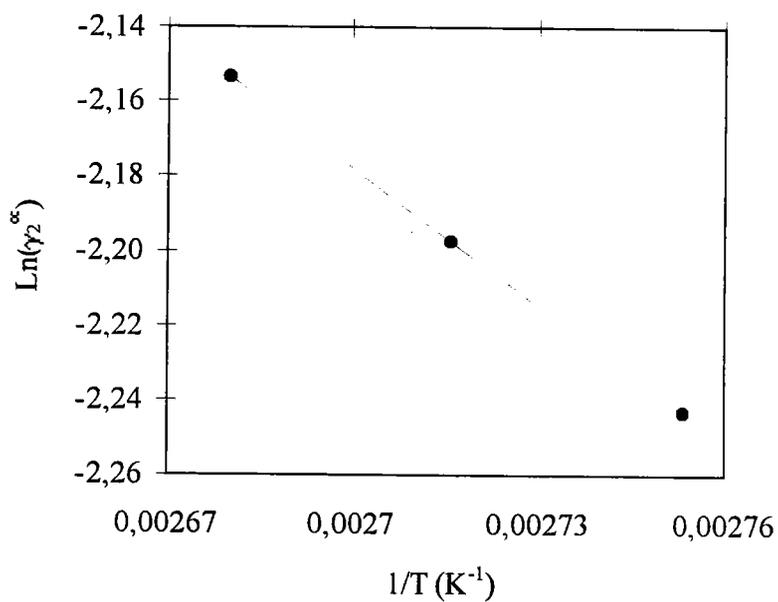
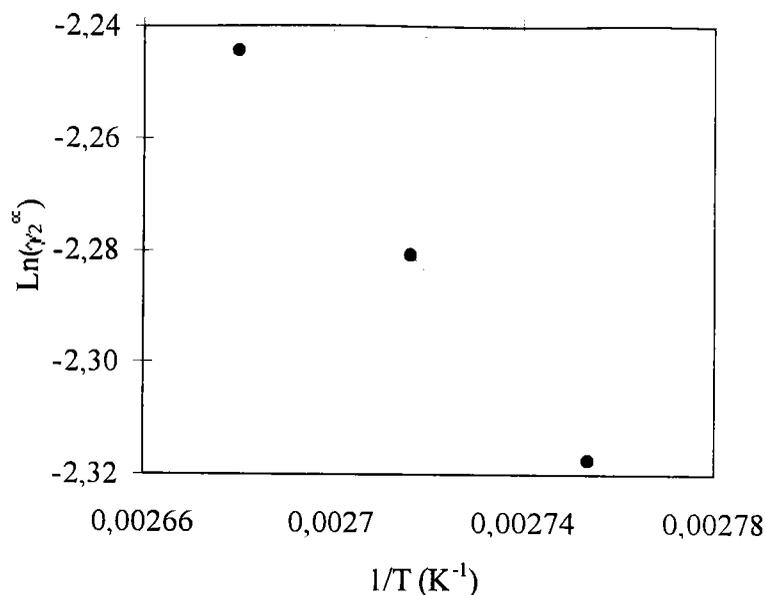


Tableau III.25: Coefficients d'activité à dilution infinie à différentes températures. Système binaire: 1-octanol(1) – pentachlorophénol(2).

T (K)	γ_i^∞
363,18	0,0985
368,15	0,1022
373,16	0,1060



III.5 - CONCLUSION - COEFFICIENTS DE PARTAGE OCTANOL-EAU.

Les formules (I.19) et (I.12) permettent d'établir la relation suivante:

$$K_i^{O-W} = \frac{\gamma_i^{\infty,W}}{\gamma_i^{\infty,O}} \cdot \frac{V_{\text{phase aqueuse}}}{V_{\text{phase octanol}}} \quad (\text{III.22})$$

qui permet de calculer les coefficients de partage octanol-eau, K^{O-W} , à partir des coefficients d'activité à dilution infinie dans l'eau et le 1-octanol purs. $V_{\text{phase aqueuse}}$ et $V_{\text{phase octanol}}$ sont les volumes molaires (l/mole) des phases aqueuses et organiques qui correspondent aux volumes molaires des solvants purs dans le cas des solutions diluées. A cause de la faible solubilité du 1-octanol dans l'eau ($x_{\text{oct}} = 9,32 \cdot 10^{-4}$ à 298 K) $V_{\text{phase aqueuse}}$ correspond au volume de l'eau pure. La concentration de l'eau dans le 1-octanol à 298 K est 2,46 mole/l ($x_{\text{eau}} = 0,275$). La densité de la phase riche en 1-octanol est ainsi égale à 0,8270 g.cm⁻³. Les valeurs des solubilités sont rapportées par Dallas et Carr (1992). Tenant compte de ces données, le logarithme décimal du coefficient de partage s'exprime par la relation suivante:

$$\log_{10} K_i^{O-W} = \log_{10} \frac{\gamma_i^{\infty, W}}{\gamma_i^{\infty, O}} - 0,8115 \quad (\text{III.23})$$

Cette équation a été vérifiée dans le cas de nombreux systèmes. Par exemple, Berti *et al.*, (1986) ont comparé les coefficients de partage pour quelques composés obtenues par la méthode directe (shake-flask) et indirecte (rapport des coefficients d'activité à dilution infinie dans des solvants purs). La différence constatée était de l'ordre de 0,5 %. Platford (1976, 1977) a utilisé la méthode statique pour mesurer les coefficients d'activité à dilution infinie de CCl_4 et du benzène dans l'eau et le 1-octanol purs et saturés mutuellement. Il n'a pas trouvé de différence notable entre les résultats des deux mesures. Des mesures chromatographiques (Schantz et Martire, 1987) de coefficients d'activité de 22 composés monofonctionnels permettent de montrer que la relation (III.23) est valable. Néanmoins, elle constitue une approximation, ainsi qu'il a déjà été précisé dans le chapitre I. Dallas et Carr (1992) ont démontré que la présence de l'eau dans la phase organique (1-octanol) modifie la valeur du coefficient d'activité à dilution infinie du soluté dans la phase riche en 1-octanol. Cet effet devient plus important dans le cas des alcools, de l'ordre de quelque pour-cent (l'écart maximal observé par ces auteurs, dans le cas du méthanol, est de l'ordre de 7 %). Des écarts du même ordre devraient être attendus dans le cas de nos chlorophénols.

Dans notre étude, les coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau, ont été déterminés dans un intervalle de température [323 - 363 K] et ceux dans le 1-octanol dans un intervalle [363-373 K]. Pour comparer nos résultats avec les coefficients de partage rapportés dans la littérature à 298 K et vérifier la relation (III.23), l'expression (III.12) a été utilisée pour extrapoler nos résultats à cette température.

Dans le *tableau (III.26)* sont présentés les coefficients d'activité à dilution infinie dans l'eau et dans le 1-octanol calculés grâce à la relation (III.12), ainsi que les valeurs correspondantes des coefficients de partage, calculés au moyen de la relation (III.23) et comparés avec les valeurs de la littérature. Sur cinq composés étudiés, l'écart observé sur $\log_{10} K^{O-W}$ varie de 7 à 10 %. Compte tenu des incertitudes introduites par l'extrapolation, des incertitudes sur les valeurs expérimentales des coefficients d'activité à dilution infinie dans le 1-octanol, il est difficile de s'attendre à un accord parfait. D'autre part, dans le cas du phénol et des chlorophénols, les coefficients d'activité dans la phase organique (1-octanol) sont probablement fortement influencés par la présence de l'eau. Cette hypothèse est justifiée

notamment par les déviations fortement négatives à l'idéalité observées dans le cas de ces systèmes. Pour élucider de façon satisfaisante ce problème, il faudrait déterminer les coefficients d'activité à dilution infinie de le 1-octanol saturé en eau.

Tableau III.26: Coefficients de partage des chlorophénols à 298 K. Comparaison avec les données de la littérature.

composé	$\gamma^{x,W}$	$\gamma^{x,O}$	$\log_{10}K^{OW}$ mesuré	$\log_{10}K^{OW}$ littérature	écart relatif (%)
phénol	45,6	0,167	1,63	1,46	10,2
2-chlorophénol	118,4	0,083	2,34	2,17	7,4
3-chlorophénol	118,9	0,089	2,31	2,50	-8,0
4-chlorophénol	103,8	0,092	2,24	2,40	-7,1
2,4-dichlorophénol	416,8	0,074	2,94	3,20	-8,9

CHAPITRE IV

MESURE DES ENTHALPIES D'EXCES ET CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS EN SOLUTION AQUEUSE ET ALCOOLIQUE

Cette partie est consacrée à la présentation des enthalpies d'excès des mélanges chlorophénols + eau, chlorophénols + 1-octanol et chlorophénols + 1-octanol saturé d'eau, à faible concentration en chlorophénol, mesurées à l'aide d'un calorimètre C80d de Setaram. L'étude des enthalpies d'excès permet de fixer la variation de l'énergie de Gibbs d'excès avec la température:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{g^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{h^E}{T^2} \quad (\text{IV.1})$$

qui s'applique également aux grandeurs molaires partielles associées, c'est à dire à $\text{Ln}\gamma_i$ et à \bar{h}_i^E . La variation du coefficient d'activité du soluté 2 dans la solution envisagée, γ_2 , s'exprime donc par la relation suivante:

$$\left(\frac{\partial \text{Ln}\gamma_2}{\partial T} \right)_{P, X_1} = - \frac{\bar{h}_2^E}{RT^2} \quad (\text{IV.2})$$

dans laquelle \bar{h}_2^E est l'enthalpie molaire partielle d'excès relative au polluant dans la solution. Ces données calorimétriques modélisées seront utilisées pour le calcul des enthalpies molaires partielles à dilution infinie. La liste complète des binaires étudiés est présentée dans le *tableau (IV.1)*. La température de travail a été choisie en fonction des contraintes expérimentales. Le maximum de la sensibilité du calorimètre utilisé se situe dans le domaine des basses températures. Cette sensibilité est une fonction décroissante de la température et devient trop faible à une température supérieure à 343,15 K (*annexes D, figure D.4*). Par ailleurs, les mesures avec l'eau au delà de 333,15 K s'avèrent très difficiles, puisqu'à cette température le signal calorimétrique devient instable, à cause de l'effet d'évaporation.

Les données calorimétriques sont combinées avec les résultats ébulliométriques du chapitre III afin de calculer les grandeurs molaires partielles d'excès à dilution infinie des chlorophénols en solution.

Tableau IV.1: Mesure des enthalpies d'excès. Liste des systèmes binaires étudiés.

eau(1)	+ phénol(2) à 317,45 K
eau(1)	+ phénol(2) à 323,45K
eau(1)	+ 2-chlorophénol(2) à 298,75 K
eau(1)	+ 2-chlorophénol(2) à 323,45K
eau(1)	+ 3-chlorophénol(2) à 323,45K
eau(1)	+ 4-chlorophénol(2) à 323,45K
eau(1)	+ 2,4-dichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ phénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 2-chlorophénol(2) à 298,75 K
1-octanol(1)	+ 2-chlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 3-chlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 4-chlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 2,4-dichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 2,6-dichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 3,4-dichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 2,4,6-trichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol(1)	+ 2,4,6-trichlorophénol(2) à 343,25 K
1-octanol(1)	+ pentachlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ phénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ 2-chlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ 3-chlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ 4-chlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ 2,4-dichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ 2,6-dichlorophénol(2)à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ 3,4-dichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ 2,4,6-trichlorophénol(2) à 323,45K
1-octanol saturé d'eau(1)	+ pentachlorophénol(2) à 323,45K

IV.1 - DESCRIPTION SOMMAIRE DU DISPOSITIF DE MESURE DES ENTHALPIES D'EXCES.

IV.1.1. - Principe de la mesure calorimétrique.

Le calorimètre C80 est un dispositif de mesure différentielle basé sur le principe des fluxmètres de Tian et Calvet (Calvet *et al.*, 1956).

Le coeur de l'appareil comprend le bloc calorimétrique jouant le rôle de thermostat, et à l'intérieur duquel se trouvent deux fluxmètres et une sonde à résistance mesurant la température du bloc. C'est dans ce bloc que viennent se placer deux cellules dans des puits cylindriques prévus à cet effet. La description détaillée du calorimètre figure en *annexes D*.

Deux fluxmètres sensibles et symétriques constitués d'un grand nombre de thermocouples connectés en série, entourent chaque cellule et les relient thermiquement au bloc calorimétrique. Les deux piles fluxmétriques sont montées en opposition, de manière à délivrer un signal électrique proportionnel à la différence entre les flux de chaleur échangés entre chacune des deux cellules et le bloc. Ce signal est constitué par un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu lors du mélange (*figure IV.1*). Un étalonnage par effet Joule permet d'établir la valeur du coefficient de proportionnalité, caractéristique de la sensibilité du calorimètre.

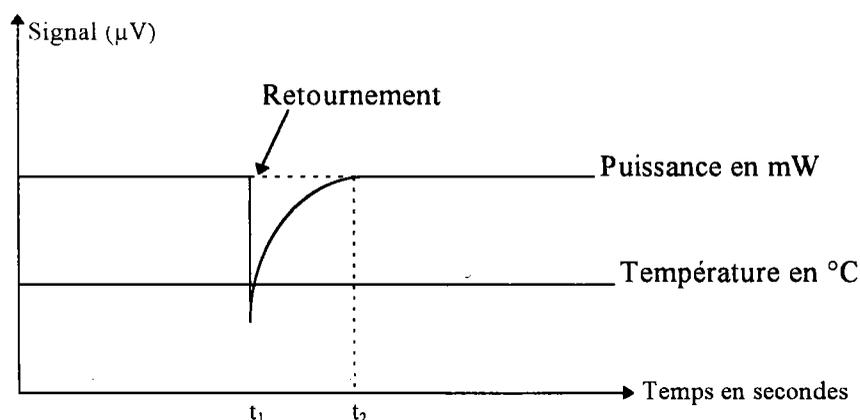


Figure IV.1: Schéma représentatif du signal calorimétrique.

L'équation intégrale suivante relie le signal électrique à l'effet calorimétrique:

$$\int_{t_1}^{t_2} P_e \cdot dt = \frac{1}{\sigma} \int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt \quad (\text{IV.3})$$

Le terme de droite, dans lequel P_e est la puissance mise en jeu au cours de la thermogénèse, représente la chaleur échangée au cours du processus (H^E). Cet effet thermique est directement proportionnel au signal électrique intégré, $\int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt$, suivant la sensibilité σ (en $\mu\text{V}/\text{mW}$) du calorimètre. Cette grandeur d'étalonnage peut être déterminée au moyen de substances de référence ou, plus généralement, par effet Joule, grâce à un étalonnage électrique réalisé par le constructeur.

Un couplage informatique permet l'acquisition et le traitement des données en provenance du calorimètre, en particulier, l'intégration du signal correspondant au flux thermique.

IV.1.2 - Présentation sommaire du calorimètre.

Les deux cellules sont identiques et sont représentées sur *la figure (IV.2)*.

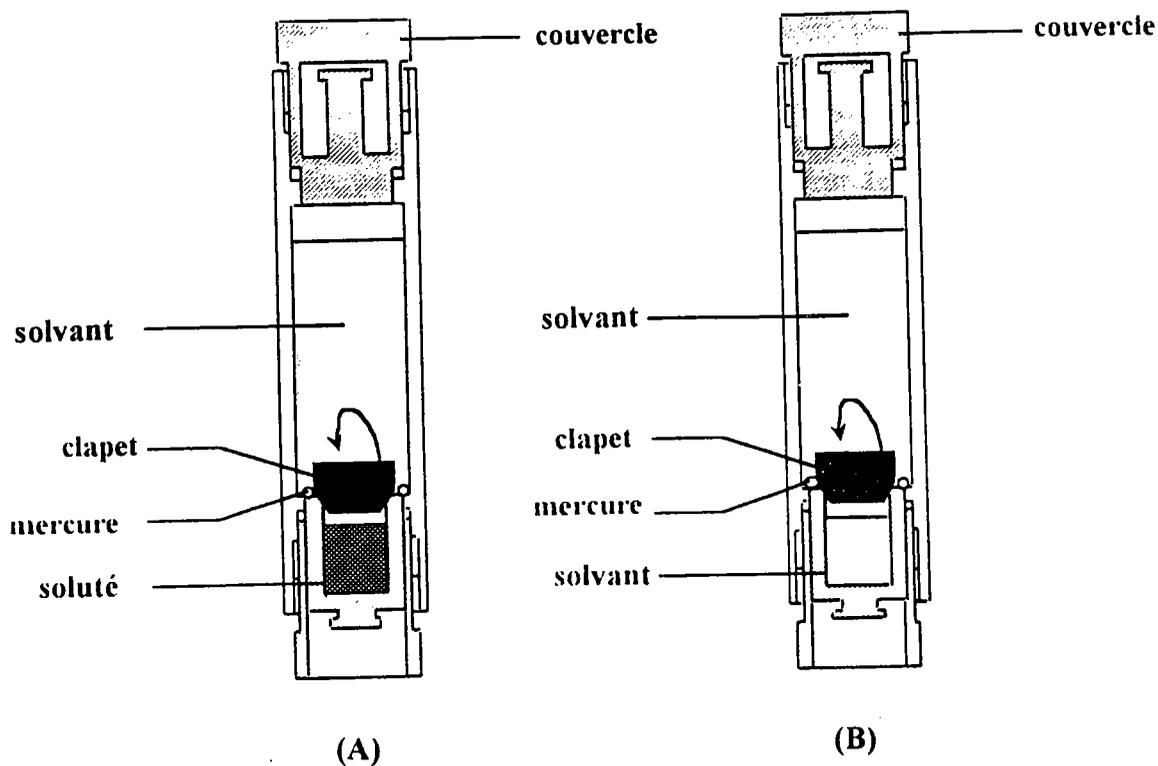


Figure IV.2

Schéma des deux cellules

(A) : cellule de mesure (B) : cellule de référence

La cellule de mesure (A) contient le chlorophénol dans sa partie inférieure fermée par un couvercle et le solvant (eau ou 1-octanol) dans sa partie supérieure. L'étanchéité entre les deux compartiment est assurée à l'aide d'un joint liquide de mercure. La cellule de référence (B) contient la quantité du solvant nécessaire pour fixer la capacité calorifique à une valeur proche de celle de la cellule de mesure avec les solutés. Dans la cellule de mesure, la masse du solvant est de l'ordre de quelques grammes. Ces masses sont déterminées à $\pm 10^{-4}$ gramme près. Après la stabilisation thermique du système, un système de retournement permet de mélanger les deux composés étudiés.

IV.2. - VERIFICATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Avant de commencer l'étude de nos systèmes, nous avons procédé à la vérification de notre dispositif expérimental dans les conditions imposées par notre travail. Ainsi nous avons vérifié l'accord de nos résultats avec ceux de la littérature. Nous avons procédé ensuite à un test de reproductibilité des mesures. Il convient de préciser la nature physique des systèmes étudiés à la température de travail. Les chlorophénols et l'eau sont partiellement miscibles et la solubilité diminue avec le nombre de substituants chlore. Ainsi, dans le cas des systèmes aqueux, nous avons limité le nombre des systèmes étudiés. D'autre part, la température de fusion des chlorophénols augmente aussi avec le nombre de substituants chlore. La plupart des systèmes a été mesuré à la température 323,15 K qui est un compromis entre les contraintes du calorimètre et la nécessité de se situer au dessus de la température de fusion de plusieurs mono- et di-chlorophénols. Dans le cas des composés dont la température de fusion est supérieure à 323,15 K (2,6-di, 3,4-di, 2,4,6-tri et penta-chlorophénol), les chlorophénols solides étaient dissous dans le 1-octanol et l'enthalpie de mélange a été établie par différence entre l'enthalpie de dissolution mesurée et l'enthalpie de fusion déterminée par un calorimètre DSC 111 de Setaram (*Tableau II.2*).

IV.2.1 - Comparaison avec les résultats de la littérature.

Le seul système disponible dans la littérature et que nous avons étudié est le binaire (eau + phénol) à 323 K, mesuré par Schurmann et al (1964). La comparaison des deux séries de résultats est donnée dans *le tableau (IV.2)* suivant:

Tableau IV.2: Enthalpies d'excès du binaire: eau(1) + phénol(2) à 323,15 K.

Valeurs expérimentales		Valeurs de la littérature Schurmann <i>et al.</i> , 1964		Ecart relatif (%)
x(2)	h ^E (J/mole)	x(2)	h ^E (J/mole)	$100 \left \left(\frac{h_{\text{exp}}^E - h_{\text{lit}}^E}{h_{\text{exp}}^E} \right) \right $
0,0100	51,1	0,0100	56,6	10,76
0,0320	142,0	0,0320	147,8	4,08
0,0450	185,3	0,0450	178,6	3,61
0,0760	256,2	0,0760	250,4	2,26
0,1120	325,3	0,1120	333,1	2,39
0,1600	448,3	0,1600	450,8	0,56
0,2240	607,8	0,2240	601,3	1,07
0,2642	686,2	0,2640	666,1	2,93

écart relatif moyen:

3,46 %

L'écart relatif moyen de 3,5 % entre nos valeurs expérimentales et celles de la littérature peut être considéré comme satisfaisant. Cependant, il faut souligner que l'écart maximum est observé pour des solutions très diluées. Pour des solutions plus concentrées que 5 %, l'écart moyen est de 1,84 %. Dans le *tableau (IV.2)*, le plupart des mesures ont été effectuées dans le domaine diphasique liquide-liquide puisque la solubilité maximale est $x_{\text{ph}} = 0,019$ (Jaoui, 1997). Les mesures effectuées dans le domaine diphasique doivent être alignées entre les enthalpies de mélange correspondant aux deux solutions saturées. Ainsi, une extrapolation linéaire vers la composition correspondant à la phase saturé riche en phénol ($x_{\text{ph}} = 0,238$) devrait donner l'enthalpie de mélange correspondant à cette composition.

Le calcul effectué nous a donné $h^E(x_{\text{ph}} = 0,238) = 619,25$ J/mole. Selon Schurmann *et al.* (1964), cette valeur est de 640,87 J/mole. Cet accord de 3 % peut être considéré comme satisfaisant.

IV.2.2 - Mesure de reproductibilité.

La principale source d'erreur est l'incertitude sur la fraction molaire du chlorophénol généralement très faible. Pour estimer cette erreur, nous avons vérifié la reproductibilité des mesures des enthalpies d'excès. Deux séries de mesures ont été faites sur le mélange, 1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2) à 323,45 K. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau (IV.3) et la figure (IV.3).

Tableau IV.3: Etude de la reproductibilité des mesures calorimétriques.

Système binaire: 1-octanol (1) + 4-chlorophénol (2) à 323,15 K.

Premier essai		Deuxième essai		Écarts relatif (%)
x(2)	h_1^E (J/mole)	x(2)	h_2^E (J/mole)	$100 \cdot \frac{ h_1^E - h_2^E }{h_1^E}$
0,0020	-21,482	0,0022	-21,492	0,04
0,0044	-47,130	0,0045	-48,088	2,03
0,0062	-67,308	0,0061	-67,723	0,62
0,0084	-91,130	0,0084	-92,823	1,86
0,0100	-110,007	0,0102	-110,301	0,27
0,0151	-164,021	0,0151	-163,790	0,14
0,0200	-222,846	0,0200	-217,805	2,26
0,0302	-330,322	0,0302	-324,005	1,91
0,0401	-437,771	0,0403	-434,258	0,80
0,0501	-533,092	0,0502	-526,977	1,15

écart relatif moyen 1,11 %

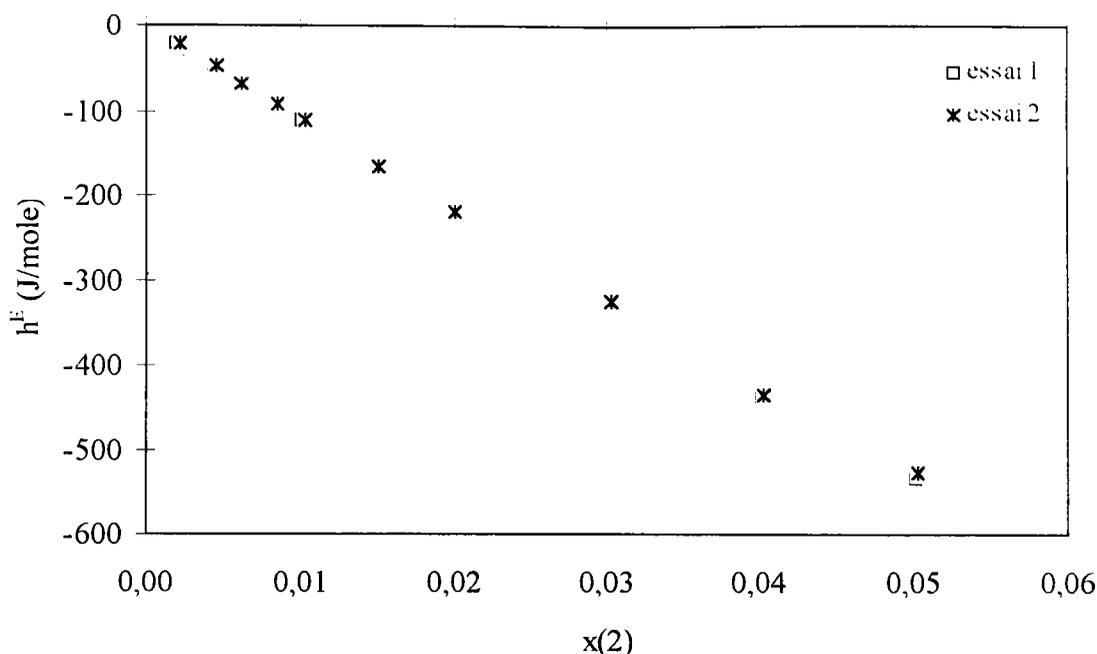


Figure IV.3: Mesure de reproductibilité. Enthalpies d'excès du système binaire:

1-octanol (1) + 4-chlorophénol (2) à 323,45 K.

L'écart absolu moyen constaté de 1,11 % nous paraît très satisfaisant, vu les problèmes expérimentaux posé par ce système: le 4-chlorophénol est très hygroscopique et la viscosité de la solution est très élevée.

IV.2. - MESURE DES ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES.

IV.2.1. - Méthodologie expérimentale.

Les enthalpies molaires d'excès, h^E , des chlorophénols en solution aqueuse, alcoolique et alcoolique saturée en eau ont été mesurées, grâce au calorimètre présenté précédemment. Les valeurs expérimentales ont ensuite été lissées au moyen d'un modèle thermodynamique adapté (Pfeffer *et al.*, 1995). A chaque température, l'enthalpie molaire partielle d'excès du chlorophénol, \bar{h}_2^E , est calculée par application de la relation suivante:

$$\bar{h}_2^E = h^E + x_1 \left(\frac{\partial h^E}{\partial x_2} \right)_T \quad (\text{IV.4})$$

Les enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie sont données par les pentes aux limites quand $x_2 \rightarrow 0$. Le modèle utilisé dans notre étude est celui de Redlich-Kister (1948)

$$h^E [\text{J / mole}] = x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot \sum_{i=1}^p A_i \cdot (2 \cdot x_1 - 1)^{i-1} \quad (\text{IV.5})$$

Les paramètres de ce modèle sont ajustés par minimisation de l'écart quadratique moyen suivant:

$$\sigma = \left[\frac{1}{n - p} \cdot \sum \left| \frac{h_{\text{exp}}^E - h_{\text{cal}}^E}{h_{\text{exp}}^E} \right|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cdot 100 \quad (\text{IV.6})$$

avec n : nombre de points expérimentaux et p : nombre de paramètres de l'ajustement

Nous retenons le nombre de paramètres p , qui donne l'écart le plus faible.

IV.3.2. - Résultats expérimentaux.

IV.3.2.1 - Enthalpies d'excès des systèmes binaires: eau + chlorophénols.

Les mesures des enthalpies d'excès des systèmes eau + chlorophénols sont présentées dans *les tableaux (IV.5) à (IV.11) et les figures juxtaposées*. Dans le cas de tous les systèmes considérés, les mesures ont été effectuées à la fois dans le domaine monophasique et la zone d'équilibre diphasique contenant la phase riche en eau et la phase liquide organique riche en chlorophénol. Les points expérimentaux du domaine monophasique ont été lissés par le modèle de Redlich-Kister (éq. IV.5) à un paramètre compte tenu du faible nombre de points dans ce domaine. Les valeurs des paramètres A_i du modèle, les écarts définis par l'équation (IV.6) et les enthalpies molaires partielles des chlorophénols sont donnés dans *le tableau (IV.4)*. Les valeurs limites des solubilités en phase aqueuse sont rapportées par Jaoui *et al.*, (1997).

Tableau IV.4: Enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie de divers chlorophénols dans l'eau. écart quadratique moyens entre les valeurs expérimentales et celles calculées au moyen du modèle de Redlich-Kister (eq. IV.5).

Système binaire étudié:	T (K)	σ (%)	A_1	$\overline{h}_2^{E,\infty}$ (J/mole)
eau(1) + phénol(2)	317,35	3,21	5604,00	5604,00
eau(1) + phénol(2)	323,45	0,00	4999,07	4999,07
eau(1) + 2-chlorophénol(2)	298,75	4,29	441,21	441,21
eau(1) + 2-chlorophénol(2)	323,45	1,59	3730,81	3730,81
eau(1) + 3-chlorophénol(2)	323,45	1,94	3435,09	3435,09
eau(1) + 4-chlorophénol(2)	323,45	2,14	3455,58	3455,58
eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	323,45	0,00	1255,52	1255,52

Les données en caractère gras sont mesurées dans la phase aqueuse. Les autres données sont mesurées dans le domaine diphasique phase aqueuse-phase organique

Tableau IV.5: Enthalpies d'excès du système binaire: eau(1) + phénol (2) à 317,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0043	24,591
0,0075	42,188
0,0094	52,657
0,0138	72,885
0,0181	87,840
0,0256	112,806
0,0271	116,197
0,0363	133,767

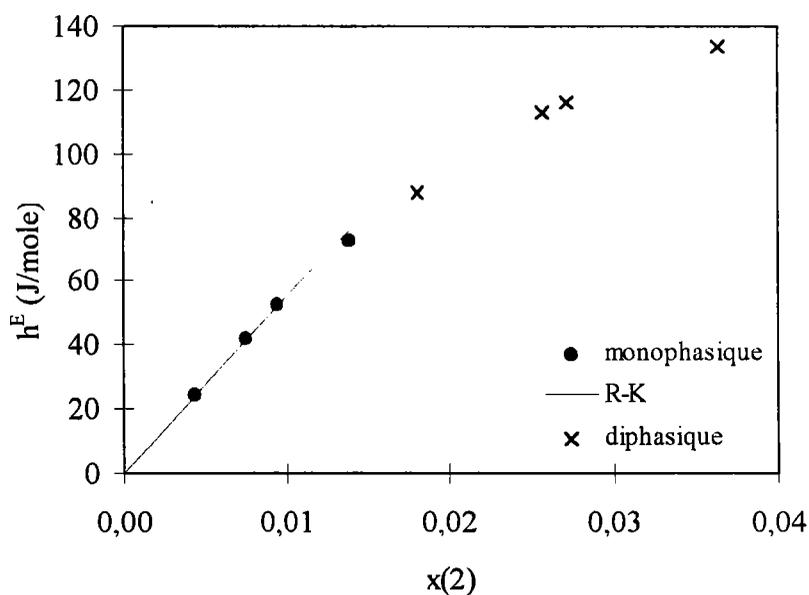


Tableau IV.6: Enthalpies d'excès du système binaire: eau(1) - phénol (2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0024	13,027
0,0042	22,255
0,0061	31,495
0,0082	42,479
0,0100	51,071
0,0103	52,132
0,0201	97,293
0,0304	137,312
0,0320	142,047
0,0403	170,724
0,0450	185,300
0,0504	201,396
0,0760	256,200
0,1120	325,300

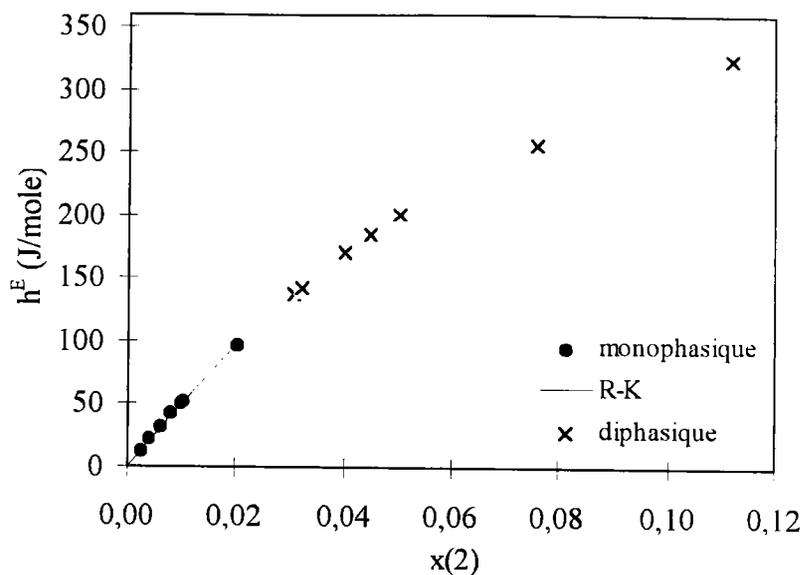


Tableau IV.7: Enthalpies d'excès du système binaire: eau(1) + 2-chlorophénol (2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0002	0,8843
0,0006	2,0613
0,0008	3,1334
0,0012	4,2103
0,0014	5,1978
0,0017	6,5367
0,0020	7,3870
0,0029	10,7453
0,0042	15,0988

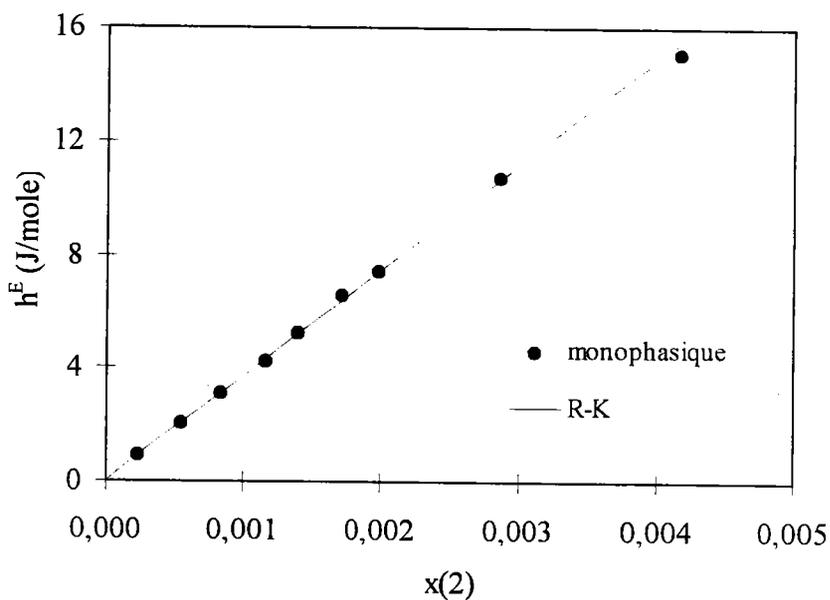


Tableau IV.8: Enthalpies d'excès du système binaire: eau(1) + 2-chlorophénol (2) à 298,75 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0010	0,4335
0,0019	0,8542
0,0030	1,2500
0,0039	0,8904
0,0049	0,4930
0,0060	-0,0573
0,0069	-0,6209
0,0080	-1,3287
0,0089	-1,9695
0,0098	-2,6206
0,0199	-10,5657
0,0299	-19,2845

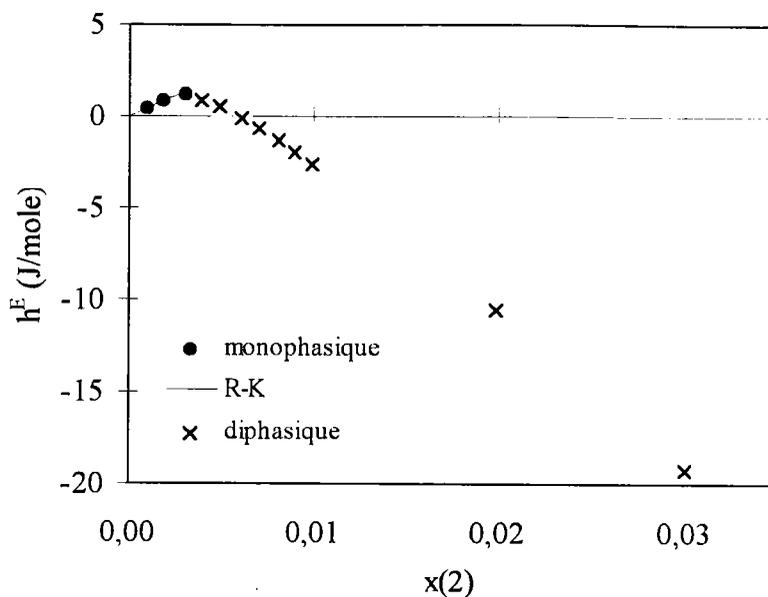


Tableau IV.9: Enthalpies d'excès du système binaire: eau(1) + 3-chlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0010	3,486
0,0020	7,009
0,0030	10,229
0,0040	13,458
0,0060	19,544
0,0080	25,614
0,0100	30,850
0,0200	52,582
0,0299	67,562
0,0402	80,371
0,0501	90,106

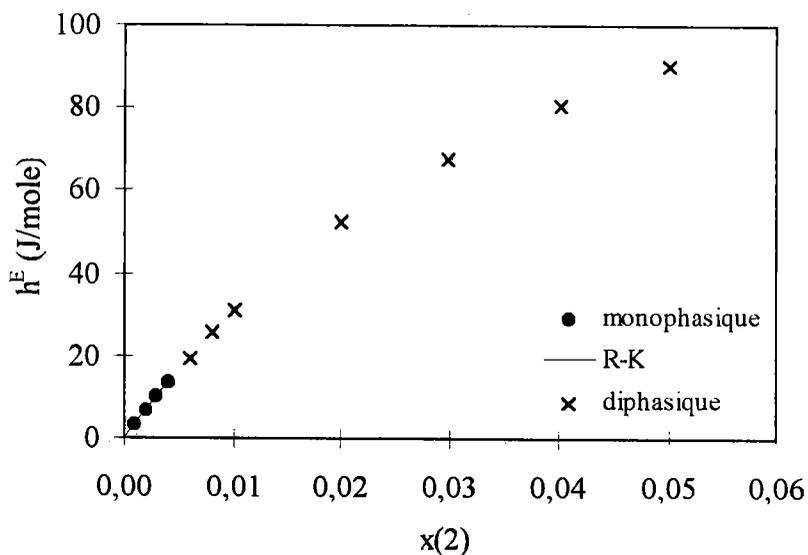


Tableau IV.10: Enthalpies d'excès du système binaire: eau(1) - 4-chlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0005	1,625
0,0010	3,466
0,0020	7,049
0,0040	13,843
0,0061	21,835
0,0081	27,142
0,0100	33,668
0,0200	65,346
0,0300	80,001
0,0400	97,444
0,0501	113,481

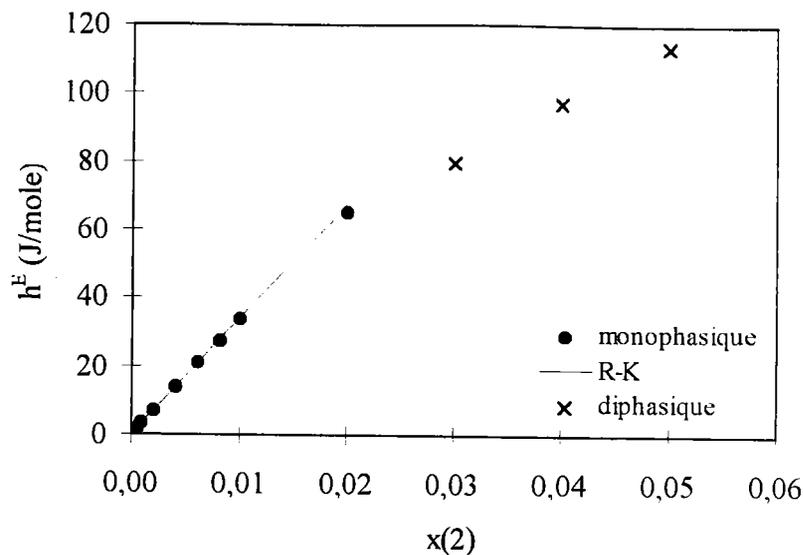
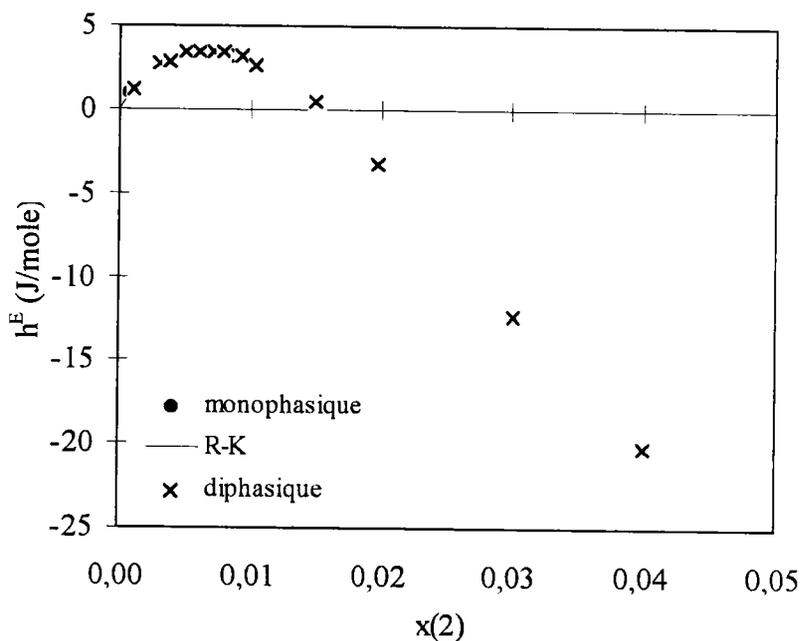


Tableau IV.11: Enthalpies d'excès du système binaire: eau(1) - 2,4-dichlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0008	0,8493
0,0010	1,1163
0,0030	2,7156
0,0039	2,8863
0,0050	3,4308
0,0060	3,4415
0,0071	3,4920
0,0078	2,4782
0,0089	3,2343
0,0092	3,2545
0,0103	2,6248
0,0148	0,4030
0,0197	-3,2920
0,0301	-12,3107
0,0400	-20,2072



Dans le *tableau (IV.12)* sont rapportés les valeurs d'enthalpie d'excès à la saturation dans les deux phases liquides en équilibre. Les valeurs concernant la phase riche en chlorophénol, ont été obtenues par la méthode appliquée auparavant au système phénol/eau. Les valeurs des solubilités limites dans les deux phases ont été mesurées par Jaoui, (1997).

Tableau IV.12: Valeurs des enthalpies d'excès à la saturation dans les deux phases, déterminées par extrapolation.

système binaire:	T (K)	phase riche en	h^E (J/mole)
eau(1) + phénol(2)	323,45	eau: $x' = 0,0190$	97,504
		phénol: $x'' = 0,2380$	619,245
eau(1) + 2-chlorophénol(2)	298,85	eau: $x' = 0,005085$	2,731
		2-chlorophénol: $x'' = 0,5421$	-444,320
eau(1) + 3-chlorophénol(2)	323,45	eau: $x' = 0,005695$	19,264
		3-chlorophénol: $x'' = 0,3879$	468,036
eau(1) + 4-chlorophénol(2)	323,45	eau: $x' = 0,002304$	8,263
		4-chlorophénol: $x'' = 0,4010$	699,789
eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	323,45	eau: $x' = 0,000885$	6,862
		2,4-dichlorophénol: $x'' = 0,7022$	-548,188

Il est intéressant d'observer que l'enthalpie de mélange dans la phase organique saturée est fortement positive dans la majorité de cas et devient fortement négative pour les chlorophénols substitués en position 2 (2-chlorophénol et 2,4-dichlorophénol) Ceci peut être expliqué par une moindre autoassociation de ces composés et par conséquent, une forte solvation dégageant un effet thermique négatif.

IV.3.2.2 - Enthalpies d'excès des systèmes binaires: 1-octanol + chlorophénols.

Les mesures des enthalpies d'excès des systèmes chlorophénols + 1-octanol sont présentées dans les *tableaux (IV.14) à (IV.24)* et illustrées par les *figures* juxtaposées. Les points expérimentaux ont été lissés par le modèle de Redlich-Kister. Les valeurs des

paramètres du modèle, les écarts quadratiques moyens définis par l'équation (IV.6) et les enthalpies molaires partielles à dilution infinie sont donnés dans le *tableau (IV.12)*. Les enthalpies de mélange rapportées dans ce *tableau* sont toutes importantes et négatives, ce qui prouve l'existence d'association entre le chlorophénol et le 1-octanol. Le substituant chlore augmente de façon significative la valeur absolue de l'effet de mélange. Les valeurs les plus importantes ont été obtenues pour le 3-chlorophénol, ainsi que 3,4-dichlorophénol et 2,4,6-trichlorophénol. Néanmoins, dans le cas de ces deux derniers composés, les mesures concernent l'enthalpie de dissolution et les valeurs des enthalpies de mélange peuvent être donc être entachées d'une erreur importante. L'existence de cette erreur est confirmé par un écart important constaté entre les valeurs de $\bar{h}^{-E,\infty}$ du 2,4,6-trichlorophénol mesurées à 323,45 et à 343,25 K (température à laquelle ce composé est liquide). Enfin, nous pouvons conclure que les $\bar{h}^{-E,\infty}$ des chlorophénols dans le 1-octanol se situe dans le fourchette [-8000, -12000 J/mole] ce qui est environ le double de celle qui est mesurée dans le cas du système 1-octanol-phénol.

Tableau IV.13: Enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie de divers chlorophénols dans le 1-octanol. Ecarts quadratiques moyens, σ , entre les Valeurs expérimentales et celles calculées au moyen du modèle de Redlich-Kister (éq. IV.5).

Binaire étudié	T (K)	σ (%)	A_1	A_2	$\bar{h}_2^{-E,\infty}$ (J/mole)
1-octanol(1) + phénol(2)	323,45	0,91	-9495,15	-4066,94	-5428,30
1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2)	298,75	0,89	-23831,01	-13401,63	-10429,38
1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2)	323,45	1,80	-23281,17	-13977,74	-9328,60
1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2)	323,45	0,84	-12092,04	333,778	-12421,48
1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2)	323,45	0,79	-12910,29	-1924,44	-10987,35
1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	323,45	0,92	-52106,47	-40858,91	-11319,62
1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2)	323,45	0,81	-632,68	15356,70	-12467,48
1-octanol(1) + 2,6-dichlorophénol(2)	323,45	0,95	13619,52	24492,03	-10811,53
1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2)	323,45	0,90	3622,32	17710,75	-10233,30
1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2)	343,25	0,96	-34205,68	-24485,56	-9710,13
1-octanol(1) + pentachlorophénol(2)	323,45	0,59	10467,12	18786,80	-8277,09

Tableau IV.14: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) - phénol (2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0074	-40,279
0,0109	-50,106
0,0129	-70,392
0,0211	-114,425
0,0261	-144,359
0,0316	-176,555
0,0397	-220,739
0,0572	-312,907
0,0689	-385,694

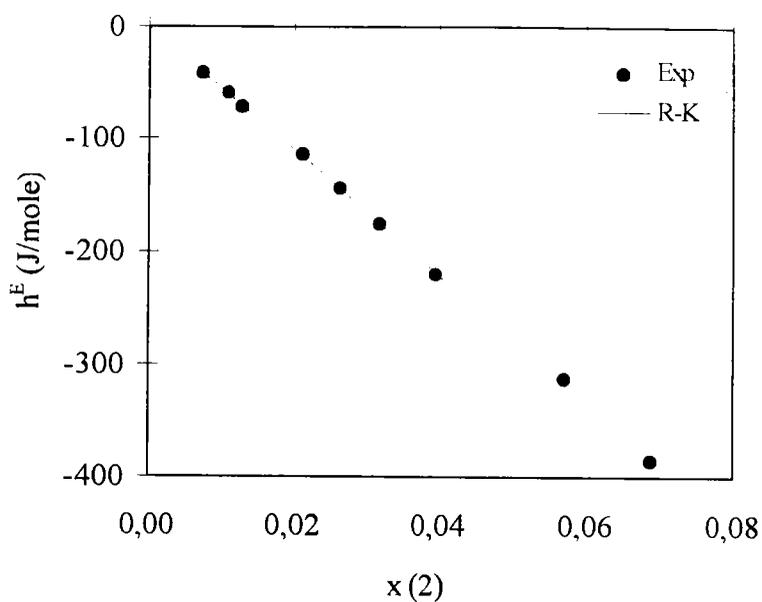


Tableau IV.15: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) + 2-Chlorophénol (2) à 298,75 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0023	-23,534
0,0042	-43,932
0,0061	-63,287
0,0082	-87,370
0,0101	-108,338
0,0201	-217,762
0,0303	-330,120
0,0405	-448,155
0,0505	-560,395

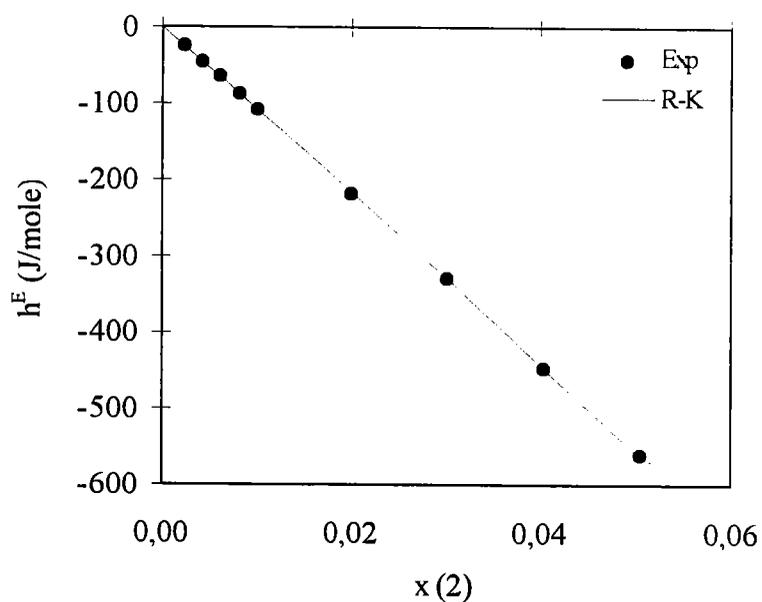


Tableau IV.16: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) 2-Chlorophénol (2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0020	-19,164
0,0039	-35,384
0,0059	-54,302
0,0082	-79,823
0,0099	-94,666
0,0203	-196,599
0,0303	-297,467
0,0401	-400,524
0,0504	-512,024

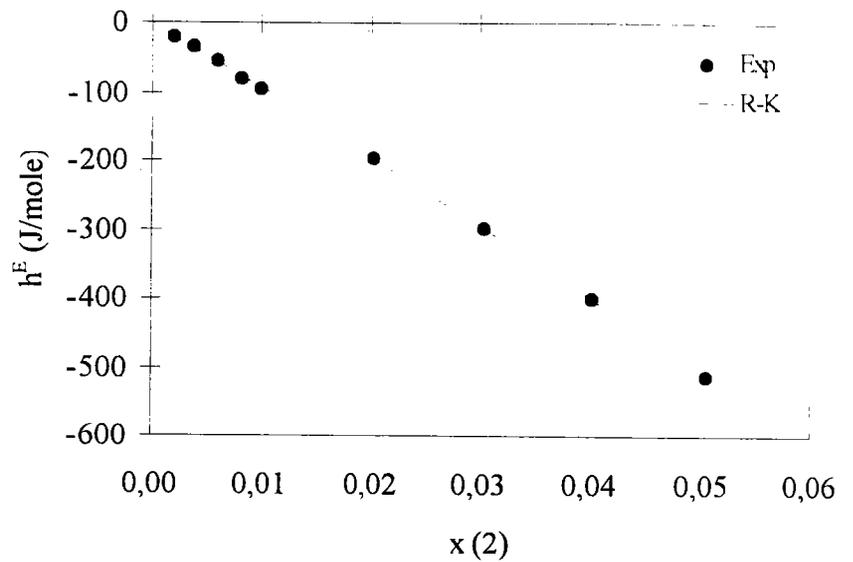


Tableau IV.17: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0025	-30,961
0,0047	-59,107
0,0061	-74,989
0,0083	-102,717
0,0102	-125,627
0,0149	-180,163
0,0204	-248,488
0,0303	-367,805
0,0402	-475,510
0,0502	-591,255

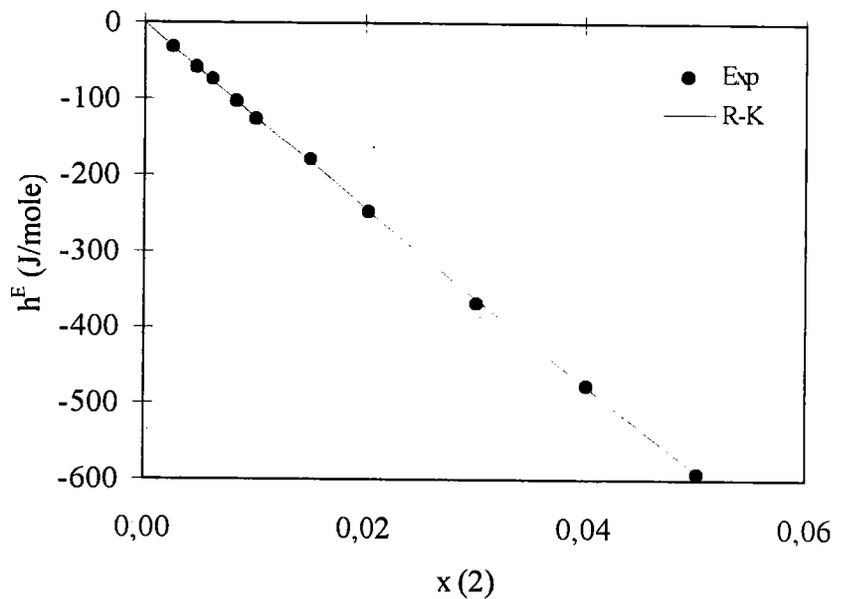


Tableau IV.18: Enthalpies d'excès du système binaire: 4-Chlorophénol (1) - 1-octanol (2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0020	-21,492
0,0044	-48,088
0,0062	-67,723
0,0084	-92,823
0,0100	-110,301
0,0151	-163,790
0,0200	-217,805
0,0302	-324,005
0,0401	-434,258
0,0501	-526,977

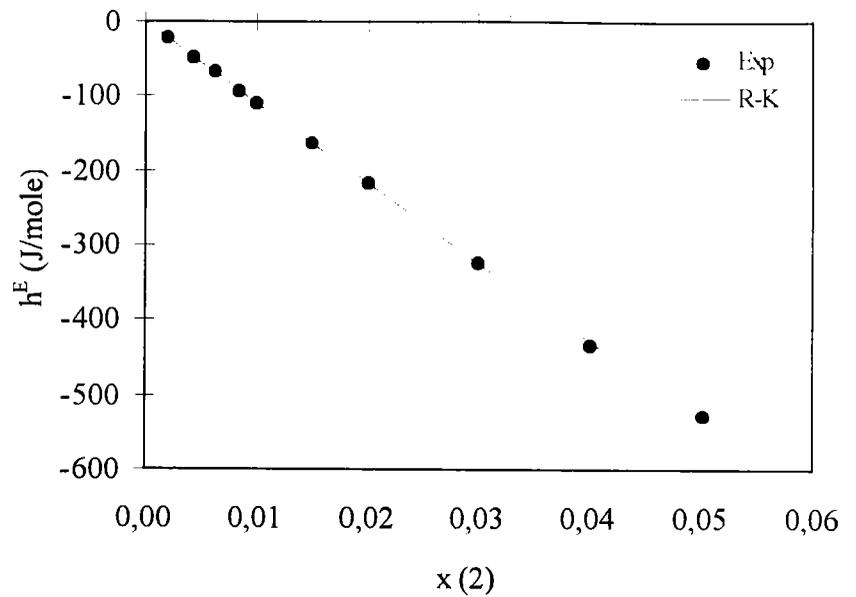


Tableau IV.19: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) - 2,4-dichlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0012	-13,521
0,0027	-31,548
0,0043	-50,101
0,0062	-72,217
0,0080	-94,346
0,0102	-121,426
0,0200	-251,896
0,0308	-414,167
0,0410	-580,499
0,0512	-740,721

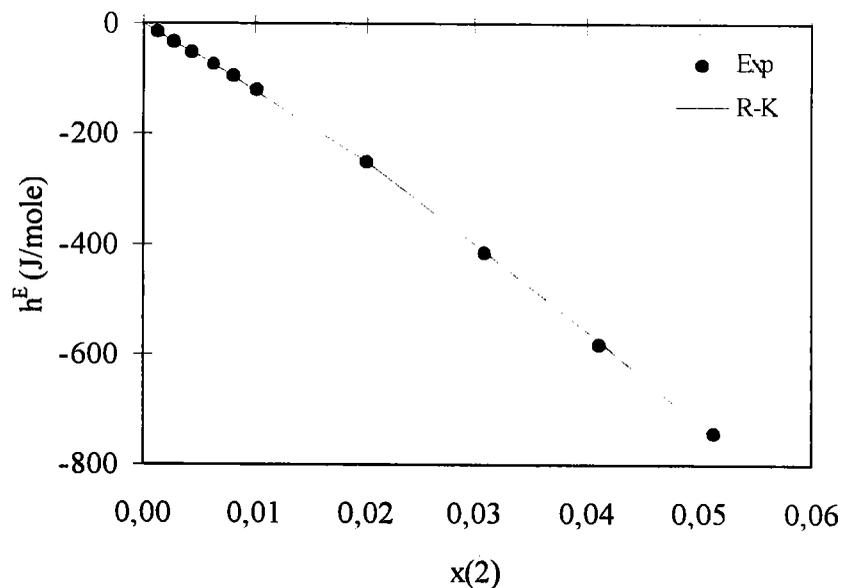


Tableau IV.20: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) 2,6-dichlorophénol(2) à 323,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0020	-20,880
0,0042	-45,200
0,0061	-64,060
0,0082	-84,520
0,0100	-102,130
0,0150	-150,750
0,0202	196,230
0,0300	-273,630
0,0402	-337,480
0,0500	-405,260

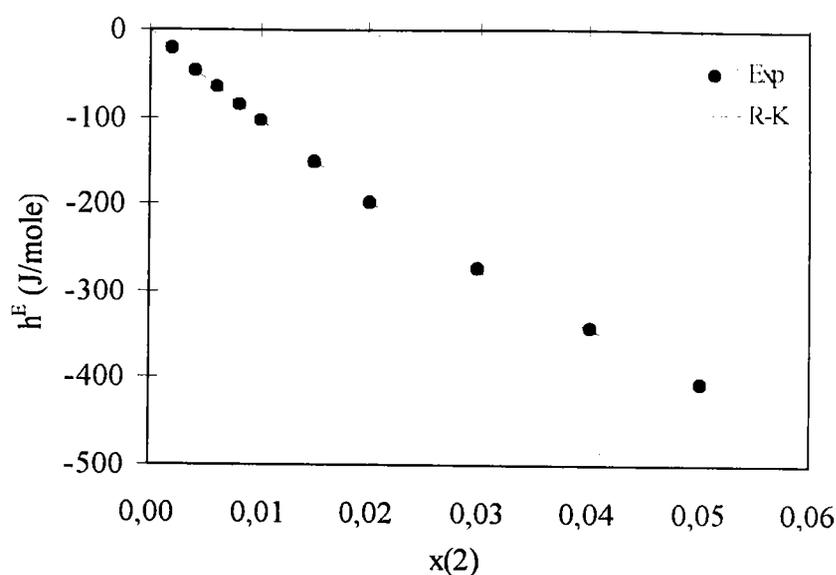


Tableau IV.21: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2) à 323,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0019	-30,433
0,0021	-33,029
0,0042	-65,911
0,0060	-95,135
0,0098	-153,761
0,0150	-229,467
0,0202	-300,441
0,0300	-439,889
0,0400	-571,244
0,0500	-684,376

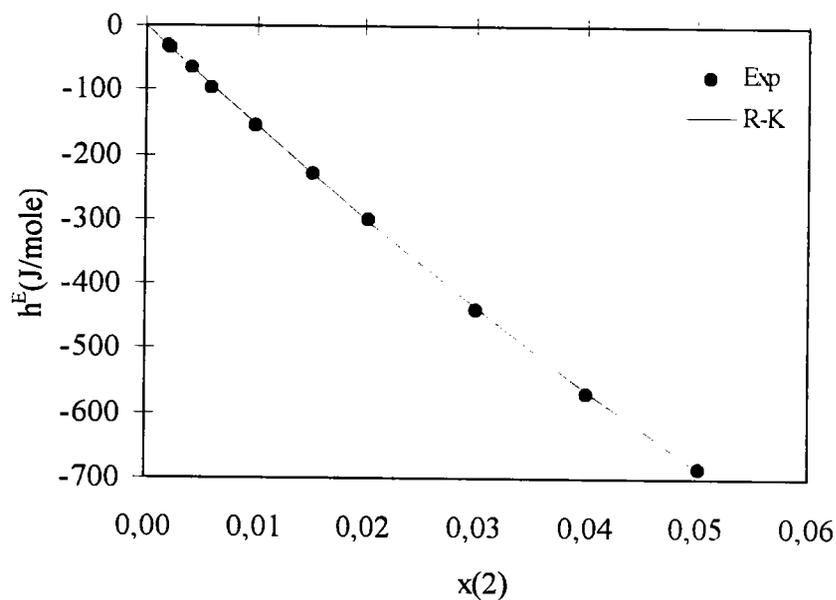


Tableau IV.22: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) + 2,4,6-Trichlorophénol (1) à 324,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0020	-28,970
0,0041	-56,440
0,0062	-85,870
0,0080	-110,330
0,0102	-136,100
0,0153	-204,610
0,0200	-262,930
0,0300	-377,510
0,0402	-486,010
0,0501	-590,240

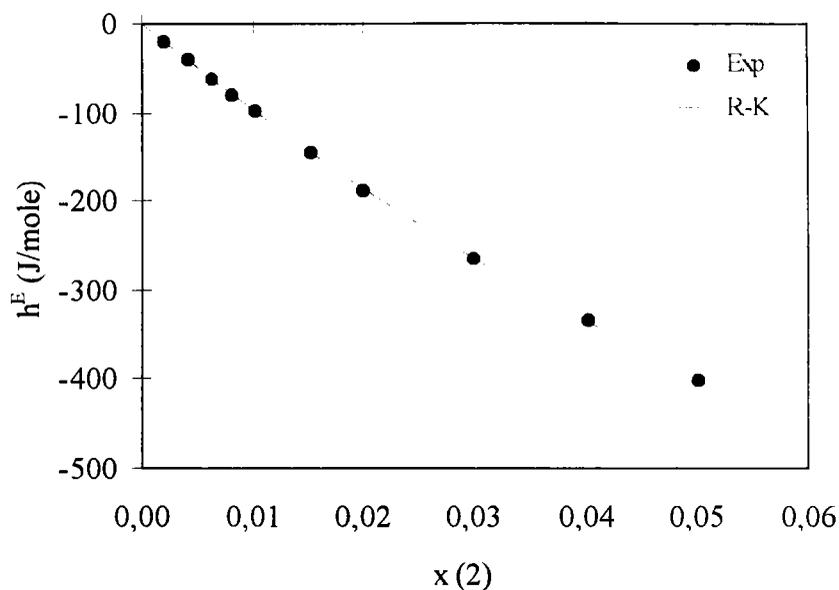


Tableau IV.23: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) + 2,4,6-Trichlorophénol(2) à 343,25 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0020	-19,426
0,0043	-41,591
0,0061	-61,211
0,0081	-82,260
0,0104	-104,406
0,0203	-216,210
0,0309	-334,982
0,0402	-454,505
0,0503	-577,261

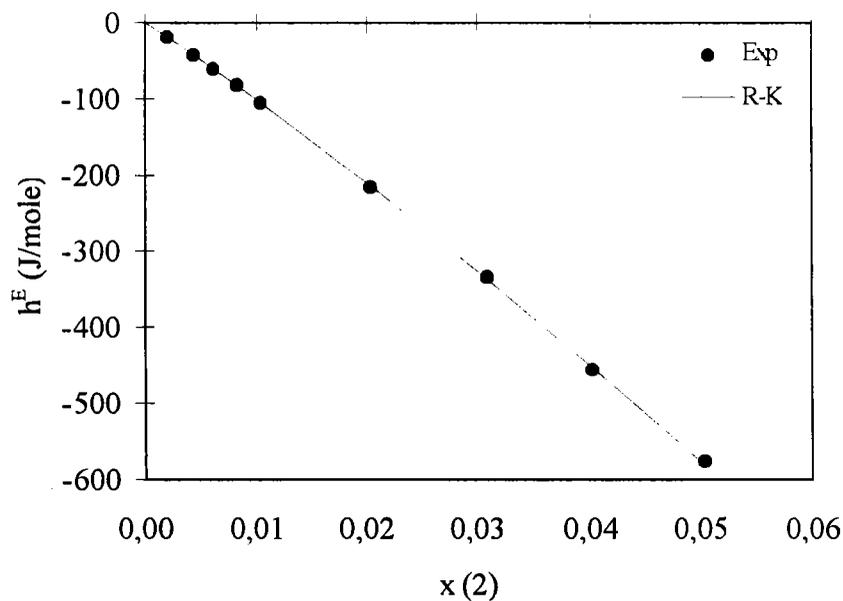
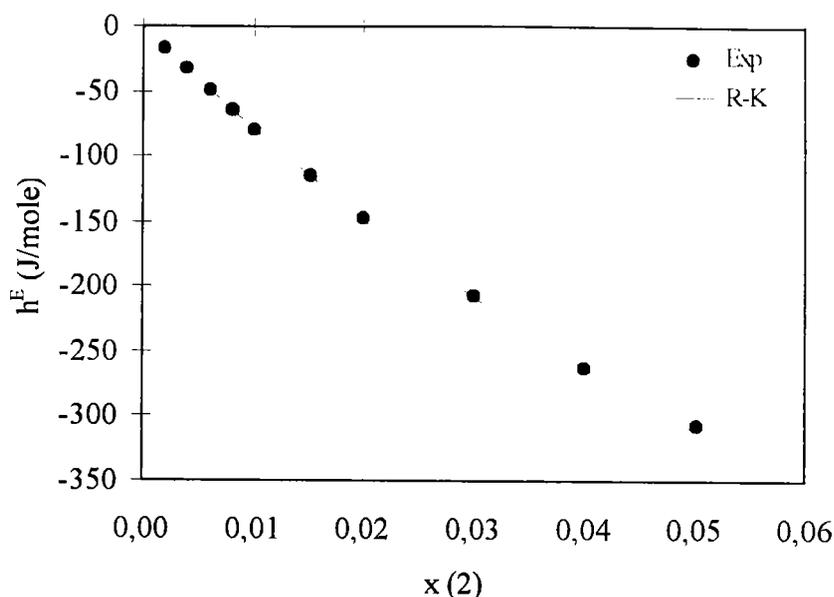


Tableau IV.24: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol(1) - pentachlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0020	-16,282
0,0040	-32,745
0,0061	-48,845
0,0080	-63,966
0,0101	-79,303
0,0150	-114,447
0,0200	-147,797
0,0300	-206,925
0,0401	-263,171
0,0501	-307,724



IV.3.2.3 - Enthalpies d'excès des systèmes ternaires: chlorophénols + 1-octanol saturé d'eau.

Les mesures des enthalpies d'excès de systèmes ternaires ont été effectuées pour les mélanges formé d'une solution (1-octanol + eau) à la saturation et de faible quantité de chlorophénols. Les résultats sont présentés sous forme de *tableaux* (IV.26 à IV.36) et de *figures* juxtaposées. Les points expérimentaux ont été lissés par le modèle Redlich-Kister, les valeurs des paramètres du modèle, les écarts quadratiques moyens, σ , définis par l'équation (IV.6) et les enthalpies d'excès à dilution infinie sont rapportés dans le *tableau* (IV.25).

Cette étude a été effectuée dans le but d'élucider la nature des interactions moléculaires entre le chlorophénol et le système eau/1-octanol qui est fortement associé (Dallas et Carr, 1992). La comparaison entre les valeurs des $h_2^{-E,\infty}$ rapportés dans le *tableau* (IV.24) et celles rapportées dans le *tableau* (IV.13) (système 1-octanol + chlorophénols) montre que les résultats obtenus avec la phase saturée en eau sont en général moins important en valeur

absolue. Ceci prouve que l'association entre le 1-octanol et le chlorophénol est moins importante dans ce cas, à cause de la présence courante de l'eau.

Tableau IV.25: Enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie de divers chlorophénols dans le 1-octanol saturé d'eau. Ecart quadratique moyen, σ , entre les valeurs expérimentales et celles calculées au moyen du modèle de Redlich-Kister (éq. IV.5).

Binaire étudié	T (K)	σ (%)	A_1	A_2	h_2^E (J/mole)
1-octanol saturé(1) + phénol(2)	323,45	1,06	-6336,12	-2030,06	-4306,06
1-octanol saturé(1) + 2-chlorophénol(2)	323,45	0,73	-14617,94	-6430,54	-8187,40
1-octanol saturé(1) + 3-chlorophénol(2)	323,45	1,00	-27049,90	-18731,27	-8318,63
1-octanol saturé(1) + 4-chlorophénol(2)	323,45	0,90	-19196,97	-11481,84	-7715,13
1-octanol saturé(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	323,45	0,83	-17531,70	-4779,34	-12752,32
1-octanol saturé(1) + 3,4-dichlorophénol(2)	323,45	0,81	-2339,85	3782,84	-6110,26
1-octanol saturé(1) + 2,6-dichlorophénol(2)	323,45	1,50	23932,84	35368,48	-11337,75
1-octanol saturé(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2)	323,45	1,39	5864,69	15157,52	-9249,48
1-octanol saturé(1) + pentachlorophénol(2)	323,45	1,54	-8031,90	-935,50	-7095,64

Tableau IV.26: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) phénol(2) à 323,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0041	-17,446
0,0083	-36,425
0,0123	-52,717
0,0158	-68,662
0,0202	-87,238
0,0306	-130,149
0,0403	-172,058
0,0503	-216,036

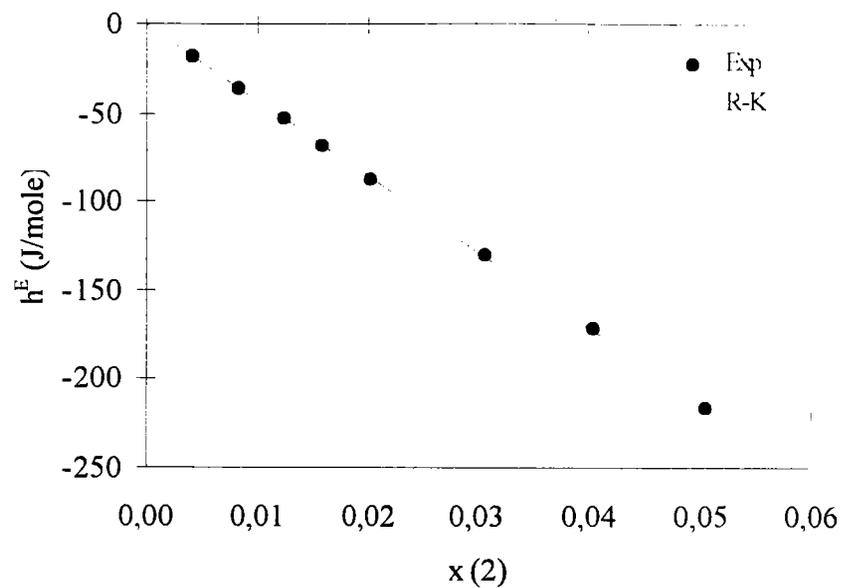


Tableau IV.27: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) 2-chlorophénol(2) à 323,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0043	-35,383
0,0078	-64,349
0,0123	-101,055
0,0159	-131,760
0,0202	-164,530
0,0299	-248,903
0,0399	-334,554
0,0501	-421,379

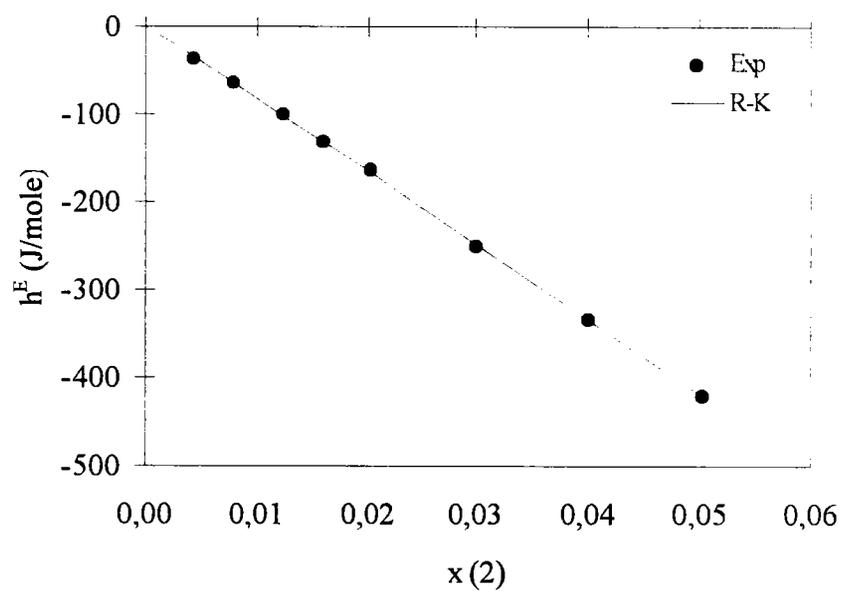


Tableau IV.28: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) + 3-chlorophénol(1) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0043	-35,937
0,0082	-69,691
0,0120	-105,387
0,0167	-146,824
0,0203	-179,478
0,0300	-278,949
0,0399	-378,065
0,0501	-479,350

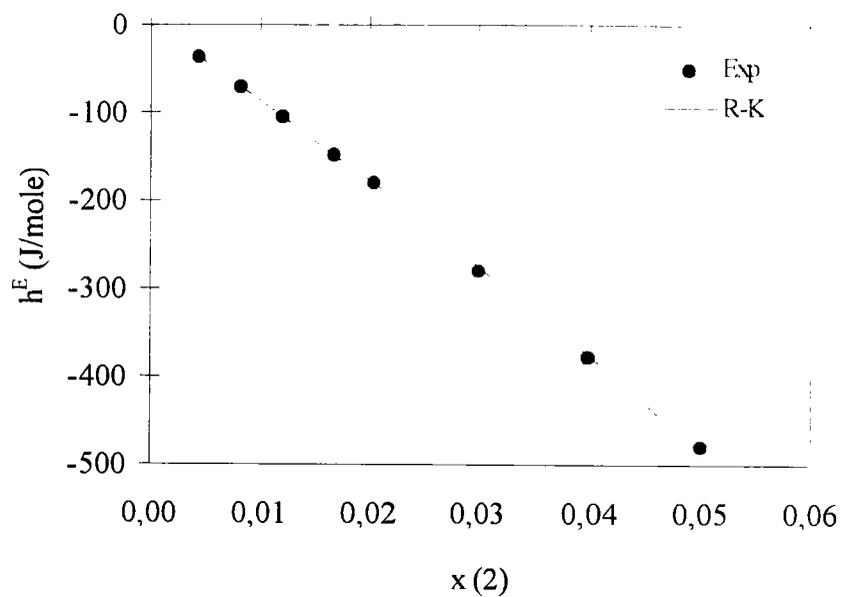


Tableau IV.29: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) + 4-chlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0041	-31,931
0,0083	-65,131
0,0123	-96,035
0,0158	-127,412
0,0202	-162,421
0,0306	-250,473
0,0403	-336,671
0,0503	-418,675

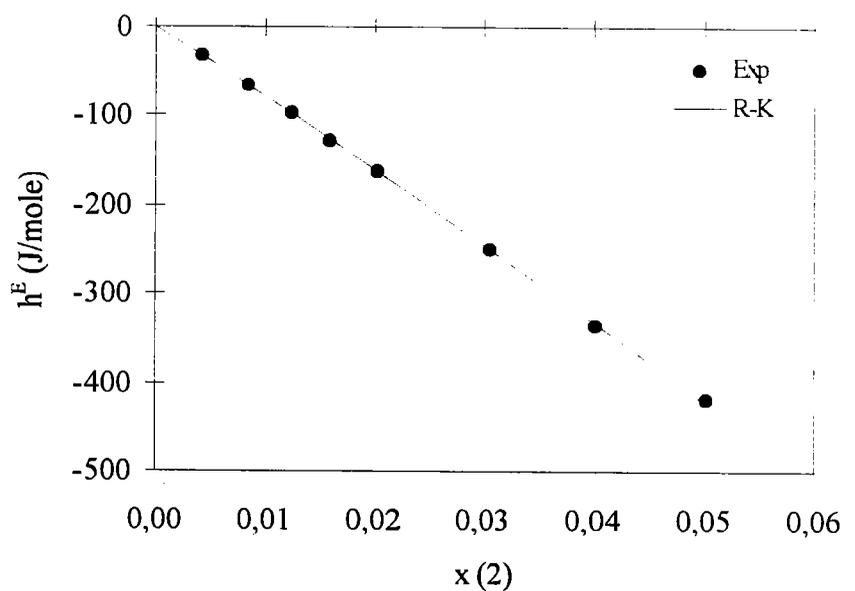


Tableau IV.30: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0041	-52,584
0,0081	-102,322
0,0121	-152,162
0,0158	-200,970
0,0199	-252,613
0,0301	-386,862
0,0400	-500,066
0,0503	-630,666

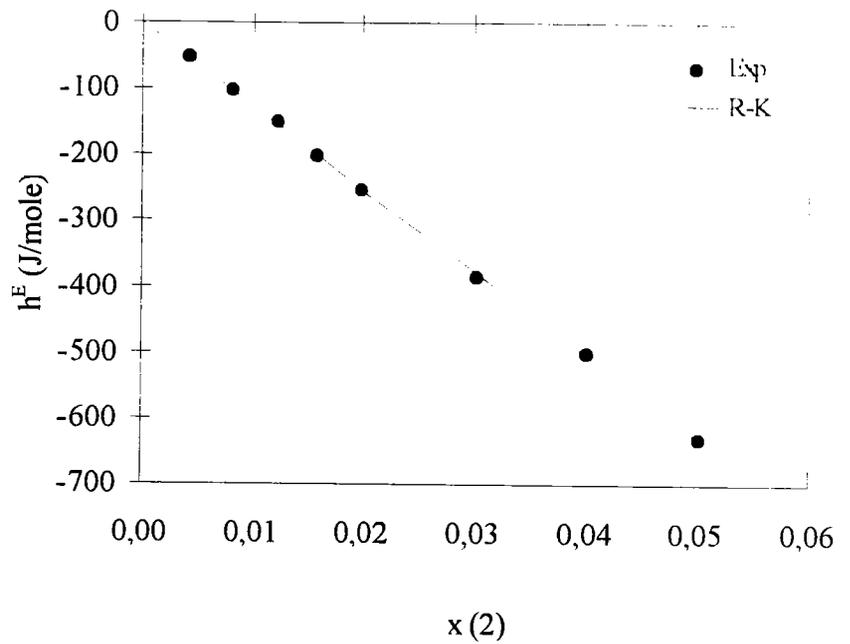


Tableau IV.31: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) + 2,6-dichlorophénol(2) à 323,45 K.

x(1)	h^E (J/mole)
0,0041	-47,199
0,0082	-85,727
0,0120	-125,644
0,0167	-169,105
0,0199	-195,220
0,0300	-267,367
0,0400	-329,195
0,0501	-379,200

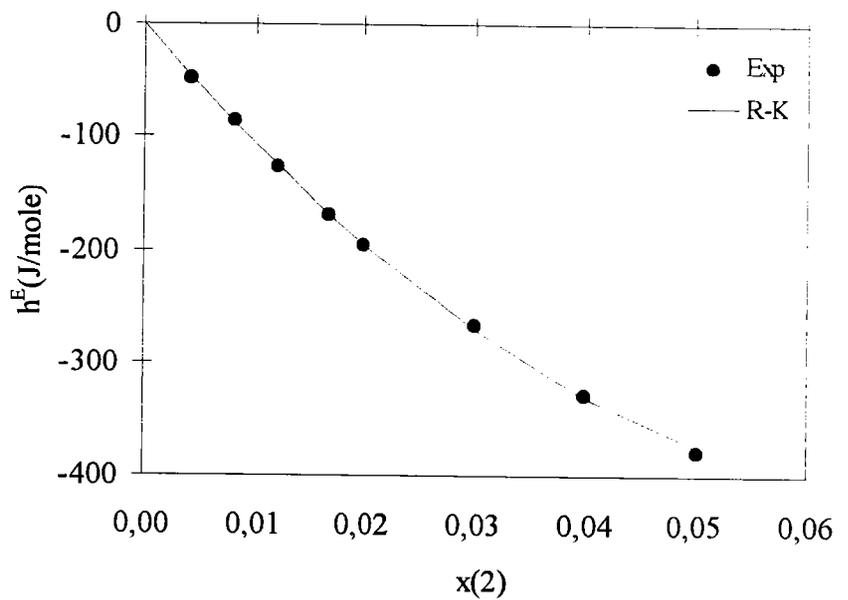


Tableau IV.32: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) - 3,4-dichlorophénol(2) à 323,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0042	-26,017
0,0079	-48,398
0,0121	-71,059
0,0159	-92,673
0,0203	-118,242
0,0299	-170,095
0,0401	-226,319
0,0500	-273,390

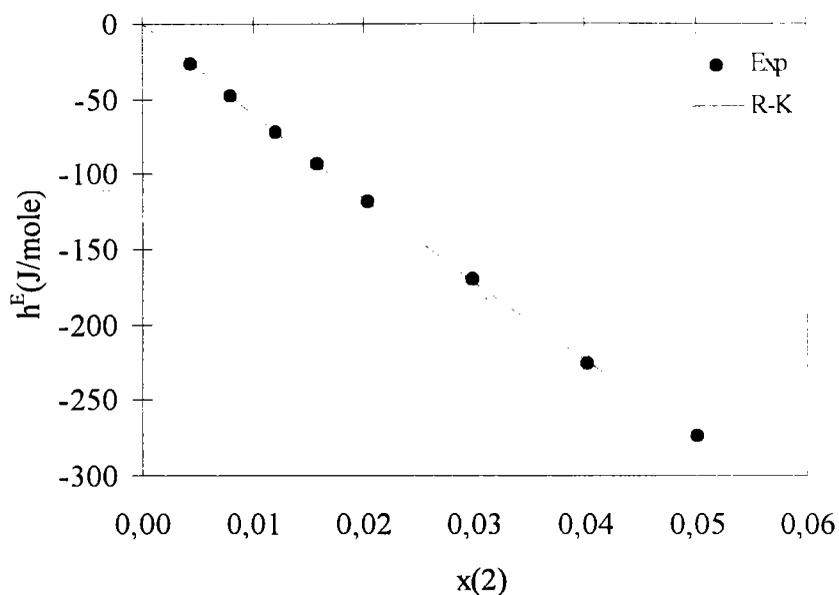


Tableau IV.33: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) - 2,4,6-trichlorophénol(2) à 323,45 K.

$x(2)$	h^E (J/mole)
0,0041	-37,750
0,0081	-73,614
0,0120	-103,141
0,0161	-138,922
0,0200	-171,219
0,0301	-245,110
0,0399	-311,754
0,0502	-369,464

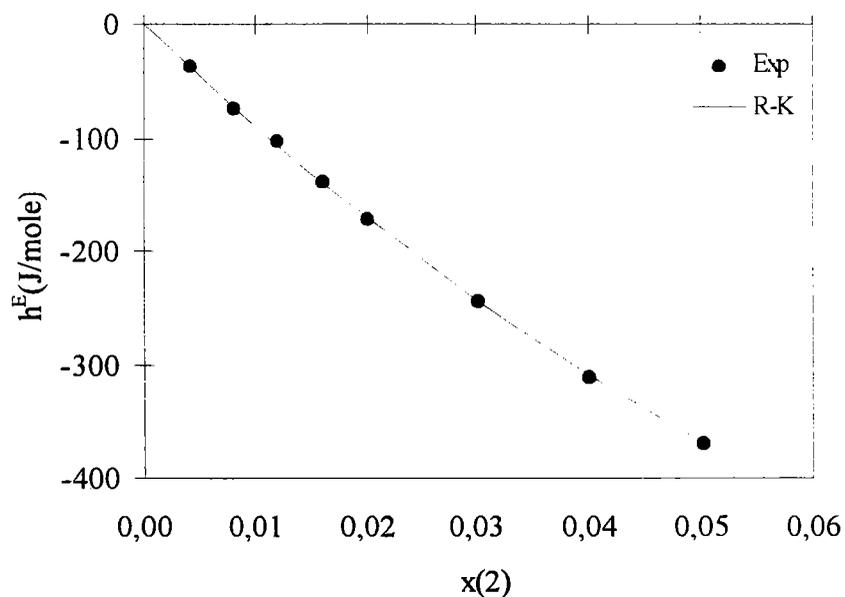
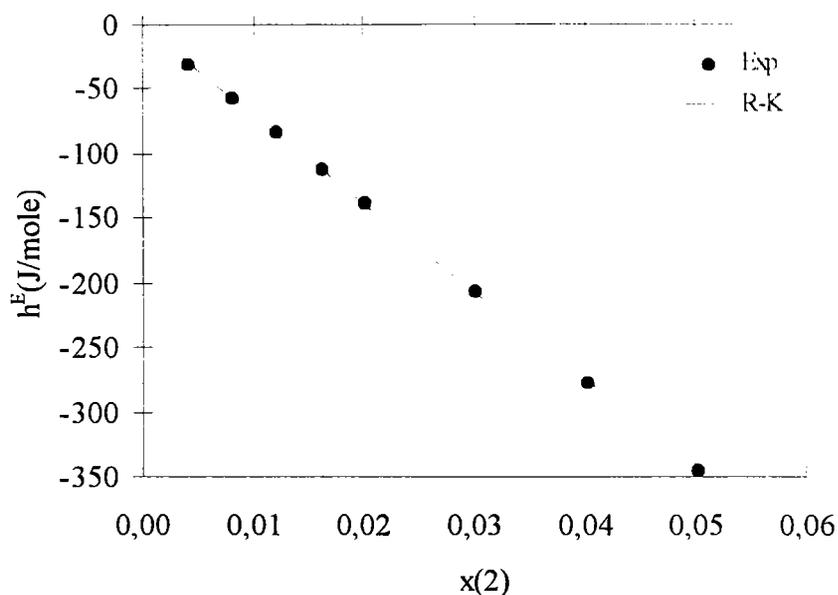


Tableau IV.34: Enthalpies d'excès du système binaire: 1-octanol saturé d'eau(1) pentachlorophénol(2) à 323,45 K.

x(2)	h^E (J/mole)
0,0041	-30,093
0,0081	-56,552
0,0120	-82,719
0,0161	-113,070
0,0201	-139,180
0,0300	-206,916
0,0402	-276,871
0,0501	-345,183



IV.5 - CONCLUSION: FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS DANS L'EAU ET DANS LE 1-OCTANOL A 323,45 K.

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé les coefficients d'activité et dans ce chapitre, les enthalpies molaires partielles d'excès des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol. Ces données à dilution infinie, rendent possible une analyse des grandeurs molaires partielles des chlorophénols, $\bar{g}_2^{-E,\infty}$, $\bar{g}_2^{-E,\infty}$ et $s_2^{-E,\infty}$ dans les solutions aqueuses et alcooliques.

Les fonctions $\bar{g}_2^{-E,\infty}$ et $s_2^{-E,\infty}$ sont calculées en utilisant les relations suivantes:

$$\bar{g}_2^{-E,\infty} = RT \cdot \ln \gamma_2^\infty \quad (\text{IV.7})$$

$$\text{et } s_2^{-E,\infty} = \frac{\bar{h}_2^{-E,\infty} - \bar{g}_2^{-E,\infty}}{T} \quad (\text{IV.8})$$

Etant donné que les enthalpies d'excès ont été essentiellement mesurées à 323,45 K, nous présentons les fonctions thermodynamiques à cette température. Dans le cas du

1-octanol, les énergies de Gibbs à 323,45 ont été obtenues par extrapolation selon la méthode décrite dans le chapitre III. Les résultats obtenus sont présentés dans les *tableaux* (IV.35) et (VI.36) et sur les *figures* (IV.31) et (IV.32).

Tableau IV.35: Grandeurs molaires partielles d'excès à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau à 323,45 K.

	$\bar{h}_2^{-E,\infty}$ (J/mole)	$\bar{g}_2^{-E,\infty}$ (J/mole)	$\bar{s}_2^{-E,\infty}$ (J/mole/T)
eau(1) + phénol(2)	4999,07	10488,20	-16,970
eau(1) + 2-chlorophénol(2)	3730,81	12566,86	-27,318
eau(1) + 3-chlorophénol(2)	3435,09	12610,56	-28,368
eau(1) + 4-chlorophénol(2)	3455,58	12217,68	-27,089
eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	1255,52	16077,97	-45,826

Dans le cas des solutions aqueuses, les grandeurs thermodynamiques présentées sur la figure (IV.31) se trouvent dans le domaine de température couvert par les mesures ébulliométriques. Ainsi, nous pouvons les accréditer d'une grande confiance.

Il est intéressant d'observer que ces grandeurs thermodynamiques sont sensibles au nombre d'atomes de chlore substitués mais pas à la position dans le noyau phénolique. Pourtant, cette conclusion ne concerne que les mono-chlorophénols et ne peut être étendue à d'autres chlorophénols faute de manque de données expérimentales. Il faut souligner également que la surface hydrophobe des atomes de chlore fait diminuer fortement l'entropie de la solution.

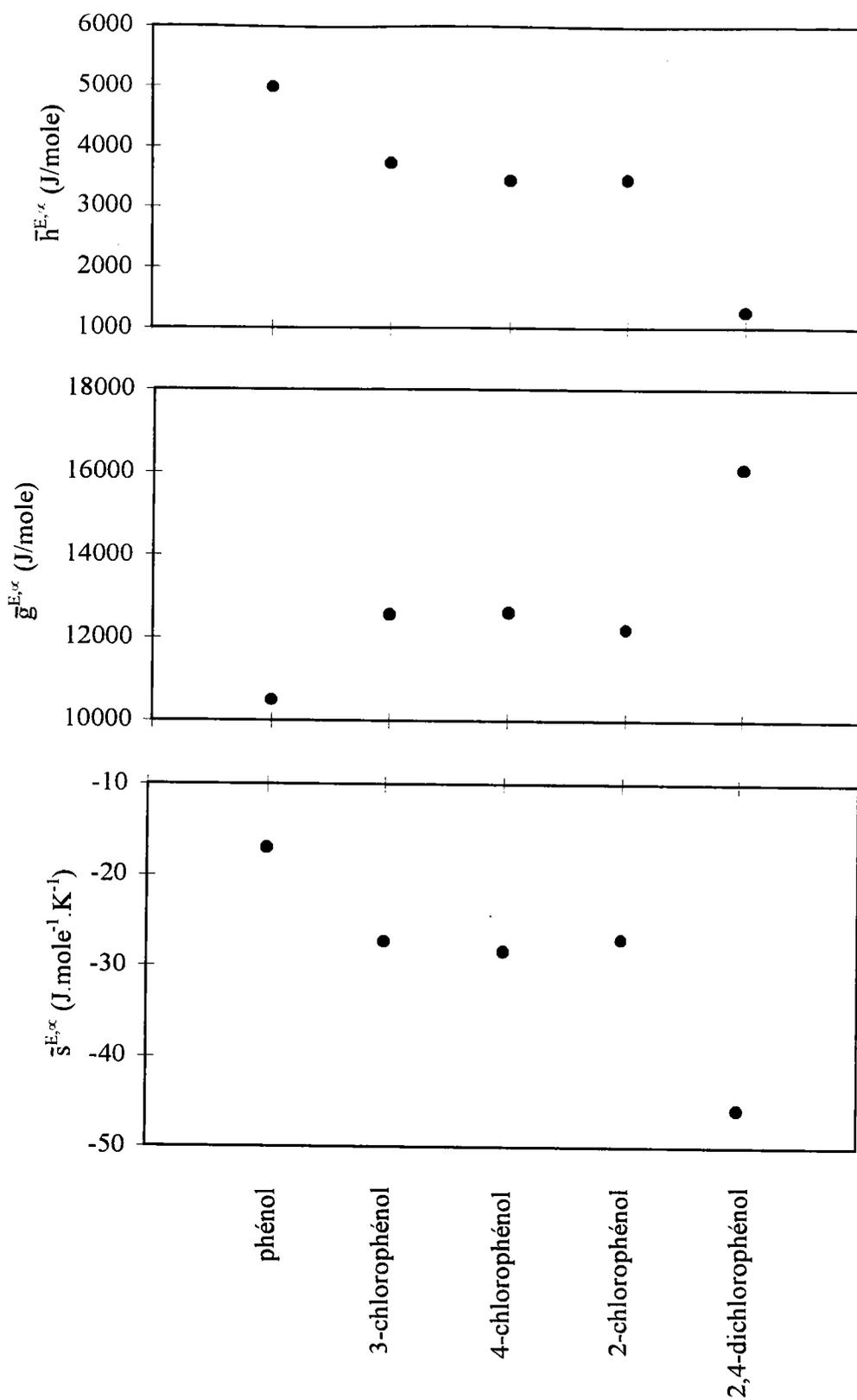


Figure IV.31: Grandeurs molaires partielles d'excès à dilution des chlorophénols dans l'eau à 323,45 K.

Tableau IV.36: Grandeurs molaires partielles d'excès à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol à 323,45 K.

	$\bar{h}_2^{-E,\infty}$ (J/mole)	$\bar{g}_2^{-E,\infty}$ (J/mole)	$\bar{s}_2^{-E,\infty}$ (J/mole/K)
1-octanol(1) + phénol(2)	-5428,30	-4356,61	-3,313
1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2)	-9328,60	-5905,26	-10,584
1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2)	-12421,48	-5442,52	-21,577
1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2)	-10987,35	-5482,08	-17,020
1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	-11319,62	-6035,50	-16,337
1-octanol(1) + 2,6-dichlorophénol(2)	-10811,53	-6328,29	-13,861
1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2)	-12467,48	-6120,53	-19,623
1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2)	-10233,30	-7152,83	-9,524
1-octanol(1) + pentachlorophénol(2)	-8277,09	-7138,24	-3,521

Les valeurs présentées dans ce *tableau* ont été obtenue par extrapolation de l'énergie de Gibbs d'excès à dilution infinie $\bar{g}_2^{-E,\infty}$ à la température 323,45 K à laquelle, nous avons effectué nos mesures calorimétriques. L'énergie de Gibbs molaire partielle d'excès à dilution infinie diminue assez régulièrement avec le nombre d'atomes de chlore Croissant. Ce n'est pas le cas de l'enthalpie et l'entropie molaires partielles d'excès à dilution infinie qui se trouvent, d'une part sous l'influence du nombre d'atomes de chlore (augmentation en valeur absolue) et d'autre part sous une forte influence de la position de l'atome de chlore sur les valeurs obtenues. Ceci est vrais uniquement pour les mono-chlorophénols.

Dans le cas des poly-chlorophénols, on observe une augmentation de l'enthalpie et surtout de l'entropie. L'entropie molaire partielle d'excès à dilution infinie du pentachlorophénol est sensiblement la même que celle du phénol. L'explication de ce comportement pourrait être fournie par une analyse des interactions moléculaires

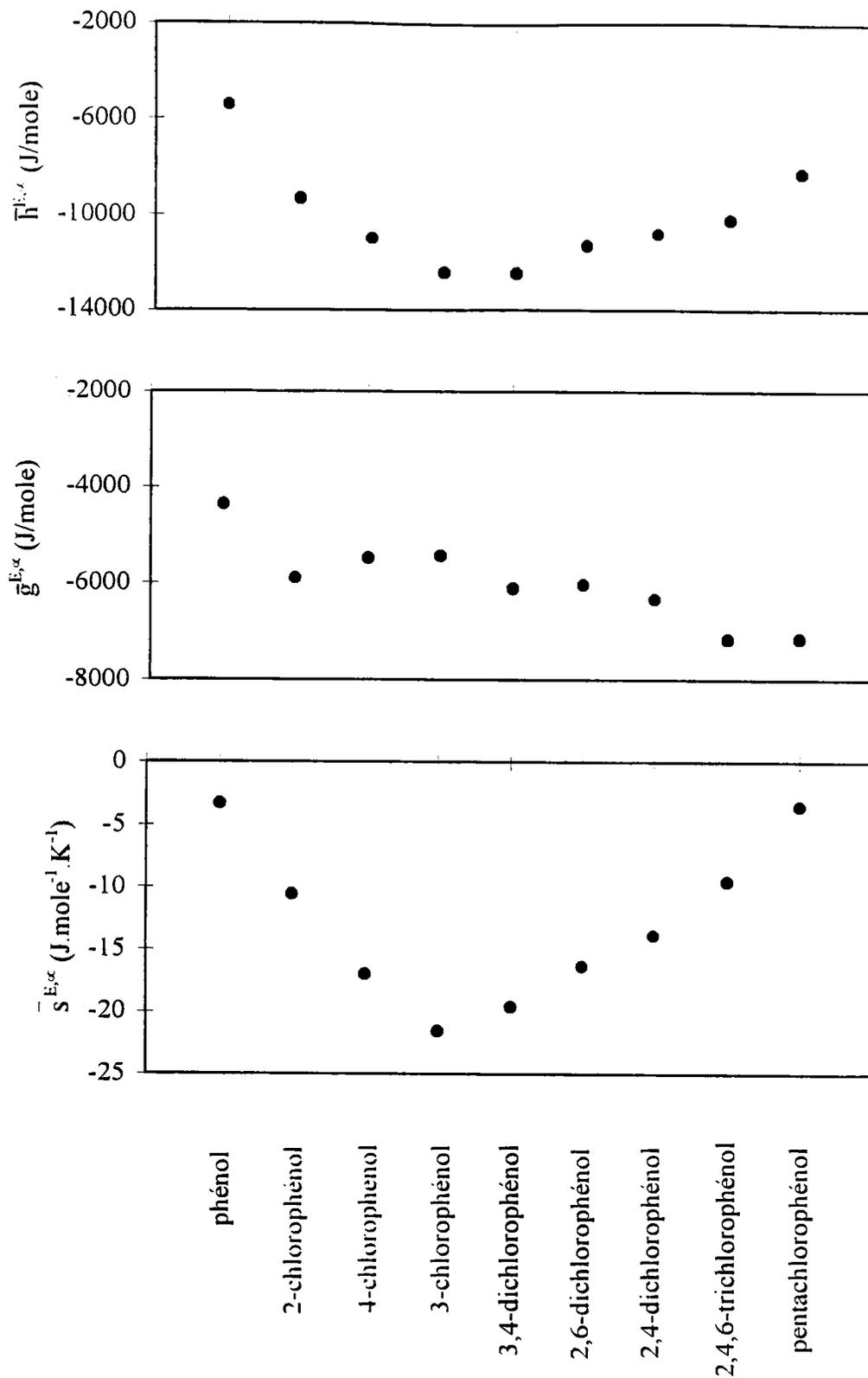


Figure IV.32: Grandeurs molaires partielles d'excès à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol à 323,45 K.

CHAPITRE V

MESURE DES MASSES VOLUMIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES ET ALCOOLIQUES DE CHLOROPHENOLS

Dans cette partie, nous nous intéressons à la mesure des masses volumiques des solutions aqueuses et du 1-octanol contenant des chlorophénols dissous en faible concentration. Ces mesures faites à 298,65 K avec un densimètre à cellule vibrante (DMA 60 d'Anton Paar), ont permis de déterminer les volumes molaires apparents, v_2^a , des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol, puis leur volumes molaires partiels à dilution infinie, \bar{v}_2^∞ . Nous avons ensuite établi des corrélations reliant les volumes de van der Waals des chlorophénols avec leur volume molaire partiel, \bar{v}_2^∞ .

V.1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

L'appareil utilisé est un densimètre de haute précision Anton Paar avec une unité de contrôle D60 comportant une cellule de mesure D60C.

1.3.1 - Principe du densimètre.

Soit un corps creux de volume V_0 , de masse M_0 . Si on le remplit d'un fluide de masse volumique ρ , si on le suspend à un ressort de coefficient d'élasticité c et si on fait osciller ce système de façon non amortie, alors la fréquence propre d'oscillations du système, f , sera :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{M_0 + V_0\rho}} \quad (\text{V.1})$$

On voit donc que la mesure d'une fréquence d'oscillations permet d'atteindre la masse volumique du fluide ρ . Il en est évidemment de même à partir de la période T puisque $T = \frac{1}{f}$.

Pour obtenir la fréquence d'oscillations, on excite électriquement la cellule de mesure. Il suffit alors de procéder à des mesures différentielles d'oscillations en remplissant cette cellule successivement avec un fluide étalon de densité connue et le fluide échantillon.

$$f_{\text{étalon}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{M_0 + V_0\rho_e}} \quad (\text{V.2})$$

Soit T_e , la période d'oscillation pour le fluide étalon, on a alors:

$$T_e^2 = 4\pi^2 \frac{M_0 + V_0}{c} \rho_e \quad (\text{V.3})$$

$$\text{soit } T_e^2 = A\rho_e + B \quad (\text{V.4})$$

$$\text{avec } A = \frac{4\pi^2 V_0}{c} \quad \text{et} \quad B = \frac{4\pi^2 M_0}{c} \quad (\text{V.5})$$

Comme on le constate, il est indispensable que le volume de la cellule soit constant.

De la même manière, on aura, pour l'échantillon:

$$T_x^2 = A\rho_x + B \quad (\text{V.6})$$

$$\text{soit } \rho_x = \frac{1}{A}(T_x^2 - B) \quad (\text{V.7})$$

La masse volumique de l'échantillon, ρ_x , est déterminée grâce aux valeurs de A et B obtenues au moyen de l'équation (V.5)

V.1.2 - Description de l'appareillage.

Le dispositif expérimental est constitué:

- d'un système électronique (module de contrôle)
- d'un système de mesure
- d'un système de thermorégulation

Le système électronique comprend lui même un système d'excitation de la cellule et de maintien des oscillations à une amplitude constante et une base de temps (horloge à quartz) de très haute stabilité. La cellule de mesure constituée d'un tube en verre, est placée dans un cylindre à double paroi de verre, scellé aux deux extrémités et rempli de gaz de haute conductivité thermique. La thermorégulation de l'ensemble est assurée par circulation de liquide (eau) à température constante dans l'une des enveloppes de la cellule. Deux thermostats en cascade contrôlés par un régulateur de température PID assure une stabilité de la température de 0,001 K. L'équilibre thermique est ainsi atteint en quelques minutes. Le cylindre en verre est maintenu rigide dans un autre cylindre métallique qui joue le rôle d'amortisseur d'oscillations. Ainsi, le volume de la cellule entrant en vibration est constant et maintenu à température constante. Le remplissage de la cellule pour une mesure s'effectue par une fenêtre découpée dans ce cylindre (*figure V.1*).

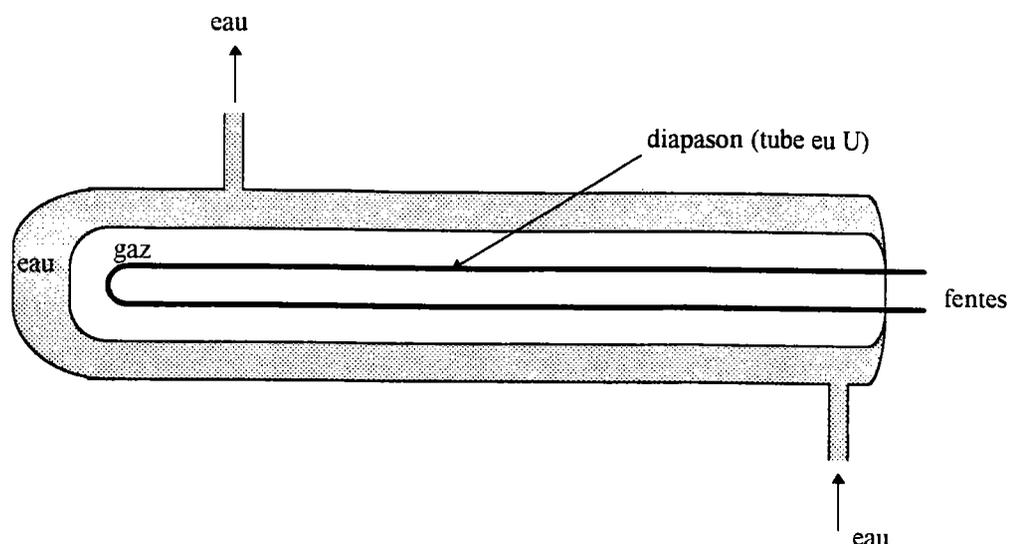


Figure V.1 : Schéma de principe de la cellule de mesure des masses volumiques.

Le densimètre à cellule vibrante est maintenant largement utilisé et il a définitivement supplanté le pycnomètre, réputé moins précis. La précision théorique du densimètre est de 10^{-6} g/cm³. Dans la pratique, pour une stabilité de température de 0,01 K, nous pouvons obtenir une précision de $5 \cdot 10^{-5}$.

V.1.3 - Préparation des échantillons.

La solubilité des chlorophénols dans l'eau délimite la plage de concentration couverte par les présentes mesures. Préalablement à toute mesure, il est en effet indispensable de connaître cette solubilité à la température de mesure. L'essentiel est alors de préparer des solutions non saturées. Afin d'éviter tout risque de précipitation, il faut travailler avec une marge de sécurité conséquente par rapport au palier de saturation. La préparation des échantillons est réalisée par double pesée dans des flacons de 25 cm³ munis de bouchons à septum, initialement tarés, avec une balance de 0,05 mg de précision. Ces flacons sont ensuite passés dans un bac à ultrasons pour dégazer les solutions. Le dégazage des échantillons avant la mesure permet d'éviter les bulles d'air qui peuvent fausser les résultats obtenus.

V.2 - DETERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES PARTIELS.

Le volume molaire partiel du constituant i , \bar{v}_i , dans une solution est défini par la relation:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad (\text{V.8})$$

dans laquelle V et n_i sont le volume total et le nombre de moles du constituant i , de la solution.

Plusieurs méthodes permettent le calcul des volumes molaires partiels. Chacune de ces méthodes peut être adaptée au type de données expérimentales dont on dispose. En ce qui nous concerne, nous avons les masses volumiques du mélange (soluté-solvant) et du solvant pur, mais nous n'avons pas les masses volumiques de tous les chlorophénols purs. Ceci nous a conduit à utiliser la méthode des volumes molaires apparents.

V.2.1 - Méthode des volumes molaires apparents.

Considérons une solution binaire solvant(1) (eau ou 1-octanol) + soluté(2) (chlorophénol). Le volume molaire apparent du soluté v_2^a , dans la solution est défini à partir du volume molaire du solvant pur, v_1 :

$$v_2^a = \frac{V - n_1 v_1}{n_2} \quad (\text{V.9})$$

Notons que, d'après leur définition, le volume molaire partiel \bar{v}_2 et le volume molaire apparent v_2^a , ont la même valeur limite lorsque x_2 tend vers 0; \bar{v}_2 et v_2^a tendent tous deux vers v_2^∞ , volume molaire partiel du soluté à dilution infinie.

L'équation (V.9) permet d'exprimer le volume total de la solution:

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2^a \quad (\text{V.10})$$

ce qui, par application de la relation (V.8), donne le volume molaire partiel du soluté en fonction de son volume molaire apparent:

$$\bar{v}_2 = v_2^a + n_2 \left(\frac{\partial v_2^a}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = v_2^a + \left(\frac{\partial v_2^a}{\partial \ln n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (\text{V.11})$$

La relation précédente peut s'écrire de manière différente en introduisant n_1 , considéré ici comme une constante;

$$\bar{v}_2 = v_2^a + \left(\frac{\partial v_2^a}{\partial \ln \left(\frac{n_2}{n_1} \right)} \right)_{T,P,n_1} \quad (\text{V.12})$$

d'où:

$$\bar{v}_2 = v_2^a + \left(\frac{\partial v_2^a}{\partial \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right)} \right)_{T,P,n_1} \quad (\text{V.13})$$

V.2.2 - Méthodologie expérimentale.

La masse volumique de la solution, ρ , puis son volume total V sont déterminés. L'application de la relation (V.9) permet alors de calculer le volume molaire apparent des chlorophénols, v_2^a . Les volumes molaires partiels du chlorophénol, sont déterminés grâce à cette relation, à partir de la courbe représentant l'évolution des volumes molaires apparents en fonction de sa composition x_2 . A titre d'exemple, les volumes molaires apparents et partiels du phénol dans l'eau, à $T = 298,65 \text{ K}$, sont représentés respectivement sur les *figures (V.2) et (V.3)*.

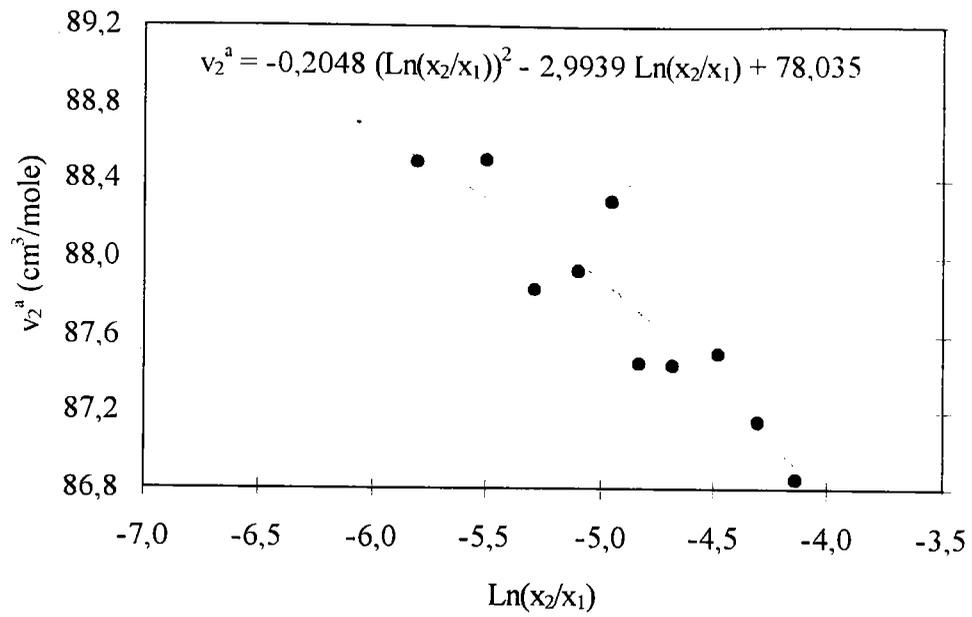


Figure V.2 : Volumes molaires apparents v_2^a du phénol(2) dans l'eau(1) à 298,65 K.

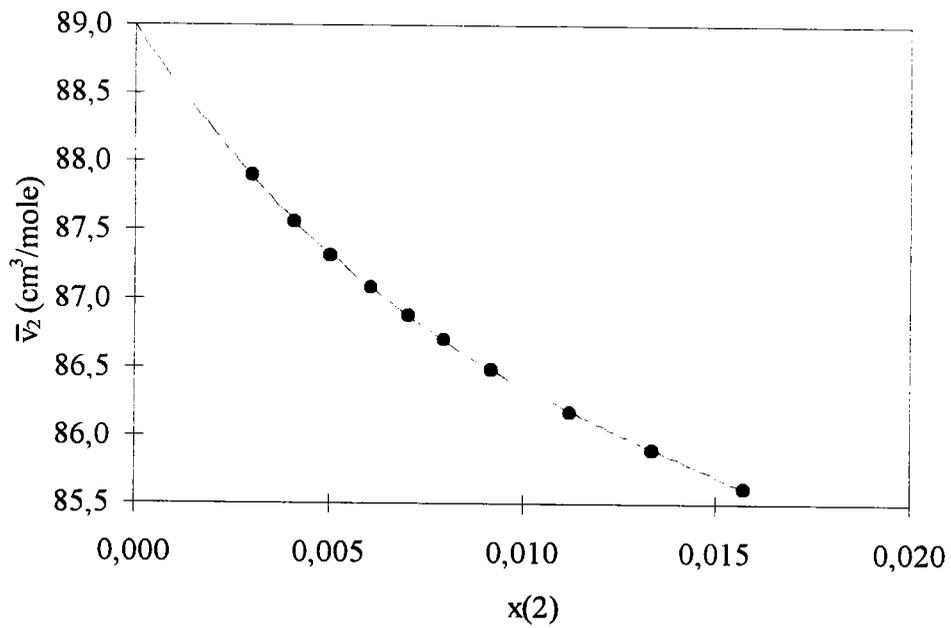


Figure V.3: Volumes molaires partiels \bar{v}_2 du phénol(2) dans l'eau(1) à 298,65 K.

Le volume molaire partiel à dilution infinie s'obtient par une extrapolation à $x_2 = 0$ des volumes molaires partiels obtenus à faible concentration. Dans l'exemple présenté, la valeur à dilution infinie du phénol dans l'eau est: $\bar{v}_2^\infty = 89,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$.

V.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

V.3.1 - Résultats expérimentaux.

Les mesure des masses volumiques sont rapportées dans les *annexes E*. Nous donnons pour chaque mélange étudié, la fraction molaire du chlorophénol, x , sa masse volumique ρ (en g/cm^3) correspondant et la figure représentant le volume molaire totale de la solution v (cm^3/mole) en fonction de x , lissé avec un modèle de la forme:

$$v = a_0 + a_1 \cdot x \quad (\text{V.14})$$

L'écart quadratique moyen σ entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées au moyen de l'équation (V.14) est rapporté sur chaque figure.

$$\sigma = 100 \cdot \left[\frac{1}{n - p} \cdot \sum \left| \frac{v_{\text{exp}} - v_{\text{cal}}}{v_{\text{exp}}} \right|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.15})$$

Les volumes molaires partiels à dilution infinie, déterminés suivant la méthodologie présentée paragraphe (V.2.2), sont donnés dans le *tableau (V.1)* (eau + chlorophénols) et le *tableau (V.2)* (1-octanol + chlorophénols)

Tableau V.1: Volumes molaires partiels des chlorophénols à dilution infinie dans l'eau à 298,65 K.

Composé	\bar{v}_2^∞ (cm ³ /mole)
phénol	89,2
2-chlorophénol	104,6
3-chlorophénol	109,7
4-chlorophénol	111,5
2,4-dichlorophénol	124,5
3,4-dichlorophénol	119,5

Tableau V.2: Volumes molaires partiels des chlorophénols à dilution infinie dans le 1-octanol à 298,65 K.

Composé	\bar{v}_2^∞ (cm ³ /mole)
phénol	88,9
2-chlorophénol	102,5
3-chlorophénol	106,5
4-chlorophénol	109,2
2,4-dichlorophénol	119,9
2,6-dichlorophénol	122,9
3,4-dichlorophénol	114,8
2,4,6-trichlorophénol	123,4
pentachlorophénol	145,1

V.3.2 - Discussion des résultats.

a - Relation entre K^{O-W} et $\bar{v}_2^{-\infty}$.

Il est intéressant de constater que les volumes molaires partiels à dilution infinie des chlorophénols dans les deux solvants (eau et 1-octanol) sont corrélés. La figure (V.4) prouve qu'une relation linéaire existe entre les deux séries de valeurs obtenues.

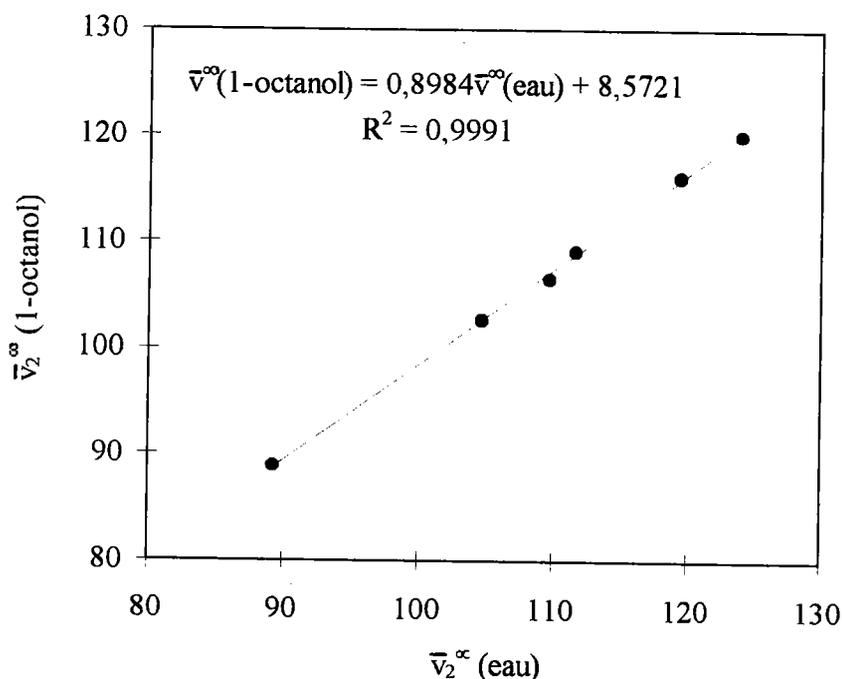


Figure V.4: Corrélation des volumes molaires partiels à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol en fonction de ceux dans l'eau.

D'autre part la différence des deux volumes à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol et l'eau, doit être proportionnelle au $\log_{10}K^{O-W}$. En effet, le travail de formation d'une cavité lors du transfert du soluté d'une phase à l'autre est, en première approximation,

$$W = -p \cdot \Delta V = -p \cdot \left(\bar{v}_2^{\infty}(\text{eau}) - \bar{v}_2^{\infty}(\text{octanol}) \right) \quad (\text{V.16})$$

Cette relation est illustrée par la *figure (V.5)*. En effet, nous pouvons constater la linéarité entre le $\log_{10}K^{O-W}$ et $\Delta\bar{v}_2^{\infty} = (\bar{v}_2^{\infty}(\text{eau}) + \bar{v}_2^{\infty}(\text{octanol}))$. Il faut souligner que $\Delta\bar{v}_2^{\infty}$ correspond à $\Delta\bar{v}_2^{E,\infty}$. L'incertitude expérimentale de cette grandeur explique la dispersion des résultats rapportés sur la *figure (V.5)*. Néanmoins, l'existence de la relation linéaire entre les deux grandeurs est incontestable.

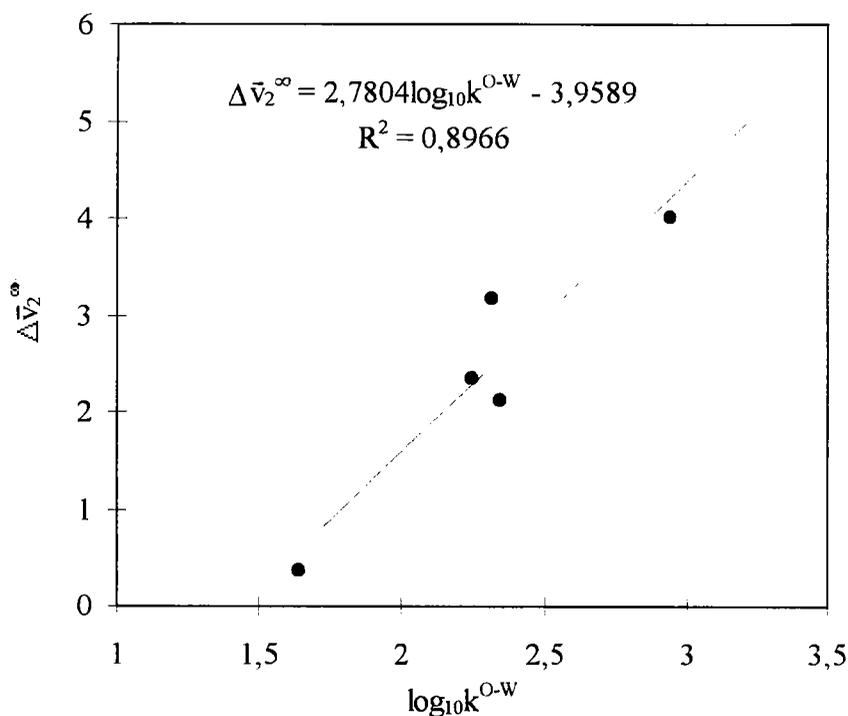


Figure V.5: Relation entre $\log_{10}K^{O-W}$ et $\Delta\bar{v}_2^{\infty} = (\bar{v}_2^{\infty}(\text{eau}) + \bar{v}_2^{\infty}(\text{octanol}))$.

b - Corrélations de Tarasawa.

Le volume molaire de van der Waals désigne généralement le volume inaccessible au centre de masse d'une molécule, dû au volume non nul des autres molécules du système. Ce volume molaire est calculé par la méthode de contribution des groupes élaborée par Bondi, (1968). Il est la somme des volumes molaires des groupes constituant la molécule considérée.

$$V_w = N_A \cdot v_w \quad (\text{V.17})$$

avec:

V_w : volume molaire de van der Waals.

N_A : nombre d'Avogadro.

v_w : volume de la sphère de van der Waals.

Connaissant v_w , le rayon de la sphère de van der Waals est calculée par la relation suivante:

$$r_w = \left(\frac{3 \cdot v_w}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V.18})$$

Tarasawa *et al* (1975) ont montré qu'une relation linéaire peut représenter les volumes molaires partiels à dilution infinie en fonction des volumes molaires de van der Waals. Nous avons appliqué la même représentation pour les volumes molaires partiels à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol à 298,65 K.

$$v_2^{-\infty} = a \cdot v_w + b \quad (\text{V.19})$$

Avec a et b deux constantes empiriques caractérisant la classe des composés.

Les résultats obtenus sont présentés dans le *tableau (V.3)* et les *figures (V.6)* et *(V.7)*

Tableau V.3: Corrélation des volumes molaires partiels à dilution infinie avec les volumes molaires de van der Waals.

Chlorophénols dans	a	b (cm ³ /mole)	coefficient de corrélation
eau	1.828	-5.6986	0,934
1-octanol	1.211	30.678	0,930

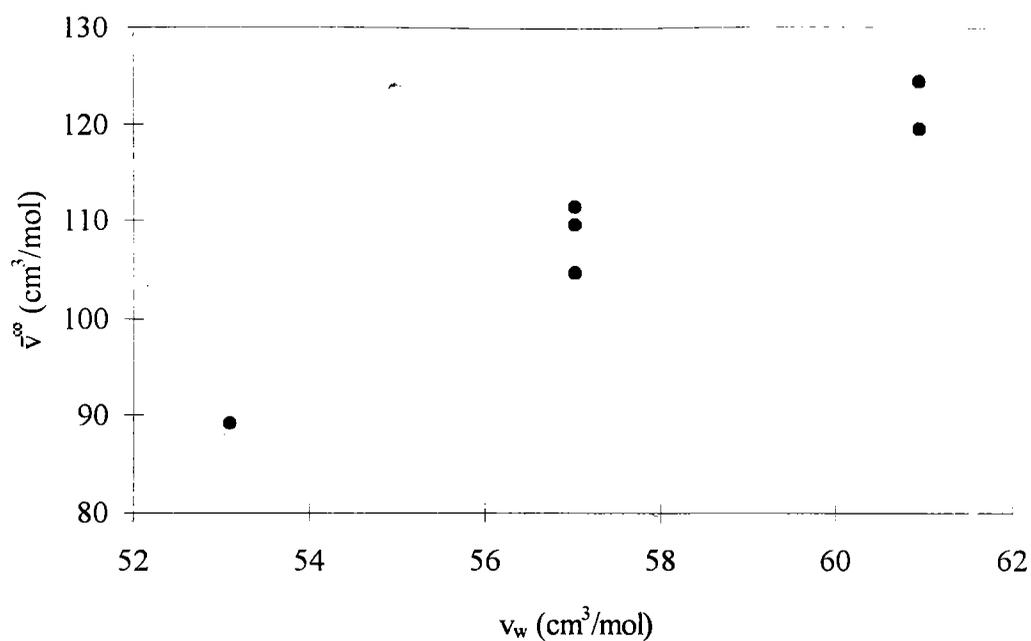


Figure V.6: Représentation des volumes molaires partiels des chlorophénols dans l'eau en fonction de leur volume molaire de van der Waals.

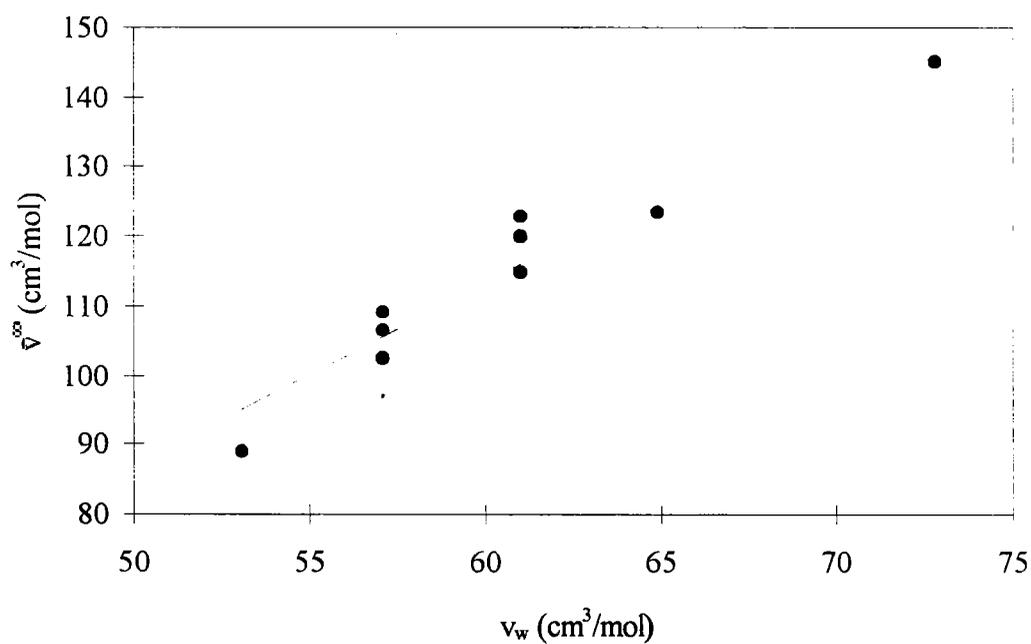


Figure V.7: Représentation des volumes molaires partiels des chlorophénols dans le 1-octanol en fonction de leur volumes molaires de van der Waals.

Les mêmes auteurs ont proposé une autre approche pour interpréter les résultats. Les volumes molaires partiels à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol à 298,65 K, sont égaux aux volumes de van der Waals avec l'incrément du volume vide donné par une enveloppe d'une épaisseur $\Delta = 0,53 \text{ \AA}$. Selon Tarasawa *et al.*, (1975) et Edward *et al.*, (1976), cette enveloppe est la même pour toutes les molécules du soluté, elle les sépare des molécules du solvant. Définissons la distance r comme la somme du rayon de la sphère de van der Waals et de l'épaisseur Δ :

$$r = r_w + \Delta \quad (\text{V.20})$$

avec $\Delta = 0,53 \text{ \AA}$.

il est possible d'établir une relation entre r et le volume molaire partiel du chlorophénol:

$$r = \left(\frac{3 \cdot v_2^{\infty}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V.21})$$

$$\text{d'où: } \frac{r}{r_w} = 1 + \frac{\Delta}{r_w} \quad (\text{V.22})$$

Ce qui donne la relation suivante:

$$\left(\frac{v_2^{\infty}}{v_w} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 + \frac{\Delta}{r_w} \quad (\text{V.23})$$

L'application de cette équation aux solutions diluées des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol nous ne nous a pas donné satisfaction; en particulier dans le cas du 1-octanol. Ceci nous a amené à introduire dans cette équation des termes complémentaires, dépendant de la réfraction molaire des chlorophénols, MR , et du paramètre ΔIP correspondant à la différence du potentiel d'ionisation entre les chlorophénols et le phénol. Ces deux paramètres sont donnés dans le *tableau (II.4)*. La nouvelle relation est ainsi:

$$\left(\frac{v_2}{v_w}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 + \frac{\Delta}{r_w} + a \cdot MR \text{ pour l'eau} \quad (\text{V.24})$$

$$\text{et } \left(\frac{v_2}{v_w}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 + \frac{\Delta}{r_w} + a \cdot MR + b \cdot \Delta IP \text{ pour le 1-octanol} \quad (\text{V.25})$$

Les valeurs de a et Δ sont ajustées à partir des nos valeurs expérimentales. Les résultats de cet ajustement sont donnés dans le *tableau (V.4)*.

Tableau V.4: Représentation des volumes molaires partiels des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol avec les équations (V.23), (V.24) et (V.25).

	$\left(\frac{v_2}{v_w}\right)^{\frac{1}{3}} =$	σ (%)
eau + chlorophénol	$1 + \frac{0,59}{r_w}$	1,46
	$1 + \frac{0,52}{r_w} + 0,0008 \cdot MR$	0,92
1-octanol + chlorophénol	$1 + \frac{0,55}{r_w}$	1,37
	$1 + \frac{0,52}{r_w} + 0,001 \cdot MR - 0,14 \cdot \Delta IP$	1,04

Il est intéressant d'observer que le paramètre Δ possède dans le cas des chlorophénols une valeur très proche de celle proposée pour un très grand nombre de molécules organique dans l'eau, Tarasawa *et al.*, (1975) et Edward *et al.*, (1976). De plus, Δ est le même pour les chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol.

CHAPITRE VI

PREDICTION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CHLOROPHENOLS EN SOLUTION A L'AIDE DU MODELE UNIFAC

Les modèles de contribution de groupes UNIFAC, proposés par Larsen *et al.* (1987), Bastos *et al.* (1988) et Gmehling *et al.* (1993), permettent de prédire les propriétés thermodynamiques des mélanges liquides dans un large domaine de température et de composition. Les méthodes UNIFAC, basées sur le principe de l'additivité des contributions de groupes, sont inadaptés à la représentation des solutions formées par des composés associés ou polaires comme c'est le cas des solutions aqueuses et alcooliques de chlorophénols. Dans ce cas, les interactions mises en jeu s'écartent du principe d'additivité des contributions de groupes. Dans ce chapitre, nous discutons l'utilisation de la méthode UNIFAC pour la représentation des propriétés thermodynamiques des chlorophénols en solutions dans l'eau et le 1-octanol. Dans ces cas précis, les chlorophénols sont partiellement autoassociés et ionisés dans les solvants polaires et se comportent comme des molécules amphiphiles avec une importante partie hydrophobe constituée par les segments CH et les atomes de chlore. Toutes

ces particularités rendent très difficile la prédiction de leurs propriétés thermodynamiques avec des méthodes générales de contribution de groupes.

Pour la majorité des applications utilisées dans la thermodynamique de l'environnement, l'influence de la composition n'est pas prise en compte car les solutions sont considérées à dilution infinie. Ceci permet des simplifications importantes surtout pour les solutions associées. Hait *et al.* (1993) a démontré que les coefficients d'activité à dilution infinie, des composés dans les systèmes fortement non idéaux, peuvent être représentés moyennant des corrélations basées sur des paramètres moléculaires et physico-chimiques. Le modèle le plus connu (LSER, Linear Solvation Energy Relationships) a été proposé par Kamlet *et al.* (1988) et a été appliqué aux coefficients de partage liquide-liquide. Bastos *et al.* (1988) ont proposé une version de la méthode UNIFAC qui ne concerne que les coefficients d'activité à dilution infinie et qui permet donc d'estimer les coefficients de partage liquide-liquide.

Dans ce chapitre, nous allons modéliser les coefficients d'activité à dilution infinie et les enthalpies d'excès des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol déterminés dans le cadre expérimental de ce travail, complétés avec diverses données de la littérature. Nous utilisons deux versions du modèle UNIFAC (Larsen *et al.* (1987) et Gmehling *et al.* (1993)) présentées au chapitre I. Nous proposons une méthode combinant l'approche de contribution de groupes avec des corrélations des paramètres d'interactions de groupes.

VI.1 - DESCRIPTION DES BASES DE DONNEES UTILISEES POUR TESTER LE MODELE UNIFAC.

Nous avons considéré deux bases de données différentes.

VI.1.1- Base de données I.

Cette première base de données concerne les résultats de mesures effectuées dans le chapitre III et IV. Les mesures des coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol, couvrent les plages de températures de 323-363 K pour les solutions aqueuses et 363-373 K pour les solutions dans le 1-octanol. Les mesures des

enthalpies d'excès sont faites à 323 K. Le nombre de points expérimentaux dans cette base est de 53 coefficients d'activité à dilution infinie, et 138 enthalpies d'excès.

VI.1.2 - Base de données II.

Cette deuxième base de données a été constituée à partir des données de la littérature afin de pouvoir réajuster certains paramètres du modèle UNIFAC. Nous avons considéré des systèmes contenant les sept groupes principaux décrits dans la *figure (VI.1)*. Ces groupes sont nécessaires pour décrire les propriétés des chlorophénols en solution. Les composés contenant le groupe $ACCH_3$ sont aussi considérés dans ce travail à cause de l'abondance dans la littérature des données expérimentales. Toute cette base de données est issue des tables DECHEMA (Tiegs *et al.* 1986; Gmehling *et al.*, 1994 et Christensen *et al.*, 1984). Le nombre total des points expérimentaux est de 608 coefficients d'activité à dilution infinie et 1156 enthalpies d'excès. La liste des composés considérés et le nombre de données expérimentales sont rapportés dans les *tableaux VI.1* et *VI.2*.

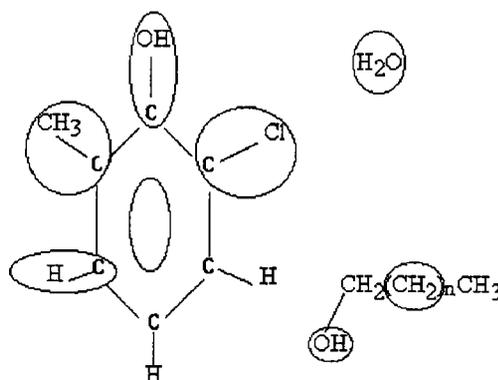


Figure VI.1: Groupes utilisés pour représenter les composés étudiés. Le groupe $ACCH_3$ est également pris en considération afin de tenir des données relatives aux alkyls-aromatiques.

Tableau VI.1: Coefficients a d'activité à dilution infinie considérés dans la base de données II (Tiegs et al., 1986 et Gmehling et al., 1994).

soluté	solvent					
	alcanes	alcools	aromatiques	chloroaromatiques	phénols	eau
alcanes	0	54	13	0	0	0
alcools	85	13	136	3	2	10
aromatiques	44	20	38	7	0	0
chloroaromatiques	26	3	11	0	0	0
phénols	77	0	42	0	0	0
eau	0	0	3	0	21	0

Tableau VI.2 : Enthalpies d'excès h^E considérées dans la base de données II (Christensen et al., 1984).

systèmes	nombre de systèmes	nombre de points
alcanes + alcools	5	125
alcanes + aromatiques	5	115
alcanes + chloroaromatiques	1	6
alcools + aromatiques	23	643
alcools + chloroaromatiques	1	23
alcools + phénols	1	6
alcools + eau	2	128
aromatiques + phénols	3	39
phénols + eau	1	71

VI.2 - CALCUL DES ENTHALPIES D'EXCES AVEC LE MODELE UNIFAC.

L'équation de Gibbs-Helmoltz présentée au chapitre IV,

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right) = - \frac{H^E}{T^2} \quad (\text{IV.1})$$

permet le calcul de l'enthalpie d'excès H^E à partir d'un modèle exprimant l'énergie de Gibbs d'excès, G^E .

Dans le cas du modèle UNIFAC, on peut représenter l'énergie de Gibbs molaire d'excès sous la forme:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \cdot (\text{Ln}\gamma_i^R + \text{Ln}\gamma_i^C) \quad (\text{VI.2})$$

Comme le terme combinatoire ne dépend pas de la température, seul le terme résiduel intervient dans le calcul de l'enthalpie d'excès.

En remplaçant les relations (I.35) et (I.47) dans (IV.2) on obtient l'expression de l'enthalpie molaire d'excès, h^E :

$$h^E = -RT \cdot \sum_i \sum_k x_i \cdot v_k^i \cdot \left[T \left(\frac{\partial \text{Ln}\Gamma_k}{\partial T} \right)_{P,x} - T \left(\frac{\partial \text{Ln}\Gamma_k^i}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (\text{VI.3})$$

La dérivation de l'expression (I.36) conduit à la relation générale suivante:

$$T \left(\frac{\partial \text{Ln}\Gamma_k}{\partial T} \right)_{P,x} = Q_k \sum_m \theta_m [A + B] \quad (\text{VI.4})$$

dans laquelle A et B ont des expressions différentes suivant le modèle choisi.

- modèle UNIFAC original:

$$A = \frac{\psi_{mk} \text{Ln} \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}} \quad (\text{VI.5})$$

$$B = \frac{\psi_{mk} \sum_n \theta_n \psi_{nm} \text{Ln} \frac{\psi_{km}}{\psi_{nm}}}{\left(\sum_n \theta_n \psi_{nm} \right)^2} \quad (\text{VI.6})$$

- Modification de Gmehling *et al* (1987, 1993):

$$A = \frac{(b_{mk} + \text{Ln} \psi_{mk} + 2 \cdot c_{mk} \cdot T) \cdot \psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}} \quad (\text{VI.7})$$

$$B = \frac{\psi_{km} \sum_n \theta_n \psi_{nm} \left[b_{km} - b_{nm} + \text{Ln} \frac{\psi_{km}}{\psi_{nm}} + (c_{km} - c_{nm}) \cdot 2T \right]}{\left(\sum_n \theta_n \psi_{nm} \right)^2} \quad (\text{VI.8})$$

- Modification de Larsen (1987):

$$A = \frac{\psi_{mk} \left(b_{mk} + c_{mk} \text{Ln} \frac{T^R}{T} + \text{Ln} \psi_{mk} \right)}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}} \quad (\text{VI.9})$$

$$B = \frac{\psi_{km} \sum_n \theta_n \psi_{nm} \left(b_{km} - b_{nm} + \text{Ln} \frac{\psi_{km}}{\psi_{nm}} + (c_{km} - c_{nm}) \text{Ln} \frac{T^R}{T} \right)}{\left(\sum_n \theta_n \psi_{nm} \right)^2} \quad (\text{VI.10})$$

VI.3 - PREDICTION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE ET DES ENTHALPIES D'EXCES A L'AIDE DES MODELES UNIFAC.

VI.3.1 - Calcul avec les paramètres originaux des auteurs.

Les modèles utilisés ont été proposés par Gmehling *et al.* (1993) et Larsen *et al.* (1987) et sont présentés dans le chapitre I. Dans le cas du dernier modèle, il existe une autre matrice de paramètres spécifiques aux coefficients d'activité à dilution infinie proposée par Bastos *et al.* (1988). Dans le modèle de Gmehling, les paramètres de surface r et de volume q des groupes sont estimés en même temps que les paramètres d'interaction alors que Larsen, a utilisé la théorie de Bondi (1968) pour les calculer. Ces paramètres sont rapportés dans le tableau (VI.3).

Tableau VI.3: Paramètres de surface r et de volume q utilisés par Gmehling *et al.* (1993) et Larsen *et al.* (1987).

groupe principal	sous groupe	Gmehling		Larsen	
		r	q	r	q
CH ₂	CH ₃	0,6325	1,0608	0,9011	0,8480
	CH ₂	0,6325	0,7081	0,6744	0,5400
	CH	0,6325	0,3554	0,4469	0,2280
ACH	ACH	0,3763	0,4321	0,5313	0,4000
	AC	0,3763	0,2113	0,3652	0,1200
ACCH ₂	ACCH ₃	0,9100	0,9490	1,2663	0,9680
	ACCH ₂	0,9100	0,7962	1,0396	0,6600
OH	OH	1,2302	0,8927	1,0000	1,2000
H ₂ O	H ₂ O	1,7334	2,4561	0,9200	1,4000
ACOH	ACOH	1,0800	0,9750	0,8952	0,6800
ACCl	ACCl	0,5365	0,3177	1,1562	0,8440

Nous avons utilisé ces modèles avec les paramètres proposés par les auteurs pour représenter les coefficients d'activité à dilution infinie et les enthalpies d'excès des données relatives aux bases de données I et II.

Dans le *tableau (VI.4)*, nous présentons les écarts quadratiques moyens σ obtenus entre les valeurs expérimentales et celles calculées au moyen des trois modèles UNIFAC:

$$\sigma (\%) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right) \left(\frac{\text{exp} - \text{cal}}{\text{exp}}\right)^2} \quad (\text{VI.11})$$

Tableau VI.4: Ecarts moyens entre les valeurs expérimentales des coefficients d'activité à dilution infinie et des enthalpies d'excès et celle calculées au moyen de trois modèles UNIFAC.

modèle proposé par	Base de données			
	II		I	
	$\sigma (\%) \gamma^\infty$	$\sigma (\%) h^E$	$\sigma (\%) \gamma^\infty$	$\sigma (\%) h^E$
Bastos <i>et al.</i> , (1988)	47,3	-	226,0	-
Larsen <i>et al.</i> , (1987)	64,3	94,3	255,4	136,0
Gmehling <i>et al.</i> , (1993)	40,9	35,5	82,0	251,6

Les meilleures estimations des coefficients d'activité à dilution infinie sont obtenues avec le modèle de Gmehling. Par contre, les meilleures prédictions des enthalpies d'excès sont obtenues avec le modèle de Larsen. Dans les deux cas, les résultats ne peuvent pas être considérés comme satisfaisants. Les très importantes déviations sur γ^∞ obtenues par les modèles de Bastos et de Larsen sont dues essentiellement au fait que ces deux auteurs n'ont pas établi les paramètres d'interactions correspondant aux groupes ACCI et ACOH.

VI.3.2 - Estimation des paramètres d'interactions des modèles UNIFAC.

Les résultats du paragraphe précédent nous montrent que les modèles originaux de Larsen et Gmehling ne permettent pas de représenter les coefficients d'activité à dilution infinie et les enthalpies d'excès. Nous avons donc estimé de nouvelles valeurs des paramètres d'interaction de manière à mieux représenter les résultats expérimentaux.

La détermination des paramètres est faite en minimisant la somme des écarts quadratiques moyens, entre les grandeurs expérimentales et les grandeurs calculées, suivant la méthode du simplexe (Nelder et Mead, 1965). Ainsi, la fonction objectif à minimiser, FO, est la suivante:

$$FO = \left[\frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} \left(\frac{\gamma_{i,\text{exp}} - \gamma_{i,\text{cal}}}{\gamma_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} + \left[\frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} \left(\frac{h_{i,\text{exp}}^E - h_{i,\text{cal}}^E}{h_{i,\text{exp}}^E} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VI.12})$$

Dans cette expression la somme est faite sur le nombre total, n_1 , de donnée de coefficient d'activité à dilution infinie et sur le nombre total, n_2 , de donnée d'enthalpie d'excès disponible dans les deux banques. les deux paramètres a_{ij} et b_{ij} sont déterminés pour les sept groupes principaux utilisés. Les paramètres d'interaction sont ajustés par paires d'une manière séquentielle, en considérant connus les paramètres déterminés antérieurement et nécessaires à la connaissance des paramètres courants. Les matrices de paramètres obtenues après réajustement sont présentées dans les *tableaux (VI.5) et (VI.6)*.

Tableau VI.5: Méthode UNIFAC modifiée par Larsen et al. (1987). Paramètres d'interaction réajustés (a_{ij} et b_{ij}).

i	j						
	1	2	3	4	5	6	7
1 CH ₂	0,0000	12,6943	-78,5254	1173,427	538,525	10332,87	-165,6760
	0,0000	0,88747	-1,27609	-2,001576	6,88519	-7,212524	0,228338
2 ACH	56,1769	0,0000	-115,769	620,8446	486,0965	11399,87	0,25147
	1,20584	0,0000	0,597743	-0,730255	0,761358	-15,23795	0,000554
3 ACCH ₂	143,8229	61,02436	0,0000	249,8051	866,6475	827,3064	-222,121
	2,51261	-0,5868	0,0000	0,401423	-10,92945	-4,1502	1,775847
4 OH	32,1016	160,0429	479,32	0,0000	48,1211	-378,8586	6,786281
	0,413055	1,024027	2,82586	0,0000	2,66693	-1,781709	-3,535006
5 H ₂ O	538,525	486,0965	851,9262	48,1211	0,0000	100,503	371,9783
	6,4562	0,219601	-10,92945	-2,96351	0,0000	2,57397	1,634802
6 ACOH	296,8003	-84,3541	827,3064	-378,8586	100,503	0,0000	0,0000
	1,187625	-2,05258	15,3872	-0,702775	-2,49135	0,0000	0,0000
7 ACCl	417,2972	0,201216	81,26632	6,786281	371,9783	0,0000	0,0000
	-1,861822	0,000554	1,775847	1,509774	1,634802	0,0000	0,0000

Tableau VI.6: Méthode UNIFAC modifiée par Gmehling et al. (1993). Paramètres d'interaction réajustés (a_{ij} et b_{ij}).

i	j						
	1	2	3	4	5	6	7
1 CH ₂	0,0000	-330,3456	-460,3614	3413,456	-1692,927	-228,4711	0,058668
	0,0000	1,115348	2,340677	-5,999715	99,29422	100,6043	-0,614579
2 ACH	492,0954	0,0000	-946,7497	1209,686	206,3629	1537,632	0,255845
	-1,447648	0,0000	3,618195	-1,439355	0,368421	-1,588459	-0,019431
3 ACCH ₂	265,3239	600,8894	0,0000	-28274,28	5890,876	1267,104	-2363,091
	-1,388364	-2,207786	0,0000	101,6891	-16,81687	-1,451198	5,281902
4 OH	-7,884335	-36,09745	197,3309	0,0000	2,813744	-70,25313	-158,0141
	-0,602417	0,190709	-0,176588	0,0000	-57,07325	0,215079	-3,724063
5 H ₂ O	-1692,927	206,3629	5890,876	2,813744	0,0000	11,659	-268,6935
	8,432397	0,292507	-16,81687	34,08714	0,0000	2,65792	2,792205
6 ACOH	94,56292	-130,6903	1267,104	-70,25313	11,659	0,0000	0,0000
	1,187625	0,407286	-2,781389	-1,097479	-1,113971	0,0000	0,0000
7 ACCl	-0,97240	0,195563	169,3132	-158,0141	-268,6935	0,0000	0,0000
	0,027421	-0,019431	5,281902	53,8170	2,792205	0,0000	0,0000

En étudiant ces *tableaux*, on remarque que certaines valeurs de a_{ij} et a_{ji} sont identiques. C'est le cas des systèmes binaires, où seulement les valeurs expérimentales de coefficients d'activité à dilution infinie de i dans j sont disponibles. Dans ce cas, le second paramètre a une valeur arbitraire que nous avons prise égale à la valeur du premier paramètre.

Les écarts quadratiques moyens entre les valeurs expérimentales et celles calculées au moyen des nouvelles valeurs des paramètres d'interaction UNIFAC sont présentés dans le *tableau (VI.7)*.

Tableau VI.7: Représentation des coefficients d'activité à dilution infinie et les enthalpies d'excès au moyen des modèles UNIFAC de Larsen et Gmehling modifiés. Résultats obtenus en utilisant les paramètres d'interaction réajustés (tableaux (VI.5) et (VI.6)).

modèle proposé par	Base de données			
	II		I	
	$\sigma (\%) \gamma^\infty$	$\sigma (\%) h^E$	$\sigma (\%) \gamma^\infty$	$\sigma (\%) h^E$
Larsen <i>et al.</i> , (1987)	27,4	39,8	22,6	33,8
Gmehling <i>et al.</i> , (1993)	29,2	31,8	13,9	36,5

Les résultats rapportés dans le *tableau (VI.7)* ont été obtenus en ajustant les paramètres d'interaction $\text{ACCl-H}_2\text{O}$ et ACCl-OH dont les valeurs n'étaient pas connues et tous les autres paramètres déjà proposés par les auteurs. Il faut souligner que l'ajustement des seuls paramètres d'interaction $\text{ACCl-H}_2\text{O}$ et ACCl-OH n'a pas permis d'obtenir une bonne représentation des données de la base I. Ce résultat est prévisible, puisque dans les solutions contenant des espèces susceptibles de s'associer, le principe d'additivité de groupes n'est plus respecté. Le réajustement de tous les paramètres permet alors de prendre en compte les interactions binaires, voire ternaires entre les groupes de ces solutions. Néanmoins, les résultats obtenus (22,6 % dans le cas du modèle de Larsen et 13,9 dans le cas du modèle de Gmehling) restent largement supérieurs à l'incertitude expérimentale.

Nous remarquons que, dans le cas de la base de données II, les résultats obtenus avec les deux modèles sont comparables et peuvent être considérés comme similaires à ceux obtenus avec les paramètres initiaux proposés par Gmehling *et al.* (1993). Par contre, une amélioration considérable est obtenue dans le cas des systèmes contenant le groupe ACCl , rencontrés essentiellement dans la base de données I. Les prédictions sont maintenant comparables à celles obtenues avec la base de données II.

Les résultats détaillés sont présentés dans les *annexes F*.

VI.4 - CORRELATION DES PARAMETRES D'INTERACTION DE GROUPES.

Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent permettent de conclure à la limite de la capacité des méthodes de contribution de groupe pour représenter les mélanges fortement non idéaux. Nous proposons dans ce paragraphe, une méthode qui permet d'élargir la validité de l'approche de contribution de groupes.

Les coefficients d'activité à dilution infinie peuvent être corrélés avec les propriétés physico-chimiques des mélanges. La méthode de type LSER (Kamlet *et al.* 1988) a pu être utilisée avec succès (Hait *et al.* 1993). Nous avons décidé d'appliquer ce type de corrélations aux paramètres d'interactions de groupes des chlorophénols en solutions aqueuses et de 1-octanol. Cette approche est une alternative aux développements récents de la méthode UNIFAC qui permettent de tenir en compte des effets de voisinage (Wu and Sandler, (1991); Abildskov *et al.* (1996)). La méthode que nous proposons suppose que les effets de substitution sont corrélables avec les propriétés physico-chimiques des composés étudiés. Ces propriétés, appelées descripteurs, doivent être facilement accessibles ou mesurables.

Les descripteurs utilisés dans cette étude sont donnés dans le chapitre II. Ils ont été sélectionnés parmi certaines propriétés physico-chimiques caractéristiques des chlorophénols et susceptibles de rendre compte des interactions moléculaires. Le paramètre ΔIP correspond à la différence du potentiel d'ionisation entre les chlorophénols et le phénol. Le paramètre δ est défini comme le nombre des atomes chlore en ortho (position 2 et 6) qui peuvent former une liaison hydrogène intramoléculaire avec le groupe phénolique. Le paramètre MR est la réfraction molaire, propriété liée à la structure électronique de la molécule. On peut noter qu'aucun descripteur, à l'exception de δ , n'est basé sur la géométrie moléculaire. Ces mêmes descripteurs ont déjà été utilisés dans la littérature pour décrire les coefficients de partage octanol/eau des chlorophénols (Kamiya et Tanaka, 1995). Dans notre étude, deux autres paramètres ont été introduits, le pKa qui représente le caractère ionique de la molécule, et les paramètres de volume qui caractérisent le travail nécessaire pour la formation de la cavité. Dans ce dernier cas, les volumes de van der Waals, V_w , (Bondi, 1968) et les volumes molaires partiels à dilution infinie $\bar{v}_2^{-\infty}$ des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol déterminés dans le chapitre V, ont été considérés.

Dans un premier temps, cette approche a été appliquée à la représentation des grandeurs thermodynamiques, $\overline{g}_2^{-E.\infty}$, $\overline{h}_2^{-E.\infty}$ et $\overline{s}_2^{-E.\infty}$ à 323,45 K rapportées dans le chapitre IV. Chacune de ces propriétés, notée z , a été représentée par une expression de la forme:

$$z = a + b.\Delta IP + c.MR + d.\delta \quad (VI.13)$$

Les corrélations obtenues sont rapportées dans les *figures (VI.2)*, dans le cas de l'eau et les *figures (VI.3)*, dans le cas du 1-octanol.

Les résultats obtenus nous ont paru encourageant et justifient l'extension de cette méthode aux paramètres d'interaction du modèle UNIFAC

Les paramètres d'interaction de groupes ACCI-H₂O et ACCI-OH ont été déterminés pour chaque système binaire en considérant les valeurs des autres paramètres d'interaction données dans les *tableaux (VI.5)* et *(VI.6)*. Les paramètres ACCI-H₂O et ACCI-OH obtenus de cette manière sont rapportés dans les *tableaux (VI.9)* et *(VI.10)* et sont corrélés en utilisant les différentes combinaisons des descripteurs présentés dans le chapitre II.

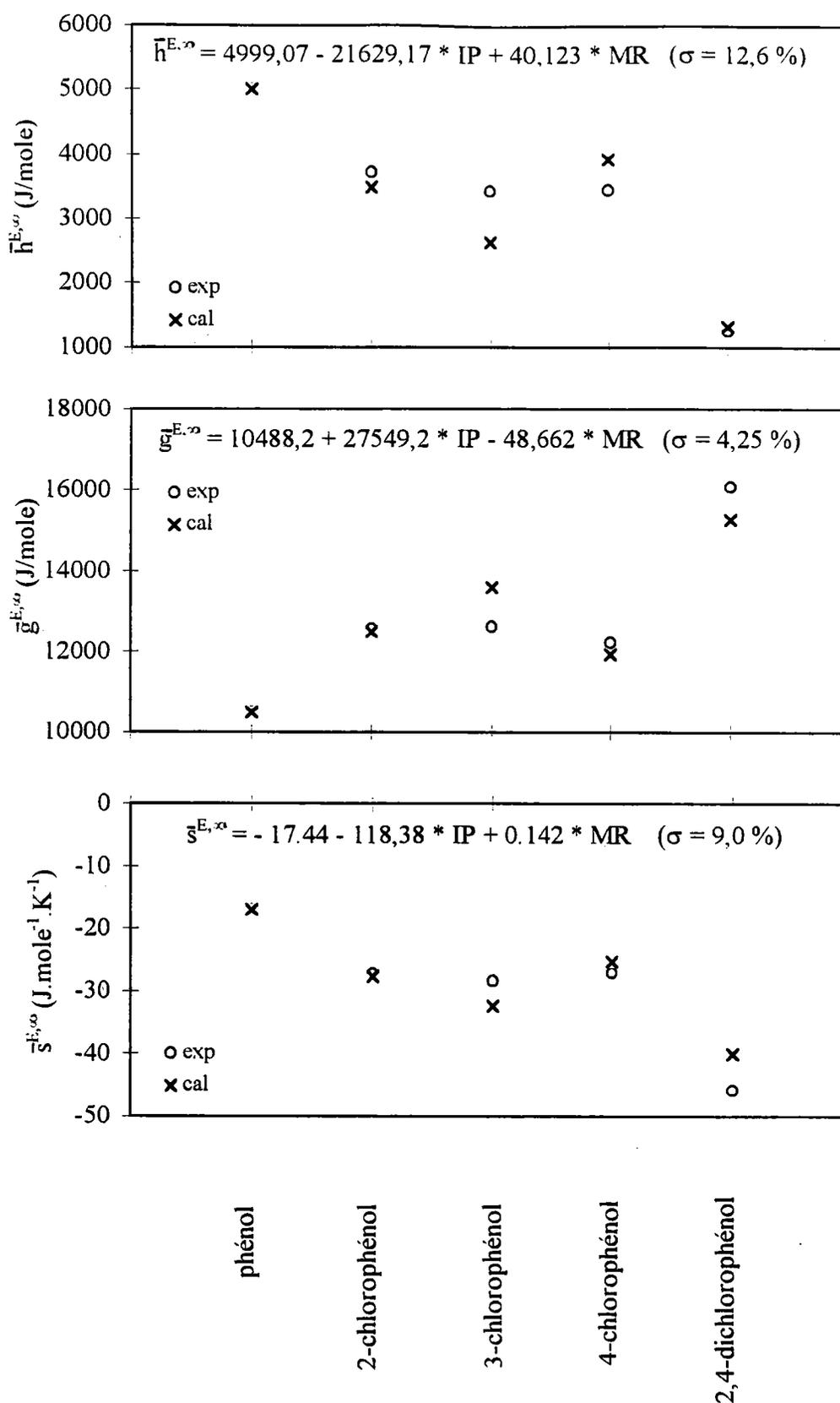


Figure VI.2: Corrélations des grandeurs molaires partielles des chlorophénols en solution aqueuse à 323,45 K en fonction de divers descripteurs physico-chimiques

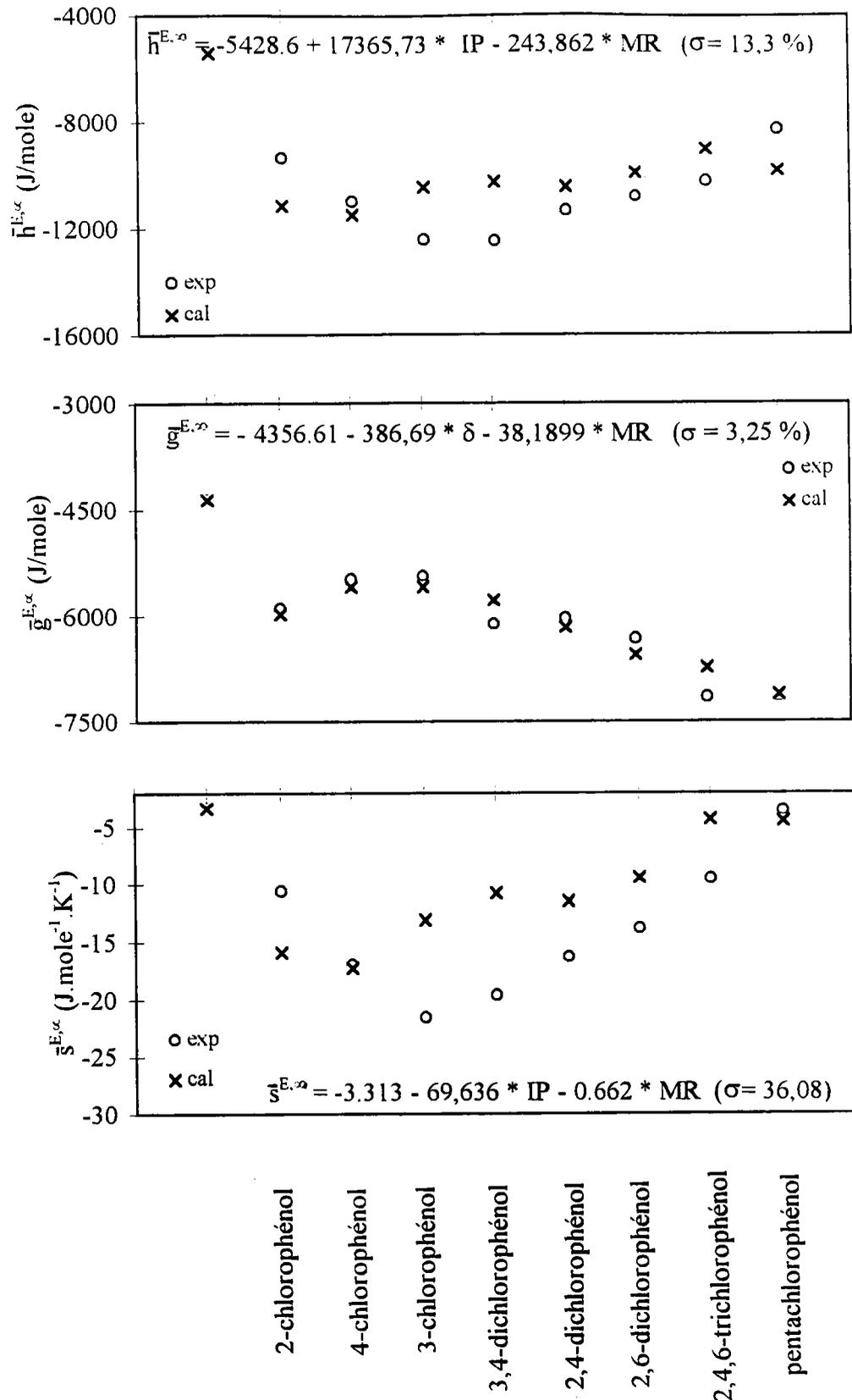


Figure VI.3.: Corrélations des grandeurs molaires partielles des chlorophénols dans le 1-octanol à 323,45 K en fonction de divers descripteurs physico-chimiques

Tableau (VI.8): Paramètres d'interaction $ACCl-H_2O$ déterminés pour chaque système en utilisant les deux modèles UNIFAC, Gmehling et al. (1993) et Larsen et al. (1987).

	Gmehling		Larsen	
	a_{ACCl-H_2O}	b_{ACCl-H_2O}	a_{ACCl-H_2O}	b_{ACCl-H_2O}
eau + 2-chlorophénol	-203,160	2,440	347,637	1,495
eau + 3-chlorophénol	-298,614	2,786	350,588	1,604
eau + 4-chlorophénol	-277,416	2,355	314,867	1,447
eau + 2,4-dichlorophénol	-414,897	2,539	439,205	2,010

Tableau (VI.9): Paramètres d'interaction $ACCl-OH$ déterminés pour chaque système en utilisant les deux modèles UNIFAC, Gmehling et al. (1993) et Larsen et al. (1987).

	Gmehling		Larsen	
	a_{ACCl-H_2O}	b_{ACCl-H_2O}	a_{ACCl-H_2O}	b_{ACCl-H_2O}
1-octanol + 2-chlorophénol	-593,039	0,7478	-161,383	0,700
1-octanol + 3-chlorophénol	-1152,152	2,8713	-129,365	2,000
1-octanol + 4-chlorophénol	-800,774	1,7141	-124,705	1,428
1-octanol + 2,4-dichlorophénol	-437,518	0,6582	-51,390	1,226
1-octanol + 2,6-dichlorophénol	-168,272	-0,2097	-40,971	0,619
1-octanol + 3,4-dichlorophénol	-675,427	1,3219	-77,670	1,670
1-octanol + 2,4,6-trichlorophénol	141,250	-1,1544	-9,472	0,446
1-octanol + pentachlorophénol	203,360	-1,3069	89,780	0,315

Les corrélations conduisant aux meilleures représentations ont été obtenues avec les expressions suivantes:

• Corrélations utilisées pour représenter les paramètres du modèle de Gmehling:

$$a_{\text{ACCl,H}_2\text{O}} = 58,1301 \delta - 1997,966 \Delta\text{IP} \quad (\text{VI.14})$$

$$b_{\text{ACCl,H}_2\text{O}} = -0,28061 \delta + 0,078968 \text{MR} \quad (\text{VI.15})$$

$$a_{\text{ACCl,OH}} = 237,691 \delta + 2851,043 \Delta\text{IP} - 11,5452 \bar{v}^\infty \quad (\text{VI.16})$$

$$b_{\text{ACCl,OH}} = 8,7937 - 1,03322 \delta - 0,324724 \text{pKa} - 0,06716 v_w \quad (\text{VI.17})$$

• Corrélations utilisées pour représenter les paramètres du modèle de Larsen:

$$a_{\text{ACCl,H}_2\text{O}} = 1020,4523 - 76,9941 \text{pKa} \quad (\text{VI.18})$$

$$b_{\text{ACCl,H}_2\text{O}} = 2,9988 \Delta\text{IP} + 0,03393 \text{pKa} \quad (\text{VI.19})$$

$$a_{\text{ACCl,OH}} = -568,847 + 228,5408 \Delta\text{IP} + 3,810 \bar{v}^\infty \quad (\text{VI.20})$$

$$b_{\text{ACCl,OH}} = -0,497648 \delta - 0,058 \text{MR} + 0,04117 \text{pKa} + 0,028615 \bar{v}^\infty \quad (\text{VI.21})$$

Le *tableau (VI.11)* rapporte les écarts quadratiques moyens entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées au moyen des paramètres rapportés dans les *tableaux (VI.5) et (VI.6)* et les corrélations (VI.14) à (VI.21).

Tableau VI.10: Ecart quadratique moyen entre les valeurs expérimentales des coefficients d'activité à dilution infinie et des enthalpies d'excès et celles calculées au moyen du modèle de Larsen et al. (1987) (modèle 1) et du modèle de Gmehling et al (1993) (modèle 2)

Systèmes binaires	np	$\sigma\% \gamma_2^\infty$		np	$\sigma\% h^E$	
		Modèle 1	Modèle 2		Modèle 1	Modèle 2
eau(1) + phénol(2)	6	8,3	14,3	11	15,3	14,9
eau(1) + 2-chlorophénol(2)	5	6,3	7,3	9	8,0	6,7
eau(1) + 3-chlorophénol(2)	5	3,6	11,5	4	4,6	5,4
eau(1) + 4-chlorophénol(2)	5	0,7	15,9	8	4,6	8,3
eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	5	6,3	47,1	1	11,0	35,1
1-octanol(1) + phénol(2)	3	6,4	5,1	18	10,4	14,3
1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2)	3	8,1	12,9	18	8,9	21,5
1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2)	3	6,2	2,6	10	10,0	22,7
1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2)	3	2,3	22,0	10	5,6	42,6
1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2)	3	6,5	18,2	10	16,2	22,4
1-octanol(1) + 2,6-dichlorophénol(2)	3	4,8	7,3	10	5,0	2,9
1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2)	3	5,8	44,7	10	7,6	27,6
1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2)	3	3,0	43,8	19	10,2	25,4
1-octanol(1) + pentachlorophénol(2)	3	4,3	35,6	10	1,4	12,0
σ total (%) :		4,9	16,0		8,5	18,5

De manière générale, ces résultats peuvent être considérés comme satisfaisants. Ceux obtenus avec le modèle de Larsen sont proches des incertitudes expérimentales et sont homogènes pour tous les systèmes étudiés. L'écart le plus important, obtenu dans le cas du 2,4-dichlorophénol dans l'eau ne concerne qu'un seul point d'enthalpie ($x = 0,0008$, $h^E = 0,8493$) puisque la solubilité de ce composé dans l'eau est très faible ce qui rend les mesures très difficiles. Les écarts quadratiques moyens obtenus sur les coefficients d'activité à dilution infinie, avec le modèle de Gmehling sont, approximativement, deux fois plus grands que ceux obtenus avec le modèle de Larsen. Dans le cas des enthalpies d'excès, les résultats obtenus par les deux modèles sont équivalents. Pour obtenir une représentation satisfaisante du paramètre $a_{\text{ACCl-H}_2\text{O}}$, deux descripteurs ont été utilisés. Dans le cas de $a_{\text{ACCl-OH}}$, nous avons utilisé trois descripteurs. Le troisième descripteur caractérise la taille du soluté et le choix entre le volume de van der Waals et le volume molaire partiel peut être envisagé. Il faut noter que de meilleures représentations ont été obtenues, dans le cas du modèle de Larsen, lorsque nous avons utilisé les volumes molaires partiels à dilution infinie.

Le paramètre b_{ij} détermine l'influence de la température sur les coefficients d'activité et permet de représenter les enthalpies d'excès. Le paramètre $b_{\text{ACCl-H}_2\text{O}}$ a été représenté au moyen de deux descripteurs. Dans le cas de $b_{\text{ACCl-OH}}$ quatre paramètres ont été utilisés. Ceci est en accord avec la nature des interactions du groupe ACCL avec respectivement l'eau et l'alcool. Dans le premier cas, les forces répulsives prédominent tandis que dans le second, ces interactions sont complexes et entraînent la formation de liaisons hydrogène.

Grâce à cette étude, nous pouvons conclure que les paramètres UNIFAC gardent dans le cas de ces systèmes complexes une signification physique.

VI.5 - PREDICTION DES ENTHALPIES D'EXCES DES SYSTEMES TERNAIRES: Eau(1) + 1-octanol(2) + Chlorophénol(3).

En utilisant les deux matrices de paramètres (*tableaux VI.5 et VI.6*), nous avons représenté avec les deux modèles UNIFAC, les enthalpies d'excès des systèmes ternaires (eau + 1-octanol + chlorophénol) mesurées dans le chapitre IV. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le *tableau (VI.11)*.

Tableau VI.11: Représentation des enthalpies d'excès des systèmes ternaires (eau 1-octanol – chlorophénol). Les paramètres d'interaction utilisés sont ceux donnés dans les tableaux (VI.5) et (VI.6). Modèle 1: méthode proposée par Larsen et al. (1987). Modèle 2: méthode proposée par Gmehling et al (1993).

Systèmes ternaires	np	σ % h ^E	
		Modèle 1	Modèle 2
phénol + 1-octanol + eau	8	7,6	13,9
2-chlorophénol + 1-octanol + eau	8	36,5	34,9
3-chlorophénol + 1-octanol + eau	8	41,5	40,0
4-chlorophénol + 1-octanol + eau	8	49,9	35,9
2,4-dichlorophénol + 1-octanol + eau	8	49,6	50,9
2,6-dichlorophénol + 1-octanol + eau	8	33,6	35,3
3,4-dichlorophénol + 1-octanol + eau	8	10,9	8,1
2,4,6-trichlorophénol + 1-octanol + eau	8	9,9	15,1
pentachlorophénol + 1-octanol + eau	8	45,2	29,9
σ total (%):		31,6	29,3

Nous avons repris les mêmes calculs en utilisant cette fois ci les paramètres d'interaction obtenus à partir des corrélations de (VI.14) à (VI.21). Les résultats des calculs sont donnés dans le *tableau (VI.12)*.

Tableau VI.12: Représentation des h^E des systèmes ternaires (eau - 1-octanol chlorophénol). Les paramètres d'interaction utilisés sont ceux obtenus avec les corrélations (VI.14) à (VI.21). Modèle 1: méthode proposée par Larsen et al. (1987). Modèle 2: méthode proposée par Gmehling et al (1993).

Systèmes ternaires	np	$\sigma \% h^E$	
		Modèle 1	Modèle 2
2-chlorophénol + 1-octanol + eau	8	10,7	19,9
3-chlorophénol + 1-octanol + eau	8	12,2	12,8
4-chlorophénol + 1-octanol + eau	8	25,1	81,0
2,4-dichlorophénol + 1-octanol + eau	8	16,0	9,5
2,6-dichlorophénol + 1-octanol + eau	8	10,8	6,5
3,4-dichlorophénol + 1-octanol + eau	8	113,8	77,4
2,4,6-trichlorophénol + 1-octanol + eau	8	7,3	24,7
pentachlorophénol + 1-octanol + eau	8	33,8	17,2
		σ total (%):	
		28,7	35,3

En général, l'utilisation des corrélations (VI.14) à (VI.21) permet d'améliorer les résultats. Cette amélioration est moins évidente dans le cas du modèle de Gmehling (2). Dans le cas du modèle de Larsen (1), l'amélioration est sensible avec une exception concernant le système avec le 3,4-dichlorophénol.

VI.6 - CONCLUSIONS.

Dans ce chapitre, la modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires et ternaires formés par les chlorophénols, l'eau et le 1-octanol a été réalisée. Nous avons considéré les coefficients d'activité à dilution infinie et les enthalpies d'excès. Une

méthode, utilisant l'approche UNIFAC pour représenter les propriétés thermodynamiques de ces solutions fortement non idéales, a été proposée. Il a été démontré que le réajustement de tous les paramètres d'interaction de groupes est conseillé. Nous pensons que les liaisons hydrogène et les phénomènes d'ionisation affectent les valeurs de tous les paramètres d'interaction et affaiblit l'efficacité du principe d'additivité des groupes. En outre, nous avons montré que les paramètres UNIFAC peuvent être corrélés avec des descripteurs physico-chimiques. La combinaison de l'approche de contribution de groupes avec des corrélations adéquates rend possible la représentation des données expérimentales de mélanges complexes.

Ainsi, la méthode présentée est un outil très intéressant pour représenter les propriétés thermodynamiques de familles de mélanges fortement non idéaux. Elle peut être probablement étendue par le réajustement global des paramètres UNIFAC, combiné avec la corrélation de certains paramètres d'interaction au moyen de descripteurs physiques.

CONCLUSION GENERALE

Le travail effectué a permis d'étudier les propriétés thermodynamiques des chlorophénols en solution dans l'eau et dans le 1-octanol. Ces systèmes sont très souvent utilisés dans les sciences de l'environnement car ils permettent, entre autre, de modéliser les migrations de ces espèces dans les différents écosystèmes. Mais, au delà du problème lié à l'environnement, ces mélanges sont d'un grand intérêt fondamental car ils sont fortement non idéaux et présentent des phénomènes d'association (ou de coassociation). Or, Les données physico-chimiques relatives à de tels systèmes sont peu courantes dans la littérature et, généralement, les modèles thermodynamiques classiques sont inadaptés à leur représentation.

De manière générale, les études expérimentales en solutions aqueuses ont été délicates à effectuer à cause de la faible solubilité de ces composés dans l'eau et de l'existence d'un équilibre diphasique liquide-liquide entre une phase riche en eau et une phase organique riche en chlorophénol. Dans le chapitre III, les mesures d'équilibre liquide-vapeur dans les solutions aqueuses ont révélé le caractère fortement hydrophobe des chlorophénols qui présentent tous un coefficient d'activité à dilution infinie largement supérieur à l'unité. Dans le cas des solutions de 1-octanol, l'échec de la méthode classique de Gautreaux et Coates nous a conduit à utiliser la méthode de Barker (1953) pour déterminer les coefficients d'activité à dilution infinie. L'origine de ces difficultés expérimentales a été attribuée à une très forte variation des propriétés de ces solutions dans le domaine des solutions très diluées. Les fortes déviations négatives à l'idéalité obtenues dans le cas de ces systèmes prouvent l'existence d'importants phénomènes d'association ou de coassociation qui varient fortement avec la concentration. Des

vérifications expérimentales doivent cependant être effectuées, en particulier pour valider les valeurs des coefficients d'activité dans le 1-octanol, au moyen d'autres techniques de mesure.

Les déterminations des enthalpies d'excès au moyen d'un calorimètre de mélange Sétaram présenté dans le chapitre IV, ont confirmé l'existence des phénomènes d'association en solution alcoolique. En effet, les enthalpies d'excès molaires partielles à dilution infinie des chlorophénols dans le 1-octanol se sont toutes révélées négatives, alors que celles dans l'eau sont, au contraire positives pour l'ensemble des constituants. L'étude des solutions ternaires eau + 1-octanol + chlorophénol a également nettement mis en évidence les associations existant entre l'eau et le 1-octanol, qui modifient assez fortement les interactions chlorophénols-eau et chlorophénols-alcool. Ainsi, l'approximation habituellement employée qui consiste à calculer les coefficients de partage octanol-eau à partir des seuls coefficients d'activité à dilution infinie mesurés respectivement dans les deux solvants purs doit être ici considérée avec précaution. Les mesures calorimétriques ont également permis de donner une estimation des enthalpies molaires d'excès dans la phase riche en chlorophénol. Il est intéressant d'observer que les enthalpies de mélange étant positives dans la phase aqueuse sont également positives dans la phase riche en chlorophénol pour les composés substitués en position 3 et 4. Pour les chlorophénols substitués en position 2 (2-chlorophénol et 2,4-dichlorophénol), nous avons obtenus des enthalpies de mélange fortement négatives. Ce phénomène peut être interprété par les conditions de formation de liaisons hydrogène entre les molécules de chlorophénols. Les isomères substitués en position 2 sont moins autoassociés et par conséquent leur interaction avec l'eau est plus forte et se manifeste par des enthalpies d'excès négatives.

Dans le chapitre V, nous avons déterminé les volumes molaires partiels des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol à partir des mesures des masses volumiques des solutions aqueuses et alcooliques effectuées à l'aide d'un densimètre à vibration. Les valeurs obtenues ont été corrélées en utilisant la théorie proposée par Tarasawa *et al.* (1975). Selon Tarasawa, les volumes molaires partiels à dilution infinie de nombreux solutés organiques peuvent être calculé à partir du rayon de van der Waals augmenté d'une valeur constante ($\Delta = 0.53$) correspondant à une couche enveloppant la molécule du soluté. Dans le cas des chlorophénols, nous avons constaté que le volume molaire partiel dépend également de la réfraction molaire du soluté. La corrélation de nos résultats nous a amené par ailleurs à la même valeur de Δ que celle utilisée par Tarasawa.

Dans le chapitre VI, le modèle de contribution de groupes UNIFAC a été choisi pour modéliser simultanément nos coefficients d'activité à dilution infinie et nos enthalpies d'excès. Dans leur version originale, les méthodes présentées respectivement par Larsen et al. (1987) et par Gmehling et al. (1993) sont incapables de prédire correctement nos valeurs expérimentales. En effet, d'une part, la plupart de nos systèmes ne sont pas inclus dans la base des données utilisée par les auteurs lors de la mise au point de leur modèle, et, d'autre part, l'existence des phénomènes d'association met en défaut le principe d'additivité des groupes fonctionnels qui est le fondement théorique de la méthode UNIFAC. Nous avons donc, dans un premier temps, ajusté les paramètres d'interactions des groupes fonctionnels intervenant dans nos systèmes sur les données des coefficients d'activité à dilution infinie ($608 \gamma^\infty$), des enthalpies d'excès ($1156 h^E$) pris dans la littérature et nos valeurs expérimentales. Dans un deuxième temps, nous avons corrélé les paramètres d'interactions $H_2O-ACCl$ et $OH-ACCl$ avec les descripteurs physico-chimiques (MR , ΔIP , δ , V_w et \bar{v}^∞). Cette dernière approche, nous a permis d'obtenir une représentation satisfaisante de nos résultats, et approche complémentaire à celles qui permettent de tenir compte des effets de voisinage dans la méthode UNIFAC (Wu et Sandler, 1991). En même temps, le fait de corréler les paramètres d'interaction du modèle UNIFAC à l'aide de descripteurs physico-chimiques prouve qu'ils ont gardé une signification physique.

Les suites à donner à ce travail sont à la fois de nature théoriques et expérimentales. Nous pensons, en effet, qu'il est important de disposer d'un nombre important de données thermodynamiques similaires à celles que nous rapportons dans ce mémoire, relatives à des systèmes aqueux et alcooliques ou présentant des interactions moléculaires comparables (association). De manière générale, il serait souhaitable de disposer d'une banque de données de propriétés thermodynamiques diverses (coefficients d'activité, enthalpies d'excès, volumes d'excès, coefficient de partage) couvrant une large gamme de systèmes (binaires, ternaires, ...) et dans un large domaine de température. Cet outil permettrait alors une étude théorique efficace des phénomènes d'association et, plus généralement, des systèmes où on observe des interactions moléculaires complexes. Il serait donc intéressant de généraliser l'approche proposée dans cette étude à l'ensemble des mélanges: en effet, il est tout à fait envisageable de proposer une modification de la méthode UNIFAC utilisant les corrélations pour déterminer les paramètres du modèle relatifs à une famille de composés fortement polaires ou associés (alcools, amines etc.).

BIBLIOGRAPHIE

A

Abbot, M. M., 1977. ACS Symp. Ser., 60, 87.

Abd-El-Bary, M. F.; Hamoda, M. F.; Tanisho, S. et Wakao, N., 1986. J Chem. Eng. Data, 31, 379.

Abildskov, J.; Constantinou, L. et Gani, R., 1996. Fluid Phase Equilibria, 118: 1-12.

Aim, K. et Hala, E., 1988. Thermodynamics of Fluids: Measurement and Correlation, edited by Malanowski S. K. and Anderko A., Singapore World Science, pp. 105-160.

Alessi, P. et Kikic, I., 1974. Gazz. Chim. Ital., 104, 739.

Alessi, P.; Fermeglia, M. et Kikic, I., 1986. Fluid Phase Equilibria, 29, 249.

Alessi, P.; Fermeglia, M. et Kikic, I., 1991. Fluid Phase Equilibria, 70: 239-270.

Anand, S. C.; Grolier, J. P. E.; Klyohara, S.; Halpin, C. J. et Benson, G. C., 1975. J. Chem. Eng. Data, 20, 184.

Ashworth, A. J. et Everett, D. H., 1960. Trans. Faraday Soc., 56: 1609-1618.

Ashworth, A. J., 1973. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 69, 2: 459-466.

B

- Barker, J. A., 1953. *Austr. J. Chem.*, 6, 207.
- Barr, R. S. et Newsham, D. M. T., 1987. *Fluid Phase Equilibria*, 35: 207-215.
- Barton, A. F. M., 1983. *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*; CRC Press: Boca Raton, Fla.
- Bastos, J. C.; Soares, M.E. et Medina, A. G., 1988. *Ind. Eng. Res.*, 27: 1269-1277.
- Belfer, A. I., 1972. *Neftekhimiya*, 12(3), 435.
- Belfer, A. J. et Locke, D. C., 1984. *Anal. Chem.*, 56, 2485.
- Berti, P.; Cabani, G. et Mollica, V., 1986. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82, 2547.
- Bondi, A., 1964. *The journal of Physical Chemistry*, 68: 441-451.
- Brown, I. et Ewald, A. H., 1950. *Austr. J. Sci. Res., ser. A. Phys.*, 3, 306.

C

- Calvet, E. et Prat, H, 1956. *Microcalorimétrie*. Masson et Cie.
- Carlson, H. C. et Colburn, A. P., 1942. *Ind. Eng. Chem.*, 34, 581.
- Cheong, W. J. et Carr, P. W., 1990. *J. Chromatography*, 500, 215.
- Chlorinated Phenols: Criteria for Environmental Quality. National Research Council of Canada, NRC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, NRCC No. 18578; NRCC Publications: Ottawa, Canada, 1982.
- Choeng, W. J., 1989. Ph. D. Thesis, university of Minnesota, (Minneapolis; MN).
- Christensen, C.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. et Weidlich, U., 1994. *Heats of Mixing Data Collection, Binary and Multicomponent Systems; Dechema Chemistry Data Series; Dechema: Frankfurt, Vol III, Part 1 et Part 2.*

Conder, J. R. et Young, C. L., 1979. *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*; John Wiley & Sons: New York.

Cori, L. et Dologu, P., 1986. In *Measurement, Evaluation and Prediction of Phase Equilibria*; Kehiaian, H. V.; Renon, H., Ed.; Elsevier: Amsterdam, pp. 103-118.

D

Dallas, A. J. et Carr, P. W., 1992. *Trans. Farad. Soci.*

Danner, R. P. et Daubert, T. E., 1986. *Manual for predicting chemical process design data*, Design Institute for Physical Properties Data, American Institute of Chemical Engineers, New York.

Davis, M., 1993. *Chemical Soc. Reviews*, 127, 134.

Djerki, R. A. et Laub, R. J., 1988. *J. Liquid Chromatography*, 11, 585.

Dohnal, V. et Fenclova, D., 1995. *J. Chem. Eng. Data*, 40: 478-483.

Dohnal, V. et Horakova, I., 1991. *Fluid Phase Equilibria*, 68, 173.

Duhem, P. et Vidal, J., 1978. *Fluid Phase Equilibria*, 2, 231.

E

Eckert, C. A.; Newman, C. A., Nicolaidis, G. L. et Long, T. C., 1981. *A.I.Ch.E. Journal*, 27(1), 33.

Edward, J. T., Farrell, P. G. et Shahidi, F., 1976. *Canad. J. Chem*, 1, 23: 705-715.

Eikens, D.J., 1993. *Thèse d'université, Minnisota, USA*.

Ellis, S. R. M. and Jonah, D. A., 1962. *Chem. Eng. Sci.*, 17, 971.

F

Fowles, I. A. and Scott, R. P. W., 1963. *J. Chromatogr.*, 11: 1.

Frank, H. S. et Evans, M. W., 1945. *J. chem. Phys.*, 13, 507.

Fredenslund, A.; Jones, R. L. et Prausnitz, J. M., 1975. *A.I.Ch.E. Journal*, 21: 1086-1099.

G

Gautreaux, M. F. et coates, J., 1955. *A.I.Ch.E. Journal*, 1, 4: 496-500.

Gibbs, E. et Van Ness, H. C., 1972. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 11(3), 410.

Gillepsie, D. T. C., 1946. *Ind. Eng. chem., Anal. Ed.*, 18, 575.

Gmehling, J ; Rasmussen, P. et Fredenslund, A., 1982. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21: 118-127.

Gmehling, J. et Weidlich, U., 1986. *Fluid Phase Equilibria*, 27: 171-180.

Gmehling, J.; Li, J. et Schiller, M., 1993. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 178-193.

Gmehling, J.; Menke, J. et Schiller, M., 1994. *Activity Coefficients at Infinite Dilution; Dechema Chemistry Data Series; Dechema: Frankfurt, Vol IX, Part 2 et Part 3.*

Goncalves, A. S. et Macedo, E. A., 1993. *Fluid Phase Equilibria*, 85: 171.

H

Hait, M. J. et Eckert, C. A., 1991. *Personal Communication*, Vol. 5.

Hait, M. J.; Liotta, C. L. et Eckert, C. A., 1993. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2905-2914.

Hakuta, T., 1975. *Nippon Kaisui Gakkaishi*, 28, 379.

Hala, E. J.; Pick, J.; Fried, V. et Vilini, O., 1967. *Vapor-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press, London.

Hala, E.; Pick, J.; Fried, V. et Vilim, O., 1958. *Vapor-Liquid Equilibrium*, edited by Pergamon Press, London, New York.

Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M. et Gmehling, J., 1991. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 2352-2355.

Herskowitz, M. et Gottlieb, M., 1981. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20: 407-407.

Herskowitz, M. et Gottlieb, M., 1984. *J. Chem. Eng. Data*, 29: 450-452.

Herskowitz, M. et Gottlieb, M., 1985. *J. Chem. Eng. Data*, 30: 233-234.

Hildenbrand, J. H. et Scott, R. L., 1962. *Regular solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J..

Howell, W. J.; Karachewski, A. M.; Stenphenson, K. M.; Eckert, C. A.; Park, J. H.; Carr, P. W. et Rutan, S. C., 1989. *Fluid Phase Equilibria*, 52: 151-160.

Hradetzky, G.; Wobst, M.; Vopel, H. et Bittrich, H. J., 1990. *Fluid Phase Equilibria*, 54, 133.

Hwang, S. G. et Robinson, R. L., 1977. *J. Chem. Eng. Data*, 22(3), 319.

I

Ibi, N. V. et Dodge, B. F., 1953. *Chem. Eng. Sci.*, 2, 120.

Itsuki, H.; Terasawa, S.; Yamana, N. et Ohotaka, S., 1987. *Anal. Chem.*, 59, 2918.

J

Jaoui, M., 1997. Thèse d'Université, Metz, France.

Jones, C. A., Schoenborn, E. M. et Colburn, A. P., 1943. *Ind. Eng. Chem.*, 35, 666.

K

Kamiya, M. et Tanaka, M., 1995. *Chemosphere*, 31(8): 3909-3917.

Kamlet, M. J. et Taft, R. W., 1976. *J. Am. Chem. Soc.* 98(2): 377-383.

Kamlet, M. J. et Taft, R. W., 1976. *J. Am. Chem. Soc.* 98(10): 2886-2894.

Kamlet, M. J.; Abboud, J. M.; Abraham, M. H. et Taft, R. W., 1983. *J. Org. Chem.*, 48: 2877-2887.

Kamlet, M. J.; Doherty, R. M.; Abraham, M. H.; Marcus, Y. et Taft, R. W., 1988. *J. Phys. Chem.*, 92: 5244-5255.

- Kamlet, M. J.; Doherty, R. M.; Abraham, M. H.; Marcus, Y. et Taft, R. W., 1988. *J. Phys. Chem.*, 92(18): 5244-5255.
- Kan, A. T. et Tomson, M. B., 1996. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1369-1376.
- Karachewski, A. M., 1990. Ph. D. Thesis. University of Illinois at Urbana-champaign, (Urbana, II).
- Kassman, K. D. et Knapp, H., 1986. *Fluid Phase Equilibria*, 29: 241-248.
- Kemeny, S. et Manczinger, J., 1978. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 71.
- Kikic, I.; Alessi, P., Rasmussen, P. et Fredenslund, A., 1980. *Can. J. Chem. Eng.*, 58: 253-258.
- Kobayashi, R.; Deans, H. A. and Chappellear, P. S., 1967. *Ind. Eng. Chem.*, 59, 63.
- Kojima, K., 1988. *Thermodynamics of Fluids: Measurement and Correlation*, edited by Malanowski S. K. and Anderko A., Singapore World Science, pp. 49-104.
- Kojima, K.; Tochigi, K.; Seki, H. et Watase, K., 1968. *Kagaku Kogaku (Jpn.)*, 32 (2), 149.
- Kortum, G.; Freier, H. J. et Woerner, F., 1953. *Chem. Ing. Techn.*, 3, 125.
- Kuo-Ching Ma; Wan-Ying Shiu et Makay, D., 1993. *J. Chem. Eng. Data*, 38, 364-366.

L

- Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A., 1987. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2274-2286.
- Laub, R. J. et Pecsok, C. L., 1978. *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*; Wiley: New York.
- Lawrence, 1969. *Trans. Farad. Soc.*, 65, 3231.
- Leroi, J. C.; Masson, J. C.; Renon, H.; Fabries, J. F. et Sannier, H., 1977. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16: 139.
- Li, J. J.; Dallas, A. J., Eikens, D. I.; Carr, P. W.; Bergmann, D. L.; Hait, M. J. et Eckert, C. A., 1993. *Anal. Chem.*, 65, 3212.

Li, J., 1992. Ph. D. Thesis, university of Minnesota, (Minneapolis, MN).

Li, J.; Dallas, A. J. et Carr, P. W., 1990. *J. Chromatogr.*, 517, 103.

Locke, D. C., 1968. *J. Chromatogr.*, 35: 24-36.

Locke, D. C. et Martire, D. E., 1967. *Anal. chem.*, 39, 921.

M

Macedo, E. A.; Mendonca, J. M. et Medina, A. G., 1984. *Fluid Phase Equilibria*, 18: 197-210.

Macedo, E. A.; Soares, M. E. et Medina, A. G., 1986. *Fluid Phase Equilibria*, 31: 117-122.

Macedo, E. A.; Weidlich, U.; Gmehling, J et Rasmussen, P., 1983. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22: 676-678.

Malanowski, S., 1982. *Fluid Phase Equilibria*, 8, 197-219.

Martin, A. J. P., 1956. *Analyst*, 81, 52.

McMillan, W. G. et Mayer, J. E., 1945. *J. Chem. Phys.*, 13, 276.

Mokbel, L.; Pauchon, V. et Jose, J., 1994. *International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, I, 53-58.

Moore, R. C.; Jonah, D.; Cochran, H. D. et Bienkowski, P. R., 1995. *Separation Science and Technology*, 30(7-9): 1981-1996.

N

Nord, M., 1952. *Chem. Eng. Progr. Sym. series*, 48(3), 55.

O

Orbey, H. et Sandler, S. I., 1991. *Ind. Eng. chem., Res.*, 30, 2006.

Othmer, D. F., 1928. *Ind. Eng. Chem.*, 20, 745.

P

- Park, J. H., 1988. Headspace Gas Chromatographic Measurement and Applications of Limiting Activity Coefficients, Ph. D. Thesis, University of Minnesota, (Minneapolis, MN).
- Park, J. H.; Hussam, A. Couasnon, P.; Fritz, D. et Carr, P. W., 1987. *Anal. Chem.*, 59(15): 1970-1976.
- Pemberton, R. C., 1975. *Conf. Int. Thermodyn. Chim., (C. R.)*. 4th, 6, 137.
- Pfeffer, T.; Löwen, B. et Schulz, S., 1995. *Fluid Phase Equilibria*, 106: 139-167.
- Platford, R. F., 1976. *J. Solution Chem.*, 5, 645.
- Platford, R. F., 1977. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73, 267.
- Privald, K. A. et Sandler, S. I., 1988. *J. Chem. Eng. Data*, 33: 438-445.

R

- Rarey, J. et gmehling, J., 1995. A.I.Ch.E. Annual meeting, Florida, November, 33c.
- Redlich, O. et Kister, A. T., 1948. *Ind. Eng. Chem.*, 40: 345-348.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. et Poling, B. E., 1986. *The properties of gases and liquids*, 4^e édition, Mc Graw-Hill, New York.
- Richon, D.; Anotoine, P. et Renon, H., 1980. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 19, 144.
- Rizzi, A. et Huber, J. F. K., 1981. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20: 204-210.
- Rizzi, A. et Huber, J. F. K., 1984. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23: 251-258.
- Rogalski, M. et Gierycz, P., 1980. *Polish Phase Equilibria*, 5, 97-112.
- Rogalski, M. et Malanowski, S. K., 1977. *Fluid Phase Equilibria*, 1: 137-152.
- Rogalski, M. et Malanowski, S. K., 1980. *Fluid Phase Equilibria*, 5: 97-112.

Rogalski, M; Mato, F. A. et Carrier, B., 1991. *Chemical Engineering Science*, 46(10) : 2445-2454.

Rohrschneider, L., 1973. *anal. Chem.*, 45: 1241-1247.

Ronc, M. et Ratcliff, G. A., 1976. *Can. J. chem. Eng.*, 54, 326.

Rosset, R.; Caude, M. et Jardy, A., 1990. *Manuel pratique de chromatographie en phase liquide*, Masson 2^e édition.

S

Santacessaria, E.; Berlendis, D. et Carra, S., 1979. *Fluid Phase Equilibria*, 3,: 167-176.

Savage, J. J. et Wood, R. H., 1976. *J. Sol. Chem.*, 57, 33.

Scatchard, G. et Ticknor, A. H., 1952. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3724.

Schantz, M. M. et Martire, D. E., 1987. *J. Chromatogr.*, 391, 35.

Schurmann, V. E. et Diederichs, R., 1964. *Berichte der Bunsengesellschaft*, 68(5): 429-434.

Shiu, W.; Ma, K.; Varhanickova, D. et Mackay, D., 1994. *Chemosphere*, 29(6): 1155-1224.

Skjold-Jorgensen, S.; Kolbe, B.; Gmehling, J et Rasmussen, P., 1979. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18: 714-722.

Stephenson, R. et Malanowski, S., 1987. *Handbook of the Thermodynamics of organic Compounds*, Elsevier, New York.

Suleiman, D. et Eckert, C. A., 1994. *J. Chem. Eng. Data*, 39, 692.

Suntio, L. R.; Shui, W. Y. et Makay, D., 1988. *Chemosphere*, 17, 1259-1290.

Surovy, J.; Oveckova, J. et Graczova, E., 1990. *Colletct. Czech. Chem. Commun.*, 55: 1457-1464.

Swietoslowski, W., 1928. *J. Chem. Edu.*, 5, 469. *Bull. Soc. Chim.*, 49, 469.

T

- T.R.C., 1990. Thermodynamic Tables - Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas.
- Taft, R. W.; Abboud, J. M.; Kamlet, M. J. et Abraham, M. H., 1985. *J. Soln. Chem.*, 14(3): 153-186.
- Terasawa, S.; Itsuki, H. et Arakawa, S., 1975. *J. Phys. Chem.*, 79, 2345.
- Thomas, E. R. et Eckert, C. A., 1984. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23: 194-209.
- Thomas, E. R.; Newman, B. A.; Long, T. C.; Wood, D. A. et Eckert, C. A., 1982. *J. Chem. Eng. Data*, 27, 399.
- Tiegs, D.; Gmehling, J.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I., 1986. Activity Coefficients at Infinite Dilution; Dechema Chemistry Data Series; Dechema: Frankfurt, Vol IX, Part 1 et Part 2.
- Tiegs, D.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. et Fredenslund, A., 1987. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 159-161.
- Tochigi, K. and Kojima, K., 1976. *J. Chem. Eng. of Jpn.*, 9(4), 267.
- Tochigi, K. and Kojima, K., 1977. *J. Chem. Eng. of Jpn.*, 10, 343.
- Tramp, D. M. et Eckert, C. A., 1990. *J. Chem. Eng. Data*, 35, 156.
- Tramp, D. M. et Eckert, C. A., 1993. *A.I.Ch.E. Journal*, 39(6), 1045.
- Tranchant, J., 1982. 'Manual Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse', Masson ed.
- Tse, G. et Sandler, S. I., 1994. *J. Chem. Eng. Data*, 39, 354.

V

- Van Ness, H. C.; Byer, S. M. et Gibbs, R. E., 1973. *A.I.Ch.E. J.*, 19(2), 238.

W

- Weidlich, U. et Gmehling, J., 1987. *Ind. Eng. chem. Res.*, 26: 1372-1381.
- Wichterle, I. et Hala, E., 1963. *Ind. Eng. chem., Fundam.*, 2, 155.
- Wobst, M., Hradetzky, G. et Bittrich, H. J., 1992. *Fluid Phase Equilibria*, 77, 297.
- Wright, D. A.; Sandler, S. I. et DeVoll, D., 1992. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1828.
- Wu, H. S.; Sandler, S. I., 1991. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 889-897.

Z

- Zel'venskii, Y. D. et Shalygin, V. A., 1957. *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1501.
- Zhang, Y. Dallas, A. J. et Carr, P. W., 1992. University of Minnesota, personal communication.

ANNEXE A

La liste des 126 polluants établie par l'Agence Américaine de Protection de
l'Environnement (EPA)

	Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Coefficient d'activité
acenaphtene	+	+	
acrolein	+	+	
acrylonitrile	+	+	
benzene	+	+	+
benzidine	+		
carbon tetrachloride (tetrachloromethane)	+	+	+
chlorobenzene	+	+	+
1,2,4-trichlorobenzene	+	+	
hexachlorobenzene	+	+	
1,2-dichloroethane		+	+
1,1,1-trichloroethane		+	
hexachloroethane		+	
1,1-dichloroethane		+	
1,1,2-trichloroethane		+	
1,1,2,2-tetrachloroethane		+	
chloroethane		+	
bis(2-chloroethyl) ether		+	
2-chloroethyl vinyl ether (mixed)			
2-chloronaphtalene		+	
2,4,6-trichlorophénol	+	+	
parachlorometacresol		+	
chloroform (trichloromethane)		+	+
2-chlorophénol	+	+	
1,2-dichlorobenzene	+	+	
1,3-dichlorobenzene	+	+	
1,4-dichlorobenzene	+	+	
3,3-dichlorobenzidine			
1,1-dichloroethylene		+	
1,2-trans-dichloroethylene		+	
2,4-dichlorophénol		+	
1,2-dichloropropane		+	
1,3-dichloropropylene (1,3-dichloropropene)			
2,4-dimethylphenol	+	+	
2,4-dinitrotoluene		+	
2,6-dinitrotoluene		+	
1,2-diphenylhydrazine			
ethylbenzene	+	+	

	Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Coefficient d'activité
fluoranthene	+	+	
4-chlorophenyl phenyl ether			
4-bromophenyl phenyl ether		+	
bis (2-chloroisopropyl) ether		+	
bis (2-chloroethoxy) methane		+	
methylene chloride (dichloromethane)		+	+
methyl chloride (chloromethane)		+	
methyl bromide (bromomethane)		+	
bromoform (tribromomethane)		+	
dichlorobromomethane			
chlorodibromomethane			
hexachlorobutadiene		+	
hexachlorocyclopentadiene			
tsophorene		+	
naphtalene	+	+	
nitrobenzene	+	+	
2-nitriphenol	+	+	
4-nitrophenol	+	+	
2,4-dinitrophenol	+	+	
4,6-dinitro-o-cresol		+	
n-nitrosodimethylamine		+	
n-nitrosodiphenylamine	+		
n-nitrosodi-n-propylamine			
pentachlorophénol	+	+	
phénol	+	+	
bis (2-ethylhexyl) phthalate	+	+	
butyl benzyl phthalate	+	+	
di-n-butyl phthalate	+	+	
di-n-octyl phthalate		+	
diethyl phthalate	+	+	
dimethyl phthalate	+	+	
1,2-benzanthracene (benzo(a) anthracene)		+	
benzo(a) pyrene (3,4-benzopyrene)		+	
benzofluorathene (benzo(b) fluoranthene)			
11,12-benzofluorathene (benzo(b) fluoranthene)		+	
chrysene	+	+	
acenaphthylene		+	
anthracene		+	
1,12-benzoperylene (benzo(ghi) perylene)	+	+	
fluorone	+	+	
phenanthrene	+	+	
1,2,5,6-dibenzanthracene (dobenzo ? anthracene)	+	+	
indeno(1,2,3-cd) pyrene (2,3-o-pheynylene pyrene)			
pyrene	+	+	
tetrachloroethylene			
toluene	+	+	+
trichloroethylene		+	

	Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Coefficient d'activité
vinyl chloride (chloroethylene)		+	
aldrin			
dieldrin			
chlordan (technical mixture and metabolites)			
4,4-DDT		+	
4,4-DDE (p,p-DDX)			
4,4-DDD (p,p-TDE)			
γ-endosulfan			
α-endosulfan			
endosulfansulfate			
endrin			
endrin aldehyde			
heptachlor		+	
heptachlor epoxide (BHC-hexachlorocyclohexane)			
γ-BHC		+	
α-BHC		+	
gamma-BHC (indane)		+	
delta-BHC (PCB-polychlorinated biphenyls)		+	
PCB-1242 (arochlor 1242)			
PCB-1254 (arochlor 1254)			
PCB-1221 (arochlor 1221)			
PCB-1232 (arochlor 1232)			
PCB-1248 (arochlor 1248)			
PCB-1260 (arochlor 1260)			
PCB-1016 (arochlor 1216)			
toxaphene			
antimony			
arsenic			
asbestos			
beryllium			
cadmium			
chromium			
copper			
cyanide, total			
lead			
mercury			
nickel			
selenium			
silver			
thallium			
zinc			
2,3,7,8-tetrachloro-bibenzo-p-dioxin (TCDD)			

Note:

+ : donnée disponible dans la littérature.

ANNEXES B

Tableau B.1: eau(1) + phénol(2) à 313,24 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	7,382
0,0010	7,387
0,0030	7,387
0,0051	7,394
0,0071	7,401
0,0112	7,405
0,0159	7,413

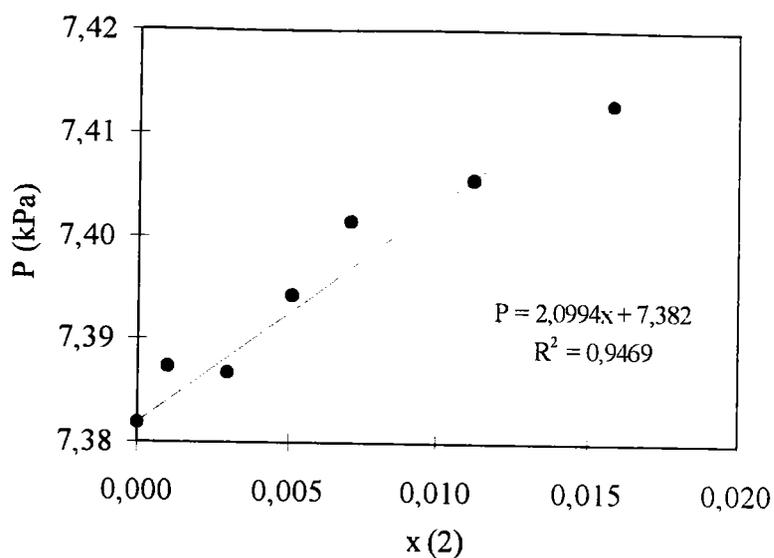


Tableau B.2: eau(1) + phénol(2) à 323,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	12,334
0,0010	12,346
0,0030	12,358
0,0051	12,373
0,0071	12,385
0,0112	12,391
0,0159	12,420

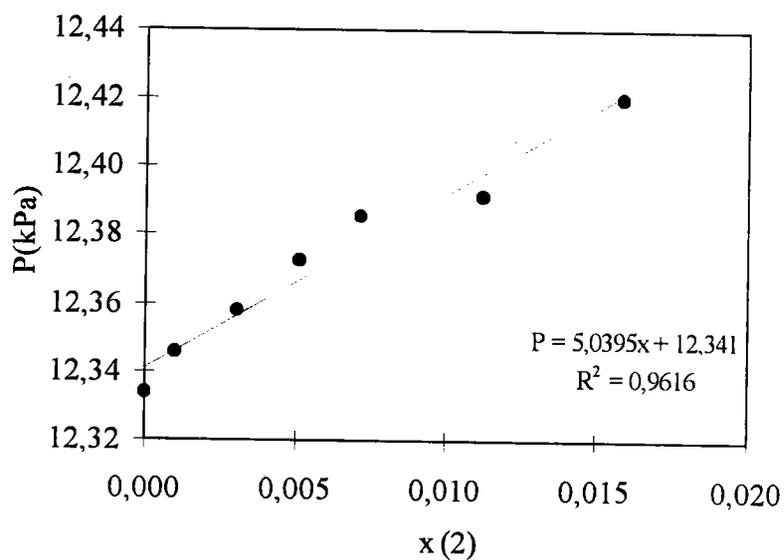


Tableau B.3: eau(1) + phénol(2) à 333,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	19,924
0,0010	19,958
0,0030	19,977
0,0051	20,006
0,0071	20,014
0,0112	20,048
0,0159	20,105

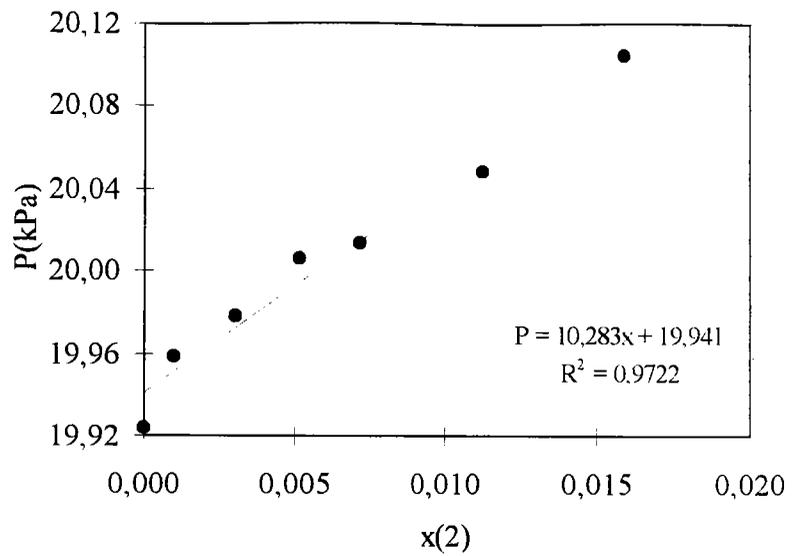


Tableau B.4: eau(1) + phénol(2) à 343,13 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	31,213
0,0010	31,228
0,0030	31,263
0,0051	31,307
0,0071	31,337
0,0112	31,410
0,0159	31,487

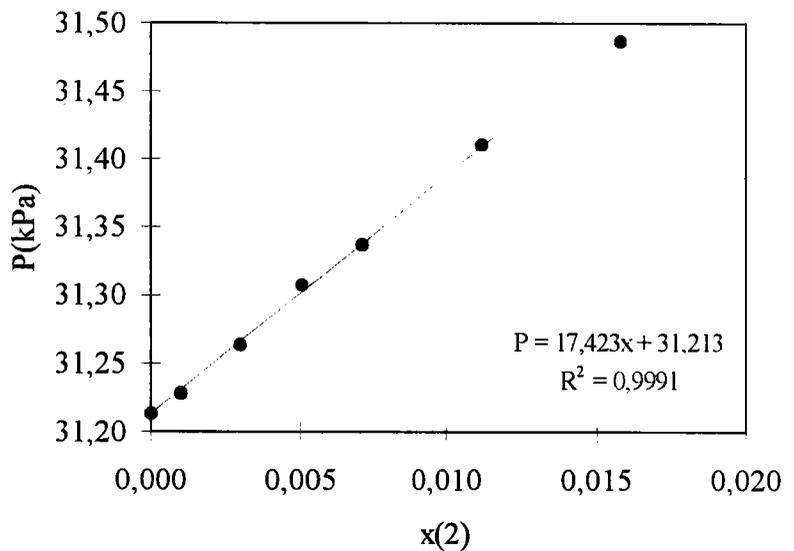


Tableau B.5: eau(1) - phénol(2) à 353,12 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	47,501
0,0010	47,541
0,0030	47,610
0,0051	47,644
0,0071	47,717
0,0112	47,828
0,0159	47,959

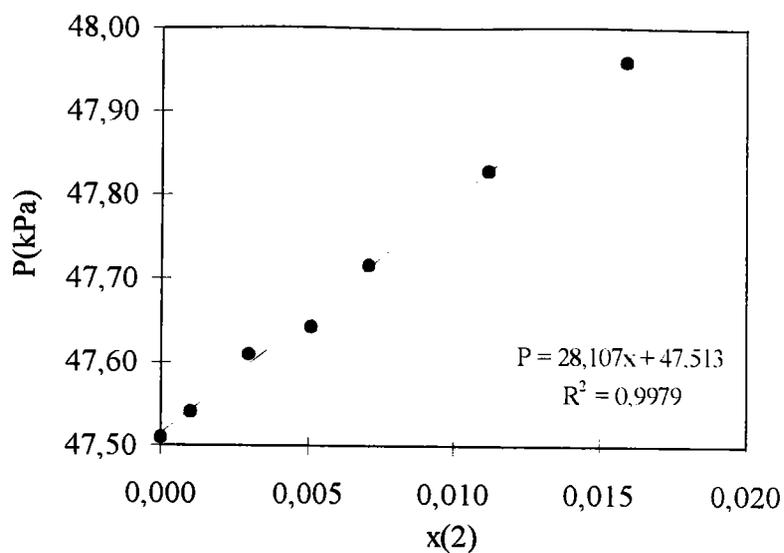


Tableau B.6: eau(1) + phénol(2) à 363,14 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	70,412
0,0010	70,488
0,0030	70,588
0,0051	70,616
0,0071	70,748
0,0112	70,913
0,0159	71,112

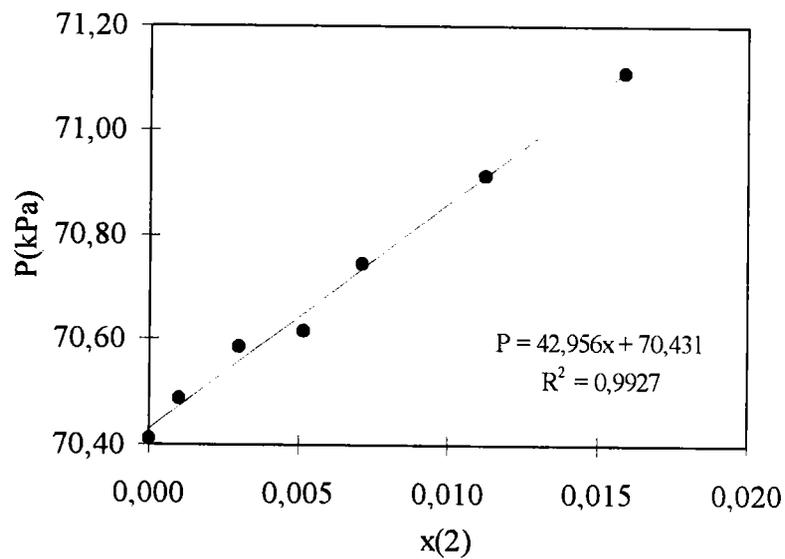


Tableau B.7: eau(1) + 2-chlorophénol(2) à 323,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	12,335
0,0003	12,341
0,0007	12,412
0,0014	12,424
0,0022	12,466
0,0029	12,539

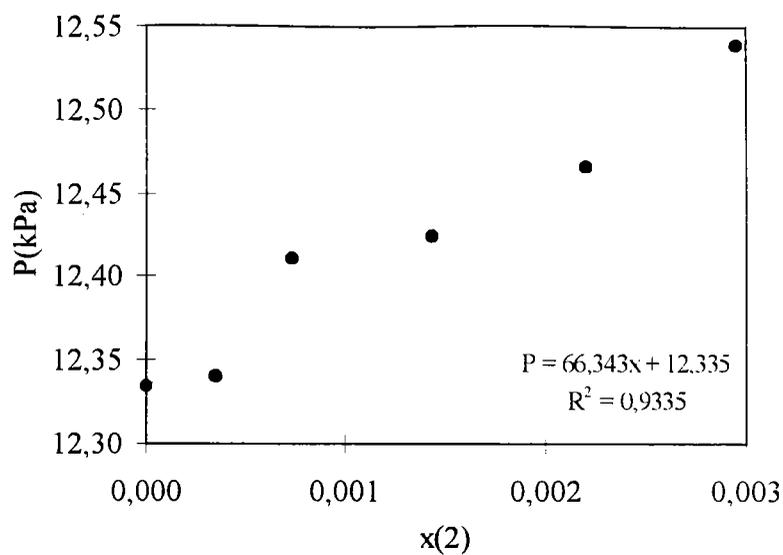


Tableau B.8: eau(1) + 2-chlorophénol(2) à 333,16 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	19,952
0,0003	20,017
0,0007	20,020
0,0014	20,090
0,0022	20,213
0,0029	20,298

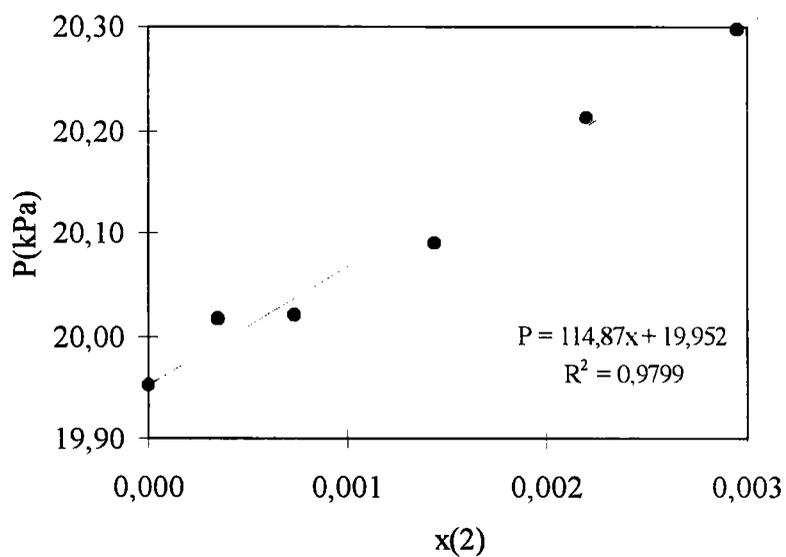


Tableau B.9: eau(1) + 2-chlorophénol(2) à 343,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	31,066
0,0003	31,136
0,0007	31,214
0,0014	31,301
0,0022	31,526
0,0029	31,616

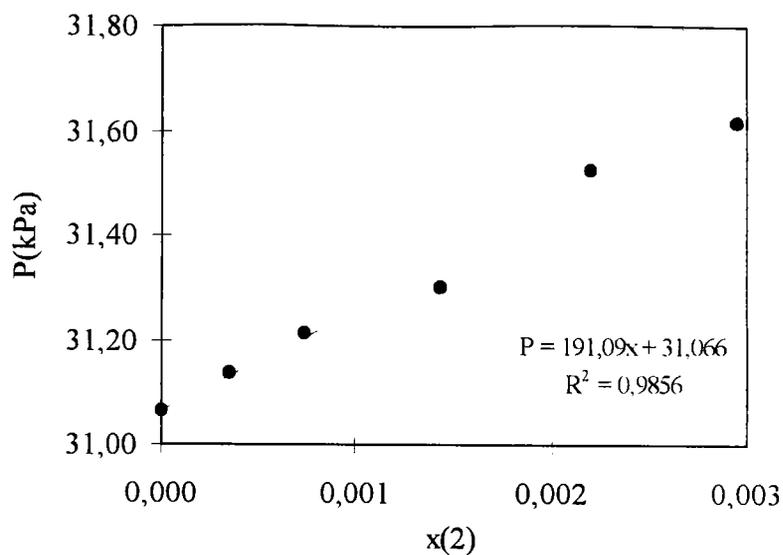


Tableau B.10: eau(1) + 2-chlorophénol(2) à 353,12 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	47,306
0,0003	47,319
0,0007	47,435
0,0014	47,647
0,0022	47,876
0,0029	48,102

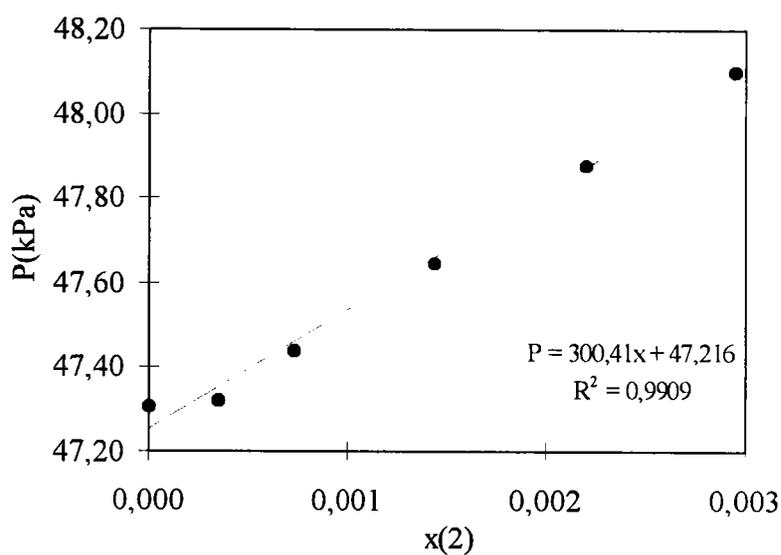


Tableau B.11: eau(1) + 2-chlorophénol(1) à 363,11 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	70,004
0,0003	70,101
0,0007	70,274
0,0014	70,597
0,0022	70,942
0,0029	71,282

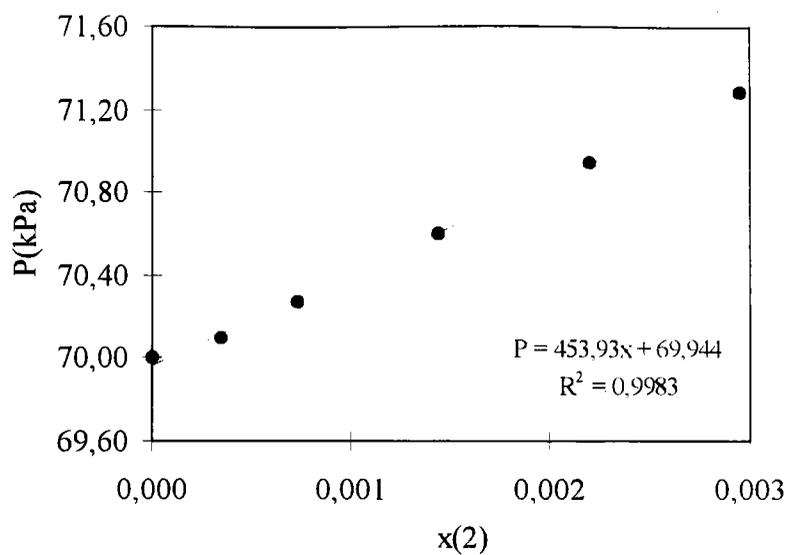


Tableau B.12: eau(1) + 3-chlorophénol(2) à 323,19 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	12,356
0,0001	12,357
0,0004	12,360
0,0006	12,362
0,0009	-
0,0012	12,367

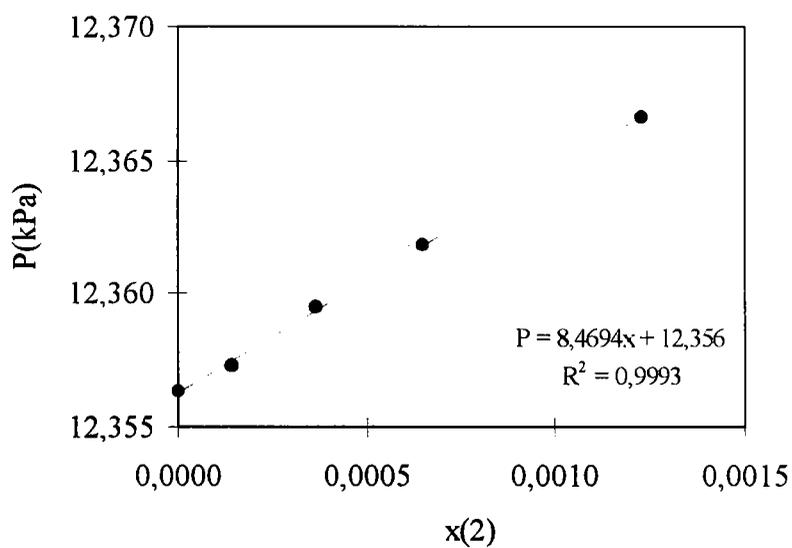


Tableau B.13: eau(1) + 3-chlorophénol(2) à 333,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	19,924
0,0001	-
0,0004	19,928
0,0006	19,937
0,0009	-
0,0012	19,943

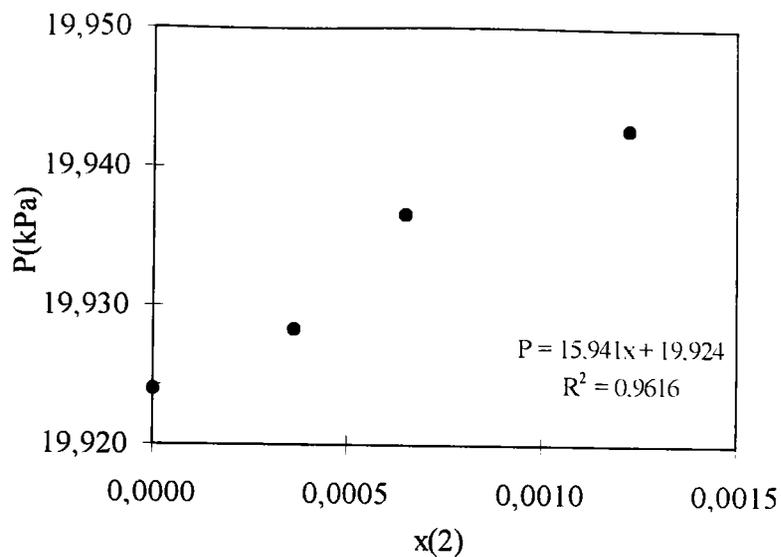


Tableau B.14: eau(1) + 3-chlorophénol(2) à 343,13 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	31,140
0,0001	31,144
0,0004	31,150
0,0006	31,159
0,0009	-
0,0012	31,174

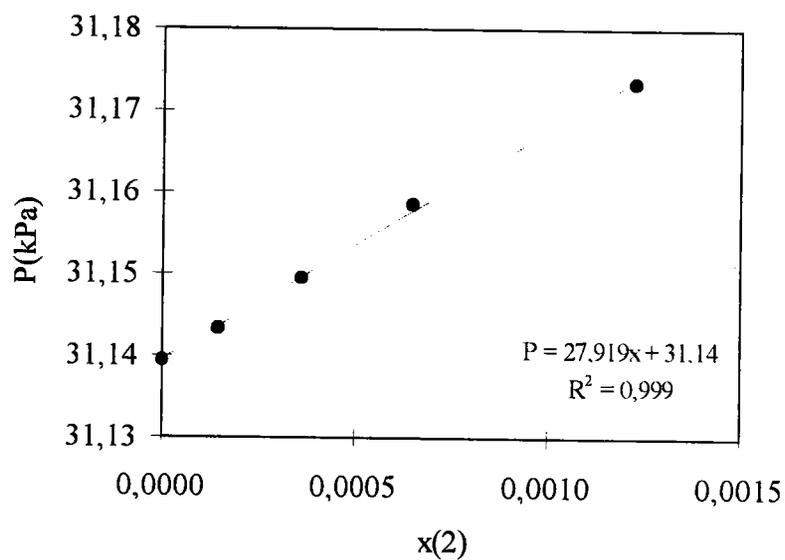


Tableau B.15: eau(1) - 3-chlorophénol(1) à 353,12 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	47,306
0,0001	47,314
0,0004	-
0,0006	-
0,0009	47,346
0,0012	47,367

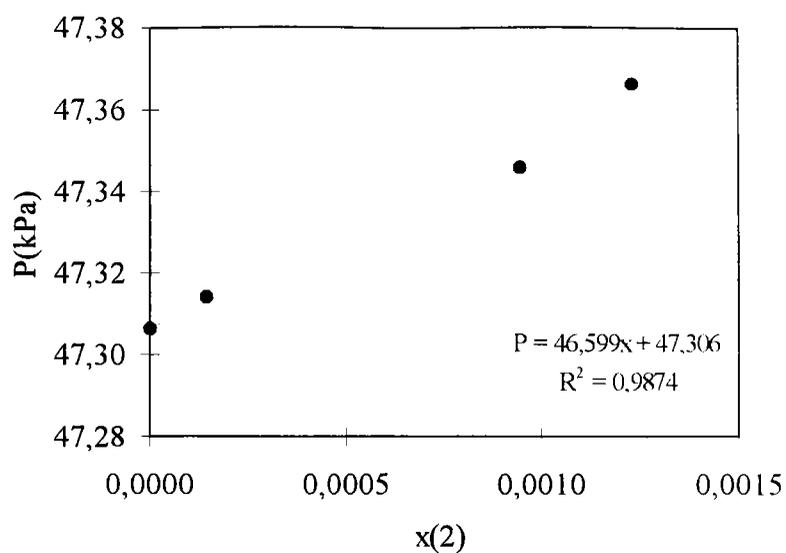


Tableau B.16: eau(1) + 3-chlorophénol(2) à 363,11 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	70,002
0,0001	70,009
0,0004	70,035
0,0006	-
0,0009	70,074
0,0012	70,095

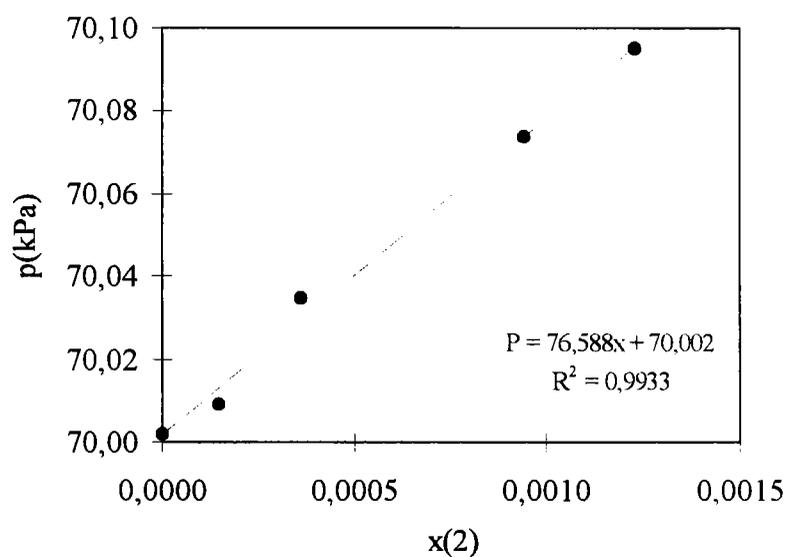


Tableau B.17: eau(1) + 4-chlorophénol(2) à 323,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	12,339
0,0004	12,339
0,0009	12,339
0,0018	12,339
0,0024	12,340
0,0031	12,340

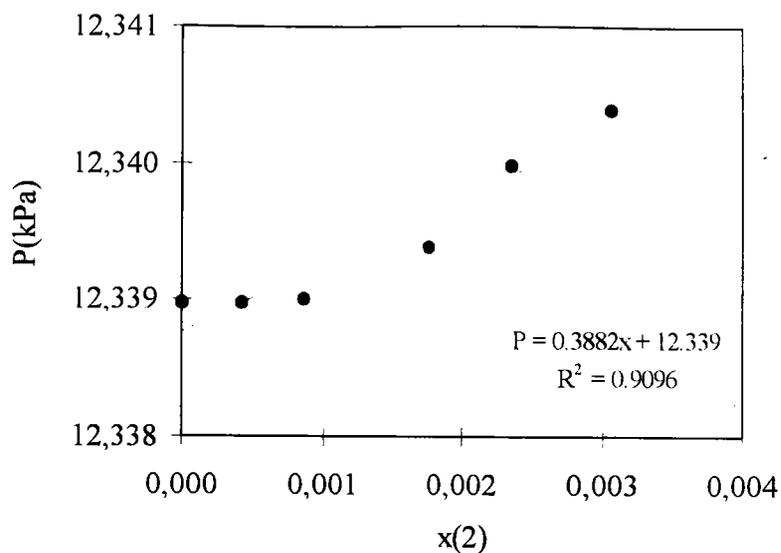


Tableau B.18: eau(1) + 4-chlorophénol(2) à 333,16 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	19,933
0,0004	19,935
0,0009	19,936
0,0018	19,938
0,0024	19,940
0,0031	19,972

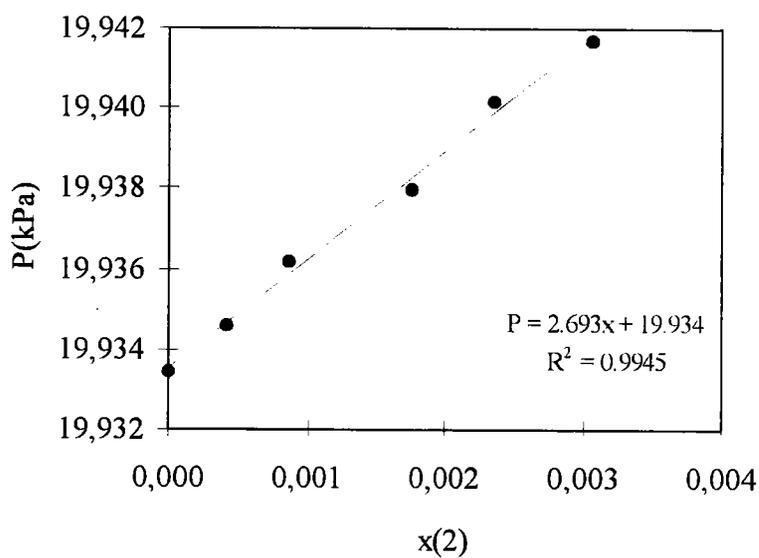


Tableau B.19: eau(1) - 4-chlorophénol(2) à 343,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	31,166
0,0004	31,169
0,0009	31,171
0,0018	31,178
0,0024	31,182
0,0031	31,185

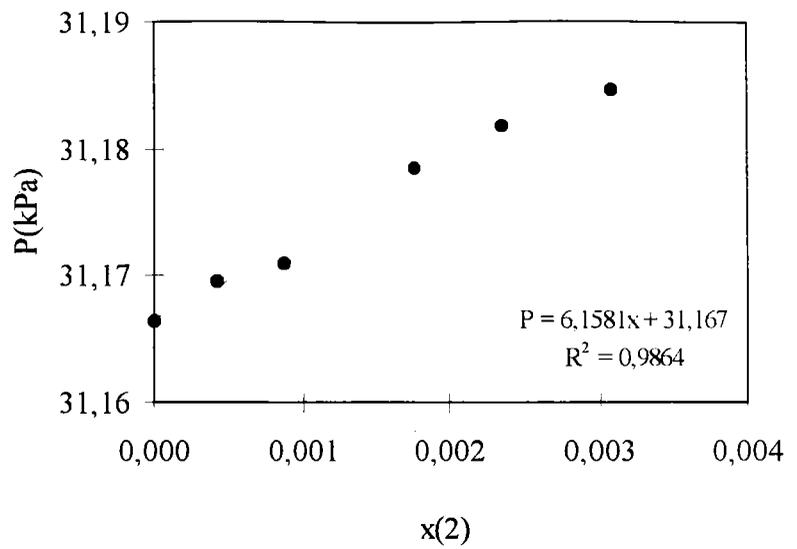


Tableau B.20: eau(1) + 4-chlorophénol(2) à 353,12 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	47,306
0,0004	47,311
0,0009	47,318
0,0018	47,329
0,0024	47,339
0,0031	47,345

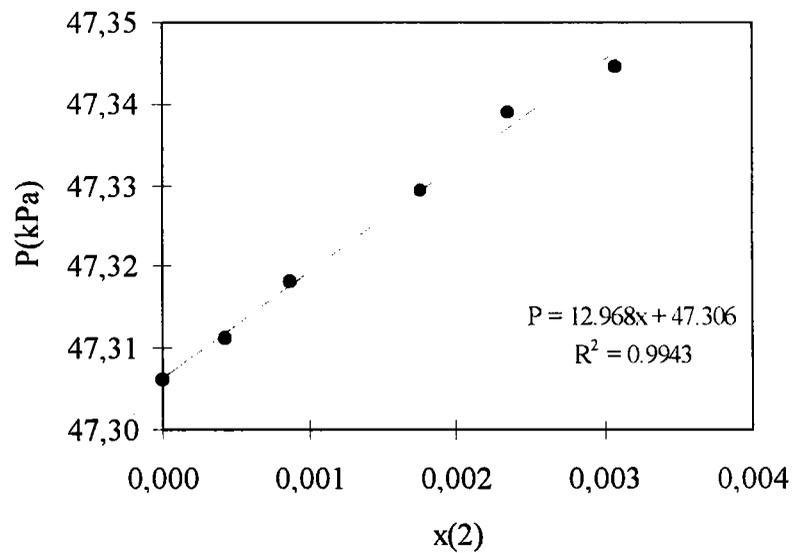


Tableau B.21: eau(1) + 4-chlorophénol(2) à 363,11 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	70,004
0,0004	70,014
0,0009	70,024
0,0018	70,052
0,0024	70,061
0,0031	70,079

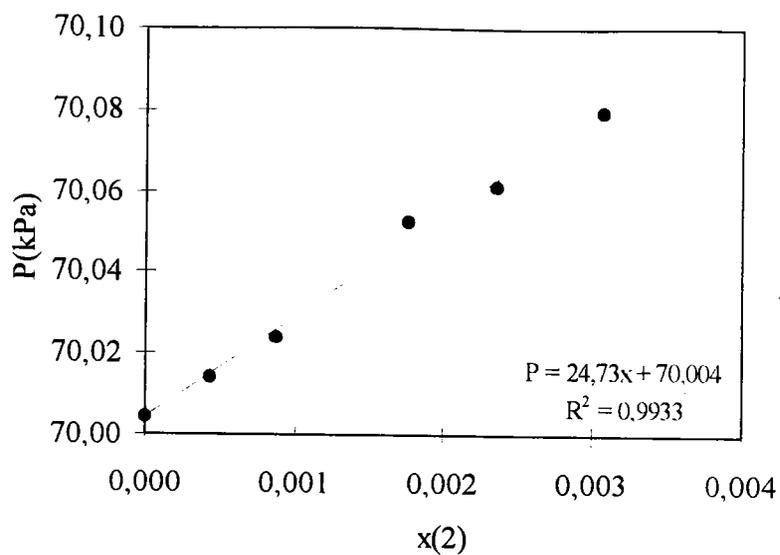


Tableau B.22: eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 323,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	12,338
0,0001	12,342
0,0002	12,347
0,0003	12,352
0,0004	12,358
0,0005	12,363

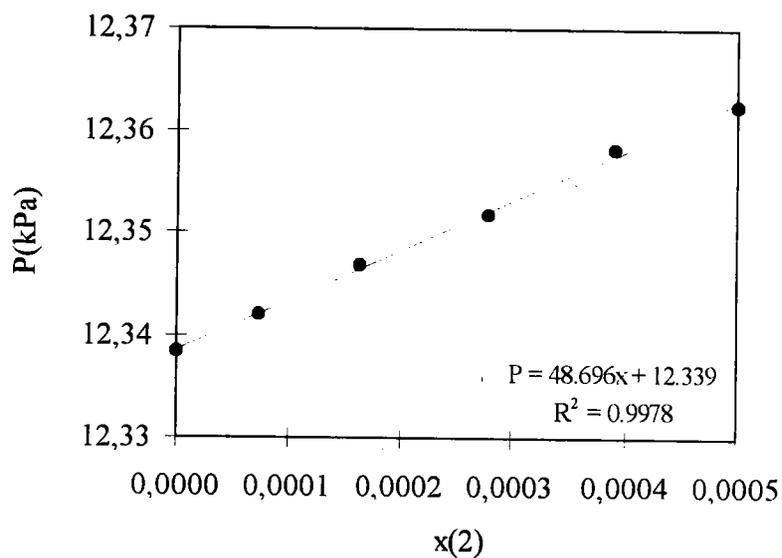


Tableau B.23: eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 333,16 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	19,933
0,0001	19,943
0,0002	19,948
0,0003	19,960
0,0004	19,967
0,0005	19,984

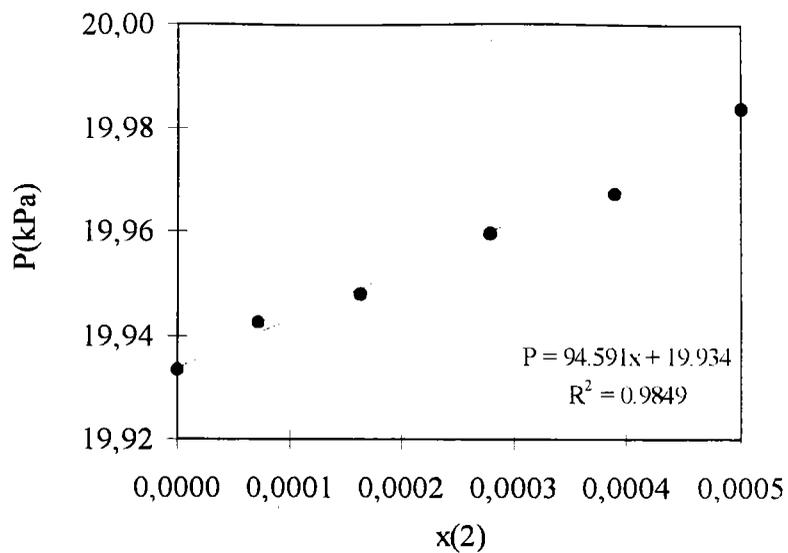


Tableau B.24: eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 343,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	31,166
0,0001	31,178
0,0002	31,196
0,0003	31,210
0,0004	31,235
0,0005	31,251

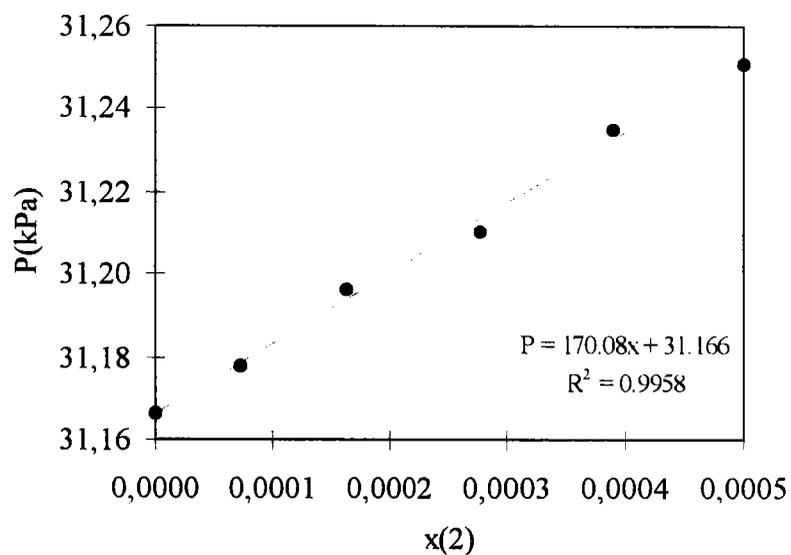


Tableau B.25: eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 353,12 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	47,306
0,0001	47,333
0,0002	47,349
0,0003	47,385
0,0004	47,425
0,0005	47,454

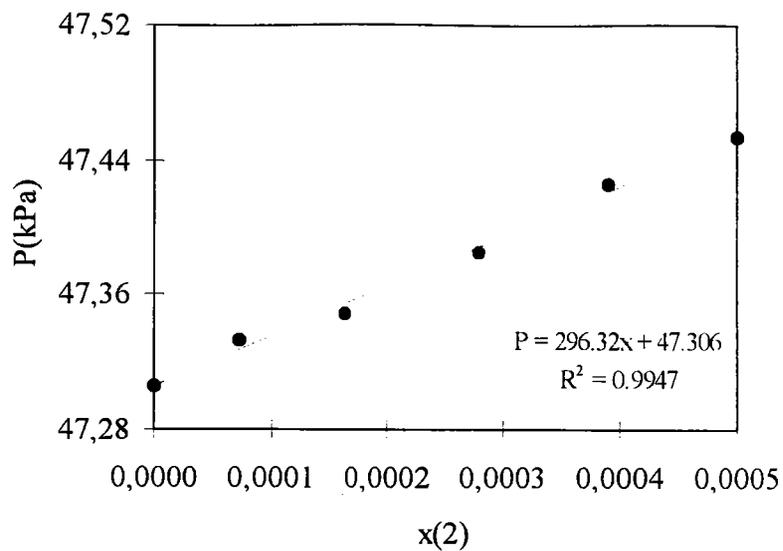


Tableau B.26: eau(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 363,11 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	70,004
0,0001	70,038
0,0002	70,082
0,0003	70,143
0,0004	70,194
0,0005	70,246

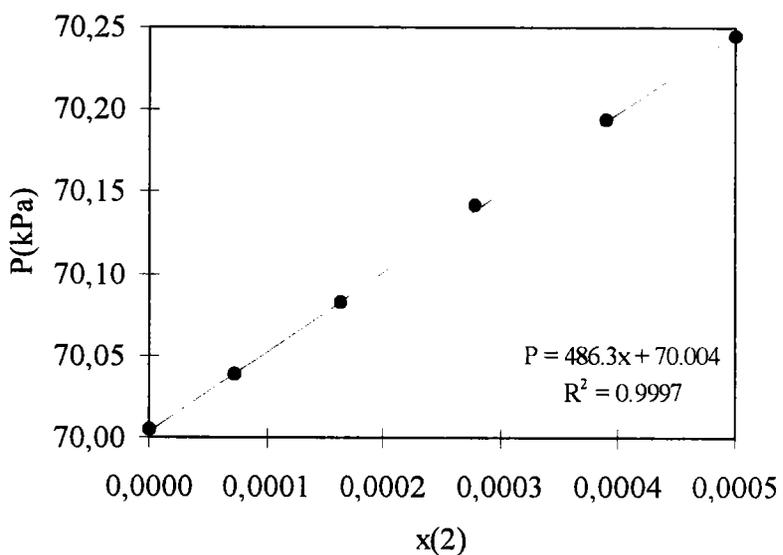


Tableau B.27: 1-octanol(1) - phénol(2) à 363,27 K.

z(2)	x(2)	y(2)	P(kPa)
0,0000	0,0000	0,0000	1,507
0,0032	0,0032	0,0021	1,504
0,0066	0,0066	0,0055	1,503
0,0106	0,0107	0,0085	1,497
0,0144	0,0145	0,0115	1,501
0,0182	0,0183	0,0147	1,494
0,0218	0,0220	0,0176	1,491

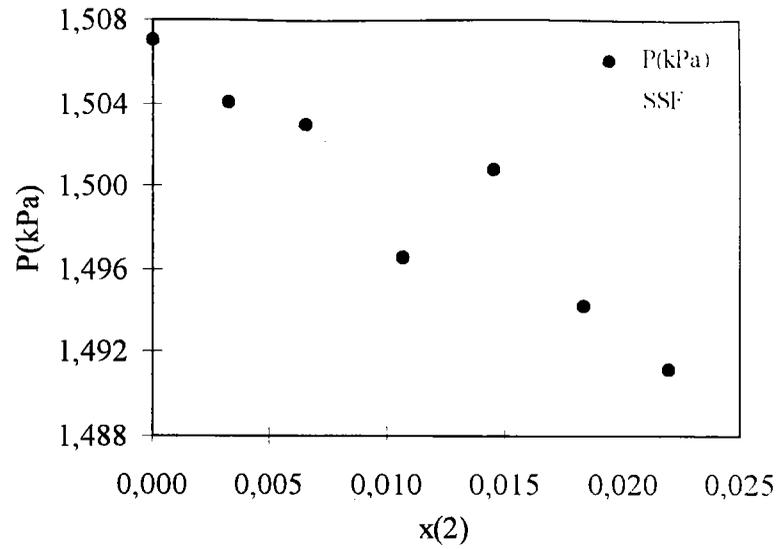


Tableau B.28: 1-octanol(1) + phénol(2) à 368,27 K.

z(2)	x(2)	y(2)	P(kPa)
0,0000	0,0000	0,0000	1,994
0,0032	0,0032	0,0021	1,991
0,0066	0,0066	0,0055	1,985
0,0106	0,0107	0,0085	1,982
0,0144	0,0145	0,0115	1,982
0,0182	0,0183	0,0147	1,978
0,0218	0,0220	0,0176	1,974

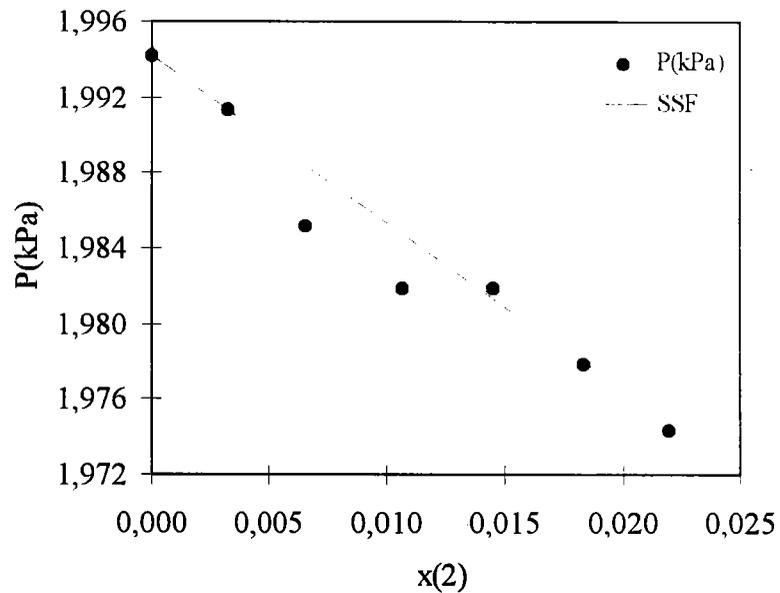


Tableau B.29: 1-octanol(1) + phénol(2) à 373,15 K.

z(2)	x(2)	y(2)	P(kPa)
0,0000	0,0000	0,0000	2,600
0,0032	0,0032	0,0021	2,597
0,0066	0,0066	0,0055	2,582
0,0106	0,0107	0,0085	2,585
0,0144	0,0145	0,0115	2,578
0,0182	0,0183	0,0147	2,577
0,0218	0,0220	0,0176	2,575

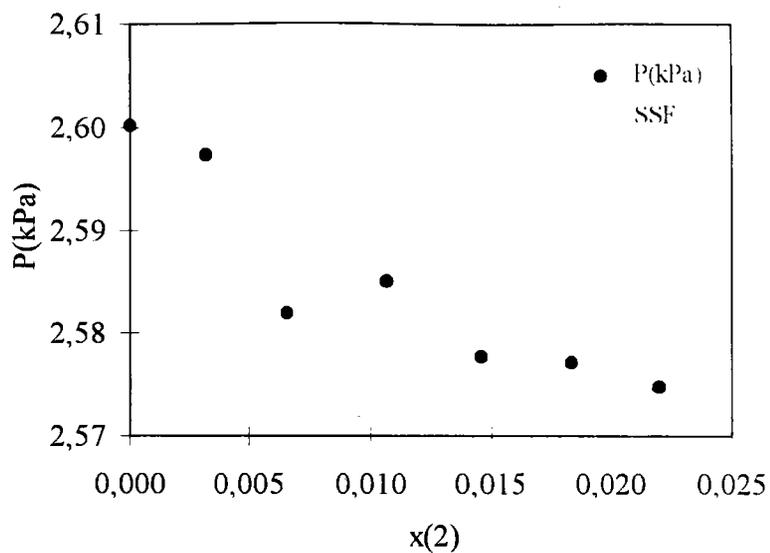


Tableau B.30: 1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2) à 363,12 K.

z(2)	x(2)	y(2)	P(kPa)
0,0000	0,0000	0,0000	1,497
0,0008	0,0009	0,0006	1,496
0,0019	0,0019	0,0017	1,490
0,0034	0,0035	0,0032	1,389
0,0049	0,0048	0,0046	1,377
0,0063	0,0065	0,0089	1,309
0,0081	0,0079	0,0108	1,307

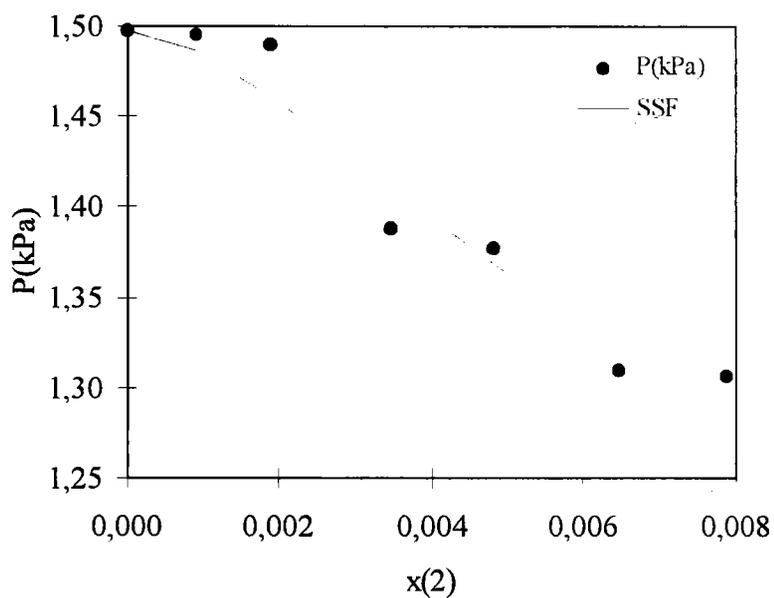


Tableau B.31: 1-octanol(1) - 2-chlorophénol(2) à 368,20 K.

z(2)	x(2)	y(2)	P(kPa)
0,0000	0,0000	0,0000	1,988
0,0008	0,0009	0,0006	1,991
0,0019	0,0019	0,0017	1,972
0,0034	0,0035	0,0032	1,894
0,0049	0,0048	0,0046	1,863
0,0063	0,0065	0,0089	1,811
0,0081	0,0079	0,0108	1,781

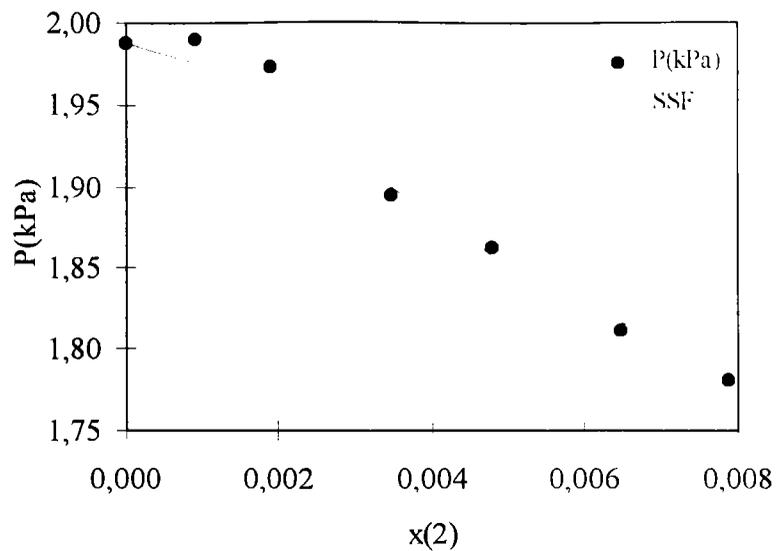


Tableau B.32: 1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2) à 373,21 K.

z(2)	x(2)	y(2)	P(kPa)
0,0000	0,0000	0,0000	2,606
0,0008	0,0009	0,0006	2,610
0,0019	0,0019	0,0017	2,574
0,0034	0,0035	0,0032	2,545
0,0049	0,0048	0,0046	2,469
0,0063	0,0065	0,0089	2,443
0,0081	0,0079	0,0108	2,368

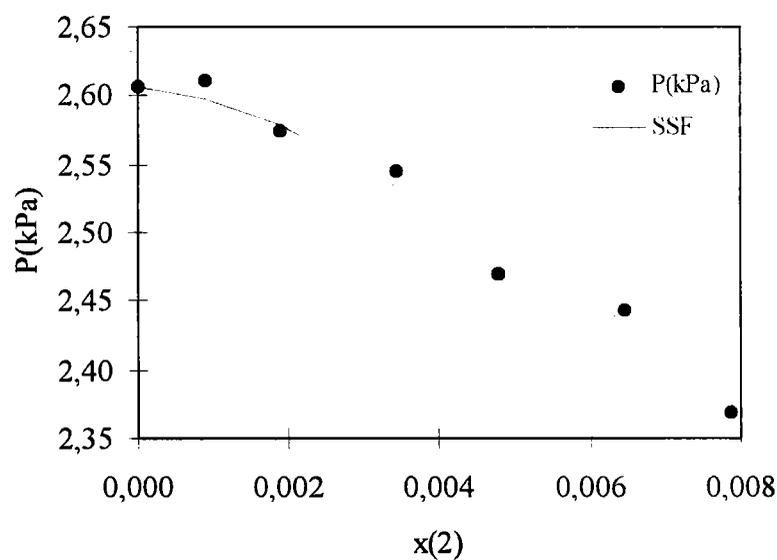


Tableau B.33: 1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2) à 363,25 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,489
0,0024	1,486
0,0051	1,484
0,0085	1,479
0,0116	1,476
0,0146	1,470
0,0179	1,468

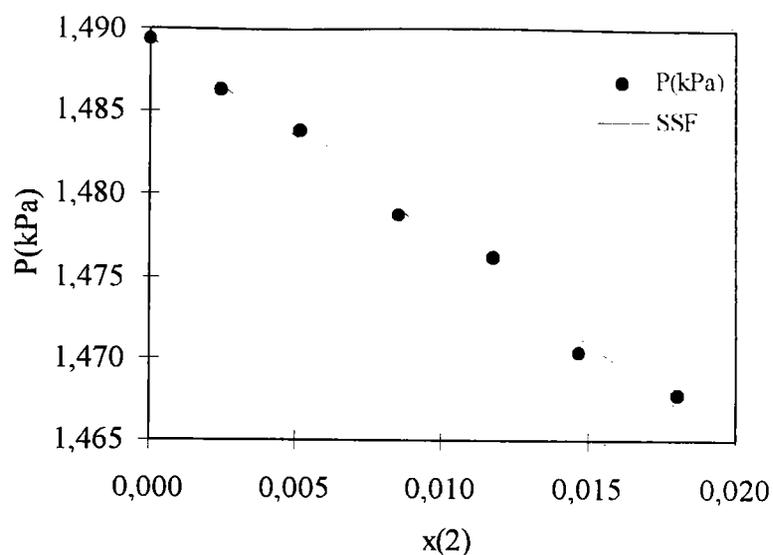


Tableau B.34: 1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2) à 368,26 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,984
0,0024	1,982
0,0051	1,976
0,0085	1,969
0,0116	1,965
0,0146	1,961
0,0179	1,953

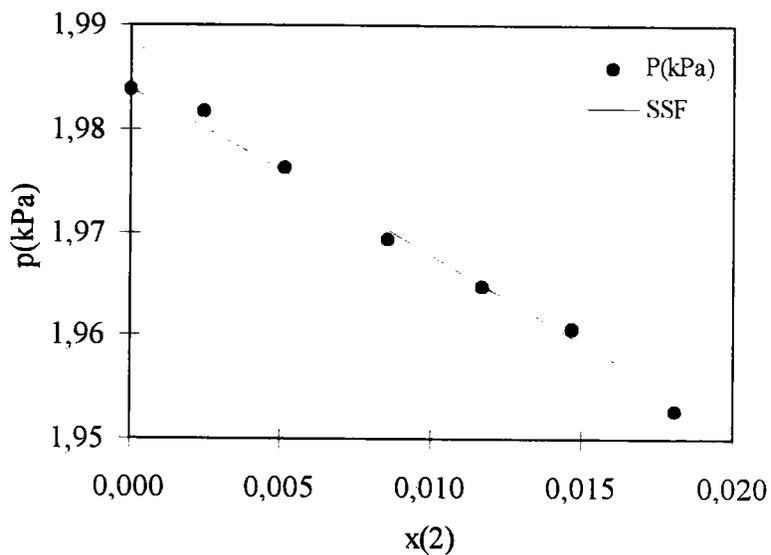


Tableau B.35: 1-octanol(1) + 3-chlorophénol(2) à 373,17 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	2,600
0,0024	2,595
0,0051	2,586
0,0085	2,582
0,0116	2,571
0,0146	2,567
0,0179	2,554

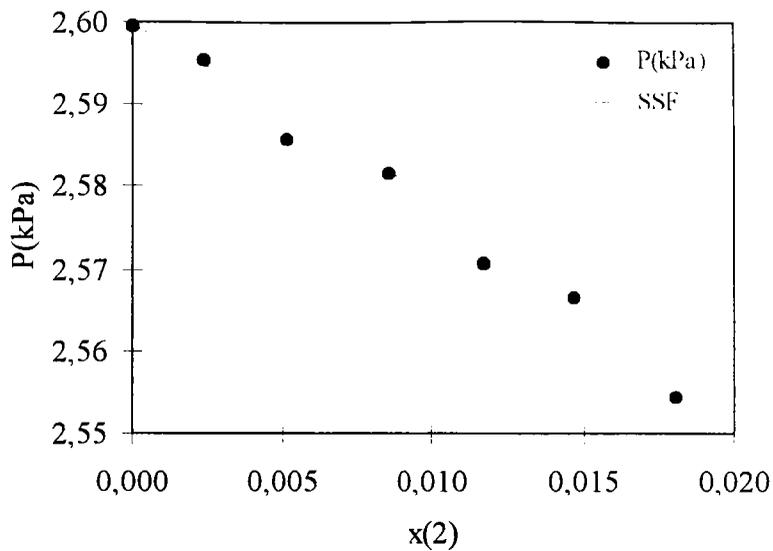


Tableau B.36: 1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2) à 363,23 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,496
0,0027	1,491
0,0054	1,487
0,0081	1,482
0,0111	1,476
0,0139	1,469
0,0168	1,465

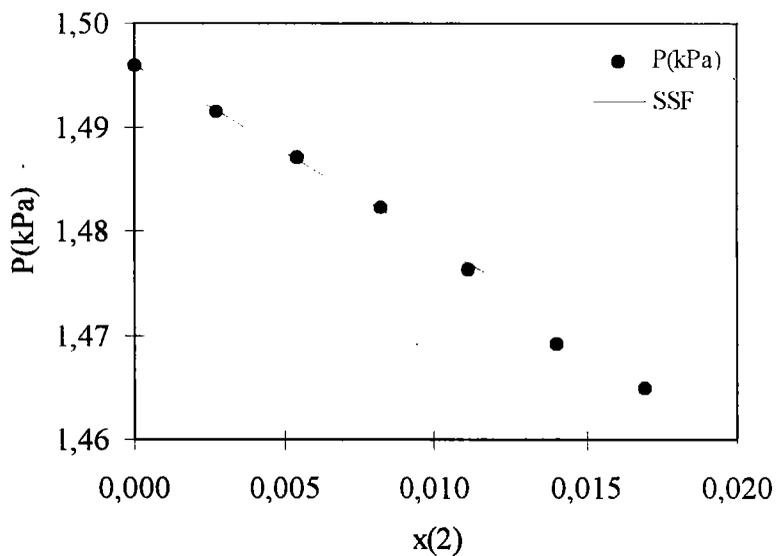


Tableau B.37: 1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2) à 368,30 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,981
0,0027	1,975
0,0054	1,967
0,0081	1,964
0,0111	1,959
0,0139	1,951
0,0168	1,944

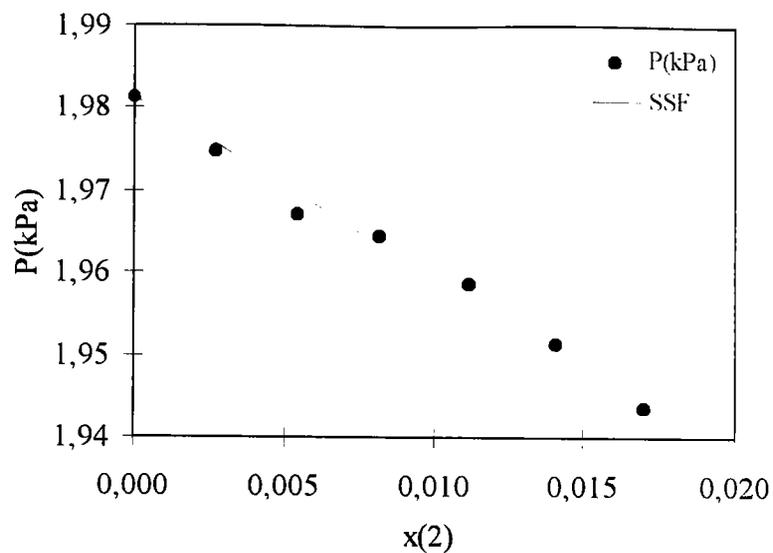


Tableau B.38: 1-octanol(1) + 4-chlorophénol(2) à 373,28 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	2,599
0,0027	2,593
0,0054	2,584
0,0081	2,576
0,0111	2,568
0,0139	2,561
0,0168	2,553

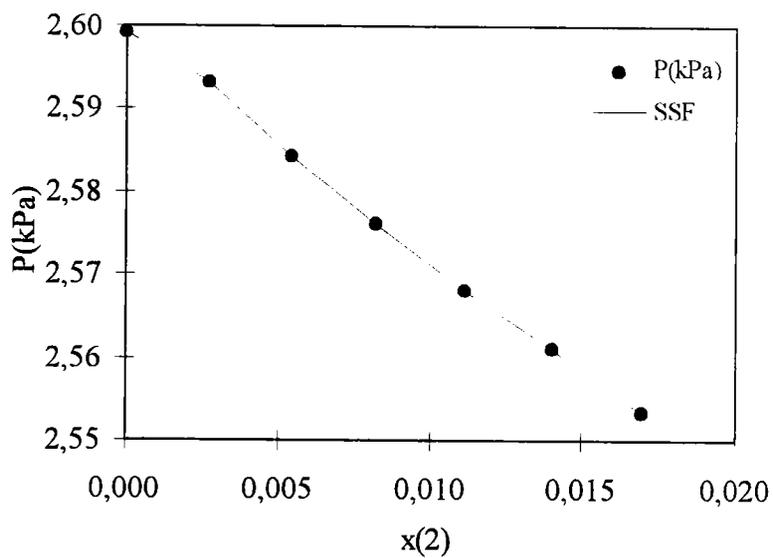


Tableau B.39: 1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 363,13 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,500
0,0018	1,497
0,0036	1,495
0,0054	1,492
0,0071	1,487
0,0090	1,482
0,0108	1,472

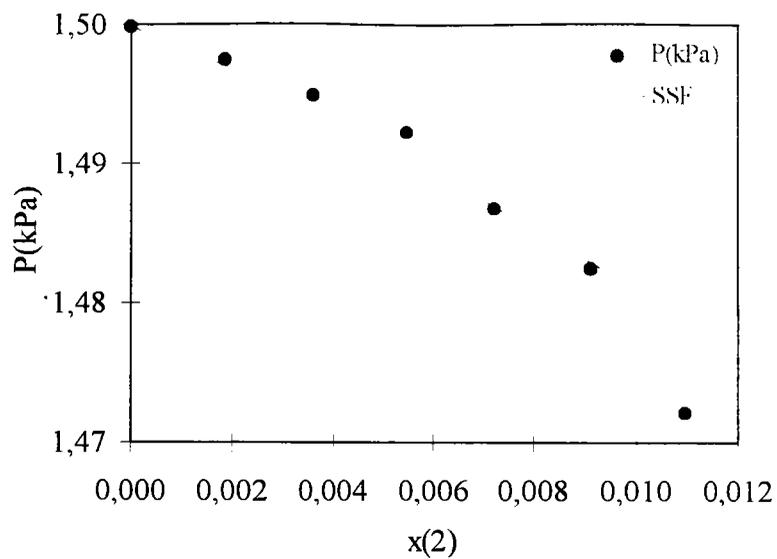


Tableau B.40: 1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 367,82 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,953
0,0018	1,949
0,0036	1,946
0,0054	1,942
0,0071	1,935
0,0090	1,923
0,0108	1,918

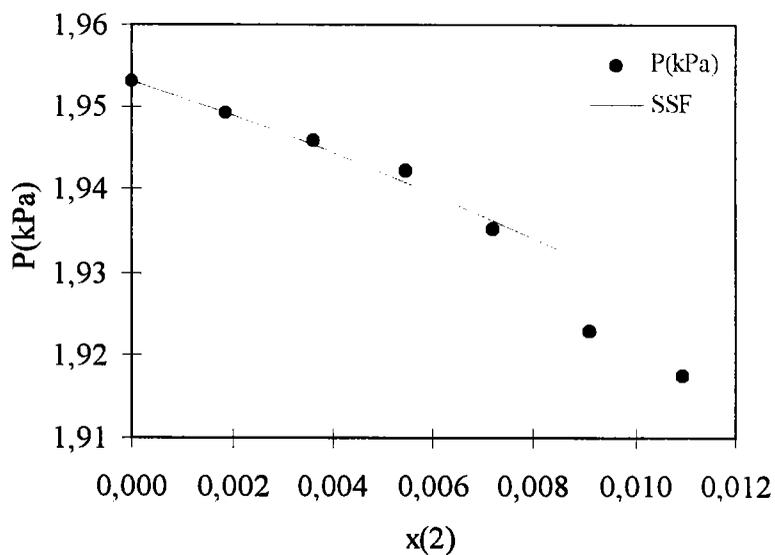


Tableau B.41: 1-octanol(1) + 2,4-dichlorophénol(2) à 373,13 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	2,582
0,0018	2,576
0,0036	2,572
0,0054	2,564
0,0071	2,560
0,0090	2,545
0,0108	2,540

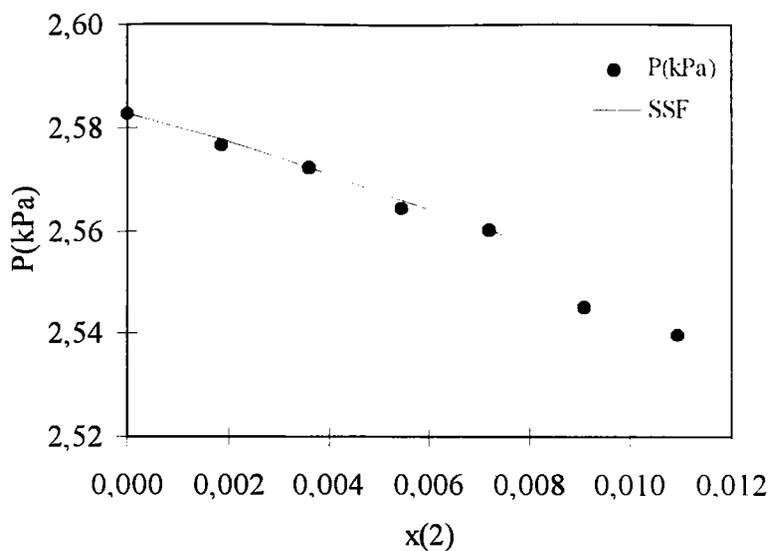


Tableau B.42: 1-octanol(1) + 2,6-dichlorophénol(2) à 363,13 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,495
0,0019	1,492
0,0038	1,487
0,0059	1,485
0,0080	1,841
0,0101	1,479
0,0121	1,476

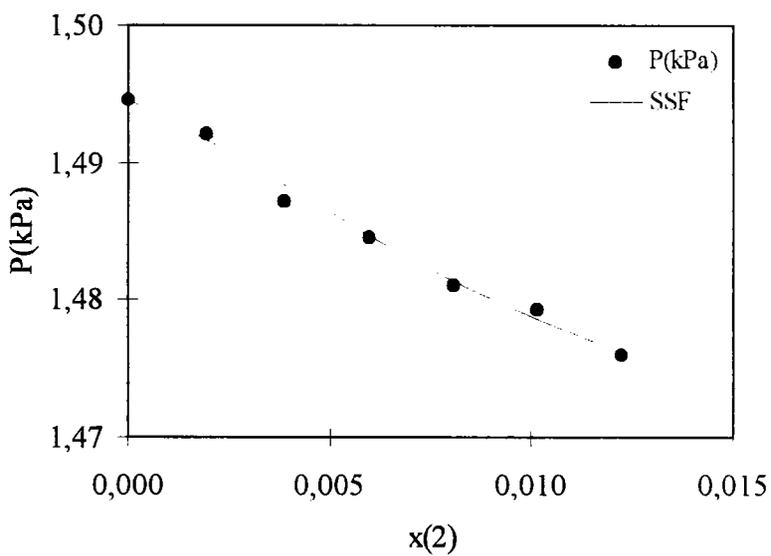


Tableau B.43: 1-octanol(1) – 2,6-dichlorophénol(2) à 368,19 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,986
0,0019	1,982
0,0038	1,977
0,0059	1,973
0,0080	1,969
0,0101	1,964
0,0121	1,960

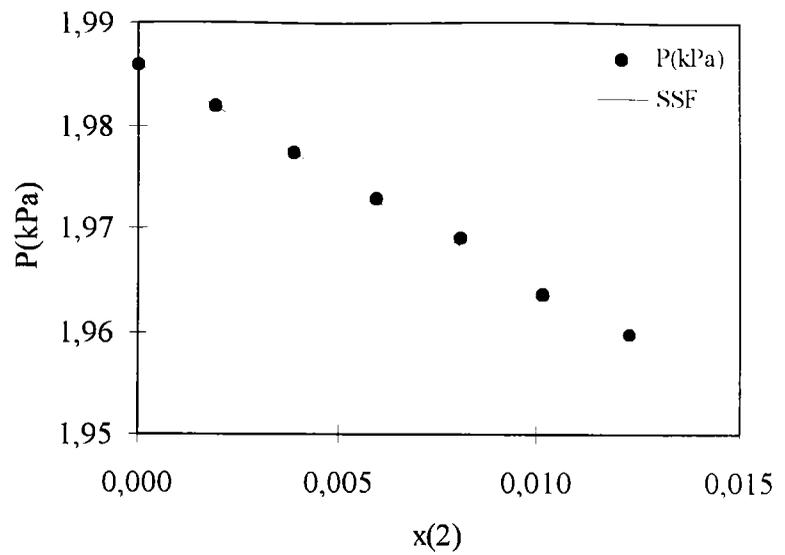


Tableau B.44: 1-octanol(1) + 2,6-dichlorophénol(2) à 373,09 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	2,591
0,0019	2,583
0,0038	2,579
0,0059	2,574
0,0080	2,570
0,0101	2,565
0,0121	2,560

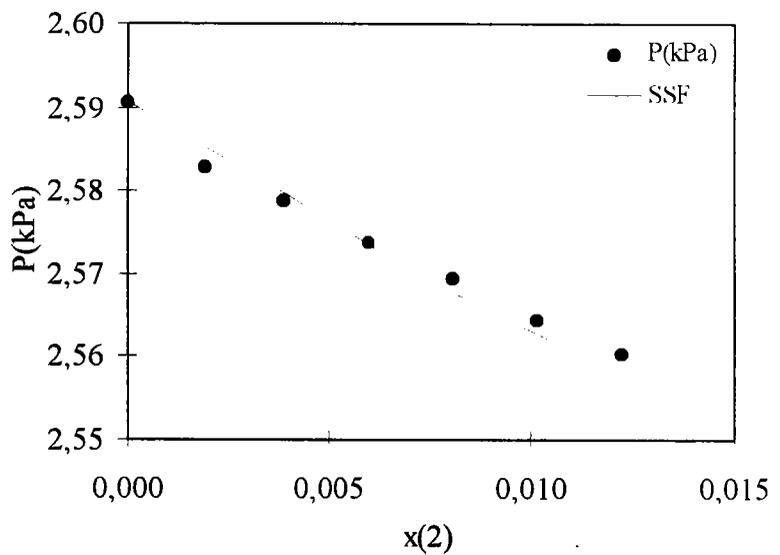


Tableau B.45: 1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2) à 363,16 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,489
0,0015	1,486
0,0029	1,483
0,0043	1,483
0,0059	1,480
0,0074	1,472
0,0090	1,469

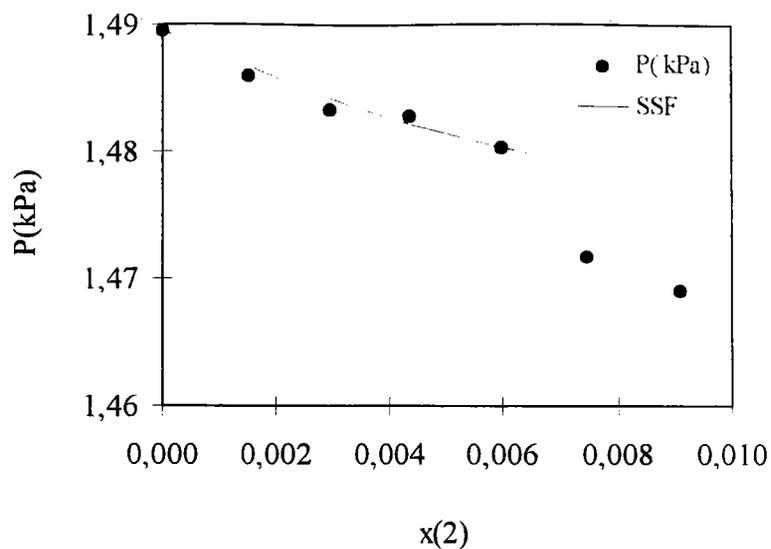


Tableau B.46: 1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2) à 368,14 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,978
0,0015	1,973
0,0029	1,972
0,0043	1,966
0,0059	1,964
0,0074	1,952
0,0090	1,947

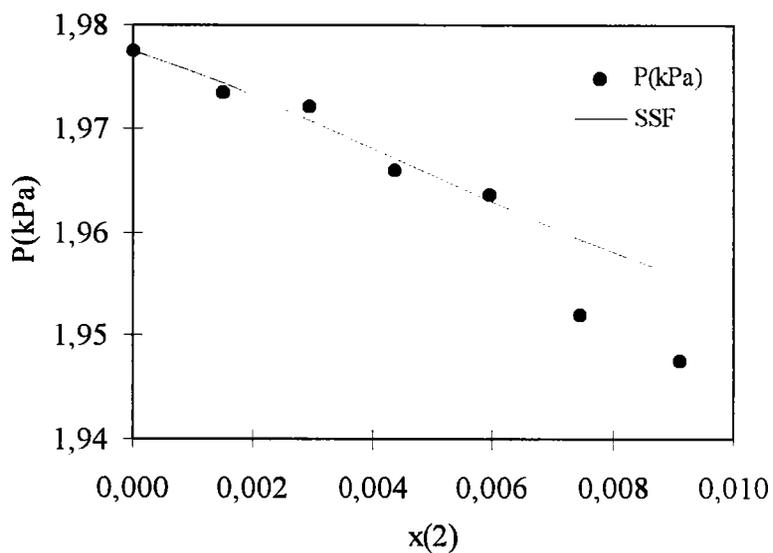


Tableau B.47: 1-octanol(1) + 3,4-dichlorophénol(2) à 373,13 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	2,600
0,0015	2,598
0,0029	2,590
0,0043	2,585
0,0059	2,578
0,0074	2,572
0,0090	2,560

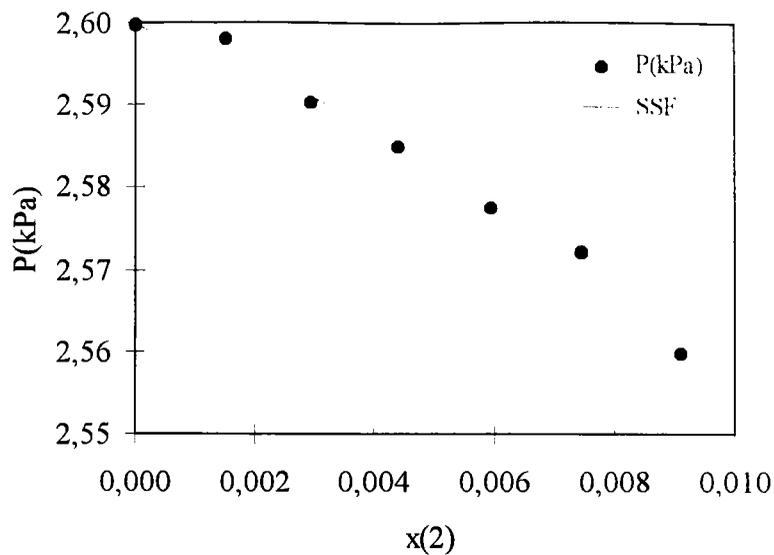


Tableau B.48: 1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2) à 363,20 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,492
0,0016	1,488
0,0031	1,485
0,0047	1,480
0,0063	1,478
0,0077	1,472
0,0092	1,471

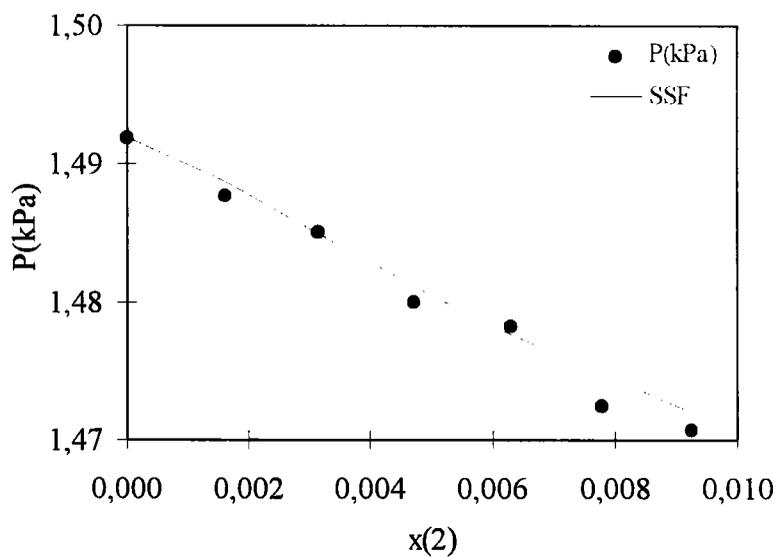


Tableau B.49: 2,4,6-trichlorophénol(2) + 1-Octanol(2) à 368,18 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,980
0,0016	1,977
0,0031	1,971
0,0047	1,968
0,0063	1,962
0,0077	1,958
0,0092	1,953

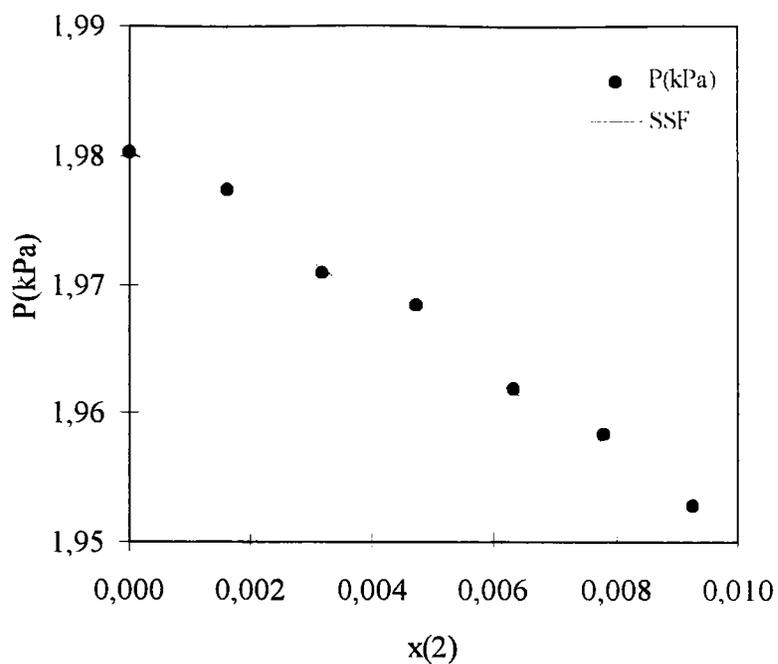


Tableau B.50: 1-octanol(1) + 2,4,6-trichlorophénol(2) à 373,13 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	2,600
0,0016	2,596
0,0031	2,587
0,0047	2,583
0,0063	2,576
0,0077	2,572
0,0092	2,565

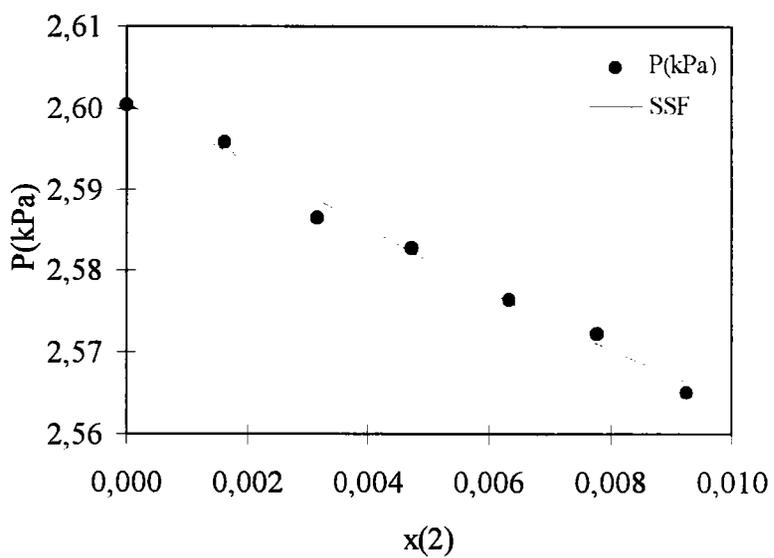


Tableau B.51: 1-octanol(1) + pentachlorophénol(2) à 363,18 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,493
0,0006	1,491
0,0012	1,489
0,0019	1,487
0,0027	1,486
0,0034	1,484
0,0041	1,482

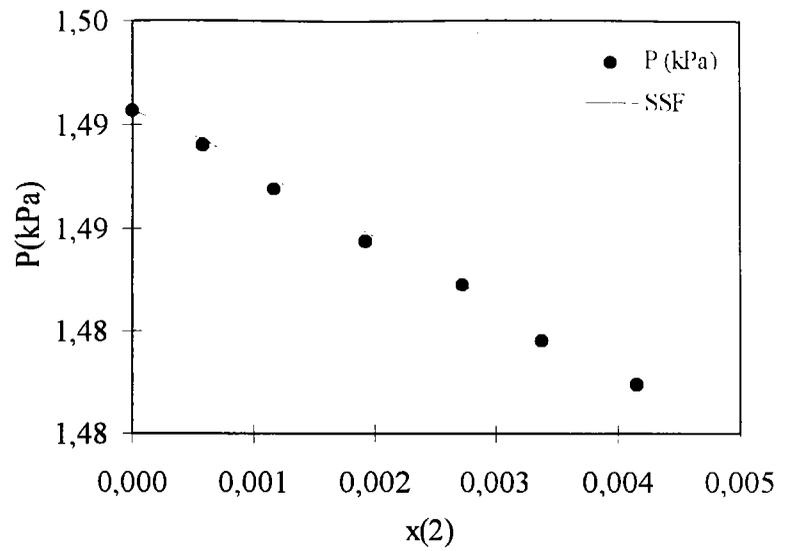


Tableau B.52: 1-octanol(1) + pentachlorophénol(2) à 368,15 K.

x(2)	P(kPa)
0,0000	1,976
0,0006	1,975
0,0012	1,973
0,0019	1,970
0,0027	1,967
0,0034	1,965
0,0041	1,961

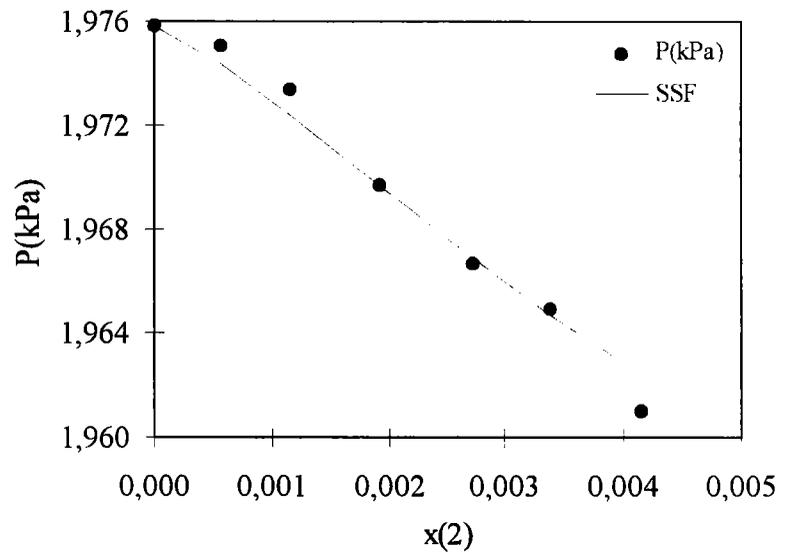
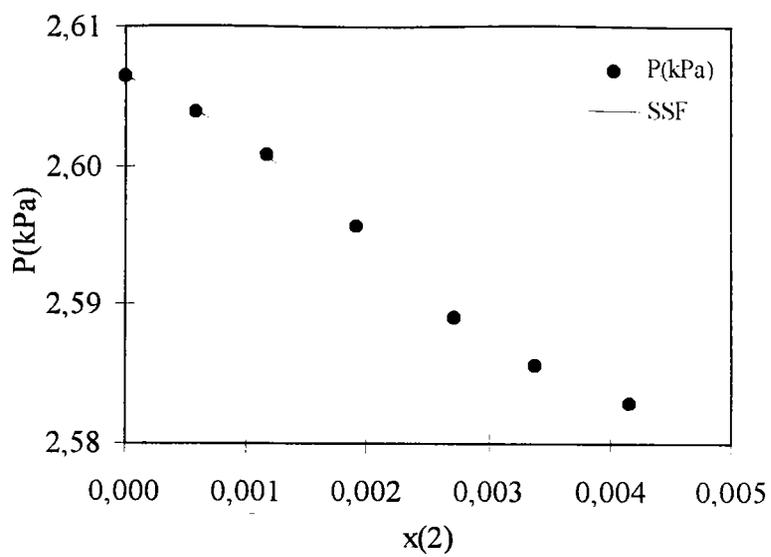


Tableau B.53: 1-octanol(1) + pentachlorophénol(2) à 373,16 K.

$x(2)$	P(kPa)
0,0000	2,605
0,0006	2,603
0,0012	2,601
0,0019	2,597
0,0027	2,591
0,0034	2,588
0,0041	2,586



ANNEXE C***Etalonnage du chromatographe.*****• système Binaire: 1-octanol(1) + phénol(2).**

Les résultats obtenus pour ce système sont donnés dans le *tableau (C.1)* et la *figure (C.1)*. Dans ce tableau, x_{gc} correspond à la fraction déterminée par la chromatographie et x_m est la fraction établie par pesée.

Tableau C.1: Etalonnage du chromatographe pour le système binaire:

1-octanol(1) + phénol(2).

série 1	série 2	série 3	série 4	$x_{gc}(2)$	$x_m(2)$
0,00214	0,00217	0,00197	0,00200	0,00207 ± 0,00008	0,00260
0,00460	0,00461	0,00448	0,00442	0,00453 ± 0,00008	0,00516
0,00939	0,00944	0,00951	-	0,00945 ± 0,00004	0,01020
0,01465	0,01484	0,01486	0,01469	0,01476 ± 0,00009	0,01515
0,01964	0,01957	0,01951	-	0,01957 ± 0,00004	0,02011
0,02464	0,02475	0,02469	-	0,02469 ± 0,00004	0,02556

$$\Delta_{moyen} = 0,00006$$

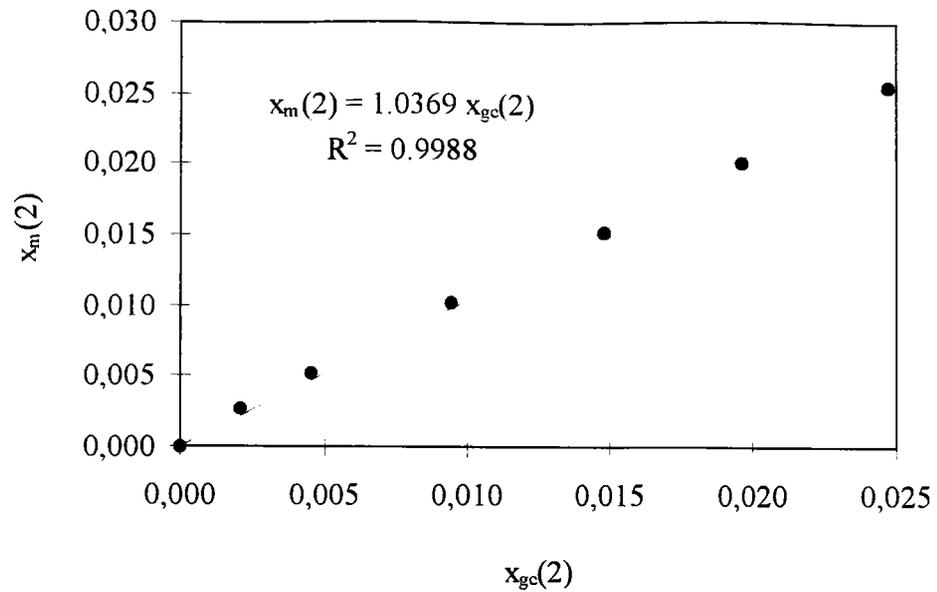


Figure C.1: Etalonnage du chromatographe pour le système:
1-octanol(1) + phénol(2).

• **système binaire : 1-octanol(1) + 2-chlorophénol(2).**

Les résultats de cet étalonnage sont donnés dans le *tableau (C.2)* et la *figure (C.2)*.

Tableau C.2: Etalonnage du chromatographe pour le système:

1-octanol(1) + 2-chlorophénol(1).

série 1	série 2	série 3	$x_{gc}(2)$	$x_m(2)$
0,00283	0,00280	-	$0,00282 \pm 0,00001$	0,00405
0,00438	0,00434	0,00454	$0,00442 \pm 0,00008$	0,00603
0,00628	0,00594	0,00610	$0,00611 \pm 0,00012$	0,00822
0,00674	0,00691	0,00703	$0,00689 \pm 0,00010$	0,01021
0,00814	0,00808	-	$0,00811 \pm 0,00003$	0,01215

$$\Delta_{\text{moyen}} = 0,00007$$

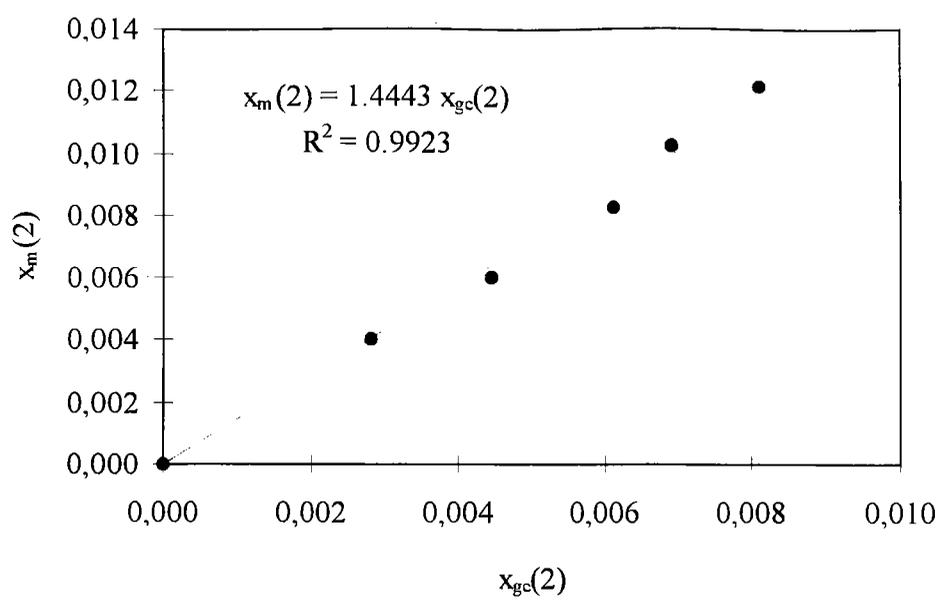


Figure C.2: Etalonnage du chromatographe pour le système:
1-octanol(1) + 2-Chlorophénol(2).

ANNEXES D

DESCRIPTION DETAILLEE ET ETALONNAGE DU CALORIMETRE

- **Enceinte calorimétrique.**

Le calorimètre C80d de Setaram se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant un socle rectangulaire (*figure(D.1)*).

Le coeur de l'appareil comprend le bloc calorimétrique (3) jouant le rôle de thermostat, et à l'intérieur duquel se trouvent deux fluxmètres (1) et (2) et une sonde à résistance (4) mesurant la température du bloc. C'est dans ce bloc que viennent se placer les cellules dans des puits cylindrique (8) prévus à cet effet.

L'appareil est muni d'un élément chauffant périphérique (5) et une gaine (6) entourant le bloc. Dans la gaine peut circuler de l'air de refroidissement pulsé par un ventilateur.

Un calorifuge de forme cylindrique (7) entoure la gaine. En bas de la paroi externe de ce calorifuge se trouvent des ouïes par lesquelles s'échappe l'air de ventilation.

Sur la partie supérieure du bloc calorimétrique sont fixées deux canons (11) qui constituent une prolongation thermostatée de la zone utile occupée par les cellules. Ils servent de garde thermique et définissent une zone de préchauffage lors de l'introduction des cellules. L'ensemble est fermé par un couvercle (9).

Un bouchon calorifuge (14) surmonté d'un flasque (16) vient s'emboîter dans la gaine cylindrique (6) afin d'isoler thermiquement le bloc calorimétrique. Ce bouchon est fixé sur le calorimètre grâce à quatre vis (17).

Deux puits (19) retiennent directement le flasque aux canons, dans lesquels on place des bouchons allongés. Deux arrêtoirs mobiles (18) pouvant obturer partiellement les puits, immobilisent les tiges ou tubes de liaison aux cellules.

Le socle inférieur (20) comprend un interrupteur (23) commandant le ventilateur situé sous le socle. Cet interrupteur est équipé d'un voyant.

En outre, quatre trous (22) percés dans les flancs du socle servent à la fixation du calorimètre sur le dispositif de retournement.

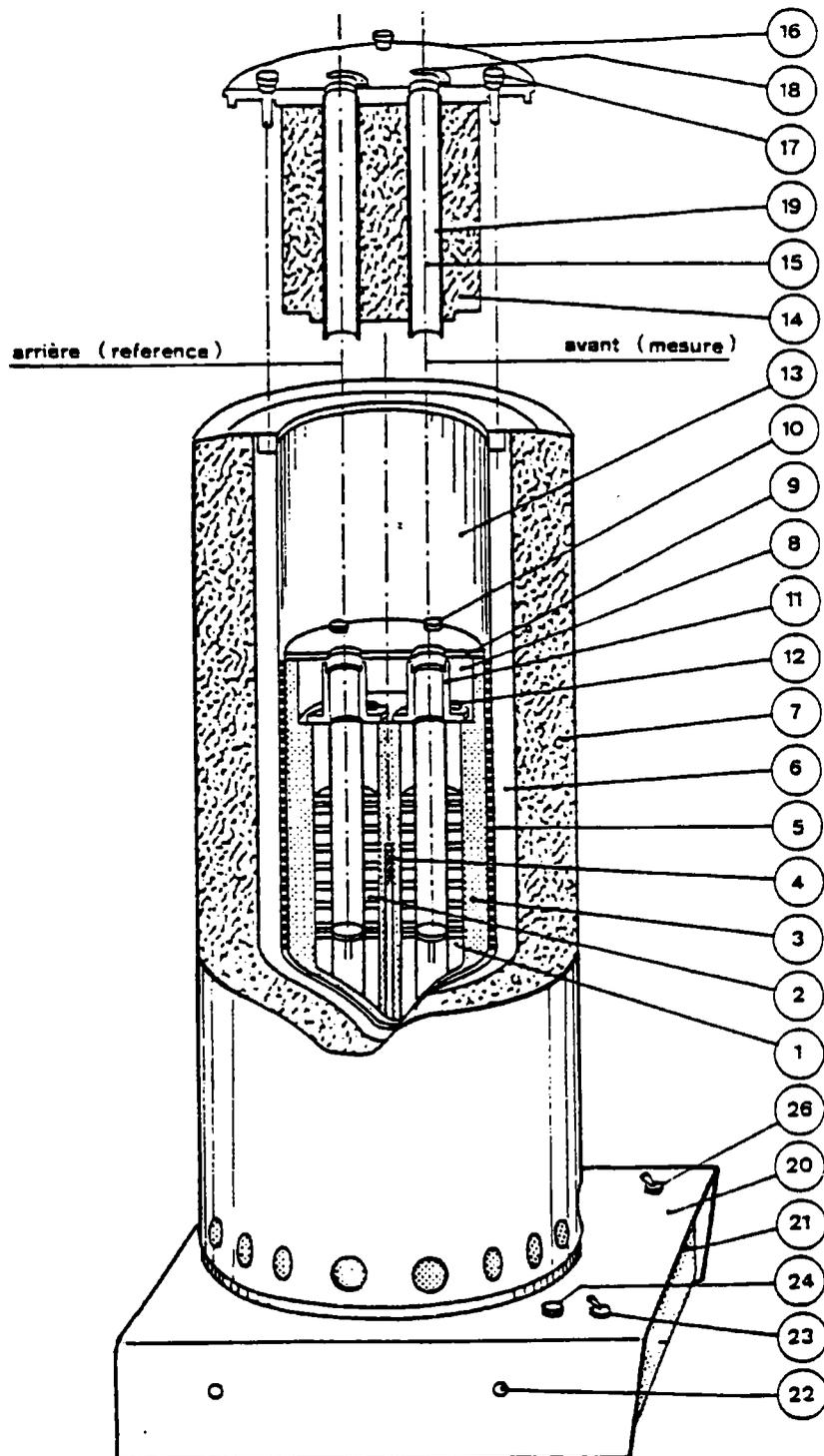


Figure D.1: Vue interne du calorimètre C80 de Setaram.

- **Dispositif de retournement.** (figure (D.2))

Il est constitué d'un bâti fixe (30) sur lequel vient prendre appui, par l'intermédiaire d'un axe tubulaire (32), un berceau mobile (31) dont la partie inférieure en forme de fourche s'engagent dans le socle (20) du calorimètre auquel elle est fixée par des vis traversant les trous (22).

Des roulements (33) permettent à l'axe tubulaire (32) de tourner dans le bâti, lequel soudé à la partie supérieure du berceau (31), l'entraîne dans son mouvement de rotation, un taquet (35) limite l'amplitude de rotation à un peu plus d'un demi-tour.

- **Cellules calorimétriques.** (figure (D.3))

La cellule se présente sous la forme d'un corps cylindrique (51) comportant une partie médiane (45) limitée par deux sièges pour joints et deux extrémités filetées. Le corps est symétrique et peut être utilisé indifféremment dans un sens ou dans l'autre. Cette partie médiane reçoit l'un des réactifs (réactif supérieur).

Un bouchon supérieur (46) vissé sur le corps, vient serrer le joint PTFE 44 du siège (supérieur). Il est solidaire d'une tige de maintien (48) permettant le blocage à l'aide d'une tige traversante.

Un récipient inférieur (42) appuyé sur le siège (inférieur) avec interposition d'un deuxième joint (43), ferme le bas de la cellule. Il est serré par un bouchon inférieur (39) vissé et manoeuvrable, par une tige traversante (trou transversal (41)). Ce récipient reçoit le deuxième réactif (inférieur).

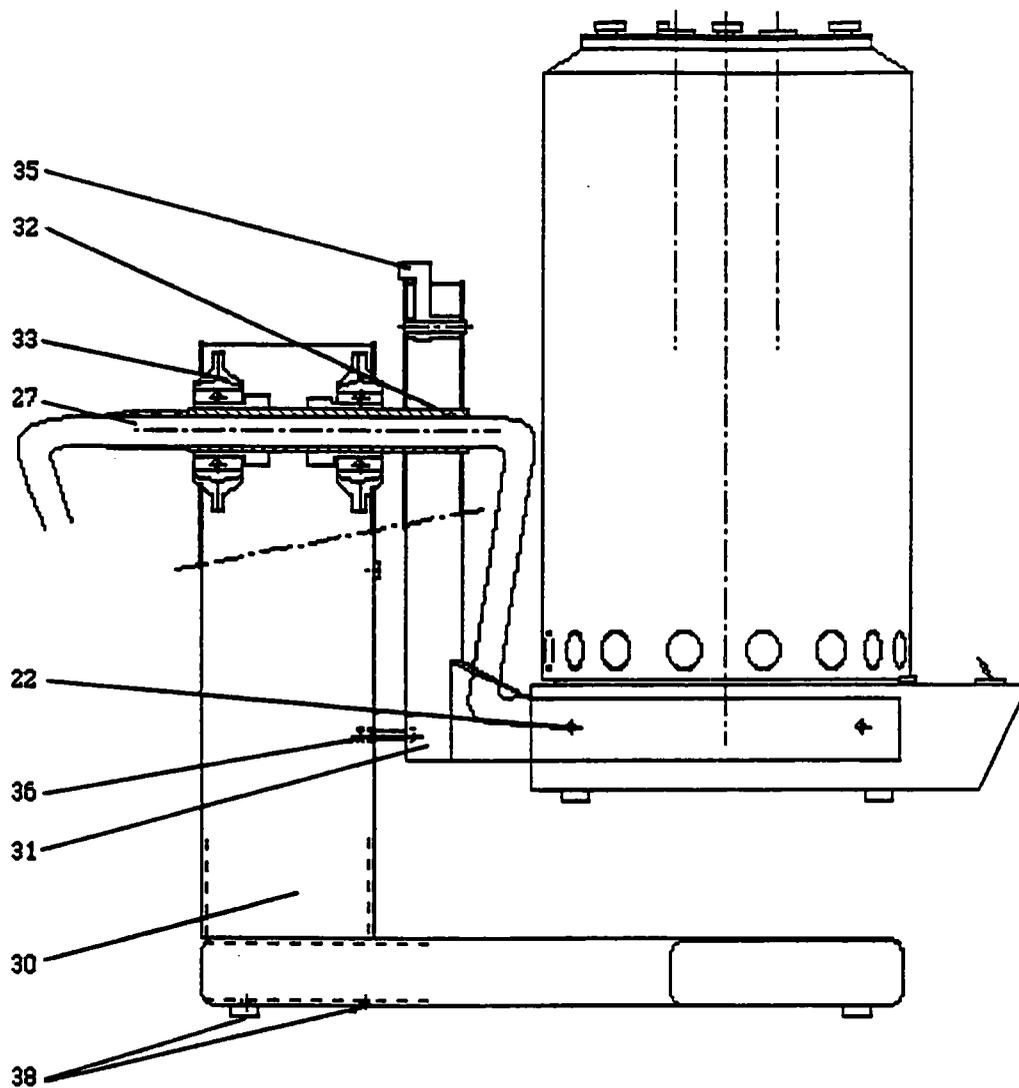


Figure IV.2: Dispositif de retournement du calorimètre.

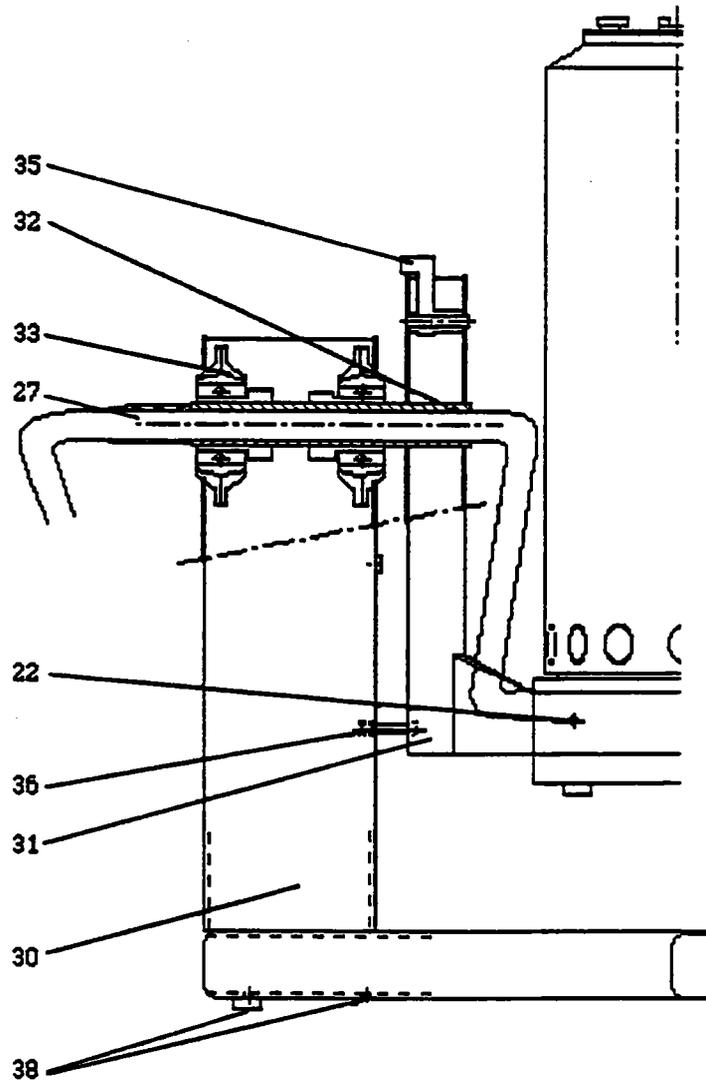


Figure IV.2: Dispositif de retour

Un clapet (40) posé sur le récipient inférieur (42) sépare les compartiments (45) et (50) contenant chacun un réactif. Ce clapet est surmonté d'une petite quantité de mercure assurant l'étanchéité.

Lorsque le calorimètre se retourne, le clapet tombe, autorisant le mélange des deux réactifs. Le mercure joue un rôle d'agitateur, entretenu par le mouvement d'oscillation du calorimètre.

- **Couplage informatique.**

Le calorimètre est couplé avec un ordinateur muni d'un logiciel qui permet l'acquisition et le traitement des données en provenance du calorimètre : il stocke dans un fichier la température du bloc calorimétrique et le flux thermique différentiel discrétisés dans le temps. La fréquence d'acquisition est calculée à partir de la durée totale d'expérimentation programmée sur une base d'un maximum de 5000 points.

Il est possible de programmer les courbes de températures, et ce, sous forme de montées et de paliers. La vitesse de montée en température est comprise entre 0.1 et 2 K/mn.

La température maximale du four est de 573.15 K, il est impératif de ne pas dépasser 520.15 K si on utilise des joints en PTFE.

une fois l'acquisition achevée, la programme offre la possibilité d'intégrer le signal correspondant au flux thermique différentiel, en laissant libre le choix des bornes et lignes de bases d'intégration, à l'utilisateur.

Un clapet (40) posé sur le récipient inférieur (42) sépare les compartiments (45) et (50) contenant chacun un réactif. Ce clapet est surmonté d'une petite quantité de mercure assurant l'étanchéité.

Lorsque le calorimètre se retourne, le clapet tombe, autorisant le mélange des deux réactifs. Le mercure joue un rôle d'agitateur, entretenu par le mouvement d'oscillation du calorimètre.

- **Couplage informatique.**

Le calorimètre est couplé avec un ordinateur muni d'un logiciel qui permet l'acquisition et le traitement des données en provenance du calorimètre : il stocke dans un fichier la température du bloc calorimétrique et le flux thermique différentiel discrétisés dans le temps. La fréquence d'acquisition est calculée à partir de la durée totale d'expérimentation programmée sur une base d'un maximum de 5000 points.

Il est possible de programmer les courbes de températures, et ce, sous forme de montées et de paliers. La vitesse de montée en température est comprise entre 0.1 et 2 K/mn.

La température maximale du four est de 573.15 K, il est impératif de ne pas dépasser 520.15 K si on utilise des joints en PTFE.

une fois l'acquisition achevée, la programme offre la possibilité d'intégrer le signal correspondant au flux thermique différentiel, en laissant libre le choix des bornes et lignes de bases d'intégration, à l'utilisateur.

$$a_1 = 1,75482 \cdot 10^{-2}$$

$$a_2 = -3,66225 \cdot 10^{-4}$$

$$a_3 = 1,15962 \cdot 10^{-6}$$

$$a_4 = -1,46655 \cdot 10^{-9}$$

Cet étalonnage, fait par effet joule, a été réalisé par le constructeur.

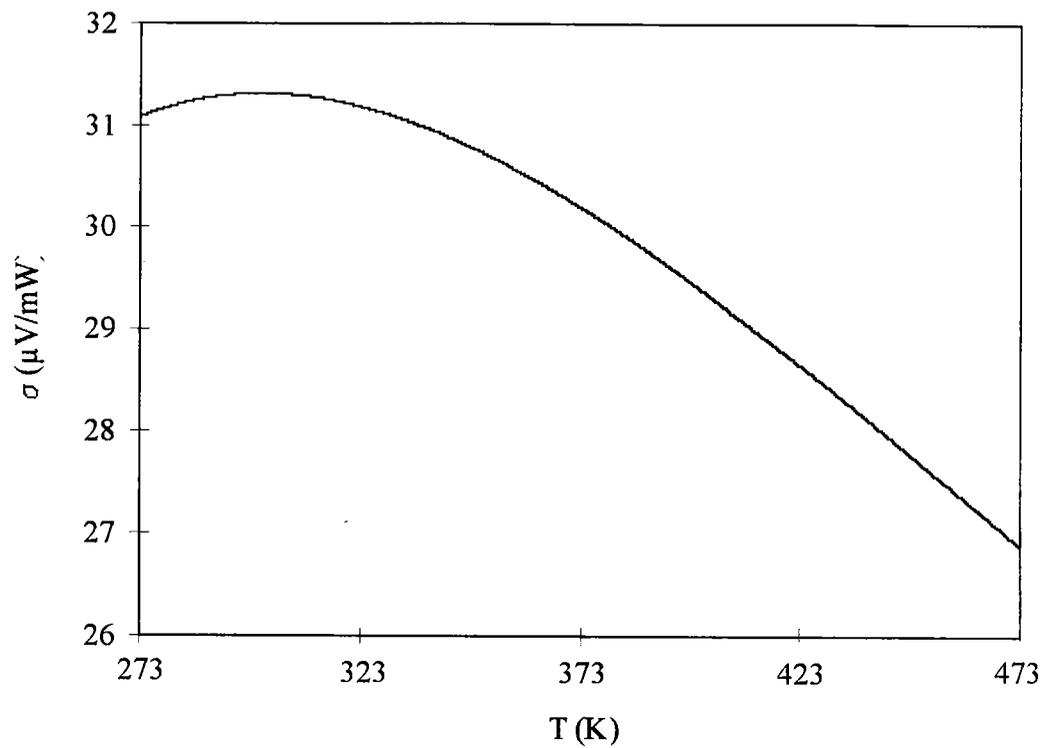


Figure D.4: Sensibilité du calorimètre en fonction de la température.

$$a_1 = 1,75482 \cdot 10^{-2}$$

$$a_2 = -3,66225 \cdot 10^{-4}$$

$$a_3 = 1,15962 \cdot 10^{-6}$$

$$a_4 = -1,46655 \cdot 10^{-9}$$

Cet étalonnage, fait par effet joule, a été réalisé par le constructeur.

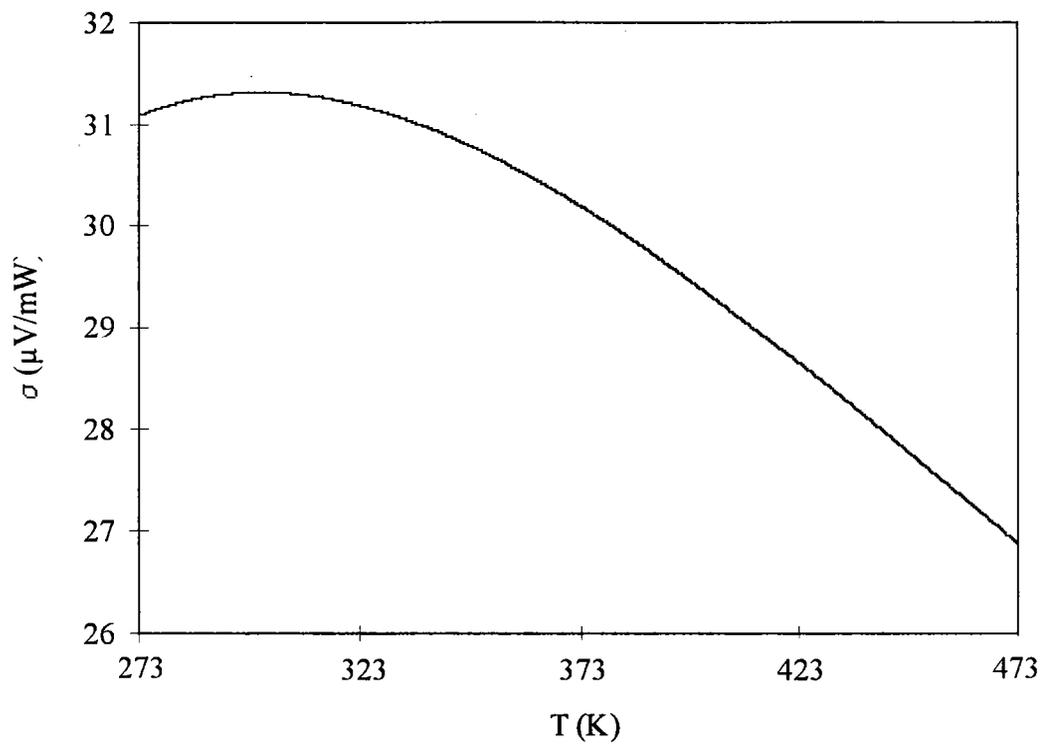


Figure D.4: Sensibilité du calorimètre en fonction de la température.

Tableau E.3: 3-Chlorophénol(1) – Eau(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,00000	0,996914
0,00014	0,997024
0,00022	0,997109
0,00029	0,997217
0,00037	0,997331
0,00043	0,997444
0,00051	0,997561
0,00065	0,997771
0,00078	0,997972
0,00094	0,998205
0,00106	0,998461
0,00119	0,998662

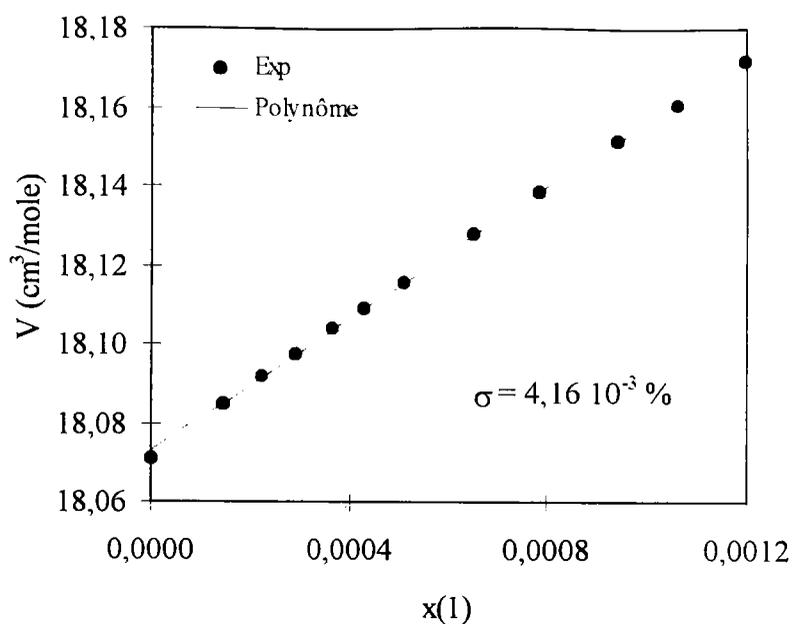


Tableau E.4: 4-Chlorophénol(1) + Eau(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,00000	0,996914
0,00028	0,997027
0,00057	0,997348
0,00086	0,997777
0,00115	0,998390
0,00144	0,998935
0,00174	0,999393
0,00204	1,000015
0,00231	1,000688
0,00257	1,000981
0,00287	1,001496
0,00319	1,002351

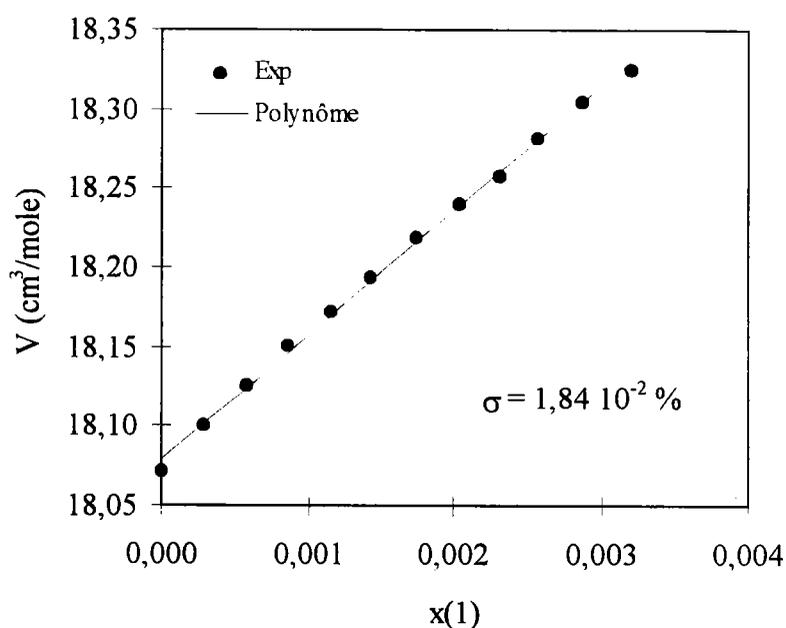


Tableau E.3: 3-Chlorophénol(1) - Eau(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,00000	0,996914
0,00014	0,997024
0,00022	0,997109
0,00029	0,997217
0,00037	0,997331
0,00043	0,997444
0,00051	0,997561
0,00065	0,997771
0,00078	0,997972
0,00094	0,998205
0,00106	0,998461
0,00119	0,998662

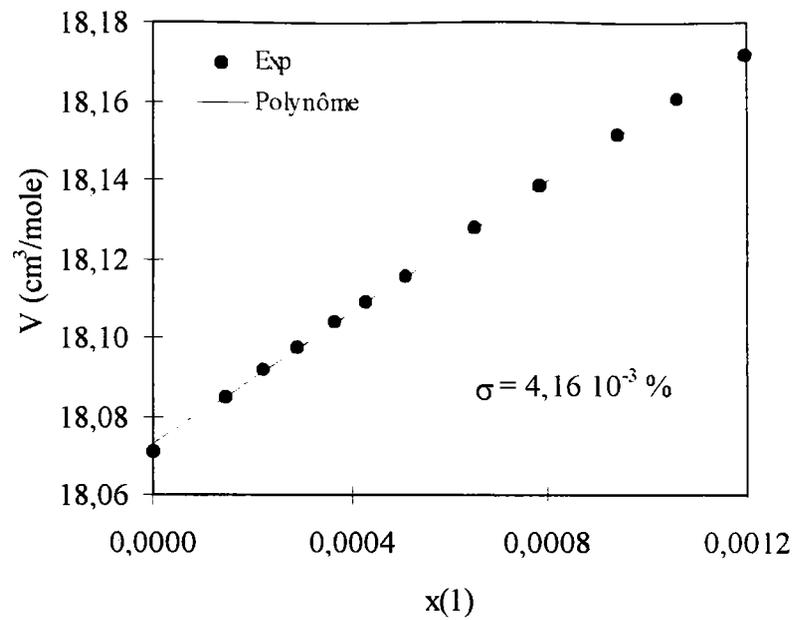


Tableau E.4: 4-Chlorophénol(1) + Eau(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,00000	0,996914
0,00028	0,997027
0,00057	0,997348
0,00086	0,997777
0,00115	0,998390
0,00144	0,998935
0,00174	0,999393
0,00204	1,000015
0,00231	1,000688
0,00257	1,000981
0,00287	1,001496
0,00319	1,002351

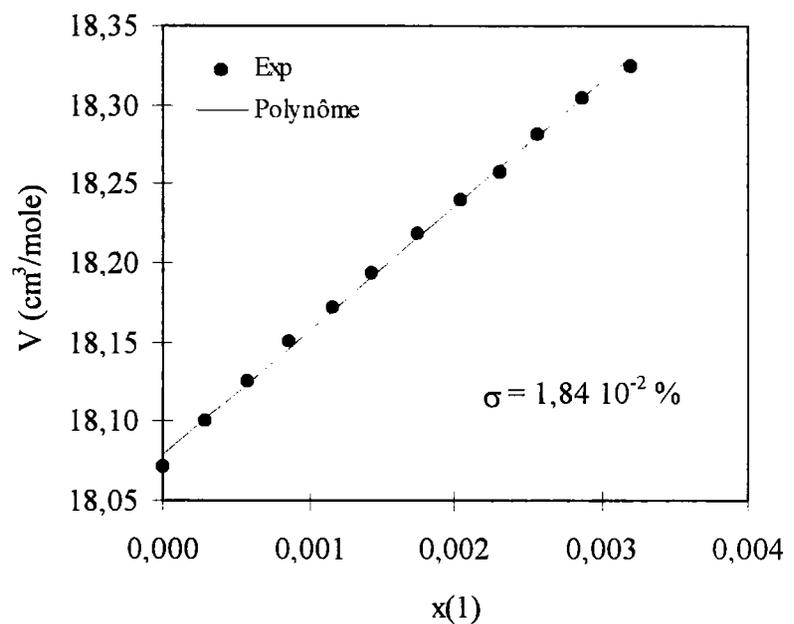


Tableau E.7: Phénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0027	0,821799
0,0054	0,822174
0,0081	0,822530
0,0110	0,822999
0,0172	0,823909
0,0228	0,824700
0,0286	0,825562
0,0352	0,826529
0,0411	0,827410
0,0440	0,827799
0,0543	0,829358

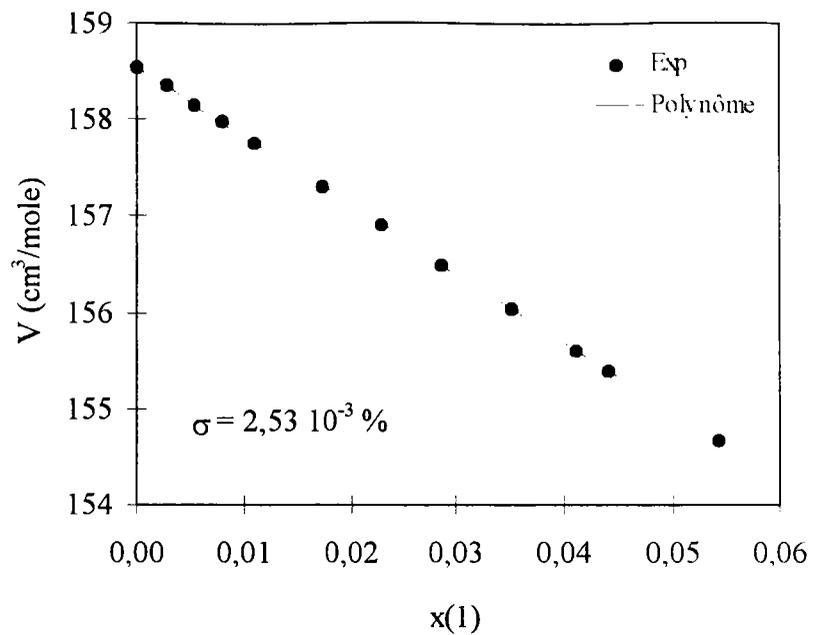


Tableau E.8: 2-Chlorophénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0061	0,823164
0,0083	0,823808
0,0124	0,825022
0,0160	0,826133
0,0203	0,827433
0,0261	0,829229
0,3008	0,830493
0,0354	0,832177
0,0406	0,833849

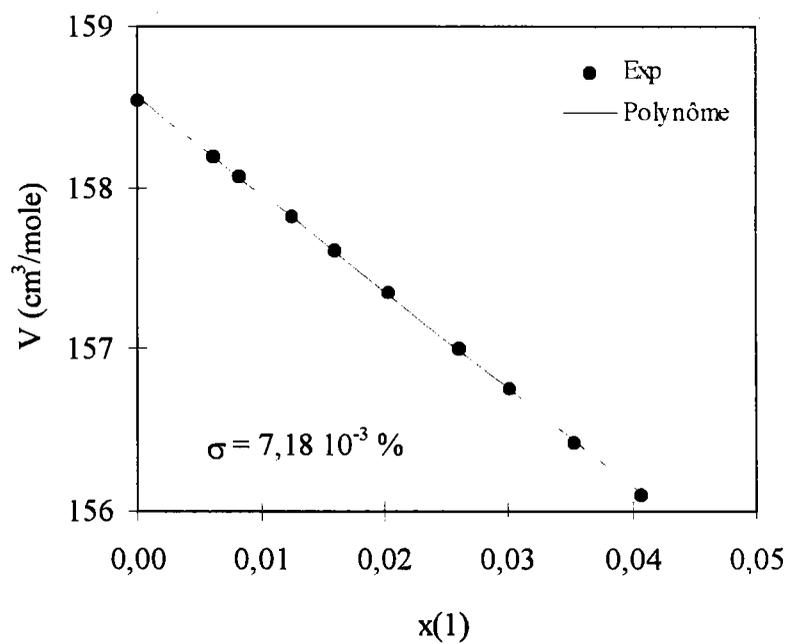


Tableau E.7: Phénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0027	0,821799
0,0054	0,822174
0,0081	0,822530
0,0110	0,822999
0,0172	0,823909
0,0228	0,824700
0,0286	0,825562
0,0352	0,826529
0,0411	0,827410
0,0440	0,827799
0,0543	0,829358

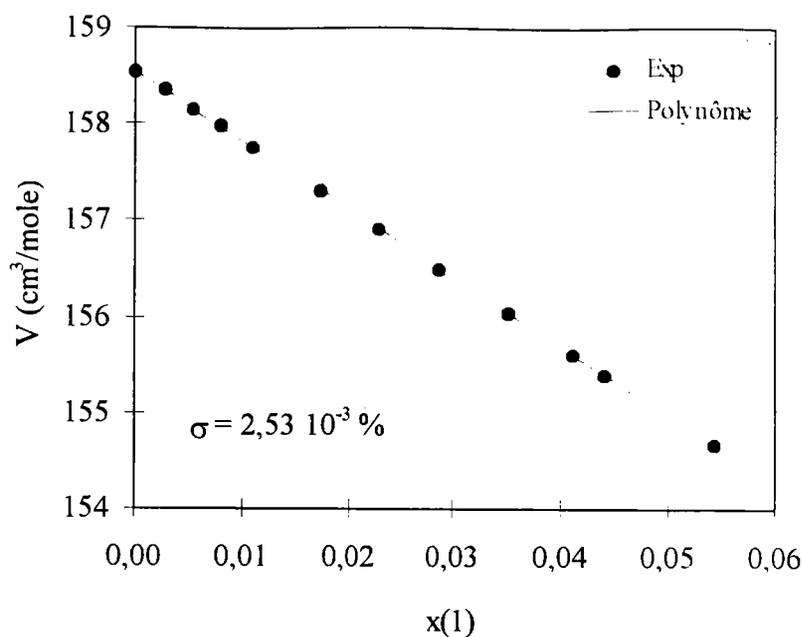


Tableau E.8: 2-Chlorophénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0061	0,823164
0,0083	0,823808
0,0124	0,825022
0,0160	0,826133
0,0203	0,827433
0,0261	0,829229
0,3008	0,830493
0,0354	0,832177
0,0406	0,833849

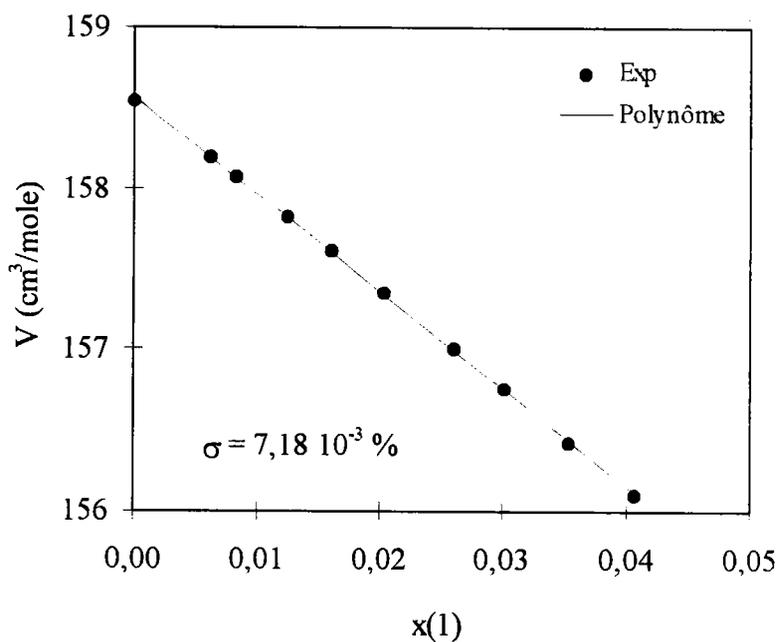


Tableau E.11: 2,4-Dichlorophénol(1) - 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0008	0,821767
0,0033	0,822828
0,0048	0,823442
0,0066	0,824170
0,0099	0,825722
0,0133	0,827179
0,0166	0,829080
0,0206	0,830906
0,0283	0,834506
0,0325	0,836441

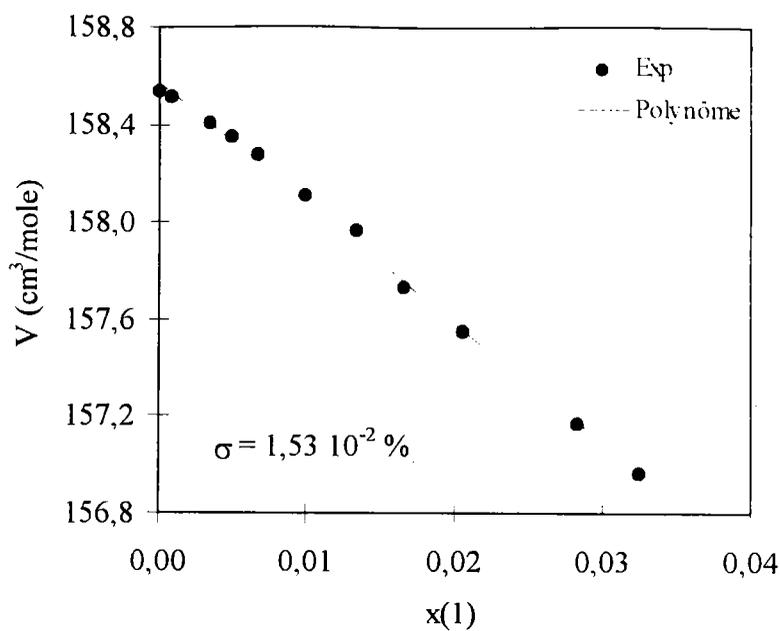


Tableau E.12: 3,4-Dichlorophénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0032	0,822878
0,0047	0,823507
0,0064	0,824231
0,0103	0,825847
0,0136	0,827213
0,0160	0,828187
0,0207	0,830588
0,0244	0,831643
0,0296	0,833779
0,0325	0,834963

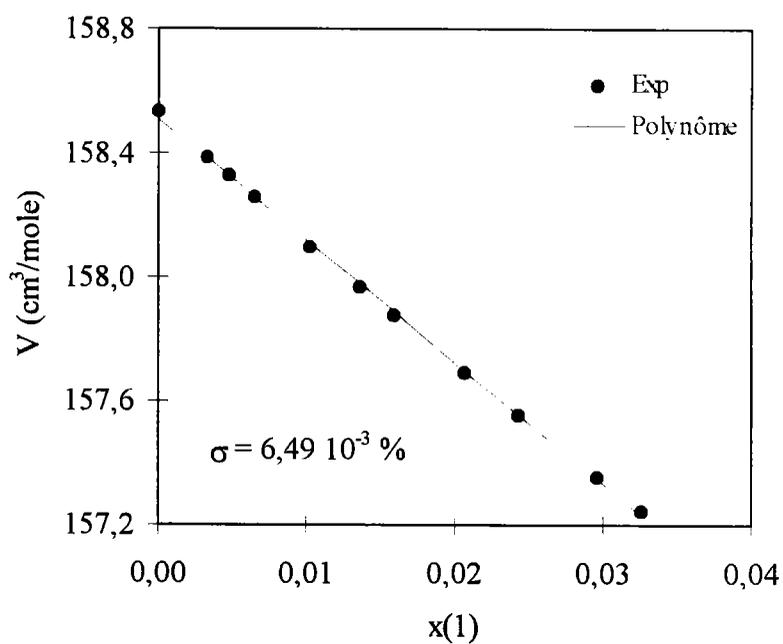


Tableau E.11: 2,4-Dichlorophénol(1) - 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0008	0,821767
0,0033	0,822828
0,0048	0,823442
0,0066	0,824170
0,0099	0,825722
0,0133	0,827179
0,0166	0,829080
0,0206	0,830906
0,0283	0,834506
0,0325	0,836441

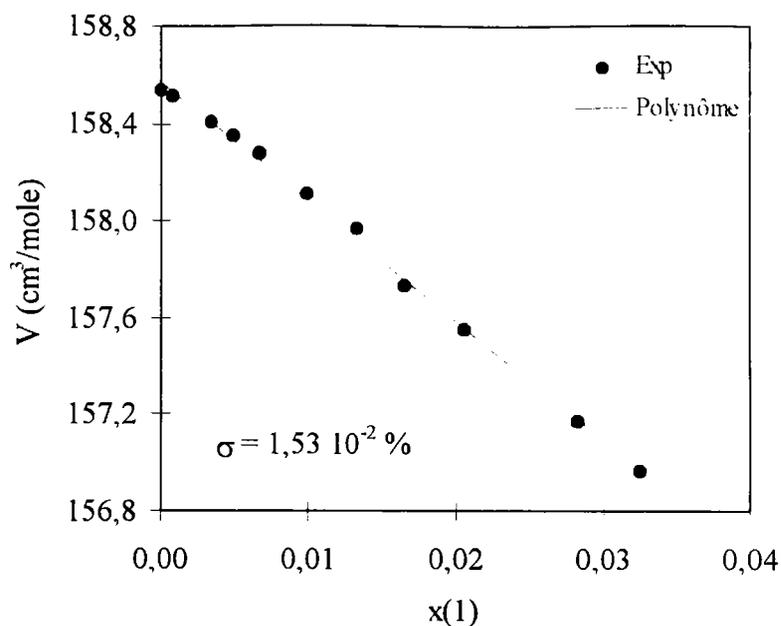


Tableau E.12: 3,4-Dichlorophénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0032	0,822878
0,0047	0,823507
0,0064	0,824231
0,0103	0,825847
0,0136	0,827213
0,0160	0,828187
0,0207	0,830588
0,0244	0,831643
0,0296	0,833779
0,0325	0,834963

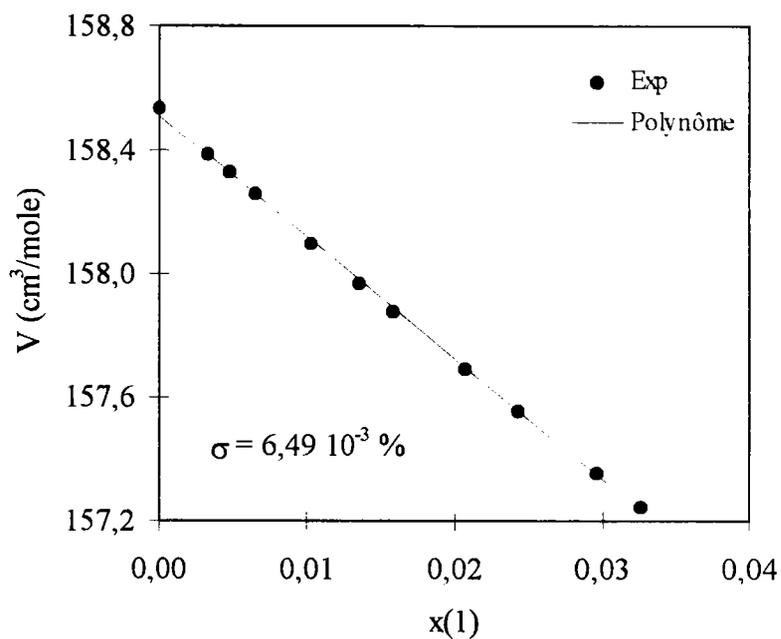


Tableau E.15: Pentachlorophénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

x(1)	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0029	0,824151
0,0038	0,825018
0,0060	0,827076
0,0084	0,829410
0,0100	0,830936
0,0125	0,833122
0,0145	0,835206
0,0177	0,838229
0,0202	0,840502

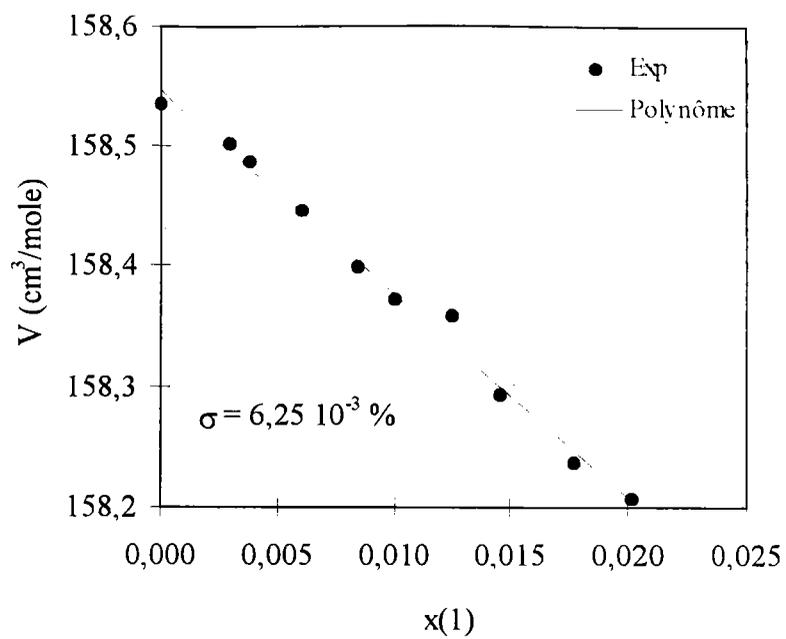
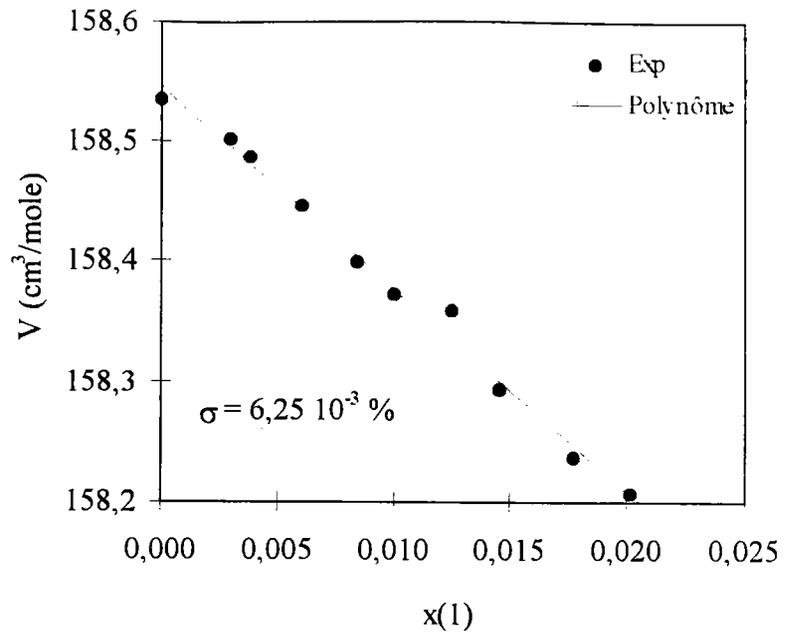


Tableau E.15: Pentachlorophénol(1) + 1-Octanol(2) à 298,65 K.

$x(1)$	ρ (g/cm ³)
0,0000	0,821457
0,0029	0,824151
0,0038	0,825018
0,0060	0,827076
0,0084	0,829410
0,0100	0,830936
0,0125	0,833122
0,0145	0,835206
0,0177	0,838229
0,0202	0,840502



Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
phénol(1) + 1-octanol(2)	363,27	0,2469	0,2451	0,7	0,2618	6,0
	368,27	0,2530	0,2617	3,4	0,2690	6,3
	373,15	0,2689	0,2799	8,1	0,2762	6,7
2-chlorophénol(1) + eau(2)	323,15	106,50	109,82	4,1	116,70	9,6
	333,15	101,40	106,16	5,1	111,88	10,3
	343,13	97,60	102,91	5,3	107,19	9,8
	353,12	93,10	100,01	6,8	102,65	10,3
2-chlorophénol(1) + 1-octanol(2)	363,14	88,7	97,42	8,7	98,25	11,8
	363,12	0,1625	0,1740	7,1	0,2369	45,8
	368,20	0,1694	0,1864	10,1	0,2435	43,7
3-chlorophénol(1) + eau(2)	373,21	0,1762	0,2003	13,7	0,2498	41,8
	323,15	108,92	110,83	1,8	116,70	7,2
	333,15	104,51	106,57	2,0	111,88	7,1
3-chlorophénol(1) + 1-octanol(2)	343,13	99,61	102,79	3,2	107,20	7,6
	353,12	94,89	99,44	4,8	102,65	8,2
	363,14	91,65	96,45	5,3	98,25	7,3
3-chlorophénol(1) + 1-octanol(2)	363,25	0,2192	0,1743	20,5	0,2371	8,2
	368,26	0,2318	0,1866	19,5	0,2436	5,1
	373,17	0,2446	0,2002	18,1	0,2498	2,2
4-chlorophénol(1) + eau(2)	323,15	94,09	110,83	17,8	116,70	24,0
	333,15	91,60	106,56	16,3	111,88	22,1
	343,15	86,54	102,78	18,8	107,19	23,9

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
phénol(1) + 1-octanol(2)	363,27	0,2469	0,2451	0,7	0,2618	6,0
	368,27	0,2530	0,2617	3,4	0,2690	6,3
	373,15	0,2689	0,2799	8,1	0,2762	6,7
2-chlorophénol(1) + eau(2)	323,15	106,50	109,82	4,1	116,70	9,6
	333,15	101,40	106,16	5,1	111,88	10,3
	343,13	97,60	102,91	5,3	107,19	9,8
	353,12	93,10	100,01	6,8	102,65	10,3
2-chlorophénol(1) + 1-octanol(2)	363,14	88,7	97,42	8,7	98,25	11,8
	363,12	0,1625	0,1740	7,1	0,2369	45,8
	368,20	0,1694	0,1864	10,1	0,2435	43,7
	373,21	0,1762	0,2003	13,7	0,2498	41,8
3-chlorophénol(1) + eau(2)	323,15	108,92	110,83	1,8	116,70	7,2
	333,15	104,51	106,57	2,0	111,88	7,1
	343,13	99,61	102,79	3,2	107,20	7,6
	353,12	94,89	99,44	4,8	102,65	8,2
	363,14	91,65	96,45	5,3	98,25	7,3
3-chlorophénol(1) + 1-octanol(2)	363,25	0,2192	0,1743	20,5	0,2371	8,2
	368,26	0,2318	0,1866	19,5	0,2436	5,1
	373,17	0,2446	0,2002	18,1	0,2498	2,2
4-chlorophénol(1) + eau(2)	323,15	94,09	110,83	17,8	116,70	24,0
	333,15	91,60	106,56	16,3	111,88	22,1
	343,15	86,54	102,78	18,8	107,19	23,9

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
pentachlorophénol(1) + 1-octanol(2)	363,18	0,0985	0,0993	0,85	0,0492	50,0
	368,15	0,1022	0,1082	5,8	0,0508	50,3
	373,16	0,1060	0,1181	11,5	0,0522	50,7
benzène(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	1,09	1,87	71,4	0,96	12,0
	349,15	1,04	1,87	79,6	0,96	7,7
hexane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,80	2,69	3,8	2,40	14,2
	349,15	2,47	2,52	1,8	2,10	16,0
toluène(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	1,09	0,68	37,4	0,90	17,0
	349,15	1,04	1,22	16,9	1,01	3,0
heptane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,80	2,42	13,5	2,73	2,6
	349,15	2,50	2,24	10,4	2,31	7,8
octane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,81	2,18	22,6	3,07	9,2
	349,15	2,47	2,00	19,4	2,54	3,0
nonane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,81	1,95	30,5	3,44	22,3
	349,15	2,43	1,77	27,2	2,79	14,8
méthanol(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	13,90	5,16	62,9	3,01	78,3
éthanol(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	12,10	5,04	58,3	2,98	75,4
pentane(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	4,10	3,77	8,1	3,33	18,9
hexane(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	4,40	3,93	10,7	4,07	7,4
butane(1) + 1-chloro-naphtalène(2)	293,15	3,31	4,64	40,1	1,80	45,7
pentane(1) + 1-chloro-naphtalène(2)	293,15	3,43	5,10	48,6	2,12	38,3
	298,15	3,85	4,93	27,9	2,05	46,9
benzène(1) + 1-chloro-naphtalène(2)	293,15	1,32	1,13	14,5	0,94	28,8
	293,15	1,47	1,13	23,2	0,94	36,1

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
pentachlorophénol(1) + 1-octanol(2)	363,18	0,0985	0,0993	0,85	0,0492	50,0
	368,15	0,1022	0,1082	5,8	0,0508	50,3
	373,16	0,1060	0,1181	11,5	0,0522	50,7
benzène(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	1,09	1,87	71,4	0,96	12,0
	349,15	1,04	1,87	79,6	0,96	7,7
hexane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,80	2,69	3,8	2,40	14,2
	349,15	2,47	2,52	1,8	2,10	16,0
toluène(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	1,09	0,68	37,4	0,90	17,0
	349,15	1,04	1,22	16,9	1,01	3,0
heptane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,80	2,42	13,5	2,73	2,6
	349,15	2,50	2,24	10,4	2,31	7,8
octane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,81	2,18	22,6	3,07	9,2
	349,15	2,47	2,00	19,4	2,54	3,0
nonane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	336,15	2,81	1,95	30,5	3,44	22,3
	349,15	2,43	1,77	27,2	2,79	14,8
méthanol(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	13,90	5,16	62,9	3,01	78,3
éthanol(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	12,10	5,04	58,3	2,98	75,4
pentane(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	4,10	3,77	8,1	3,33	18,9
hexane(1) + α -chloro-toluène(2)	293,15	4,40	3,93	10,7	4,07	7,4
butane(1) + 1-chloro-naphtalène(2)	293,15	3,31	4,64	40,1	1,80	45,7
pentane(1) + 1-chloro-naphtalène(2)	293,15	3,43	5,10	48,6	2,12	38,3
	298,15	3,85	4,93	27,9	2,05	46,9
benzène(1) + 1-chloro-naphtalène(2)	293,15	1,32	1,13	14,5	0,94	28,8
	293,15	1,47	1,13	23,2	0,94	36,1

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
pentane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	303,15	2,97	3,44	15,7	2,93	1,5
benzène(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	303,15	1,25	1,87	49,4	0,96	23,2
hexane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	303,15	2,93	3,16	7,9	3,54	20,8
éthanol(1) + chlorobenzène(2)	298,15	15,59	0,0035	99,9	2,34	85,0
toluène(1) + chlorobenzène(2)	298,15	0,96	0,28	70,9	0,76	20,8
octane(1) + chlorobenzène(2)	298,15	2,19	2,62	19,7	2,98	36,2
toluène(1) + 1-butanol(2)	349,50	2,80	3,27	16,8	2,99	6,6
	359,90	2,61	3,16	21,2	2,85	9,2
	381,00	2,40	2,97	23,7	2,60	8,4
	389,90	2,27	2,90	27,6	2,51	10,4
heptane(1) + 1-octanol(2)	298,15	3,06	2,41	21,1	2,30	25,0
octane(1) + 1-octanol(2)	298,15	3,36	2,58	23,2	2,57	23,5
toluène(1) + eau(2)	285,65	7100	4740	33,2	6563	7,6
	293,15	4500	2655	41,0	4140	8,0
	295,15	9700	2284	76,5	3673	62,1
2-hydroxy-toluène(1) + eau(2)	298,15	403,10	677,01	68,0	537,82	33,4
	303,15	379,40	475,71	25,4	413,83	9,1
	308,15	314,40	336,51	7,0	320,16	1,8
3-hydroxy-toluène(1) + eau(2)	298,15	574,30	677,01	17,9	537,82	6,4
	303,15	554,30	475,71	14,2	413,83	25,3
	308,15	547,70	336,51	38,6	320,16	41,5
4-hydroxy-toluène(1) + eau(2)	298,15	738,20	677,01	8,3	537,82	27,1
	303,15	611,60	475,71	22,2	413,83	32,3
	308,15	510,00	336,51	34,0	320,16	37,2

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
pentane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	303,15	2,97	3,44	15,7	2,93	1,5
benzène(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	303,15	1,25	1,87	49,4	0,96	23,2
hexane(1) + 1,2,4-trichlorobenzène(2)	303,15	2,93	3,16	7,9	3,54	20,8
éthanol(1) + chlorobenzène(2)	298,15	15,59	0,0035	99,9	2,34	85,0
toluène(1) + chlorobenzène(2)	298,15	0,96	0,28	70,9	0,76	20,8
octane(1) + chlorobenzène(2)	298,15	2,19	2,62	19,7	2,98	36,2
toluène(1) + 1-butanol(2)	349,50	2,80	3,27	16,8	2,99	6,6
	359,90	2,61	3,16	21,2	2,85	9,2
	381,00	2,40	2,97	23,7	2,60	8,4
	389,90	2,27	2,90	27,6	2,51	10,4
heptane(1) + 1-octanol(2)	298,15	3,06	2,41	21,1	2,30	25,0
octane(1) + 1-octanol(2)	298,15	3,36	2,58	23,2	2,57	23,5
toluène(1) + eau(2)	285,65	7100	4740	33,2	6563	7,6
	293,15	4500	2655	41,0	4140	8,0
	295,15	9700	2284	76,5	3673	62,1
2-hydroxy-toluène(1) + eau(2)	298,15	403,10	677,01	68,0	537,82	33,4
	303,15	379,40	475,71	25,4	413,83	9,1
	308,15	314,40	336,51	7,0	320,16	1,8
3-hydroxy-toluène(1) + eau(2)	298,15	574,30	677,01	17,9	537,82	6,4
	303,15	554,30	475,71	14,2	413,83	25,3
	308,15	547,70	336,51	38,6	320,16	41,5
4-hydroxy-toluène(1) + eau(2)	298,15	738,20	677,01	8,3	537,82	27,1
	303,15	611,60	475,71	22,2	413,83	32,3
	308,15	510,00	336,51	34,0	320,16	37,2

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
méthanol(1) + 1-pentanol(2)	328,15	1,20	0,98	18,1	1,13	5,4
éthanol(1) + 1-pentanol(2)	308,15	1,09	1,00	8,5	1,07	2,2
	313,15	1,12	1,00	11,0	1,07	4,8
	318,15	1,17	1,00	14,8	1,07	8,8
	323,15	1,12	1,00	11,0	1,07	4,7
	328,15	1,14	1,00	12,5	1,07	6,4
pentane(1) + 1-pentanol(2)	303,45	3,82	2,77	27,6	2,46	35,7
	308,15	4,31	2,76	36,1	2,44	43,3
	313,15	3,82	2,74	28,2	2,43	36,4
	318,15	3,69	2,73	26,1	2,42	34,5
	323,45	3,68	2,71	26,4	2,40	34,8
	328,15	3,53	2,69	23,7	2,38	32,5
benzène(1) + 1-pentanol(2)	303,45	2,59	2,39	7,6	2,69	3,9
	308,15	2,93	2,36	19,4	2,65	9,7
	313,15	2,59	2,32	10,3	2,60	0,3
	318,15	2,66	2,28	14,1	2,55	4,2
	323,55	2,50	2,24	10,4	2,49	0,2
	328,15	2,62	2,20	15,9	2,45	6,5
hexane(1) + 1-pentanol(1)	303,45	4,11	2,98	27,6	2,87	30,3
	308,15	4,26	2,96	30,4	2,85	33,1
	313,15	4,10	2,95	28,1	2,83	30,9
	318,15	4,17	2,93	29,8	2,81	32,6
	323,45	3,96	2,91	26,6	2,79	29,6
	328,15	3,68	2,89	21,6	2,77	24,7

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
méthanol(1) + 1-pentanol(2)	328,15	1,20	0,98	18,1	1,13	5,4
éthanol(1) + 1-pentanol(2)	308,15	1,09	1,00	8,5	1,07	2,2
	313,15	1,12	1,00	11,0	1,07	4,8
	318,15	1,17	1,00	14,8	1,07	8,8
	323,15	1,12	1,00	11,0	1,07	4,7
	328,15	1,14	1,00	12,5	1,07	6,4
pentane(1) + 1-pentanol(2)	303,45	3,82	2,77	27,6	2,46	35,7
	308,15	4,31	2,76	36,1	2,44	43,3
	313,15	3,82	2,74	28,2	2,43	36,4
	318,15	3,69	2,73	26,1	2,42	34,5
	323,45	3,68	2,71	26,4	2,40	34,8
	328,15	3,53	2,69	23,7	2,38	32,5
benzène(1) + 1-pentanol(2)	303,45	2,59	2,39	7,6	2,69	3,9
	308,15	2,93	2,36	19,4	2,65	9,7
	313,15	2,59	2,32	10,3	2,60	0,3
	318,15	2,66	2,28	14,1	2,55	4,2
	323,55	2,50	2,24	10,4	2,49	0,2
	328,15	2,62	2,20	15,9	2,45	6,5
hexane(1) + 1-pentanol(1)	303,45	4,11	2,98	27,6	2,87	30,3
	308,15	4,26	2,96	30,4	2,85	33,1
	313,15	4,10	2,95	28,1	2,83	30,9
	318,15	4,17	2,93	29,8	2,81	32,6
	323,45	3,96	2,91	26,6	2,79	29,6
	328,15	3,68	2,89	21,6	2,77	24,7

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
heptane(1) + 1-butanol(2)	293,15	7,00	3,65	47,9	4,02	42,6
	298,15	5,14	3,64	29,3	3,99	22,3
benzène(1) + 1-butanol(2)	298,15	2,84	2,80	1,5	3,15	11,1
eau(1) + 1-butanol(2)	343,15	3,27	0,00	100	3,37	3,1
	353,15	3,12	0,00	100	3,39	8,6
	363,15	3,07	0,00	100	3,39	10,3
	363,15	4,00	0,00	100	3,39	15,3
	372,15	2,97	0,00	100	3,37	13,6
	373,15	4,00	0,00	100	3,37	15,7
	383,15	2,90	0,00	100	3,34	15,3
méthanol(1) + toluène(2)	293,15	23,10	13,08	43,4	6,69	71,0
	380,95	5,00	5,35	7,1	4,26	14,7
éthanol(1) + toluène(2)	293,15	18,00	12,22	32,1	6,20	65,5
propanol(1) + toluène(2)	338,15	6,23	6,63	6,4	4,38	29,7
pentane(1) + toluène(2)	298,15	1,80	2,17	20,7	2,42	34,3
hexane(1) + toluène(2)	293,15	1,74	2,19	26,1	2,83	62,7
benzène(1) + toluène(2)	293,15	0,99	1,05	6,3	0,95	4,5
	298,15	0,98	1,06	7,9	0,95	3,5
éthanol(1) + benzène(2)	307,25	14,40	8,66	39,8	9,29	35,5
	307,25	14,20	8,66	39,0	9,29	34,6
	317,35	11,90	7,55	36,6	8,25	30,7
	317,65	10,90	7,52	31,0	8,22	24,6
	320,95	10,80	7,20	33,3	7,92	26,7
	320,95	10,10	7,20	28,7	7,92	21,6

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
heptane(1) + 1-butanol(2)	293,15	7,00	3,65	47,9	4,02	42,6
	298,15	5,14	3,64	29,3	3,99	22,3
benzène(1) + 1-butanol(2)	298,15	2,84	2,80	1,5	3,15	11,1
eau(1) + 1-butanol(2)	343,15	3,27	0,00	100	3,37	3,1
	353,15	3,12	0,00	100	3,39	8,6
	363,15	3,07	0,00	100	3,39	10,3
	363,15	4,00	0,00	100	3,39	15,3
	372,15	2,97	0,00	100	3,37	13,6
	373,15	4,00	0,00	100	3,37	15,7
méthanol(1) + toluène(2)	383,15	2,90	0,00	100	3,34	15,3
	293,15	23,10	13,08	43,4	6,69	71,0
	380,95	5,00	5,35	7,1	4,26	14,7
	293,15	18,00	12,22	32,1	6,20	65,5
propanol(1) + toluène(2)	338,15	6,23	6,63	6,4	4,38	29,7
pentane(1) + toluène(2)	298,15	1,80	2,17	20,7	2,42	34,3
hexane(1) + toluène(2)	293,15	1,74	2,19	26,1	2,83	62,7
benzène(1) + toluène(2)	293,15	0,99	1,05	6,3	0,95	4,5
	298,15	0,98	1,06	7,9	0,95	3,5
éthanol(1) + benzène(2)	307,25	14,40	8,66	39,8	9,29	35,5
	307,25	14,20	8,66	39,0	9,29	34,6
	317,35	11,90	7,55	36,6	8,25	30,7
	317,65	10,90	7,52	31,0	8,22	24,6
	320,95	10,80	7,20	33,3	7,92	26,7
	320,95	10,10	7,20	28,7	7,92	21,6

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
benzène(1) + phénol(2)	323,15	2,51	2,07	17,4	1,68	33,2
	328,15	2,87	2,06	28,1	1,67	42,0
	328,15	2,99	2,06	31,0	1,67	44,3
	343,15	2,62	2,03	22,6	1,63	37,7
	358,15	2,53	1,99	21,4	1,60	36,9
	373,15	2,49	1,95	21,8	1,56	37,2
hexane(1) + phénol(2)	298,15	15,20	15,90	4,6	13,56	10,8
	303,15	14,10	15,23	8,0	13,32	5,5
	307,15	14,20	14,71	3,6	13,13	7,5
	313,15	17,80	13,97	21,5	12,85	27,8
	318,15	13,89	13,39	3,6	13,61	9,2
	321,15	17,10	13,05	23,7	12,47	29,1
	323,15	13,00	12,83	1,3	12,37	4,8
	323,15	11,36	12,83	12,9	12,37	8,9
	328,15	13,60	12,30	9,5	12,13	10,8
	328,15	13,32	12,30	7,6	12,13	8,9
	328,15	14,37	12,30	14,4	12,13	15,6
	333,15	13,70	11,80	13,9	11,90	13,2
	338,15	13,64	11,32	17,0	11,67	14,5
	343,15	12,85	10,87	15,4	11,44	11,0
	348,15	13,18	10,44	20,8	11,21	14,9
	358,15	12,10	9,64	20,3	10,77	11,0
	363,15	12,94	9,27	28,4	10,56	18,4
	373,15	11,70	8,59	26,6	10,15	13,3
toluène(1) + phénol(2)	313,15	3,58	3,34	6,7	2,35	34,4
	321,15	3,53	3,27	7,3	2,33	34,0

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
benzène(1) + phénol(2)	323,15	2,51	2,07	17,4	1,68	33,2
	328,15	2,87	2,06	28,1	1,67	42,0
	328,15	2,99	2,06	31,0	1,67	44,3
	343,15	2,62	2,03	22,6	1,63	37,7
	358,15	2,53	1,99	21,4	1,60	36,9
	373,15	2,49	1,95	21,8	1,56	37,2
hexane(1) + phénol(2)	298,15	15,20	15,90	4,6	13,56	10,8
	303,15	14,10	15,23	8,0	13,32	5,5
	307,15	14,20	14,71	3,6	13,13	7,5
	313,15	17,80	13,97	21,5	12,85	27,8
	318,15	13,89	13,39	3,6	13,61	9,2
	321,15	17,10	13,05	23,7	12,47	29,1
	323,15	13,00	12,83	1,3	12,37	4,8
	323,15	11,36	12,83	12,9	12,37	8,9
	328,15	13,60	12,30	9,5	12,13	10,8
	328,15	13,32	12,30	7,6	12,13	8,9
	328,15	14,37	12,30	14,4	12,13	15,6
	333,15	13,70	11,80	13,9	11,90	13,2
	338,15	13,64	11,32	17,0	11,67	14,5
	343,15	12,85	10,87	15,4	11,44	11,0
	348,15	13,18	10,44	20,8	11,21	14,9
	358,15	12,10	9,64	20,3	10,77	11,0
	363,15	12,94	9,27	28,4	10,56	18,4
373,15	11,70	8,59	26,6	10,15	13,3	
toluène(1) + phénol(2)	313,15	3,58	3,34	6,7	2,35	34,4
	321,15	3,53	3,27	7,3	2,33	34,0

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
octane(1) + phénol(2)	373,15	14,15	12,13	14,3	18,56	31,2
nonane(1) + phénol(2)	313,15	28,20	28,82	2,2	34,82	23,5
	321,15	26,80	26,14	2,5	33,35	24,5
pentane(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	7,44	6,43	13,6	6,42	13,7
benzène(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	2,20	1,70	22,9	1,18	46,3
hexane(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	8,62	7,59	12,0	8,72	1,1
heptane(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	10,00	8,94	10,6	11,72	17,2
pentane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	11,80	6,43	45,5	6,42	45,6
benzène(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	2,53	1,70	32,9	1,18	53,3
	313,15	2,77	1,73	37,7	1,14	58,7
	321,15	2,76	1,74	37,1	1,13	59,2
hexane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	13,80	7,59	45,0	8,72	36,8
	313,15	13,20	7,17	45,7	8,18	38,0
	321,15	12,80	6,97	45,5	7,83	38,8
toluène(1) + α -hydroxy-toluène(2)	313,15	3,37	2,09	38,1	1,61	52,2
	321,15	3,39	2,07	39,1	1,58	53,4
heptane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	16,30	8,94	45,2	11,72	28,1
	313,15	15,60	8,38	46,3	10,90	30,2
	321,15	15,30	8,12	47,0	10,37	32,3
octane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	313,15	18,50	9,77	47,2	14,41	22,1
	321,15	17,90	9,43	47,3	13,63	23,9
nonane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	313,15	21,80	11,38	47,8	18,96	13,0
	321,15	21,70	10,94	49,6	17,82	17,9
benzène(1) + 2-méthoxy-phénol(2)	321,15	2,09	3,04	45,6	2,04	2,2

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
octane(1) + phénol(2)	373,15	14,15	12,13	14,3	18,56	31,2
nonane(1) + phénol(2)	313,15	28,20	28,82	2,2	34,82	23,5
	321,15	26,80	26,14	2,5	33,35	24,5
pentane(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	7,44	6,43	13,6	6,42	13,7
benzène(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	2,20	1,70	22,9	1,18	46,3
hexane(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	8,62	7,59	12,0	8,72	1,1
heptane(1) + 3-hydroxy-toluène(2)	298,15	10,00	8,94	10,6	11,72	17,2
pentane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	11,80	6,43	45,5	6,42	45,6
benzène(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	2,53	1,70	32,9	1,18	53,3
	313,15	2,77	1,73	37,7	1,14	58,7
	321,15	2,76	1,74	37,1	1,13	59,2
hexane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	13,80	7,59	45,0	8,72	36,8
	313,15	13,20	7,17	45,7	8,18	38,0
	321,15	12,80	6,97	45,5	7,83	38,8
toluène(1) + α -hydroxy-toluène(2)	313,15	3,37	2,09	38,1	1,61	52,2
	321,15	3,39	2,07	39,1	1,58	53,4
heptane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	298,15	16,30	8,94	45,2	11,72	28,1
	313,15	15,60	8,38	46,3	10,90	30,2
	321,15	15,30	8,12	47,0	10,37	32,3
octane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	313,15	18,50	9,77	47,2	14,41	22,1
	321,15	17,90	9,43	47,3	13,63	23,9
nonane(1) + α -hydroxy-toluène(2)	313,15	21,80	11,38	47,8	18,96	13,0
	321,15	21,70	10,94	49,6	17,82	17,9
benzène(1) + 2-méthoxy-phénol(2)	321,15	2,09	3,04	45,6	2,04	2,2

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
éthanol(1) + hexane(2)	297,55	59,40	46,39	21,9	46,31	22,0
	304,75	38,00	36,52	3,9	39,41	3,7
	316,55	37,60	25,30	32,7	30,77	18,2
	316,65	35,40	25,23	28,7	30,71	13,2
	322,55	23,00	21,23	7,7	27,34	18,9
	333,95	22,40	15,51	30,8	22,11	1,3
	333,95	21,90	15,51	29,2	22,11	1,0
	351,45	14,70	10,02	31,8	16,45	11,9
	351,55	14,80	10,00	32,5	16,42	10,9
1-propanol(1) + hexane(2)	300,95	39,00	38,55	1,2	35,55	8,8
	315,25	26,10	24,56	5,9	26,25	0,6
	331,75	16,60	15,41	7,2	19,18	15,5
	340,05	13,70	12,44	9,2	16,59	21,1
1-butanol(1) + hexane(2)	300,95	33,00	35,82	8,6	30,00	9,1
	315,25	22,50	22,88	1,7	22,21	1,3
	331,75	15,10	14,40	4,6	16,28	7,8
	340,25	12,20	11,59	5,0	14,07	15,3
toluène(1) + hexane(2)	304,75	1,59	1,80	12,9	1,95	22,7
	322,75	1,46	1,72	17,7	1,86	27,2
éthanol(1) + heptane(2)	293,15	51,00	49,18	3,6	49,72	2,5
	314,45	36,30	24,54	32,4	31,10	14,3
	314,55	34,60	24,47	29,3	31,04	10,3
	323,15	17,30	19,00	9,8	26,18	51,3
	332,15	23,20	14,81	36,1	22,13	4,6

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
éthanol(1) + hexane(2)	297,55	59,40	46,39	21,9	46,31	22,0
	304,75	38,00	36,52	3,9	39,41	3,7
	316,55	37,60	25,30	32,7	30,77	18,2
	316,65	35,40	25,23	28,7	30,71	13,2
	322,55	23,00	21,23	7,7	27,34	18,9
	333,95	22,40	15,51	30,8	22,11	1,3
	333,95	21,90	15,51	29,2	22,11	1,0
	351,45	14,70	10,02	31,8	16,45	11,9
	351,55	14,80	10,00	32,5	16,42	10,9
1-propanol(1) + hexane(2)	300,95	39,00	38,55	1,2	35,55	8,8
	315,25	26,10	24,56	5,9	26,25	0,6
	331,75	16,60	15,41	7,2	19,18	15,5
	340,05	13,70	12,44	9,2	16,59	21,1
1-butanol(1) + hexane(2)	300,95	33,00	35,82	8,6	30,00	9,1
	315,25	22,50	22,88	1,7	22,21	1,3
	331,75	15,10	14,40	4,6	16,28	7,8
	340,25	12,20	11,59	5,0	14,07	15,3
toluène(1) + hexane(2)	304,75	1,59	1,80	12,9	1,95	22,7
	322,75	1,46	1,72	17,7	1,86	27,2
éthanol(1) + heptane(2)	293,15	51,00	49,18	3,6	49,72	2,5
	314,45	36,30	24,54	32,4	31,10	14,3
	314,55	34,60	24,47	29,3	31,04	10,3
	323,15	17,30	19,00	9,8	26,18	51,3
	332,15	23,20	14,81	36,1	22,13	4,6

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen		
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	
benzène(1) + octane(2)	328,15	1,39	1,37	1,1	1,43	2,9	
	348,15	1,30	1,28	1,5	1,34	3,1	
	388,15	1,20	1,08	9,8	1,17	2,8	
éthanol(1) + nonane(2)	296,15	51,70	38,34	25,8	43,44	16,0	
	296,15	50,70	38,34	24,4	43,44	14,3	
	302,35	42,40	31,12	26,6	37,74	11,0	
	312,25	32,60	22,71	30,4	30,51	6,4	
	312,35	32,30	22,64	29,9	30,45	5,7	
	314,95	30,40	20,91	31,2	28,87	5,0	
	315,45	30,40	20,60	32,2	28,57	6,0	
	323,65	24,20	16,21	33,0	24,31	0,4	
	323,65	23,80	16,21	31,9	24,31	2,1	
	333,85	18,60	12,25	34,1	20,12	8,2	
	333,95	18,80	12,22	35,0	20,08	6,8	
	355,45	11,40	7,19	36,9	14,02	23,0	
	355,45	11,50	7,19	37,4	14,02	22,0	
	benzène(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	1,88	1,55	17,8	1,34	28,6
		385,15	1,84	1,53	16,7	1,33	27,5
hexane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	8,10	8,20	1,2	6,01	25,9	
	385,15	7,79	7,77	0,3	5,84	25,1	
toluène(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	2,18	1,94	11,2	1,56	28,6	
	385,15	2,12	1,87	11,9	1,52	28,3	
heptane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	9,58	9,74	1,7	7,77	18,8	
	385,15	9,22	9,17	0,6	7,52	18,4	

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen		
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	
benzène(1) + octane(2)	328,15	1,39	1,37	1,1	1,43	2,9	
	348,15	1,30	1,28	1,5	1,34	3,1	
	388,15	1,20	1,08	9,8	1,17	2,8	
éthanol(1) + nonane(2)	296,15	51,70	38,34	25,8	43,44	16,0	
	296,15	50,70	38,34	24,4	43,44	14,3	
	302,35	42,40	31,12	26,6	37,74	11,0	
	312,25	32,60	22,71	30,4	30,51	6,4	
	312,35	32,30	22,64	29,9	30,45	5,7	
	314,95	30,40	20,91	31,2	28,87	5,0	
	315,45	30,40	20,60	32,2	28,57	6,0	
	323,65	24,20	16,21	33,0	24,31	0,4	
	323,65	23,80	16,21	31,9	24,31	2,1	
	333,85	18,60	12,25	34,1	20,12	8,2	
	333,95	18,80	12,22	35,0	20,08	6,8	
	355,45	11,40	7,19	36,9	14,02	23,0	
	355,45	11,50	7,19	37,4	14,02	22,0	
	benzène(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	1,88	1,55	17,8	1,34	28,6
		385,15	1,84	1,53	16,7	1,33	27,5
hexane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	8,10	8,20	1,2	6,01	25,9	
	385,15	7,79	7,77	0,3	5,84	25,1	
toluène(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	2,18	1,94	11,2	1,56	28,6	
	385,15	2,12	1,87	11,9	1,52	28,3	
heptane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	9,58	9,74	1,7	7,77	18,8	
	385,15	9,22	9,17	0,6	7,52	18,4	

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
ethyl-benzène(1) + 1-dodécanol(1)	333,15	2,12	1,77	16,6	1,60	24,4
	315,95	1,79	1,66	7,3	1,54	14,1
	326,15	1,64	1,61	1,9	1,49	9,0
octane(1) + 1-dodécanol(2)	333,15	1,41	1,57	11,7	1,46	3,7
	315,95	2,41	1,93	19,8	1,81	24,9
	326,15	2,24	1,90	15,2	1,78	20,6
1-pentanol(1) + phénanthrène(2)	333,15	2,22	1,87	15,6	1,76	20,9
	393,15	2,88	3,17	10,1	2,75	4,4
	353,15	2,15	2,28	5,8	1,83	14,7
benzène(1) + phénanthrène(2)	374,15	1,35	0,99	26,8	0,90	33,5
	383,15	1,33	0,99	25,7	0,90	32,5
	393,15	1,41	0,99	29,9	0,90	36,3
	353,15	1,27	0,99	22,2	0,90	29,3
hexane(1) + phénanthrène(2)	374,15	3,93	3,55	9,7	4,41	64,1
	393,15	4,16	3,05	26,6	1,27	69,5
	353,15	3,61	2,00	44,7	0,94	73,9
toluène(1) + phénanthrène(2)	374,15	1,40	1,19	15,2	0,90	35,4
	383,15	1,45	1,19	17,9	0,90	37,6
	383,15	1,39	1,19	14,3	0,90	34,9
	393,15	1,43	1,19	16,6	0,91	36,7
	453,15	1,31	1,18	10,3	0,91	30,7
méthoxy-benzène(1) + phénanthrène(2)	383,15	1,13	1,96	73,4	2,58	128,0
heptane(1) + phénanthrène(2)	374,15	4,02	3,79	5,8	1,52	62,3
	383,15	3,78	3,49	7,8	1,43	62,2

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
ethyl-benzène(1) + 1-dodécanol(1)	333,15	2,12	1,77	16,6	1,60	24,4
	315,95	1,79	1,66	7,3	1,54	14,1
	326,15	1,64	1,61	1,9	1,49	9,0
octane(1) + 1-dodécanol(2)	333,15	1,41	1,57	11,7	1,46	3,7
	315,95	2,41	1,93	19,8	1,81	24,9
	326,15	2,24	1,90	15,2	1,78	20,6
1-pentanol(1) + phénanthrène(2)	333,15	2,22	1,87	15,6	1,76	20,9
	393,15	2,88	3,17	10,1	2,75	4,4
	353,15	2,15	2,28	5,8	1,83	14,7
benzène(1) + phénanthrène(2)	374,15	1,35	0,99	26,8	0,90	33,5
	383,15	1,33	0,99	25,7	0,90	32,5
	393,15	1,41	0,99	29,9	0,90	36,3
	353,15	1,27	0,99	22,2	0,90	29,3
hexane(1) + phénanthrène(2)	374,15	3,93	3,55	9,7	4,41	64,1
	393,15	4,16	3,05	26,6	1,27	69,5
	353,15	3,61	2,00	44,7	0,94	73,9
toluène(1) + phénanthrène(2)	374,15	1,40	1,19	15,2	0,90	35,4
	383,15	1,45	1,19	17,9	0,90	37,6
	383,15	1,39	1,19	14,3	0,90	34,9
	393,15	1,43	1,19	16,6	0,91	36,7
	453,15	1,31	1,18	10,3	0,91	30,7
méthoxy-benzène(1) + phénanthrène(2)	383,15	1,13	1,96	73,4	2,58	128,0
heptane(1) + phénanthrène(2)	374,15	4,02	3,79	5,8	1,52	62,3
	383,15	3,78	3,49	7,8	1,43	62,2

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
benzène(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,56	1,37	12,1	1,15	26,3
	317,95	1,27	1,12	11,8	1,33	4,9
	329,25	1,53	1,07	30,1	1,27	16,8
	338,25	1,44	1,03	28,4	1,23	14,7
hexane(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,32	0,99	25,2	1,18	10,9
	317,95	1,70	1,53	9,8	1,33	21,5
	329,25	1,73	1,51	12,7	1,31	24,1
	338,25	1,79	1,49	16,9	1,30	27,6
toluène(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,64	1,46	11,1	1,28	22,2
	329,25	1,27	1,31	2,8	1,35	6,2
	338,25	1,22	1,27	4,0	1,31	7,1
heptane(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,13	1,23	8,7	1,26	11,5
	317,95	1,83	1,64	10,6	1,47	19,6
	329,25	1,82	1,61	11,7	1,45	20,6
	338,25	1,77	1,58	10,7	1,42	19,5
ethyl-benzène(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,67	1,55	7,5	1,40	16,2
	329,25	1,42	1,41	0,6	1,34	5,8
	338,25	1,35	1,38	1,9	1,31	3,2
octane(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,24	1,34	7,7	1,27	2,5
	329,25	1,91	1,70	10,8	1,58	17,5
	338,25	1,86	1,67	10,1	1,55	16,6
pentane(1) + 1-hexadécanol	348,95	1,73	1,63	5,8	1,52	12,1
	326,35	1,55	1,30	16,4	1,08	30,0
	347,25	1,42	1,26	11,3	1,06	25,5

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
benzène(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,56	1,37	12,1	1,15	26,3
	317,95	1,27	1,12	11,8	1,33	4,9
	329,25	1,53	1,07	30,1	1,27	16,8
	338,25	1,44	1,03	28,4	1,23	14,7
hexane(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,32	0,99	25,2	1,18	10,9
	317,95	1,70	1,53	9,8	1,33	21,5
	329,25	1,73	1,51	12,7	1,31	24,1
	338,25	1,79	1,49	16,9	1,30	27,6
toluène(1) + 1-tétradécanol(2)	348,95	1,64	1,46	11,1	1,28	22,2
	329,25	1,27	1,31	2,8	1,35	6,2
	338,25	1,22	1,27	4,0	1,31	7,1
	348,95	1,13	1,23	8,7	1,26	11,5
heptane(1) + 1-tétradécanol(2)	317,95	1,83	1,64	10,6	1,47	19,6
	329,25	1,82	1,61	11,7	1,45	20,6
	338,25	1,77	1,58	10,7	1,42	19,5
	348,95	1,67	1,55	7,5	1,40	16,2
ethyl-benzène(1) + 1-tétradécanol(2)	329,25	1,42	1,41	0,6	1,34	5,8
	338,25	1,35	1,38	1,9	1,31	3,2
	348,95	1,24	1,34	7,7	1,27	2,5
octane(1) + 1-tétradécanol(2)	329,25	1,91	1,70	10,8	1,58	17,5
	338,25	1,86	1,67	10,1	1,55	16,6
	348,95	1,73	1,63	5,8	1,52	12,1
pentane(1) + 1-hexadécanol	326,35	1,55	1,30	16,4	1,08	30,0
	347,25	1,42	1,26	11,3	1,06	25,5

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
ethyl-benzène(1) + 1-hexadécanol(2)	453,15	1,08	1,04	4,0	0,96	10,7
benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,81	0,71	11,9	0,89	10,4
	363,25	0,80	0,69	13,8	0,86	8,0
	373,05	0,78	0,67	14,3	0,84	7,0
toluène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,87	0,87	0,3	0,97	11,9
	363,25	0,86	0,85	1,4	0,95	10,2
	373,05	0,83	0,83	0,2	0,92	11,3
1,2-dimethyl-benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,91	1,16	27,6	0,97	6,8
	363,25	0,91	1,14	25,7	0,96	5,1
	373,05	0,89	1,13	26,7	0,94	5,8
1,3-dimethyl-benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,92	1,16	26,2	0,97	5,6
	363,25	0,91	1,14	25,7	0,96	5,1
	373,05	0,89	1,13	26,7	0,94	5,8
1,4-dimethyl-benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,90	1,16	29,0	0,97	8,0
	363,25	0,89	1,14	28,5	0,96	7,5
	373,05	0,88	1,13	28,2	0,94	7,0
benzène(1) + méthanol(2)	298,15	7,00	5,56	20,5	6,60	5,7
	333,15	5,80	5,16	11,0	6,08	4,8
	373,15	4,70	4,52	3,9	5,38	14,4
toluène(1) + méthanol(2)	298,15	10,04	8,92	11,1	10,32	2,8
	307,15	9,84	8,72	11,4	10,01	1,7
	308,65	9,70	8,68	10,5	9,96	2,6
	318,45	9,42	8,45	10,3	9,61	2,0
	328,45	9,15	8,21	10,2	9,25	1,1

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
ethyl-benzène(1) + 1-hexadécanol(2)	453,15	1,08	1,04	4,0	0,96	10,7
benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,81	0,71	11,9	0,89	10,4
	363,25	0,80	0,69	13,8	0,86	8,0
	373,05	0,78	0,67	14,3	0,84	7,0
toluène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,87	0,87	0,3	0,97	11,9
	363,25	0,86	0,85	1,4	0,95	10,2
	373,05	0,83	0,83	0,2	0,92	11,3
1,2-dimethyl-benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,91	1,16	27,6	0,97	6,8
	363,25	0,91	1,14	25,7	0,96	5,1
	373,05	0,89	1,13	26,7	0,94	5,8
1,3-dimethyl-benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,92	1,16	26,2	0,97	5,6
	363,25	0,91	1,14	25,7	0,96	5,1
	373,05	0,89	1,13	26,7	0,94	5,8
1,4-dimethyl-benzène(1) + 1-docosanol(2)	353,55	0,90	1,16	29,0	0,97	8,0
	363,25	0,89	1,14	28,5	0,96	7,5
	373,05	0,88	1,13	28,2	0,94	7,0
benzène(1) + méthanol(2)	298,15	7,00	5,56	20,5	6,60	5,7
	333,15	5,80	5,16	11,0	6,08	4,8
	373,15	4,70	4,52	3,9	5,38	14,4
toluène(1) + méthanol(2)	298,15	10,04	8,92	11,1	10,32	2,8
	307,15	9,84	8,72	11,4	10,01	1,7
	308,65	9,70	8,68	10,5	9,96	2,6
	318,45	9,42	8,45	10,3	9,61	2,0
	328,45	9,15	8,21	10,2	9,25	1,1

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
benzène(1) + 1-butanol(2)	305,15	2,81	2,75	2,2	3,08	9,7
	308,15	2,96	2,73	7,9	3,05	3,0
	309,65	2,79	2,71	2,7	3,03	8,7
	309,95	2,77	2,71	2,1	3,03	9,4
	314,45	2,80	2,67	4,5	2,98	6,5
	315,45	2,75	2,67	3,0	2,97	8,0
	318,15	2,94	2,64	10,1	2,94	0,0
	321,05	2,74	2,62	4,5	2,91	6,2
	328,15	2,81	2,55	9,2	2,83	0,7
	toluène(1) + 1-butanol(2)	282,35	3,28	3,30	0,6	2,96
282,55		3,15	3,34	6,1	3,96	25,6
292,85		3,18	3,89	22,3	3,81	19,8
296,75		3,16	3,86	22,2	3,75	18,8
298,15		3,42	3,85	12,5	3,73	9,2
300,05		3,19	3,83	20,0	3,70	16,1
300,45		3,20	3,82	19,5	3,70	15,6
305,15		3,16	3,77	19,3	3,63	14,8
308,15		3,19	3,74	17,1	3,58	12,3
309,65		3,14	3,72	18,4	3,56	13,4
309,95		3,07	3,72	21,0	3,56	15,8
314,45		3,15	3,66	16,3	3,49	10,7
315,45		3,20	3,65	14,1	3,47	8,5
318,15		3,30	3,62	9,7	3,43	4,0
321,05		3,08	3,59	16,5	3,39	10,0

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
benzène(1) + 1-butanol(2)	305,15	2,81	2,75	2,2	3,08	9,7
	308,15	2,96	2,73	7,9	3,05	3,0
	309,65	2,79	2,71	2,7	3,03	8,7
	309,95	2,77	2,71	2,1	3,03	9,4
	314,45	2,80	2,67	4,5	2,98	6,5
	315,45	2,75	2,67	3,0	2,97	8,0
	318,15	2,94	2,64	10,1	2,94	0,0
	321,05	2,74	2,62	4,5	2,91	6,2
	328,15	2,81	2,55	9,2	2,83	0,7
	toluène(1) + 1-butanol(2)	282,35	3,28	3,30	0,6	2,96
282,55		3,15	3,34	6,1	3,96	25,6
292,85		3,18	3,89	22,3	3,81	19,8
296,75		3,16	3,86	22,2	3,75	18,8
298,15		3,42	3,85	12,5	3,73	9,2
300,05		3,19	3,83	20,0	3,70	16,1
300,45		3,20	3,82	19,5	3,70	15,6
305,15		3,16	3,77	19,3	3,63	14,8
308,15		3,19	3,74	17,1	3,58	12,3
309,65		3,14	3,72	18,4	3,56	13,4
309,95		3,07	3,72	21,0	3,56	15,8
314,45		3,15	3,66	16,3	3,49	10,7
315,45		3,20	3,65	14,1	3,47	8,5
318,15		3,30	3,62	9,7	3,43	4,0
321,05		3,08	3,59	16,5	3,39	10,0

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty\text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty\text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
hexane(1) + phénol(2)	314,85	13,50	13,77	2,0	12,77	5,4
	318,55	13,10	13,34	1,8	12,59	3,9
	323,55	12,60	12,79	1,5	12,35	2,0
	328,35	12,030	12,28	0,2	12,12	1,4
	333,15	12,00	11,80	1,7	11,90	0,9
	373,15	8,70	8,59	1,3	10,15	16,6
toluène(1) + phénol(2)	343,15	2,92	3,02	3,3	2,25	23,0
heptane(1) + phénol(2)	314,85	16,30	15,51	7,4	17,89	9,8
	318,55	15,80	16,89	6,9	17,61	11,4
	323,55	15,00	16,09	7,3	17,23	14,8
	328,35	14,60	15,37	5,2	16,87	15,5
	343,15	12,50	13,36	6,9	15,78	26,2
	361,15	10,25	11,34	10,7	14,54	41,8
octane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	11,00	11,55	5,0	9,99	9,2
	385,15	10,60	10,78	1,7	9,62	9,2
nonane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	12,40	13,66	10,2	12,75	2,8
	385,15	11,90	12,66	6,4	12,24	2,9
benzène(1) + 1,4-diméthyl-naphtalène(2)	331,15	1,45	1,07	26,1	0,85	41,5
	349,15	1,42	1,07	24,7	0,85	40,1
hexane(1) + 1,4-diméthyl-naphtalène(2)	331,15	2,90	2,80	3,6	2,33	19,7
	349,15	2,70	2,63	2,6	2,03	24,6

Système binaire	T (K)	Gmehling			Larsen	
		$\gamma_1^{\infty \text{Exp}}$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$	$\gamma_1^{\infty \text{Cal}}$	$ \Delta (\%)$
hexane(1) + phénol(2)	314,85	13,50	13,77	2,0	12,77	5,4
	318,55	13,10	13,34	1,8	12,59	3,9
	323,55	12,60	12,79	1,5	12,35	2,0
	328,35	12,030	12,28	0,2	12,12	1,4
	333,15	12,00	11,80	1,7	11,90	0,9
	373,15	8,70	8,59	1,3	10,15	16,6
toluène(1) + phénol(2)	343,15	2,92	3,02	3,3	2,25	23,0
heptane(1) + phénol(2)	314,85	16,30	15,51	7,4	17,89	9,8
	318,55	15,80	16,89	6,9	17,61	11,4
	323,55	15,00	16,09	7,3	17,23	14,8
	328,35	14,60	15,37	5,2	16,87	15,5
	343,15	12,50	13,36	6,9	15,78	26,2
	361,15	10,25	11,34	10,7	14,54	41,8
octane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	11,00	11,55	5,0	9,99	9,2
	385,15	10,60	10,78	1,7	9,62	9,2
nonane(1) + 1-hydroxy-naphtalène(2)	378,15	12,40	13,66	10,2	12,75	2,8
	385,15	11,90	12,66	6,4	12,24	2,9
benzène(1) + 1,4-diméthyl-naphtalène(2)	331,15	1,45	1,07	26,1	0,85	41,5
	349,15	1,42	1,07	24,7	0,85	40,1
hexane(1) + 1,4-diméthyl-naphtalène(2)	331,15	2,90	2,80	3,6	2,33	19,7
	349,15	2,70	2,63	2,6	2,03	24,6

Système binaire	T (K)	np	Gmehling σ (%)	Larsen σ (%)
éthanol + chlorobenzène	323,15	11	28,3	28,7
heptane + α -chloro-toluène	298,15	6	8,9	14,3
1-octanol + benzène	298,15	3	11,9	8,3
1-pentanol + 2,3-diméthyl-phénol	298,15	6	31,7	14,8
4-méthyl-phénol + 2-méthyl-naphtalène	353,45	9	10,8	16,7
méthanol + benzène	308,15	2	22,6	14,8
	298,15	64	20,4	16,5
	318,15	26	14,3	9,4
méthanol + toluène	298,15	9	16,4	24,2
	308,15	5	20,5	14,4
	298,15	30	14,5	28,9
éthanol + benzène	298,18	12	16,4	25,4
	308,15	10	14,8	16,0
	318,15	7	10,5	10,8
éthanol + toluène	308,15	8	9,5	15,9
	298,15	13	19,1	49,0
benzène + 1-propanol	318,15	7	5,8	6,8
	298,15	6	11,0	10,4
	308,15	6	8,3	6,4
	318,15	3	4,0	0,9
benzène + 2-propanol	298,15	17	30,7	23,4
	308,15	16	30,0	26,2
	318,15	10	25,2	26,4
méthanol + eau	278,15	10	50,7	24,5

Système binaire	T (K)	np	Gmehling σ (%)	Larsen σ (%)
éthanol + chlorobenzène	323,15	11	28,3	28,7
heptane + α -chloro-toluène	298,15	6	8,9	14,3
1-octanol + benzène	298,15	3	11,9	8,3
1-pentanol + 2,3-dimethyl-phénol	298,15	6	31,7	14,8
4-methyl-phénol + 2-methyl-naphtalène	353,45	9	10,8	16,7
methanol + benzène	308,15	2	22,6	14,8
	298,15	64	20,4	16,5
	318,15	26	14,3	9,4
methanol + toluène	298,15	9	16,4	24,2
	308,15	5	20,5	14,4
	298,15	30	14,5	28,9
éthanol + benzène	298,18	12	16,4	25,4
	308,15	10	14,8	16,0
	318,15	7	10,5	10,8
éthanol + toluène	308,15	8	9,5	15,9
	298,15	13	19,1	49,0
benzène + 1-propanol	318,15	7	5,8	6,8
	298,15	6	11,0	10,4
	308,15	6	8,3	6,4
	318,15	3	4,0	0,9
benzène + 2-propanol	298,15	17	30,7	23,4
	308,15	16	30,0	26,2
	318,15	10	25,2	26,4
methanol + eau	278,15	10	50,7	24,5

Système binaire	T (K)	np	Gmehling σ (%)	Larsen σ (%)
hexane + 2-butanol	298,15	14	48,3	37,2
benzène + 1-pentanol	293,15	10	19,5	20,9
benzène + 1-hexanol	298,15	13	15,4	7,6
	308,15	5	10,0	6,8
benzène + 1-octanol	308,15	2	13,1	8,0
	313,15	33	12,1	7,1
benzène + 1-décanol	313,15	29	11,4	6,8
benzène + tridécanol	313,15	17	10,0	6,4
	333,15	7	12,0	3,0
benzène + pentadécane	298,15	25	27,6	20,5
benzène + 1-pentadécanol	333,15	9	17,0	7,8
ethylbenzène + α -hydroxy-toluène	298,15	15	43,5	31,7
1,3-dimethyl-benzène + 3-hydroxy-toluène	308,15	15	7,8	11,1
toluène + 1-octanol	298,15	23	6,8	7,8
	313,15	22	4,0	9,6
toluène + 1-décanol	298,15	32	4,8	10,0
	313,15	24	7,4	8,8
toluène + dodécane	298,15	31	4,7	17,2
toluène + tridécanol	333,15	10	4,2	10,3
toluène + 1-pentadécanol	333,15	11	5,8	12,3
toluène + hexadécane	298,15	24	7,1	13,6
1,4-dimethyl-benzène + 1-octanol	313,15	32	8,8	16,3
1,4-dimethyl-benzène + 1-décanol	313,15	32	5,2	16,1
1,4-dimethyl-benzène + tridécanol	313,15	7	17,4	25,5

Système binaire	T (K)	np	Gmehling $\sigma(\%)$	Larsen $\sigma(\%)$
1,4-dimethyl-benzène + tétradécane	298,15	27	16,7	11,3
1,4-dimethyl-benzène + 1-pentadécanol	333,15	9	12,6	7,2
1,4-dimethyl-benzène + hexadécane	298,15	8	3,0	7,8
tétradécane + 1-pentadécanol	333,15	6	43,2	14,6
benzène + 1-butanol	298,15	8	10,1	8,1
	308,15	10	6,8	3,6
	313,15	5	4,3	4,1
	318,15	7	6,4	7,7
	323,15	5	7,4	5,2