



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>

6126589

UNIVERSITE DE METZ

S/MZ 98/2

UFR Sciences Fondamentales et Appliquées
Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique
L.T.A.C.

THESE

présentée par

Mohammed JAOUI

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES
DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS EN SOLUTION
AQUEUSE

soutenue publiquement le 19 Mai 1998

Membres du Jury

Président :	M. DIRAND	Professeur - ENSIC - INPL (Nancy)
Rapporteurs :	J. JOSE	Professeur - Université de Lyon I
	H. V. KEHIAIAN	Directeur de recherche CNRS - Université de Paris VII
Examineurs :	P. VASSEUR	Professeur - Université de Metz
	M. ROGALSKI	Professeur - Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 174519 1

férences - Université de Metz
echerche CNRS - Université de Nancy I
férences - ENSIC - INPL (Nancy)

UNIVERSITE DE METZ

UFR Sciences Fondamentales et Appliquées
Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique
L.T.A.C.

THESE

présentée par

Mohammed JAOUI

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES
DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS EN SOLUTION
AQUEUSE

soutenue publiquement le 19 Mai 1998

Membres du Jury

Président :	M. DIRAND	Professeur - ENSIC - INPL (Nancy)
Rapporteurs :	J. JOSE	Professeur - Université de Lyon I
	H. V. KEHIAIAN	Directeur de recherche CNRS - Université de Paris VII
Examineurs :	P. VASSEUR	Professeur - Université de Metz
	M. ROGALSKI	Professeur - Université de Metz
	C. ACHARD	Maître de conférences - Université de Metz
	J. J. EHRHARDT	Directeur de recherche CNRS - Université de Nancy I
	R. SOLIMANDO	Maître de conférences - ENSIC - INPL (Nancy)

A mes parents

A mes frères et soeurs

-

A toute ma famille

A ma femme

Et à toutes les êtres qui me sont chers.

AVANT-PROPOS

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique de l'Université de Metz.

Je remercie Monsieur le Professeur Marek ROGALSKI pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

L'encadrement scientifique de ce travail a été assuré par Monsieur Marek ROGALSKI, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique. Il m'a encouragé tout au long de ce travail, et m'a fait profiter de son expérience, sa méthode pédagogique et sa générosité d'esprit. Je lui suis très reconnaissant et je lui exprime ma profonde gratitude.

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

Je remercie aussi Monsieur Christian Achard, Maître de conférences à l'Université de Metz pour son regard critique dans l'élaboration de ce travail et pour avoir accepté de faire partie de ce travail.

J'adresse aussi toute ma sympathie à mes collègues de laboratoire, et en particulier à Monsieur HASNAOUI Naser-Eddine, parmi lesquels j'ai pu travailler dans une ambiance cordiale.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION.....	9
--------------------------	----------

CHAPITRE I

ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE POLLUANTS.....	11
---	-----------

I.1 POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PAR LES COMPOSES PHENOLIQUES.....	12
I.1.1 Généralités.....	12
I.1.2 Evaluation de l'état des compartiments de l'environnement.....	14

I.2 PRESENTATION DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS.....	17
I.2.1 Chlorophénols (CP).....	17
I.2.1.1 Nomenclature.....	17
I.2.1.2 Formation.....	19
I.2.1.3 Utilisation.....	19
I.2.2 Nitrophénols (NP).....	20
I.2.2.1. Nomenclature.....	20

I.3 PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS.....	21
I.4 ORIGINE ET PURETE DES COMPOSES UTILISES DANS CETTE ETUDE.....	26
I.5 ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES.....	27
I.5.1 Description d'une solution aqueuse.....	27
I.5.1.1 Potentiel chimique.....	28
I.5.1.1.1 Définition.....	28
I.5.1.1.2 Fugacité.....	28
I.5.1.2 Solution idéale.....	29
I.5.1.2.1 Etat de référence.....	29
I.5.1.2.2 Idéalié.....	30
I.5.1.3 Solutions réelles (écart à l'idéalité).....	30
I.5.1.3.1 Activité, coefficient d'activité.....	30
I.5.1.3.2 Grandeur d'excès.....	31
I.5.1.4 Loi de HENRY et loi de RAOULT.....	31
I.5.1.4.1 Loi de HENRY.....	31
I.5.1.4.2 Loi de RAOULT.....	32
I.5.1.5 Solutions d'électrolytes.....	32
I.5.1.5.1 Potentiel chimiques des ions et des électrolytes.....	33
a) Etude en "composition apparente".....	33
b) Etude en "composition vraie".....	34
I.5.1.5.2 Activité et coefficient d'activité des ions et des électrolytes.....	34
a) Etats de référence.....	34
b) Activité et coefficient d'activité des ions et des électrolytes.....	35
I.5.2 Milieux colloïdaux.....	36
I.5.2.1 Surfactants.....	37

I.5.2.2 Les micelles.....	39
I.5.2.3 Emulsions et microémulsions.....	39
I.5.2.4 Propriétés physico-chimiques en solution aqueuse des surfactants utilisés dans cette étude à 298,15 K.....	41

CHAPITRE II

ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES DE PHASES

II.1 MISE AU POINT D'UNE METHODE

CONDUCTIMETRIQUE.....43

II.1.1. Généralités.....43

II.1.1.1 Introduction.....43

II.1.1.2 Conductivité spécifique.....43

II.1.1.3 Conductivité d'un équivalent ou conductivité équivalente.....44

II.1.1.4 Propriétés des ions dans un champ électrique.....45

II.1.1.4.1 Vitesse limite d'un ion.....45

II.1.1.4.2 Mobilité.....47

II.1.1.4.3 Conductivité équivalente ionique - Nombre de transport.....48

a) Conductivité équivalente ionique.....48

b) Nombre de transport.....49

II.1.1.5 Lois de conductivité.....50

II.1.1.5.1 Influence de la concentration.....50

II.1.1.5.2 Influence de la température.....51

II.1.1.5.3 Rôle du solvant.....51

II.1.1.6 Méthode expérimentale de détermination de la conductivité.....52

II.1.1.7 Compensation de la température.....55

II.1.2	Mesure de solubilité.....	56
II.1.2.1	Principe.....	56
II.1.2.2	Appareillage.....	56
II.1.2.3	Mode opératoire.....	57
II.1.2.3.1	Conditions d'utilisation de la cellule de mesure...61	
II.1.2.3.2	Vérification du dispositif.....61	
II.1.2.4	Résultats expérimentaux.....63	
II.1.2.4.1	Résultats.....63	
II.1.2.4.2	Exploitation des résultats.....68	
-	Emulsions.....68	
-	Détermination de la taille des émulsions.....72	
-	Application à la détermination de la solubilité des hydrocarbures.....72	
II.2	ANALYSE THERMIQUE SIMPLE.....	76
II.2.1	Principe de mesure.....	76
II.2.2	Dispositif expérimental.....	76
II.2.3	Fonctionnement.....	78
II.2.4	Etalonnage.....	79
II.2.4.1	Détermination de la température.....	79
II.2.4.2	Validation du montage expérimental avec un système de référence.....	80
II.2.5	Résultats expérimentaux.....	81
II.3	METHODE VISUELLE.....	84
II.3.1	Introduction.....	84
II.3.2	Résultats expérimentaux.....	85
II.4	DISCUSSION ET MODELISATION THERMODYNAMIQUE.....	89

II.4.1 Discussion des résultats.....	89
II.4.2 Modélisation thermodynamique.....	93
II.4.2.1 Modélisation de l'équilibre liquide-solide.....	93
II.4.2.2 Modélisation de l'équilibre liquide-liquide.....	98
II.4.2.2.1 Modèle de Cuevas <i>et al.</i> (1995).....	100
II.4.2.2.2 Modèle de Wegner (1972).....	102
II.4.2.3 Modélisation avec des modèles de l'enthalpie libre	
d'excès.....	105
II.4.2.3.1 Modèle NRTL (Non Random Two Liquids).....	105
II.4.2.3.2 Modèle UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical)....	107
II.4.2.3.3 Résultats.....	109

CHAPITRE III

MESURE ET CORRELATION DE LA SOLUBILITE ET DU COEFFICIENT DE PARTAGE DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS EN PRESENCE D'ADDITIFS

III.1 CONDUCTIVITE EQUIVALENTE LIMITE.....	119
III.1.1 Introduction.....	119
III.1.2. Technique expérimentale.....	120
III.1.3 Résultats expérimentaux.....	120
III.1.4 Discussion.....	125
III.2 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE	
PERFORMANCE EN PHASE INVERSE (R.P. - H.P.L.C.).....	130
III.2.1 Introduction.....	130

III.2.2 Principe de mesure du coefficient de partage.....	133
III.2.3 Description du dispositif expérimental.....	133
III.2.4 Mode opératoire.....	134
III.2.4.1 Préparation de la phase mobile.....	135
III.2.4.2 Préparation de la phase stationnaire.....	135
III.2.4.3 Détermination de la quantité d'octanol imprégnée dans la colonne.....	135
III.2.4.4 Stabilité de la phase stationnaire.....	136
III.2.4.5 Mesure.....	137
III.2.4.6 Etalonnage.....	138
III.2.4.7 Vérification du dispositif.....	141
III.2.5 Résultats expérimentaux et traitement des résultats.....	141
III.2.5.1 Résultats expérimentaux.....	141
III.2.5.2 Traitement des résultats.....	153
III.2.5.2.1 Relation entre $\log P_m$ et $\log P_{ow}$.....	154
III.2.5.2.2 Relation entre $\log P_m$ et la concentration du surfactant.....	156
III.2.5.2.3 Aspect thermodynamique.....	157
a) Relation entre l'enthalpie libre de transfert et $\ln P_m$.....	159
b) Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols (ou nitrophénols) dans l'eau en présence d'additifs.....	160
III.3 MESURE DE LA SOLUBILITE AQUEUSE DANS LE SYSTEME TERNAIRE EAU (1) + SOLUTE (2) + ADDITIF (3).....	171
III.3.1 Introduction.....	171
III.3.2 Dispositif expérimental.....	171
III.3.2.1 Mesures.....	173

III.3.2.2	Mesure d'un système de référence.....	175
III.3.3	Résultats expérimentaux.....	176
III.3.4	Discussion des résultats.....	199
III.3.4.1	Aspect thermodynamique.....	199
III.3.4.2	Capacité de solubilisation des surfactants $C_{i/s}$	203

CHAPITRE IV

ISOTHERMES D'ADSORPTION

IV.1	INTRODUCTION.....	210
IV.2	METHODE EXPERIMENTALE.....	212
IV.2.1	Principe de mesure.....	212
IV.2.2.	Description du dispositif.....	215
IV.3	PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA PHASE STATIONNAIRE.....	216
IV.3.1	Préparation de la phase stationnaire.....	216
IV.3.1.1	Charbon.....	216
IV.3.1.2	Asphaltènes.....	217
IV.3.1.3	Imprégnation de la silice avec des asphaltènes.....	218
IV.3.2	Caractérisation de la phases stationnaire.....	219
IV.3.2.1	Détermination de la granulométrie.....	219
IV.3.2.2	Remplissage de la colonne.....	219
IV.3.2.3	Détermination de la porosité.....	219
	- Chromatographie en phase liquide.....	220
	- Chromatographie en phase gazeuse.....	221
IV.3.3	Etalonnage - Relation $V = f(C)$	222
IV.4	RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION.....	224
IV.4.1	Résultats expérimentaux.....	224
IV.4.1.1	Phase stationnaire : asphaltènes.....	225
IV.4.1.2	Phase stationnaire : asphaltènes déposés sur	

la silice.....	229
IV.4.1.3 Phase stationnaire : charbon.....	232
IV.4.2 Discussion.....	234
IV.4.2.1 Phase stationnaire : Asphaltènes.....	234
IV.4.2.2 Phase stationnaire : Silice imprégnée à 15 % d'asphaltènes.....	235
IV.4.2.3 Phase stationnaire : charbon.....	235
IV.5 MODELISATION.....	236
IV.5.1 Modèle de Freundlich.....	236
IV.5.2 Modèle de Langmuir.....	238
a) Langmuir I.....	239
b) Langmuir II.....	239
IV.6 EFFET DE LA TEMPERATURE (ENTHALPIE D'ADSORPTION).....	240
IV.7.CONCLUSION.....	242
CONCLUSION GENERALE.....	243
BIBLIOGRAPHIE.....	247

ANNEXES

Annexe I.1.....	259
Annexe II.1.....	264
Annexe II.2.....	266
Annexe III.1.....	274
Annexe III.2.....	285
Annexe III.3.....	286
Annexe III.4.....	291
Annexe III.5.....	298

INTRODUCTION

Les composés chimiques polluants (composés organiques volatils, pesticides,...) constituent actuellement une préoccupation majeure en écotoxicologie en raison de leurs effets toxiques sur la vie aquatique et terrestre. Les origines de ces composés sont extrêmement variées (rejets industriels ou agricoles), ce qui explique leur présence dans tous les compartiments de l'environnement.

De nombreux efforts sont consacrés pour la mise au point de méthodes analytiques appropriées pour l'étude de leur toxicité. Pour comprendre et prévoir les mécanismes de migration et d'accumulation de ces composés dans les différents compartiments de la biosphère, il faut connaître leurs propriétés physico-chimiques.

Le but principal de notre travail est d'apporter une contribution à la connaissance des propriétés thermodynamiques des équilibres entre phases des solutions de chlorophénols et de nitrophénols. Nous nous sommes intéressés à la solubilité et à l'adsorption de ces produits dans différentes conditions choisies pour faciliter la modélisation des phénomènes de transfert dans les milieux naturels.

Dans le premier chapitre, nous fournissons une description thermodynamique de la migration des polluants dans l'écosystème. Nous rapportons ensuite, une revue bibliographique concernant les principales propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des chlorophénols et des nitrophénols.

Dans le second chapitre, nous présentons les résultats concernant la solubilité des chlorophénols et des nitrophénols. Nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales pour déterminer les équilibres liquide-liquide et liquide-solide dans un large intervalle de températures. Les résultats obtenus ont permis de constituer une base de données pour tester des modèles thermodynamiques. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la discussion et à l'analyse thermodynamique des calculs effectués à l'aide des modèles NRTL et UNIQUAC.

Dans le troisième chapitre, nous rapportons les résultats concernant la détermination de la solubilité et du partage des chlorophénols et des nitrophénols entre l'eau et le 1-octanol, en présence de NaCl, NaOH, HCl et de surfactants tels que le N-hexadécyl-N, N-diméthyl-3-amino-1-propane sulfonate (Sb-16), le Dodécyle Sulfate de Sodium (SDS), le Polyoxyéthylène,4-lauryléther (Brij-30) et le tergitol (NP-10).

Dans le dernier chapitre sont présentés les résultats de l'étude de l'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sur des matériaux carbonés (asphaltènes, silice imprégnée par des asphaltènes, charbon brut, charbon alkylé et charbon oxygéné).

CHAPITRE I

ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE POLLUANTS

L'eau est un liquide en état de régénération continue à l'échelle planétaire, à travers divers cycles physiques, chimiques et biologiques; mais aussi à l'échelle moléculaire où les liaisons hydrogènes constituent un réseau connectif en rupture et reconstitution continue.

L'étude des hydrates et des phases cristallines de l'eau solide (Savage, 1986) montre que le réseau de liaisons hydrogènes est la conséquence des attractions directionnelles qu'elles exercent, combinées aux contraintes stériques imposées par les forces répulsives. Tant que l'eau est figée, on peut avoir un accès expérimental à sa structure satisfaisant, mais c'est en abordant la description de l'eau liquide que les difficultés deviennent les plus sensibles.

La présence de molécules dissoutes (solides, liquides ou gazeuses) dans l'eau modifie sa structure entourant les solutés et celle du réseau connectif global. C'est le cas en particulier des océans qui couvrent les 2/3 de la surface planétaire, ou des biofluides qui représentent de 70% à 90% de la masse des organismes végétaux et animaux.

I.1 POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PAR LES COMPOSES PHENOLIQUES.

I.1.1 Généralités.

Fowden (1968) considérait que les composés organiques halogénés étaient rarement présents dans les organismes vivants. Cette observation est restée indiscutable pendant un quart de siècle, mais elle est aujourd'hui complètement dépassée.

Dans notre biosphère, environ 2000 composés halogénés sont déchargés par les plantes, les organismes marins, les insectes, les bactéries, les champignons, les mammifères. De même, divers processus naturels d'origine thermique ou enzymatiques, qui se déroulent constamment dans les océans, l'atmosphère et le sol, sont à l'origine de la formation des chlorophénols et de milliers d'autres composés toxiques comme les dioxines. Ces composés, qu'on ne croyait être le résultat que de l'activité humaine, sont produits naturellement et participent à l'équilibre de notre écosystème.

Les interactions entre les compartiments de l'écosystème sont nombreuses et soumises à différentes conditions (courants, vents, soleil...) qui, par exemple, remettent des sédiments en suspension. Du fait des différentes interfaces et de la grande diversité des voies d'exposition (figure I.1) (air, sédiment, eau, chaîne trophique,...), l'introduction d'un polluant dans l'environnement pose d'énormes problèmes de surveillance (détection, identification, quantification,...) et d'observation des effets selon les molécules. La présence de plusieurs polluants dans le milieu, leur métabolisation et la méconnaissance du devenir de leurs métabolites, souvent plus toxiques, compliquent encore la situation.

La pollution par des substances toxiques, même présentes à de très faibles concentrations (effluents, déchets industriels, agricoles et domestiques, lessives et détergents, produits phytosanitaires, insecticides, pesticides, herbicides) peut détruire, à long terme, certains maillons de l'écosystème. Si les métaux toxiques sont assez bien connus, les substances organiques toxiques, qui engendrent la synthèse de multiples formes nouvelles, sont très nombreuses (PCB, organophosphorés, carbonates, chlorophénols,...). Cependant, les paramètres utilisés pour leur évaluation n'étant pas assez sensibles et représentatifs de ces molécules, leur détermination quantitative est pratiquement impossible en milieu naturel et il en résulte que leur présence est nettement sous-estimée.

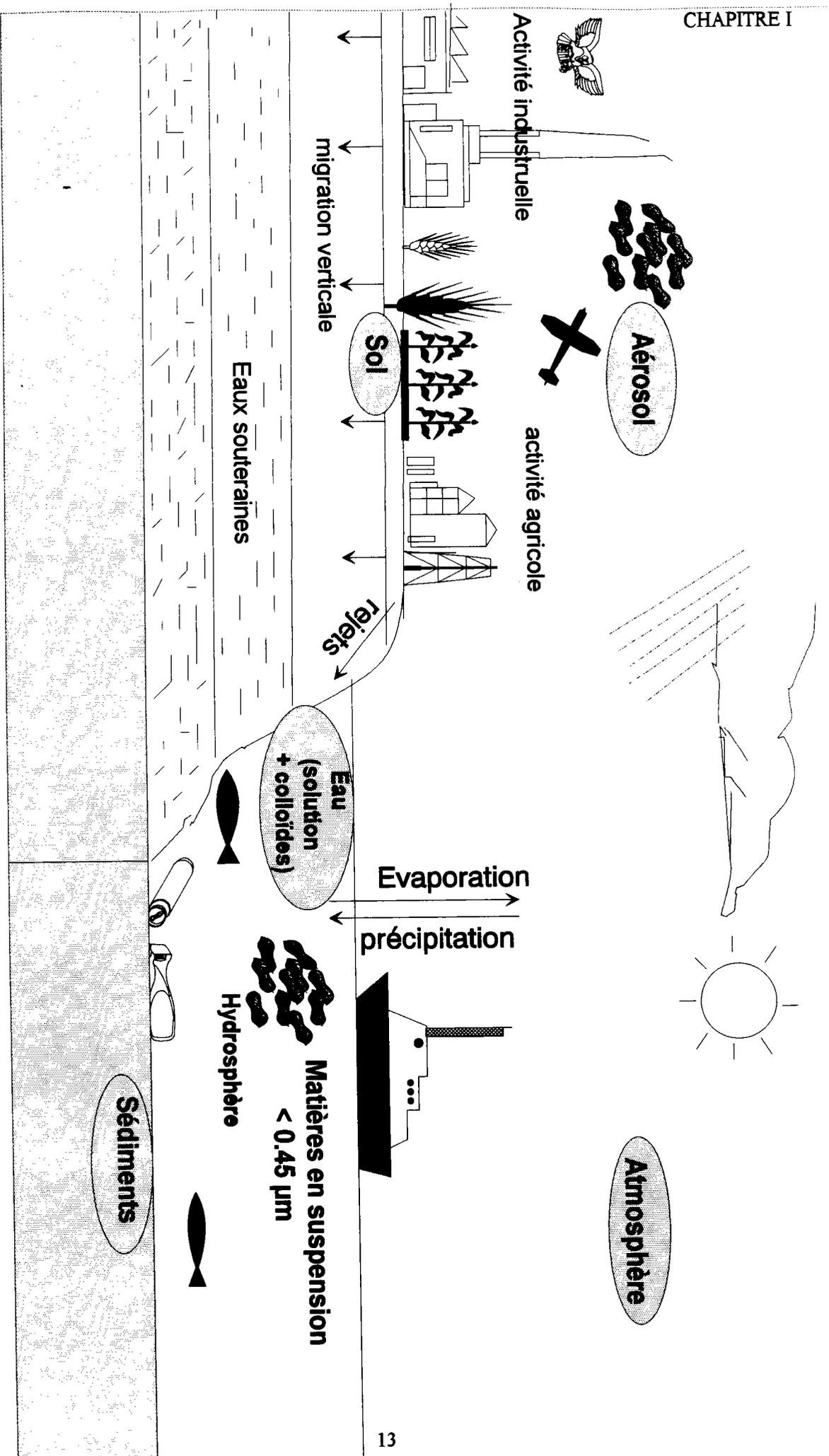


Figure I. 1: Interactions entre les compartiments de l'écosystème.

D'une façon plus générale, Glasby (1988) considère l'activité économique humaine et la dégradation de l'environnement comme les deux faces d'une même médaille. Dans son article "Entropy, pollution and environmental degradation", il a montré que toutes les activités de l'homme se fondent sur une augmentation de l'entropie, ce qui correspond à une dégradation de son environnement. Ceci est tout à fait contraire aux lois de la nature qui, elles, tendent vers la création d'écosystèmes complexes et stables, caractérisés par les flux d'énergie les plus faibles possibles.

I.1.2 Evaluation de l'état des compartiments de l'environnement.

Les effets nocifs liés aux rejets de produits chimiques toxiques dans l'environnement (effluents industriels et domestiques) (figure I.2) sont contrôlés par des tests de toxicité ou d'écotoxicité. Ces tests concernent les métaux et plus rarement les substances organiques qui se comptent pourtant par dizaines de milliers. Cependant, leur structure chimique très diverse implique un partage différent entre les compartiments de l'écosystème; il en résulte une méconnaissance importante de leur propriétés physico-chimiques. Celles-ci sont pourtant indispensables pour comprendre et prévoir les mécanismes de migration et d'accumulation de ces molécules dans les différents compartiments de la biosphère. Pour connaître la répartition d'un polluant entre les différents compartiments (ou entre les différentes phases de chaque compartiment), il faut être capable de déterminer le partage de polluant entre les différentes phases en équilibre.

Le partage d'un polluant entre deux phases se fait dans la plupart des cas selon une distribution des différentes formes du polluant (moléculaire, ionique,...). L'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques ou de la fugacité du polluant "i" entre les deux phases.

Si on considère un soluté "i" en équilibre entre une phase aqueuse, notée w, et une autre phase, notée φ , correspondant à un des compartiments de l'environnement (atmosphère, sol, sédiments, faune, flore ou l'aérosol), l'équilibre thermodynamique peut être représenté au moyen du coefficient de partage $P^{w-\varphi}$ entre la phase aqueuse et la phase φ .

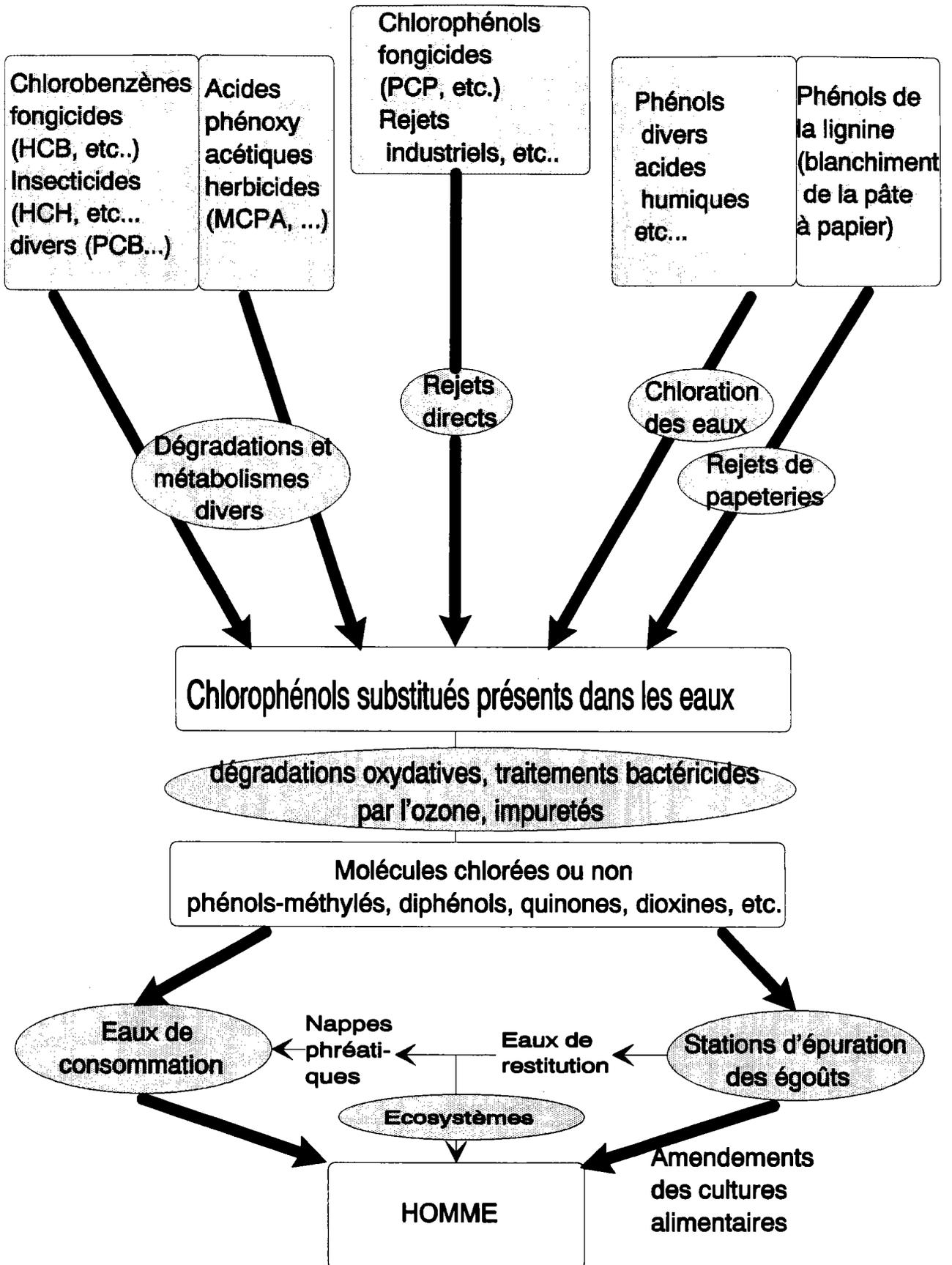


Figure I.2 : Importance des chlorophénols pour la santé publique.

Dans la nature, il est difficile de déterminer directement le coefficient de partage entre l'eau et la phase φ . Cependant, il a été observé une relation simple entre le coefficient de partage $P^{w-\varphi}$ et le coefficient de partage entre l'eau et le 1-octanol, noté P_{ow} :

$$P^{w-\varphi} = x_g^\varphi \cdot P_{ow} \tag{I.1}$$

La constante x_g^φ représente le facteur de correction entre $P^{w-\varphi}$ et P_{ow} . Ce facteur a été calculé pour les différentes phases de l'environnement, en se basant sur le fait que le coefficient de partage octanol-eau est très proche de celui observé entre l'eau et les lipides, constituant principal de la matière grasse des organismes vivants; dans ce cas x_g^{An} représente la fraction de graisse dans le tissu animal.

L'analyse est identique pour le coefficient de partage entre l'eau et les autres phases φ ; x_g^φ représente la fraction de graisse dans la phase φ .

Dans le tableau I.1, nous présentons les expressions du coefficient de partage $P^{w-\varphi}$ ainsi que le facteur de correction x_g^φ .

Tableau I.1 : Partage d'un polluant entre les différents compartiments de la biosphère.

Compartiment	Coefficient de partage $P^{w-\varphi}$	$P^{w-\varphi} =$	Coefficient de correction
eau-atmosphère	P^{w-At}	$x_i^{At}/x_i^{w} = H_i(T) / P^0$	
eau-sol	P^{w-Sl}	$x_g^{Sl} \cdot x_i^{Sol}/x_i^{w}$	x_g^{Sl}
eau-sédiment	P^{w-Sd}	$x_g^{Sd} \cdot x_i^{Sd}/x_i^{w}$	x_g^{Sd}
eau-faune	P^{w-Fa}	$x_g^{Fa} \cdot x_i^{Fa}/x_i^{w}$	x_g^{Fa}
eau-flore	P^{w-Fl}	$x_g^{Fl} \cdot x_i^{Fl}/x_i^{w}$	x_g^{Fl}
eau-animal	P^{w-An}	$x_g^{An} \cdot x_i^{An}/x_i^{w}$	x_g^{An}
eau-aérosol	P^{w-Ar}	$x_g^{Ar} \cdot x_i^{Ar}/x_i^{w}$	x_g^{Ar}

$H_i(T)$ représente la constante de Henry du soluté "i", P^0 la pression standard (1 bar), x_i^φ la fraction molaire du soluté "i" dans la phase φ (atmosphère, sol, sédiments, faune, flore, animal, aérosol notés respectivement Sl, Sd, Fa, Fl, An et Ar).

Le coefficient de partage entre l'eau et une phase ϕ peut être donc déterminé par la simple mesure du coefficient de partage entre l'eau et le 1-octanol.

I.2 PRESENTATION DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS.

Les chlorophénols et les nitrophénols sont considérés par l'Agence Américaine pour la protection de l'environnement (E.P.A.) comme des polluants majeurs (annexe I.1). Il existe une littérature abondante traitant des aspects toxicologiques (Chlorinated Phenols, 1982) et analytiques de ces composés, mais leurs propriétés physico-chimiques sont peu connues.

Nous parlerons ici des chlorophénols et nitrophénols possédant :

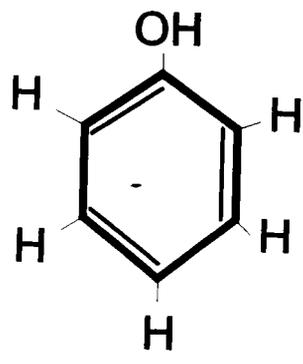
- une fonction phénolique,
- un ou plusieurs atomes de chlore pour les chlorophénols,
- éventuellement un ou plusieurs groupements nitrés dans le cas des nitrophénols.

Sept chlorophénols et trois nitrophénols ont été sélectionnés pour notre étude. Nous donnerons dans le paragraphe suivant un résumé de leurs origines, de leurs utilisations et de leurs propriétés physico-chimiques.

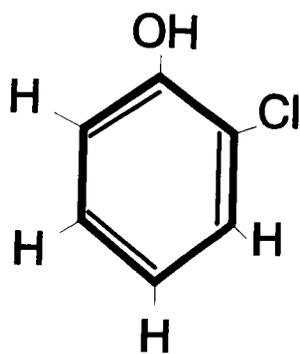
I.2.1 Chlorophénols (CP).

I.2.1.1 Nomenclature.

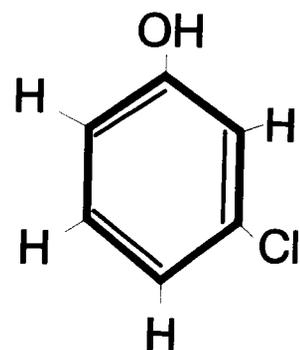
Les chlorophénols sont des acides organiques faibles, qui comportent une fonction hydroxy (-OH) et un noyau benzénique sur lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de chlore. On distingue le phénol (Ph), les monochlorophénols (MCP), les dichlorophénols (DCP), les trichlorophénols (TCP), les tétrachlorophénols (TeCP) et le pentachlorophénol (PCP). Nous avons présenté sur la figure I.3 la formule développée des chlorophénols étudiés.



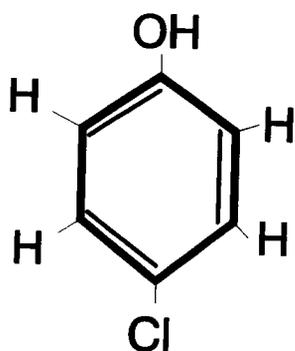
phénol
(Ph)



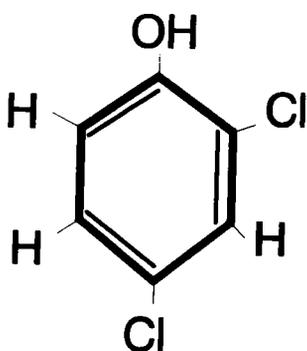
2-chlorophénol
(2CP)



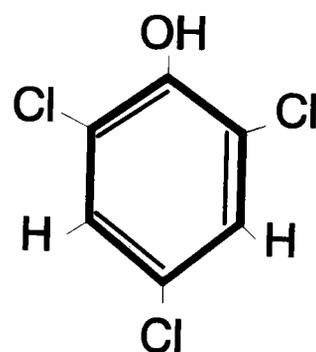
3-chlorophénol
(3CP)



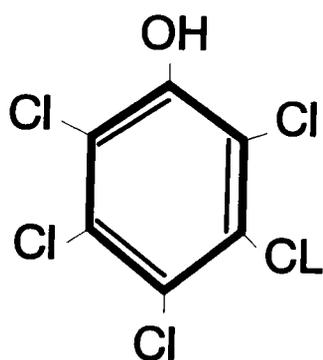
4-chlorophénol
(4CP)



2,4-dichlorophénol
(24DCP)



2,4,6-trichlorophénol (TCP)



pentachlorophénol
(PCP)

Figure I.3 : Structure des chlorophénols.

I.2.1.2 Formation.

Dans l'environnement, les chlorophénols peuvent avoir trois d'origines différentes (figure I.2) :

- dispersion des chlorophénols,
- dégradation de molécules chlorées plus complexes,
- chloration de phénols d'origine variée.

Nous savons aussi que des chlorophénols peuvent être produits naturellement par des moisissures (Anchel, 1952) ou par des lichens (Santesson, 1969) à partir de chlorures minéraux.

I.2.1.3 Utilisation.

*** Phénol (Ph).**

Le phénol est utilisé dans l'industrie des matières plastiques, des fibres synthétiques, du raffinage du pétrole, dans l'industrie pharmaceutique et dans la fabrication des détergents et des pesticides.

*** Monochlorophénols (MCP).**

Ce sont tous des antiseptiques; le 4-chlorophénol est un précurseur de synthèse du 2-benzyl-4-chlorophénol employé comme germicide.

*** Dichlorophénols (DCP).**

Le 2,4-dichlorophénol est un agent antimite, un antiseptique et un germicide. Il peut former, avec l'acide chloro-acétique, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique qui est un herbicide.

*** Trichlorophénols (TCP).**

Ils se présentent sous forme de flocons à forte odeur de phénol; ils sont très peu solubles dans l'eau, mais solubles dans de nombreux solvants organiques comme l'acétone, l'éthanol, etc.

Le 2,4,5-trichlorophénol est un fongicide et un bactéricide utilisé pour le traitement du bois.

*** Tétrachlorophénols (TeCP).**

Les tétrachlorophénols sont des fongicides, des insecticides et des bactéricides utilisés pour le traitement du bois.

*** Pentachlorophénol (PCP).**

Le pentachlorophénol est le plus utilisé de tous. C'est un insecticide, un fongicide, un herbicide et un produit de traitement très efficace pour le bois et des produits à base de bois ou de cellulose (pâte de bois, amidon, colles, tissus, etc).

I.2.2 Nitrophénols (NP).

Les dérivés nitrés du phénol ont une action polyvalente insecticide, herbicide et fongicide; ils sont fortement colorés en jaune et solubles dans les huiles d'où leur nom de colorants nitrés.

I.2.2.1 Nomenclature.

Nous avons présenté sur la figure I.4 les formules développées des nitrophénols sélectionnés pour cette étude.

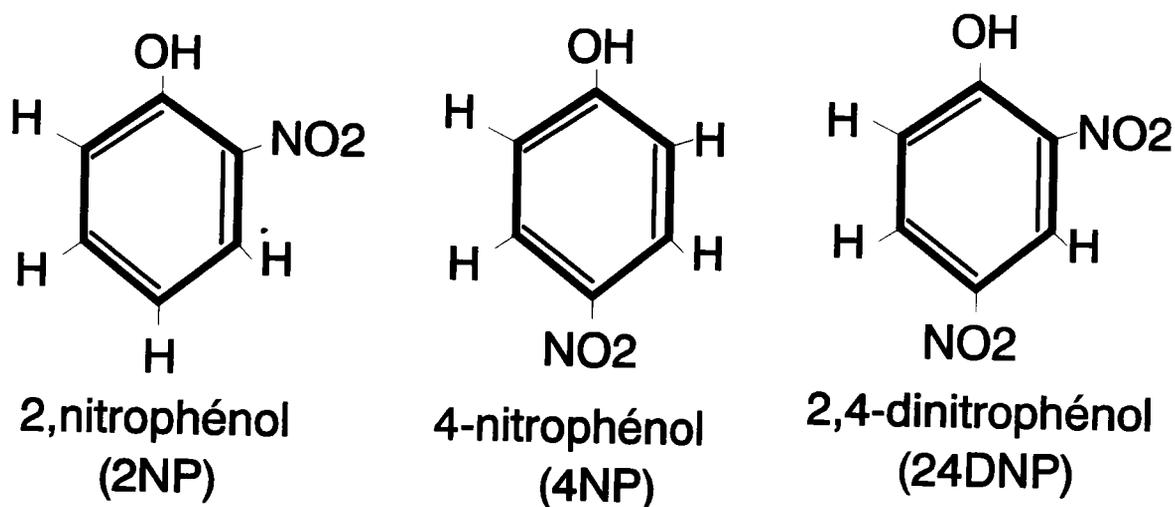


Figure I.4 : Structure des nitrophénols.

I.3 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS.

Nous avons rapporté dans le tableau I.2 la formule brute des chlorophénols et des nitrophenols sélectionnés dans cette étude ainsi que leurs masses molaires (g mole^{-1}), leurs températures de fusion T_f (K) et d'ébullition T_{eb} (K).

Il faut noter que la plupart de ces composés sont à l'état solide à 298,15 K.

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques des chlorophénols et des nitrophenols sélectionnés dans cette étude.

Soluté	formule	masse molaire (g mole^{-1})	T_f (K)	T_{eb} (K)
phénol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94,11	314,06 ^a	455,02 ^b
2-chlorophénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	128,56	281,85 ^b	448,00 ^b
3-chlorophénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	128,56	305,95 ^a	488,00 ^b
4-chlorophénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	128,56	313,00 ^a	492,00 ^b
2,4-dichlorophénol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$	163,00	316,00 ^a	483,00 ^b
2,4,6-trichlorophénol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$	197,45	341,00 ^a	519,00 ^b
pentachlorophénol	$\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$	266,34	463,00 ^a	582,00 ^b
2-nitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3$	139,11	318,05 ^b	489,00 ^b
4-nitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3$	139,11	387,00 ^b	552,00 ^b
2,4-dinitrophénol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5$	184,11	385,00 ^b	-

^a: mesurées dans le cadre de cette étude (analyse thermique simple).

^b: Stephenson et Malanowski, 1987.

Dans le tableau I.3, nous avons rassemblé les paramètres A, B et C de l'équation d'Antoine :

$$\log_{10}(P^{\text{VAP}} / \text{kPa}) = A - \frac{B}{T(\text{K}) + C} \quad (\text{I.2})$$

du phénol, des chlorophénols et des nitrophenols. Ces paramètres ont été rapportés par Stephenson et Malanowski (1987).

Tableau I.3 : Pressions de vapeur des chlorophénols et des nitrophénols.

composé	T _{MIN} - T _{MAX} (K)	Coefficients d'Antoine (P en KPa)		
		A	B	C
phénol	314 - 395	6,57957	1710,29	-80,27
2-chlorophénol	333 - 449	5,78693	1314,90	-101,05
3-chlorophénol	252 - 293	7,67412	3178,13	0,00
4-chlorophénol	373 - 493	5,83238	1385,10	-131,10
2,4-dichlorophénol	326 - 483	6,75941	1945,10	-73,99
2,4,6-trichlorophénol	349 - 519	7,67323	2878,70	-11,68
pentachlorophénol	463 - 507	8,19800	3606,00	0,00
2-nitrophénol	273 - 292	7,84460	2864,60	0,00
4-nitrophénol	304 - 352	11,9529	5159,70	0,00
2,4-dinitrophénol	293 - 333	13,0750	5466,00	0,00

Nous avons donné également dans le tableau I.4 les constantes A, B, C, D et E de l'équation DIPPR (Daubert et Danner, 1995) :

$$P / \text{Pa} = \exp \left[A + \frac{B}{T / \text{K}} + C \ln(T / \text{K}) + D(T / \text{K})^E \right] \quad (\text{I.3})$$

pour le 3-chlorophénol et le 4-chlorophénol.

Tableau I.4 : Constantes de l'équation DIPPR (équation I.4) (Daubert et Danner, 1995).

composé	T _{MIN} - T _{MAX} (K)	A	B	C	D	E
3-chlorophénol	306 - 729	54,71	-7449,6	-4,6016	2,4798 10 ⁻⁶	2
4-chlorophénol	316 - 738	45,222	-7350,4	-3,0341	1,5347 10 ⁻¹⁸	6

D'autres propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau I.5 telles que le pKa, la solubilité à 298,15 K en (mg l⁻¹), le logarithme décimal du coefficient de partage logP_{ow}, la constante de Henry H(T,P) (en Pa m³ mole⁻¹) et le volume molaire dans l'eau à dilution infinie V[∞] (en cm³ mole⁻¹).

Tableau L.5 : Propriétés physico-chimiques des chlorophénols et des nitrophenols à 298.15 K.

composé	pKa	solubilité aqueuse (mg l ⁻¹)	log (P _{ow})	constante de Henry (H(T,P)) (Pa m ³ mole ⁻¹)	V [∞] (cm ³ mole ⁻¹)
phénol	9,89 ^a	88360 ^c	1,46 ^a	0,054 ^f	89,2 ^h
2-chlorophénol	8,49 ^a	23256 ^d	2,17 ^a	0,688 ^f	104,6 ^h
3-chlorophénol	8,85 ^a	22190 ^d	2,50 ^a	0,205 ^f	109,7 ^h
4-chlorophénol	9,18 ^a	26390 ^d	2,40 ^a	0,0952 ^f	111,5 ^h
2,4-dichlorophénol	7,68 ^a	5547 ^d	3,20 ^a	0,4340 ^f	124,5 ^h
2,4,6-trichlorophénol	7,42 ^a	708 ^d	3,69 ^a	0,132 ^f (281,15°C)	-
pentachlorophénol	4,92 ^a	18,4 ^d	5,05 ^a	0,00248 ^g	-
2-nitrophénol	7,23 ^b	2100 ^b	1,89 ^e	0,135 ^{e*}	-
4-nitrophénol	7,15 ^b	16000 ^b	2,04 ^e	3,3113e-5 ^{e*}	-
2,4-dinitrophénol	4,09 ^b	560 ^b	1,67 ^e	2,8184e-4 ^{e*}	-

^a : Shiu *et al.*, 1994; ^b : Buchholz et Pawliszyn, 1994; ^c : Blackman *et al.*, 1955; ^d : Ma *et al.*, 1993; ^e : Schwarzenbach *et al.*, 1988; ^f : Calculé par le rapport entre la pression de vapeur et la solubilité (Shiu *et al.*, 1994); ^g : Meylan et Howard, 1991; ^h : Tabai, 1997.

* Calculé par le rapport entre la pression de vapeur saturante et la solubilité aqueuse.

Le comportement des chlorophénols et des nitrophenols 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 (coassociation). Le 2-nitrophénol peut former également une liaison hydrogène intramoléculaire.

La thermodynamique fournit en principe les outils nécessaires à l'étude de ces interactions. Cependant, comme le souligne Kaliszan (1992), la thermodynamique donne des informations globales d'ordre physique sur les différents états d'un système et non sur les interactions d'ordre chimique qui conduisent à cet état. Il est par conséquent préférable de combiner des modèles précisant les interactions chimiques intervenant dans ces phénomènes avec les concepts de la thermodynamique. Cette approche a conduit au développement de relations linéaires (L.F.E.R. ou Linear Free Energy Relationships) avec des paramètres d'origine chimique ou physico-chimique susceptibles de quantifier les variations de l'énergie

libre lors des changements d'état d'un système (Kamlet *et al.*, 1981; Kamlet *et al.*, 1986; Kaliszan, 1992).

Kamlet *et al.* (1981), Poole *et al.* (1992) et Kaliszan (1992) ont développé une relation de type L.F.E.R. (Linear Free Energy Relationships) qui a la forme :

$$Y = Y_0 + \text{terme CAVITE} + \text{terme DIPOLARITE} + \text{terme LIAISON HYDROGENE}$$

où Y est une propriété du système étudié.

Le concept L.S.E.R. (Linear Solvation Energy Relationships) a été développé par ces auteurs pour expliquer les effets du solvant sur les propriétés spectroscopiques du soluté. Ce concept a été utilisé ensuite pour expliquer les effets du solvant sur la vitesse des réactions chimiques, sur les équilibres chimiques et sur les phénomènes de rétention en chromatographie.

L'équation générale est donnée sous la forme :

$$SP = c + m.V_2/100 + s.(\Pi_2^* + d.\delta_2) + a.\alpha_2 + b.\beta_2 \quad (I.4)$$

Où SP est l'énergie libre relative à une propriété du soluté; V_2 est le volume molaire du soluté; Π_2^* est une mesure de l'aptitude qui possède le soluté à stabiliser une molécule de solvant voisine par des interactions d'orientations et d'inductions; δ_2 est un facteur de correction empirique qui tient compte de la polarisabilité propre du soluté ($\delta_2 = 0$ pour les composés aliphatiques non halogénés, $\delta_2 = 0,5$ pour les composés aliphatiques halogénés, $\delta_2 = 1$ pour les composés aromatiques); α_2 et β_2 sont respectivement l'acidité et la basicité dues à la liaison hydrogène. Les paramètres (ou descripteurs) Π_2^* , α_2 et β_2 sont issus de mesures solvatochromiques (Kamlet et Taft, 1976(1); Kamlet et Taft, 1976(2); Kamlet *et al.*, 1977). Les coefficients a, b, c, d, m et s représentent les propriétés du solvant étudié et peuvent être déterminés par régression linéaire multiple effectuée sur les résultats expérimentaux de SP concernant une série représentative de solutés.

Abraham *et al.* (1990(1), 1990(2), 1990(3), 1991(1)) ont suggéré une équation générale de solvation de la forme :

$$SP = c + r.R_2 + s.\Pi_2^H + a.\alpha_2^H + b.\beta_2^H + v.V_x \quad (I.5)$$

Le terme $v.V_x$ tient compte des interactions de dispersion soluté-solvant et aussi de l'effet de cavité, la constante v renseignant sur la différence d'hydrophobicité-lipophilicité entre les deux phases en équilibre. Le terme δ_2 a été remplacé par un paramètre expérimental plus spécifiquement relié à la polarisabilité du solvant. Le paramètre choisi est l'excès de réfraction molaire, noté R_2 (Abraham *et al.*, 1990(1)). Ce paramètre est défini comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un n-alcane ayant le même volume de van der Waals. Abraham *et al.* ont aussi développé, pour une série de solutés, une échelle d'acidité par liaison hydrogène, notée α_2^H (Abraham *et al.*, 1986; 1990(2)), ainsi qu'une échelle de basicité par liaison hydrogène, noté β_2^H (Abraham *et al.*, 1986; 1989). Ces deux échelles ont été obtenues par la mesure des constantes d'équilibres de complexation par liaison hydrogène d'espèces chimiques diluées dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone). Enfin, une nouvelle échelle a été créée pour remplacer Π_2^* . Ce paramètre a été déterminé par Kamlet et Taft (1976(1), 1976(2) pour les liquides non-associés. Π_2^* est accessible expérimentalement pour les composés liquides à 298,15°C. Par conséquent, Π_2^* doit être estimé non seulement pour les composés associés (alcools, acides, amides), mais aussi pour tous les composés solides à 298,15°C. Cette échelle de dipolarité-polarisabilité, notée Π_2^H , a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (Abraham *et al.*, 1991(1); 1991(2); Abraham, 1993).

Nous avons rapporté dans le tableau I.6 les valeurs des descripteurs du modèle L.S.E.R. utilisées dans notre étude pour les chlorophénols et les nitrophénols.

Tableau I.6 : Paramètres du modèle L.S.E.R. de divers chlorophénols et nitrophénols.

composé	R_2	π_2^H	α_2^H	β_2^H	V_x
phénol	0,805	0,89	0,6	0,3	0,7751
2-chlorophénol	0,853	0,88	0,32	0,31	0,8975
3-chlorophénol	0,909	1,06	0,69	0,15	0,8975
4-chlorophénol	0,915	1,08	0,67	0,2	0,8975
2,4-dichlorophénol	0,96	0,84	0,53	0,19	1,0199
2,4,6-trichlorophénol	1,01	0,8	0,68	0,15	1,1423
pentachlorophénol	1,22	0,87	0,96	0,01	1,3871
2-nitrophénol	1,015	1,05	0,05	0,37	0,9493
4-nitrophénol	1,07	1,72	0,82	0,26	0,9493
2,4-dinitrophénol	1,2	1,5	0,1	0,55	1,1235

Dans le tableau I.7, nous avons présenté d'autres paramètres physico-chimiques δ_s , ΔMR et ΔIP utilisés par Kamiya et Tanaka (1995) pour caractériser les interactions moléculaires des chlorophénols.

Le paramètre δ_s est défini comme le nombre d'atomes de chlore en position ortho (2 ou 6) qui peuvent former une liaison hydrogène intramoléculaire avec le groupe phénolique.

Le paramètre ΔMR est la réfraction molaire, paramètre lié à la structure électronique de la molécule.

Le paramètre ΔIP est la différence du potentiel d'ionisation entre les chlorophénols et le phénol.

Tableau I.7 : Paramètres physico-chimiques de divers chlorophénols. (Kamiya et Tanaka, 1995).

composé	δ_s	ΔMR	ΔIP
2-chlorophénol	1	32,7	0,13
3-chlorophénol	0	32,7	0,17
4-chlorophénol	0	32,7	0,11
2,4-dichlorophénol	1	37,6	0,24
2,4,6-trichlorophénol	2	42,5	0,39
pentachlorophénol	2	52,2	0,48

I.4 ORIGINE ET PURETE DES COMPOSES UTILISES DANS CETTE ETUDE.

L'origine et la pureté des substances utilisées sont données dans le tableau I.8. Tous les produits ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau I.8 : Origine et pureté des chlorophénols et nitrophénols utilisés dans cette étude.

composé	origine	pureté (%)
eau	-	bidistillée
phénol	Aldrich	99 +
2-chlorophénol	Janssen	99
3-chlorophénol	Janssen	99
4-chlorophénol	Merck	> 98 (GC)
2,4-dichlorophénol	Aldrich	99
2,4,6-trichlorophénol	Aldrich	98
pentachlorophénol	Aldrich	99
2-nitrophénol	Merck	98
4-nitrophénol	Merck	99,50
2,4-dinitrophénol	Merck	0,5 ml d'eau /g >98

I.5 ELEMENTS DE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES.

I.5.1 Description d'une solution aqueuse.

Une solution aqueuse est caractérisée par la température T , la pression P , la quantité d'eau n_w et les quantités n_1, n_2, \dots, n_s des solutés. La quantité totale de matière n_t est donnée par la relation suivante :

$$n_t = n_w + n_1 + n_2 + \dots + n_s \text{ (en moles)} \quad (\text{I.6})$$

Pour décrire une solution aqueuse, on a utilisé l'échelle des titres molaires. La molalité est donc définie par $m_i = \frac{n_i}{n_w \cdot M_w}$, la molarité par $m_i = \frac{n_i}{V}$ et la fraction molaire

$$\text{par } x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

où M_w est la masse d'une mole d'eau et V le volume de la solution.

I.5.1.1 Potentiel chimique.

I.5.1.1.1 Définition.

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant "i" d'un système monophasique encore appelé énergie de Gibbs molaire partielle \bar{g}_i , a été introduit par Gibbs en étudiant son équation fondamentale :

$$E = E(S, V, n_i, \dots)$$

où S est l'entropie de la solution.

La différentiation de l'équation précédente donne :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum \left[\left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \right] dn_i \quad (I.7)$$

et en attribuant le nom du potentiel chimique à la dérivée $\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$. Cela conduit à :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (I.8)$$

où E désigne l'énergie interne (Energie), F l'énergie de Helmholtz (Energie libre), H l'enthalpie (chaleur) et G l'enthalpie libre (Energie de Gibbs).

I.5.1.1.2 Fugacité.

La fugacité, notée f_i , est une grandeur dérivée du potentiel chimique. Elle a été introduite par Lewis et Randall (1923) et exprime la tendance d'un soluté à s'échapper d'une solution. Elle a la dimension d'une pression. Pour un corps pur sous une pression modérée, sa valeur en phase vapeur est voisine de la pression et celle en phase liquide de la tension de vapeur. La fugacité garde les mêmes propriétés fondamentales que le potentiel chimique.

La relation entre le potentiel chimique et la fugacité s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \cdot \ln \left(\frac{f_i}{f_i^{\text{ref}}} \right) \quad (\text{I.9})$$

où μ_i^{ref} et f_i^{ref} sont respectivement le potentiel chimique et la fugacité de référence à une température et une pression de référence.

I.5.1.2 Solution idéale.

I.5.1.2.1 Etat de référence.

Soit $\mu_i^*(T, P)$ le potentiel chimique d'un corps pur dans un état structural déterminé appelé état de référence du corps pur "i*". Soit μ_i le potentiel chimique du constituant "i", dans une solution aqueuse contenant "c" constituants, on a $\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c)$.

Le potentiel chimique de mélange et l'activité du constituant "i" dans la solution sont définis par la relation suivante :

$$\mu_i^M = \mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i \quad (\text{I.10})$$

La base de la caractérisation des propriétés énergétiques de mélange des solutions repose sur le choix de l'état de référence pour chacun des constituants du système.

Si l'état de référence "i*" est isomorphe de la solution, la référence est dite raoultienne et on a :

lorsque $x_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow 1$.

Cependant cette relation formelle ne représente une réalité physique que si le corps pur "i*" est réellement stable dans l'état de référence à la température T et à la pression P données.

L'état de référence de l'eau est l'état "eau liquide pure à la température T et la pression P". C'est le cas de tout composé existant pur à l'état liquide.

$$\mu_w^{\text{ref}}(T, P) = \mu_w^*(T, P) \quad (\text{I.11})$$

Dans le cas où le soluté "i" existe, dans les conditions de température et de pression du système, sous un autre état physique que le système lui même, l'état de référence est un état métastable ou instable.

I.5.1.2.2 Idéauté.

Au sens physique, l'idéauté représente l'absence d'interactions entre les constituants de la solution.

Quelle que soit la référence choisie, le potentiel chimique d'un constituant "i" dans une solution aqueuse idéale est :

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^{\text{ref}} + RT \ln a_i^{\text{id}} \quad (\text{I.12})$$

Pour le solvant (eau), on a : $a_w^{\text{id}} = x_w$ et $\mu_w^{\text{ref}}(T, P) = \mu_w^*(T, P)$ et pour le soluté "i" $a_i^{\text{id}} = x_i$ et $\mu_i^{\text{ref}}(T, P) = \mu_i^*(T, P)$.

I.5.1.3 Solutions réelles (écart à l'idéauté).

Les solutions aqueuses de polluants ont un comportement généralement non idéal du fait qu'il existe des interactions entre les molécules. Les états de référence choisis sont les mêmes que ceux qui ont été définis pour les solutions idéales.

I.5.1.3.1 Activité, coefficient d'activité.

L'activité a_i d'un constituant "i" a été définie par Lewis et Randall (1923) comme le rapport entre sa fugacité f_i et la fugacité de référence f_i^{ref} , elle est donnée par l'équation suivante :

$$a_i = \left(\frac{f_i}{f_i^{\text{ref}}} \right) = \gamma_i x_i \quad (\text{I.13})$$

où γ_i est le coefficient d'activité correspondant à un terme correctif introduit pour tenir compte de l'écart à l'idéalité.

L'équation I.9 devient :

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \cdot \ln(a_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \cdot \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{I.14})$$

I.5.1.3.2 Grandeur d'excès.

Les grandeurs d'excès représentent la différence entre la propriété de la solution réelle et la propriété du mélange idéal.

Le potentiel chimique de la solution est :

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c) = \mu_i^{\text{id}}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c) + RT \cdot \ln(\gamma_i) \quad (\text{I.15})$$

et par conséquent le potentiel chimique d'excès est défini par :

$$\mu_i^{\text{E}} = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c) - \mu_i^{\text{id}} = RT \cdot \ln(\gamma_i) \quad (\text{I.16})$$

I.5.1.4 Loi de HENRY et loi de RAOULT.

Ces deux lois correspondent à des cas particuliers des solutions binaires diluées; en réalité, elles forment en réalité une seule loi.

I.5.1.4.1 Loi de HENRY.

Dans une solution aqueuse infiniment diluée, les interactions entre deux molécules de soluté sont faibles et tendent vers zéro quand la concentration du soluté tend vers zéro. Le soluté suit la loi de Henry et le rapport $\frac{f_i}{x_i}$ a une limite non nulle appelée constante de Henry du soluté "i" dans l'eau. Cette constante est notée $H(T, P)$, et elle est définie, dans l'échelle des titres molaires, par :

$$\lim_{x_w \rightarrow 1} \left(\frac{f_i}{x_i} \right) = H(T, P) \neq 0 \neq \infty \quad (\text{I.17})$$

La constante H dépend de la température et de la pression; elle a la dimension de la pression. Elle caractérise les interactions binaires qui existent entre le solvant et le soluté "i".

I.5.1.4.2 Loi de RAOULT.

Dans une solution aqueuse diluée, l'eau (solvant) suit la loi de Raoult, et on a :

$$\lim_{x_w \rightarrow 1} (f_w) = f_w^*(T, P) \quad (\text{I.18})$$

où f_w^* est la fugacité de l'eau pure à la température T et à la pression P de la solution.

Le comportement du solvant se rapproche de celui prévu par la loi de Raoult (la solution peut être considérée comme idéale). Tous les solvants obéissent à la loi de Raoult comme loi limite: $x_w \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_w \rightarrow 1$.

Le comportement du soluté (présent en faible concentration) se rapproche de celui prévu par la loi de Henry.

En dehors de ces deux cas limites, les solutions sont considérées comme réelles.

I.5.1.5 Solutions d'électrolytes.

En solution aqueuse, un électrolyte de formule $M_{v_M}A_{v_A}$ peut se dissocier en formant des cations M^{z^+} et des anions A^{z^-} . La dissociation de l'électrolyte résulte de la réaction :



Cette dissociation obéit à la condition d'électroneutralité de la solution :

$$z^+ v_M = z^- v_A \quad (I.20)$$

où z^+ , z^- sont les nombres de charges du cation et de l'anion et v_M , v_A leurs valences.

I.5.1.5.1 Potentiel chimique des ions et des électrolytes.

La description d'une solution d'électrolytes peut être réalisée de deux façons selon que l'on prend en compte ou non la dissociation de l'électrolyte.

a) Etude en "composition apparente".

Dans ce cas, on ne tient compte que des espèces neutres pour décrire les propriétés thermodynamiques d'une solution aqueuse contenant un électrolyte MA. Dans cette hypothèse, le potentiel chimique apparent de l'électrolyte est défini par :

$$\mu_{MA}^{app} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{MA}} \right)_{T,P,n_w} \quad (I.21)$$

où m_{MA} est la molalité de l'électrolyte $\left\{ m_{MA} = \frac{1000}{M_w} \cdot \frac{n_{MA}}{n_w} \right\}$, n_{MA} le nombre de moles de l'électrolyte et n_w le nombre de moles d'eau.

G et μ sont obtenue en appliquant la relation d'Euler à l'énergie de Gibbs G :

$$G(T, P, n_{MA}, n_w) = n_{MA} \mu_{MA}^{app} + n_w \mu_w \quad (I.22)$$

$$G(T, P, m_{MA}, m_w) = m_{MA} \mu_{MA}^{app} + \frac{1000}{M_w} \cdot \mu_w \quad (I.23)$$

b) Etude en "composition vraie".

En solution aqueuse, les espèces présentes "vraies" sont de deux types, les ions et les espèces neutres : (M^{z+} , A^{z-} , H_2O , MA).

Le potentiel chimique de chaque espèce présente dans la solution est obtenu par dérivation de l'énergie de Gibbs G .

$$\mu_w = \left(\frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{T,P,n_{MA},n_{M^{z+}},n_{A^{z-}}} \quad (I.24)$$

$$\mu_{MA} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{MA}} \right)_{T,P,n_w,n_{M^{z+}},n_{A^{z-}}} \quad (I.25)$$

$$\mu_{M^{z+}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{M^{z+}}} \right)_{T,P,n_{MA},n_w,n_{A^{z-}}} \quad (I.26)$$

$$\mu_{A^{z-}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{A^{z-}}} \right)_{T,P,n_{MA},n_{M^{z+}},n_w} \quad (I.27)$$

I.5.1.5.2 Activité et coefficient d'activité des ions et des électrolytes.

a) Etats de référence.

L'état de référence dépend des ions réellement formés lors de la dissociation totale de l'électrolyte MA c'est-à-dire à la dilution infinie. Il est défini par :

$$g_{MA}^{ref}(T,P,..) = \nu_{M^{z+}} g_{M^{z+}}^{ref}(T,P,..) + \nu_{A^{z-}} g_{A^{z-}}^{ref}(T,P,..) \quad (I.28)$$

où $g_{M^{z+}}^{ref}(T,P,..)$, $g_{A^{z-}}^{ref}(T,P,..)$ sont les états de référence du cation M^{z+} et de l'anion A^{z-} définis à T et P par :

$$f_i^{\text{ref}}(T, P, \dots) \equiv H_{m,i}(T, P) \quad (\text{I.29})$$

$$m_i^{\text{ref}} = 1 \text{ (avec } i = M^{z+}, A^{z-}\text{)}$$

Donc l'état de référence d'un ion est un état hypothétique qui correspond à une solution idéale dans laquelle la molalité de l'ion est égale à 1 mole/kg.

b) Activité et coefficient d'activité des ions et des électrolytes.

Lorsqu'un électrolyte de type MA est mis dans l'eau, le système binaire initialement défini (composition apparente) devient un mélange quaternaire (composition vraie) d'eau, d'anion A^{z-} , de cation M^{z+} et de l'électrolyte MA.

Les activités sont exprimées par rapport aux états de référence définis plus haut :

$$\mu_{MA}(T, P, \dots) = \mu_{MA}^{\text{ref}}(T, P, \dots) + RT \ln(a_{MA}) \quad (\text{I.30})$$

$$\mu_{M^{z+}}(T, P, \dots) = \mu_{M^{z+}}^{\text{ref}}(T, P, \dots) + RT \ln(a_{M^{z+}}) \quad (\text{I.31})$$

$$\mu_{A^{z-}}(T, P, \dots) = \mu_{A^{z-}}^{\text{ref}}(T, P, \dots) + RT \ln(a_{A^{z-}}) \quad (\text{I.32})$$

La condition d'équilibre chimique $\Delta G = 0$, associée aux relations précédentes, donne :

$$\mu_{MA}^{\text{ref}}(T, P, \dots) + RT \ln(a_{MA}) = \nu_{A^{z-}} \left[\mu_{A^{z-}}^{\text{ref}}(T, P, \dots) + RT \ln(a_{A^{z-}}) \right] + \nu_{M^{z+}} \left[\mu_{M^{z+}}^{\text{ref}}(T, P, \dots) + RT \ln(a_{M^{z+}}) \right] \quad (\text{I.33})$$

$$\text{d'où } a_{MA} = a_{A^{z-}}^{\nu_{A^{z-}}} \cdot a_{M^{z+}}^{\nu_{M^{z+}}}$$

On définit l'activité moyenne a_{\pm} de l'électrolyte MA par :

$$a_{\pm} = (a_{A^{z-}} \cdot a_{M^{z+}})^{\frac{1}{\nu_{A^{z-}} + \nu_{M^{z+}}}} \quad (\text{I.34})$$

A partir de la relation précédente, on peut définir le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} et la molalité moyenne de l'électrolyte MA :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (I.35)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{A^{z-}}^{\nu_{A^{z-}}} \cdot \gamma_{M^{z+}}^{\nu_{M^{z+}}})^{\frac{1}{\nu_{A^{z-}} + \nu_{M^{z+}}}} \quad (I.36)$$

$$m_{\pm} = (m_{A^{z-}}^{\nu_{A^{z-}}} \cdot m_{M^{z+}}^{\nu_{M^{z+}}})^{\frac{1}{\nu_{A^{z-}} + \nu_{M^{z+}}}} \quad (I.37)$$

I.5.2 Milieux colloïdaux.

La dissolution d'un soluté "i" dans un solvant dont les dimensions moléculaires entre les molécules du soluté et celles du solvant sont comparables, forme une solution simple; la répartition des molécules du soluté est en général uniforme dans le continuum du solvant.

Cependant, les milieux colloïdaux (milieux dispersés) sont des systèmes formés par des particules dont la taille peut varier de 1 nm à 1 μ m (micelles, émulsions, microémulsions, polymères,...). Le critère de formation de ces solutions est l'absence de sédimentation des particules sous l'effet de leur propre poids. Le tableau I.9 présente une liste des milieux colloïdaux des systèmes biphasiques.

L'importance des systèmes colloïdaux pour la chimie de l'environnement est énorme.

Tableau I.9 : Exemples de milieux colloïdaux biphasiques d'usage courant.

Phase dispersée	milieu de dispersion	Nature	Exemples
Gaz	Liquide	Mousse	Mousses de détergents Mousses alimentaires (bière) Mousses d'extincteurs
	Solide	Mousse solide	Desserts-Joints-Isolants- Flotteurs-Solides poreux
Liquide	Gaz	Aérosol	Sprays de parfumerie-Sprays industriels-Brouillards-Fumées
	Liquide	Emulsion	Lait-Mayonnaise-Cosmétiques- Crèmes pharmaceutiques
	Solide	Emulsion solide	Crèmes glacées
Macromolécules Molécules amphiphiles	Liquide	Fluide	Teintures-Eaux savonneuses- Biofluides (sang)
		Gel	Gelées-Colles-Cosmétiques
Solide	Gaz	Aréosol	Produit de traitement des plantes-Vent de sable-Poussières volcaniques-Fumées industrielles
	Liquide	Sol Suspension	Colloïdes minéraux- Argiles- Boues-Peintures-Encres d'imprimeries-Pâte dentifrice
	Solide	Dispersion	Verre de rubis (or/verre)-Opales- Perles-Plastiques pigmentés

L'objectif du paragraphe suivant est de décrire la structure physico-chimique de ces milieux et d'exposer leurs principales propriétés physico-chimiques.

I.5.2.1 Surfactants.

Une molécule de surfactant (tensioactif ou amphiphile) est constituée de deux parties (Figure I.5) de polarité différente : une partie **lipophile** apolaire (chaîne aliphatique,...) liée à une partie **hydrophile** appelée la tête, polaire ou ionique (Attwood et Florence, 1983).

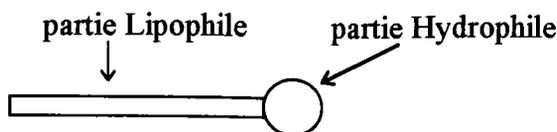


Figure I.5 : Schéma d'une particule de tensioactif.

Les molécules de surfactants peuvent être classées en quatre classes selon la nature de leur partie hydrophile (Attwood et Florence, 1983). On distingue les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères.

a) Les tensioactifs anioniques.

Ce sont des composés possédant un ou plusieurs groupements hydrophiles s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement (dérivés des amines quaternaires aliphatiques).

b) Les tensioactifs cationiques.

Ce sont des composés possédant un ou plusieurs groupements hydrophiles s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés négativement (groupements polaires : éthers, alcools, carbonyles, amines).

c) Les tensioactifs non ioniques.

La mise en solution aqueuse de ce type de tensioactif ne donne naissance à aucun ion.

d) Les tensioactifs amphotères.

La plupart de ces substances sont d'origine naturelle telles que les betaines et les phospholipides. Elles ont certaines propriétés qui les rapprochent des surfactants nonioniques et d'autres qui sont caractéristiques des tensioactifs ioniques (Dennis *et al.*, 1979; Muller et Pottel, 1982).

Dans une solution, les particules dispersées sont des microagrégats constitués de molécules de taille individuelle normale, initialement dissoutes dans un solvant polaire, puis qui s'autoassocient au delà d'une certaine concentration micellaire critique (CMC) en formant les micelles.

I.5.2.2 Les micelles.

A de faibles concentrations, les surfactants sont solubles dans l'eau sous forme de simples solutions. A partir d'une concentration caractéristique de chaque surfactant appelée concentration micellaire critique, notée CMC, apparaît un processus d'agrégation qui conduit à la formation des micelles. On trouve dans la littérature de nombreux travaux sur l'influence de la nature de la molécule tensioactive (Mukerjee, 1967; Shinoda, 1978), de la température (Krafft et Wiglow, 1895), de la pression (Nishikido *et al.*, 1980; Dawson *et al.*, 1981) et de la force ionique sur la CMC.

La structure des micelles (Fendler et Fendler, 1975) varie en fonction de la concentration (Missel *et al.*, 1982), de la température (Mazer *et al.*, 1977), de la force ionique (Mazer *et al.*, 1977; Missel *et al.*, 1982) et de la nature du surfactant. Ruckenstein et Nagarajan (1975; 1976; 1977(1); 1977(2); 1979) ont présenté une étude thermodynamique complète de la formation des solutions micellaires.

I.5.2.3 Emulsions et microémulsions.

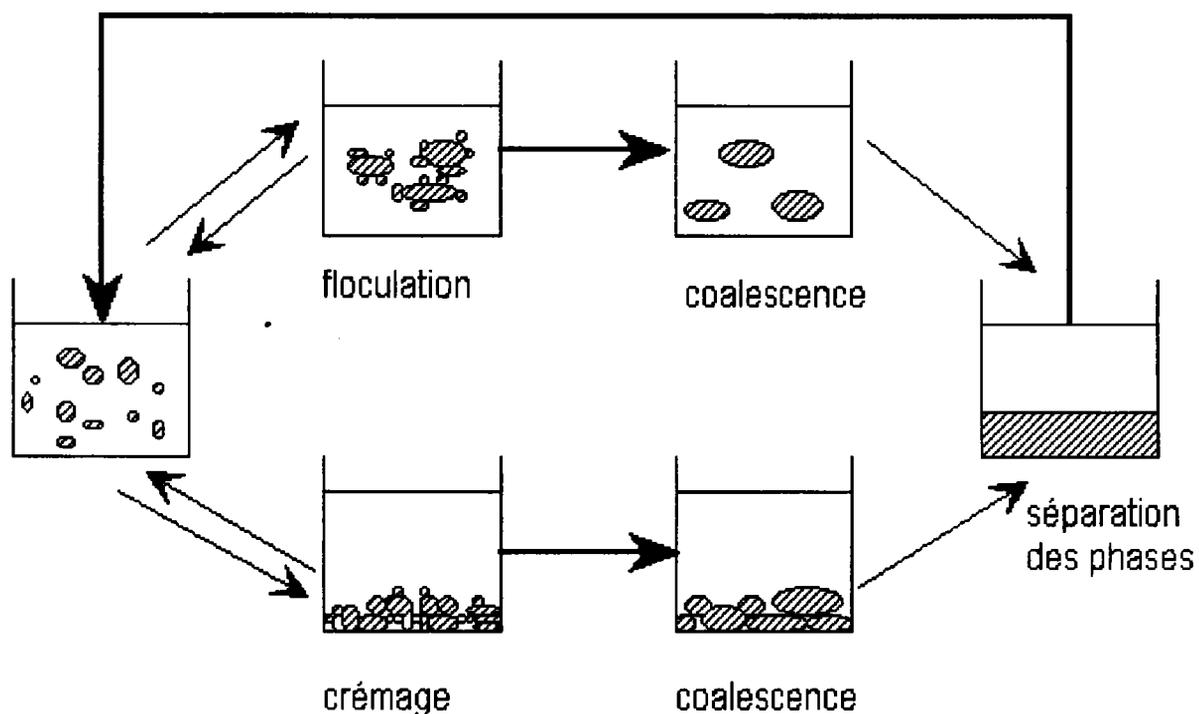
Une émulsion est un mélange de deux liquides insolubles ou partiellement solubles. La solution d'émulsion est formée par dispersion de l'un des liquides dans l'autre par apport d'énergie (agitation). Elle se présente sous forme de fines gouttelettes (Becher, 1966, Attwood et Florence, 1983) d'une phase en suspension dans l'autre phase. Une grande surface interfaciale rend les émulsions métastables.

Une microémulsion est de même formée par un mélange de deux liquides insolubles ou partiellement solubles et d'un agent tensioactif. Ce dernier abaisse la tension interfaciale, et par là même, réduit l'apport d'énergie nécessaire pour former la microémulsion (Danielson et Lindman, 1981; Friberg, 1982).

L'aspect d'une émulsion et d'une microémulsion est lié au diamètre des particules qui les constituent. Dans le tableau I.10, nous avons présenté une estimation visuelle de la taille des émulsions et des microémulsions.

Tableau I.10 : Estimation visuelle de la taille des particules.

Etat des particules	exemples	diamètre moyen des particules
Particules visibles à l'oeil nu	sable très fin	600 μm
Limite de visibilité à l'oeil nu	amidon de pomme de terre	100 μm
Opaque laiteux	lait naturel	10 μm
Laiteux très blanc	lait homogénéisé	1 μm
Laiteux bleuté	les plus fines émulsions possibles	-
Transparent bleuté	microémulsions	50 nm
Transparent	microémulsions	10 nm
Transparent	milieux micellaires	2 - 6 nm
Transparent	molécules, atomes	1 - 0,1 nm

**Figure I.6 : Séparation d'une émulsion en deux phases.**

Dans le cas d'une solution formée par dispersion de petites gouttelettes (émulsion ou microémulsion) dans un solvant, on observe une tendance à la séparation en deux phases liquides, soit par crémage, soit par floculation (Figure I.6). Ces phénomènes sont suivis par une

association spontanée de ces petites particules que l'on appelle la coalescence. Le phénomène de crémage est dû en général à une différence de densité entre les deux phases, ce qui provoque le mouvement de la particule sous l'effet des forces gravitationnelles. Dans le cas où l'effet des forces gravitationnelles est négligeable, on observe la floculation qui est provoquée par l'attraction des particules en mouvement dans la solution (Figure I.5).

I.5.2.4 Propriétés physico-chimiques en solution aqueuse des surfactants utilisés dans cette étude à 298,15 K.

Nous avons rapporté dans le tableau I.11 les propriétés physico-chimiques des surfactants utilisés dans cette étude.

Tableau I.11 : Propriétés physico-chimiques en solution aqueuse des surfactants utilisés dans cette étude à 298,15 K.

Tensioactif	Désignation	Nom et formule	Masse molaire (g mole ⁻¹)	CMC (mole l ⁻¹)
Anionique	SDS	dodécyle sulfate de sodium (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na)	288,4	8,27 10 ⁻³ ^a 8,2 10 ⁻³ ^b
Amphothère	Sb-16	N-hexadécyl-N,N-diméthyl-3- amino-1-propane-sulfonate CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₂ [(CH ₂) ₃ SO ₃]	391,7	1e ⁻⁵ - 4 10 ^{-5d}
Nonionique	1. Brij-30	polyoxyéthylène,4-lauryléther (C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₄ OH)	362,36	6,4 10 ⁻⁵ ^c
	2. Tergitol type NP-10	polyglycoléther C ₉ H ₉ (C ₆ H ₄)(OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	650,0	-

^a Womack, 1983, ^b Elworthy et Mysels, 1966, ^c Rosen *et al.*, 1982, ^d Sigma, 1994.

CHAPITRE II

ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES DE PHASES

Nous présentons dans ce travail les diagrammes de phases des chlorophénols en solution aqueuse. On trouve dans la littérature des diagrammes de phases pour le 2-chlorophénol, le 3-chlorophénol, le 4-chlorophénol (Sidgwick et Turner, 1922) et des solubilités aqueuses mesurées dans la plupart des cas à 298,15°C pour les autres chlorophénols (Ma *et al.*, 1993). Ceci reste insuffisant pour expliquer les phénomènes de solubilisation et comprendre les mécanismes de migration et d'accumulation de ces composés dans les compartiments naturels.

Trois techniques expérimentales ont été utilisées pour établir les diagrammes de phases des chlorophénols : la conductimétrie, l'analyse thermique simple et une méthode statique visuelle.

Les systèmes binaires étudiés sont :

- phénol + eau,
- 4-chlorophénol + eau,
- 2,4-dichlorophénol + eau,
- 2,4,6-trichlorophénol + eau,
- pentachlorophénol + eau.

II.1 MISE AU POINT D'UNE METHODE CONDUCTIMETRIQUE

II.1.1 Généralités.

II.1.1.1 Introduction.

Les solutions électrolytiques se caractérisent par la propriété qu'elles présentent de laisser passer le courant électrique quand elles sont placées dans un gradient de potentiel.

Le courant électrique dans une solution est dû aux mouvements de particules chargées électriquement (ions).

La conductimétrie a pour but de déterminer les propriétés conductrices de la solution. Elle est utilisée surtout comme méthode analytique (détermination de la salinité (Poisson *et al.*, 1979); contrôle d'alcalinité (Stock, 1984); titration (Davis et Burkhalter, 1964)). Elle est utilisée également pour la détermination de paramètres physico-chimiques : constante d'association (cf chapitre III.1), vitesse de réaction (Moore Pearson, 1981), solubilité (Fernandez et Justice, 1984).

Dans notre étude nous avons utilisé la conductimétrie pour déterminer la solubilité des chlorophénols et des nitrophénol, qui correspondent à des électrolytes très faibles.

De plus, le signal détecté étant électrique, cette technique se prête facilement au contrôle automatique, voire à l'asservissement des conditions optimales de l'expérience.

II.1.1.2 Conductivité spécifique.

Les mesures de conductivité des solutions ont permis d'apporter des éléments essentiels en ce qui concerne les milieux électrolytiques. La loi d'Ohm relative à un conducteur métallique homogène traduit la variation de la différence de potentiel U appliquée entre ses extrémités en fonction du courant I qui le traverse :

$$U = R \cdot I \quad (U \text{ est en V, } R \text{ en } \Omega \text{ et } I \text{ en A}) \quad (\text{II.1})$$

Cette loi est valable pour un conducteur ionique ou électronique. R est la résistance de l'électrolyte et dépend des dimensions et de la nature du conducteur.

$$R = \rho l / S \quad (\text{II.2})$$

où l est la longueur du conducteur (de colonne).

S la section du conducteur.

ρ la résistivité du milieu.

L'inverse de la résistivité $\chi = 1/\rho$ est la conductivité du milieu; elle mesure l'aptitude du courant à traverser la solution et s'exprime en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Le rapport $k = l / S$ est appelé constante de la cellule (en cm^{-1}).

La conductivité χ ne peut être mesurée qu'en courant alternatif et pour un domaine de fréquence bien déterminé (100 - 10000 Hz). En utilisant un courant alternatif (tension alternative), la polarité des électrodes est inversée à chaque alternance. Il en résulte que les ions oscillent entre les deux électrodes, ce qui permet d'éviter les phénomènes d'électrolyses de la solution.

II.1.1.3 Conductivité d'un équivalent ou conductivité équivalente.

Il est difficile de comparer directement les conductivités des solutions car la charge électrique transportée dépend de la valence des ions et de leur nombre qui est déterminé par la constante de dissociation. Par raison de commodité, Kohlrausch (Hague et Fourd, 1971) a défini la conductivité équivalente ou la conductivité d'un équivalent par :

$$\Lambda = \frac{\chi}{C_{\text{eq}}} \quad (\text{II.3})$$

C_{eq} est la concentration équivalente de l'électrolyte et correspond au nombre d'équivalent gramme (C_{eqg}) par litre de solution ($C_{eq} = C_{eqg}/1000ml$).

Ainsi la conductivité équivalente Λ est donnée par $\Lambda = 1000 \chi / C_{eqg} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ eq}^{-1}]$.

Si C_{eq} est exprimée en mole/l, notée C_m , on définit la conductivité équivalente molaire par :

$$\Lambda_m = 1000 * \frac{\chi}{C_m} (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}) \quad (\text{II.4})$$

La conductivité équivalente Λ mesure l'aptitude d'un équivalent de soluté (dans l'électrolyte) à transporter le courant.

II.1.1.4 Propriétés des ions dans un champ électrique.

II.1.1.4.1 Vitesse limite d'un ion.

Un ion placé dans un champ électrique (figure II.1) se met en mouvement sous l'action des forces de Coulomb \vec{F}_e , mais il atteint instantanément sa vitesse limite à cause des interactions avec les molécules de solvant. Ces interactions s'expriment par la force de frottement \vec{F}_r :

$$\vec{F}_r = f_r \vec{v} \quad (\text{II.5})$$

où f_r est le coefficient de frottement qui est fonction de la viscosité du milieu,

\vec{v} est la vitesse de l'ion dans la solution.

Quand les deux forces s'équilibrent:

$$\vec{F}_r = \vec{F}_e \quad (\text{II.6})$$

ce qui s'écrit encore :

$$Z_i e \vec{E} = f_r \vec{v}_L \tag{II.7}$$

l'ion atteint sa vitesse limite \vec{v}_L :

$$\vec{v}_L = \frac{Z_i e \vec{E}}{f_r} = \frac{Z_i e \vec{E}}{6 \Pi \eta r} \text{ (Loi de Stock)} \tag{II.8}$$

où r est le rayon d'un ion traversant un milieu fluide; ce rayon, dû aux phénomènes de solvation, est d'habitude plus important que le rayon du même ion dans le réseau cristallin.

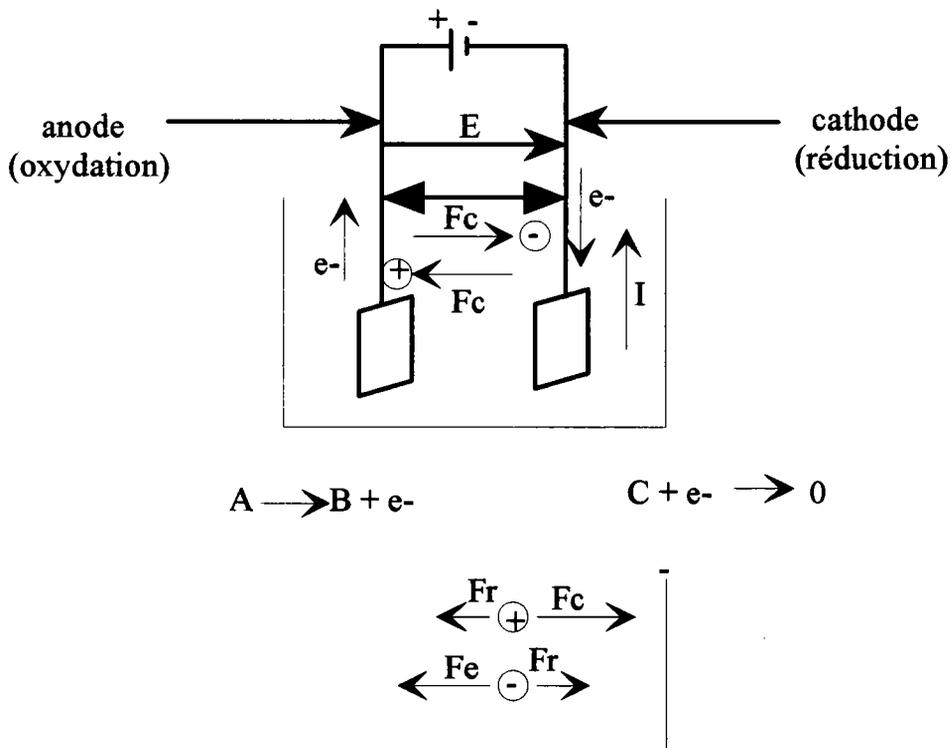


Figure II.1: Passage du courant à travers une solution électrolytique.

Cation $\vec{F}_c = q_c \vec{E} = Z^+ e_0 \vec{E}$ (II.9)

Anion $\vec{F}_a = q_a \vec{E} = Z^- e_0 \vec{E}$ (II.10)

II.1.1.4.2 Mobilité.

La densité de courant électrique \vec{j} qui traverse une solution d'électrolytes est proportionnelle au champ électrique \vec{E} , à température et composition chimique uniformes.

$$\vec{j} = \chi \vec{E} \quad (\text{II.11})$$

Le coefficient de proportionnalité est la conductivité de la solution χ . Elle dépend de la concentration des ions en solution c_i , de leur charge e_i et de leur mobilité μ_i .

$$\chi = \sum_i (\lambda_i c_i z_i) \quad (\text{II.12})$$

où z_i , λ_i et c_i sont respectivement la valence, la conductivité et la concentration de l'ion "i".

La mobilité d'un ion en solution est une propriété caractéristique de cet ion. Elle correspond au coefficient de proportionnalité entre la vitesse de migration \vec{v} de l'ion et le champ électrique \vec{E} .

$$\mu = \frac{\vec{v}}{\vec{E}} \quad (\text{II.13})$$

En solution, un électrolyte se dissocie en donnant naissance à des espèces ioniques. Ainsi la conductivité d'une solution d'électrolytes s'exprime :

$$\chi = C\alpha Ne(\mu_a + \mu_c) \quad (\text{II.14})$$

avec $\lambda_i = Ne\mu_i$ et $C = z_i c_i$

Le degré de dissociation α est le rapport entre le nombre de molécules dissociées et le nombre total de molécules; μ_a et μ_c représentent la mobilité des anions et des cations.

A dilution infinie, les ions de l'électrolyte sont infiniment éloignés les uns des autres et par conséquent, il n'y a pas interactions entre eux.

Chaque ion contribue à la conductivité totale de la solution pour un terme qui lui est propre et indépendant de la nature des autres ions. Les interactions ioniques sont donc négligeables et il y a migration indépendante des ions.

La conductivité équivalente limite d'un électrolyte est la somme des conductivités équivalentes ioniques, l'une caractéristique du cation, l'autre de l'anion.

$$\Lambda_{\infty} = \sum_c \Lambda_{\infty}^c + \sum_a \Lambda_{\infty}^a \quad (\text{II.15})$$

avec Λ_{∞}^c , Λ_{∞}^a : conductivité équivalente limite du cation et de l'anion.

II.1.1.4.3 Conductivité équivalente ionique - Nombre de transport.

a) Conductivité équivalente ionique.

La conductivité équivalente ionique est définie comme une propriété caractéristique d'un ion, indépendante de la nature de l'ion de signe opposé qui lui est associé. En l'absence d'interactions ioniques (cas des solutions diluées), chaque ion en solution participe à la conductivité totale pour une part proportionnelle à sa concentration équivalente.

La conductivité d'une solution d'électrolytes est une propriété additive qui se calcule à partir des conductivités équivalentes ioniques.

$$\chi = \sum \frac{\lambda_i c_i z_i}{1000} \quad (\text{II.16})$$

avec $C_{eq} = z_i c_i = z_i \nu c_i$ et ν est le nombre d'ions.

b) Nombre de transport.

La notion du nombre de transport découle directement du fait que l'anion et le cation ont en général des mobilités différentes. La quantité d'électricité transportée par les cations est donc différente de celle transportée par les anions. Pour un cation c , cette quantité d'électricité est proportionnelle au produit de sa concentration, de sa valence et de sa mobilité : $c_c z_c \mu_c$. De même pour un anion, le produit s'écrit $c_a z_a \mu_a$.

La charge électrique transportée est proportionnelle à la somme des deux produits :

$$\sum c_c z_c \mu_c + \sum c_a z_a \mu_a = \sum c_i z_i \mu_i \quad (\text{II.17})$$

" i " pouvant désigner aussi bien un cation qu'un anion.

La fraction transportée par un ion j , appelée le nombre de transport de j , s'écrit :

$$t_j = \frac{c_j z_j \mu_j}{\sum_i c_i z_i \mu_i} = \frac{I_j}{I_t} \quad (\text{II.18})$$

où I_j est le courant transporté par l'ion j et I_t le courant total circulant dans la cellule.

La somme des nombres de transport de tous les ions de la solution est égale à 1.

Sachant que $\lambda_i = F \mu_i$

F est la constante de Faraday (= 96900 Coulomb).

Le nombre de transport peut s'écrire sous la forme :

$$t_j = \frac{c_j z_j \lambda_j}{\sum_i c_i z_i \lambda_i} \quad (\text{II.19})$$

II.1.1.5 Lois de conductivité.

II.1.1.5.1 Influence de la concentration.

Les solutions d'électrolytes recouvrent tout le domaine des concentrations depuis la solution infiniment diluée (solvant pratiquement pur) jusqu'au sel fondu où la fraction molaire du soluté est égale à l'unité.

Les conducteurs ioniques se divisent en deux classes qui diffèrent, du point de vue de l'ordre de grandeur de leur conductivité et surtout de la variation de la conductivité avec la concentration. Cette dernière est très différente pour les électrolytes forts et les électrolytes faibles, ce qui est évident sur la figure II.2.

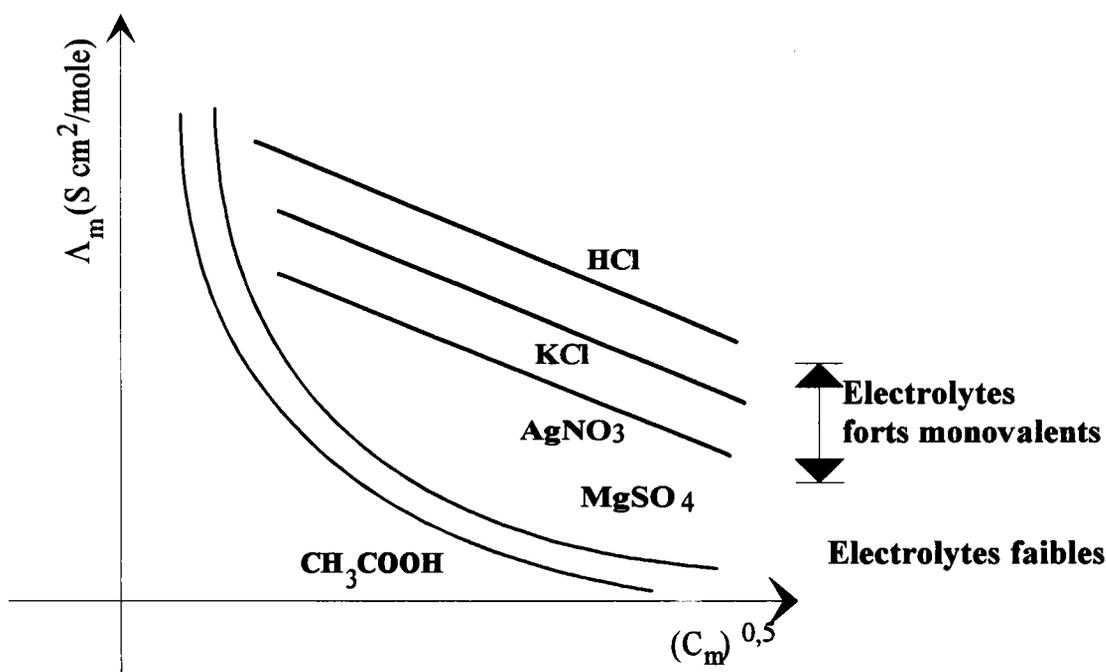


Figure II.2 : Allure des courbes $\Lambda = f(\sqrt{C_m})$.

Il faut noter également que cette différence de comportement est sensiblement bien mise en évidence avec les courbes $\Lambda = f(C_m)$ (figure II.2) mais pas avec les courbes $\chi = f(C_m)$. En effet, ces dernières ne permettent pas une bonne classification des électrolytes.

La conductivité équivalente limite notée Λ_{∞} ou (Λ_0) , obtenue par extrapolation graphique quand $C_m \rightarrow 0$ (dilution infinie), est une grandeur caractéristique de l'électrolyte (cf chapitre III.1).

Pour les solutions diluées d'électrolytes forts monovalents, l'allure de $\Lambda = f(\sqrt{C_m})$ est linéaire et Λ_0 peut être facilement estimée.

Pour les solutions diluées d'électrolytes faibles (ou polyvalents), l'allure de $\Lambda = f(\sqrt{C_m})$ est fortement non linéaire et l'extrapolation est incertaine (figure II.2).

II.1.1.5.2 Influence de la température.

La conductivité est liée directement à la mobilité; celle-ci est liée, d'une part à la température par le terme de la viscosité qui diminue lorsque la température croît, et d'autre part, par l'augmentation de la vitesse d'agitation.

Dans un intervalle de température restreint, la dépendance de la conductivité équivalente vis à vis de la température peut être exprimée par l'équation :

$$\Lambda_t = \Lambda_{t=0} (1 + \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2) \quad (\text{II.20})$$

où Λ_t et $\Lambda_{t=0}$ sont respectivement les conductivités équivalentes à une température t et à 0°C .

α et β sont des coefficients empiriques.

II.1.1.5.3 Rôle du solvant.

L'accroissement de la viscosité du solvant fait baisser la conductivité électrique. Walden (Woolf et Harris, 1978) établit une règle expérimentale pour l'ion "i" à la température T selon laquelle :

$$\Lambda_{\infty T} \eta_T = \text{constante} \quad (\text{II.21})$$

où η_T est la viscosité du solvant pur à la température T.

Cette relation empirique n'est pas vérifiée pour la totalité des systèmes.

La valeur de la constante diélectrique du solvant a une influence sur les variations de la conductivité électrique avec la concentration.

II.1.1.6 Méthode expérimentale de détermination de la conductivité.

La conductivité électrique des solutions d'électrolytes est généralement déterminée à l'aide d'un montage utilisant le pont de Wheastone (figure II.3). Il fonctionne en courant alternatif pour empêcher l'accumulation de charges de signes opposés au voisinage des surfaces des deux électrodes (phénomène d'électrolyse et de polarisation).

Le choix du type de cellule dépend des conditions expérimentales et des caractéristiques de la solution. La cellule contient deux électrodes en contact avec la solution étudiée. Les conditions peuvent tellement varier qu'il est impossible de développer une cellule de mesure universelle qui soit idéale pour tous les domaines de mesure. C'est pourquoi une grande variété de cellules, réalisées de diverses façon, est proposée. Elles diffèrent par le mode de montage des électrodes dans la cellule et par leur mise en contact avec la solution (statique ou circulaire).

Nous retiendrons deux types de cellules couramment utilisées pour des mesures de haute précision.

* cellule de conductivité à électrodes plano-parallèles : dans ce cas les électrodes sont immergées dans la solution,

* cellule de conductivité à écoulement où la solution circule à travers le système d'électrodes; la cellule est constituée de deux électrodes annulaires concentriques, l'électrode extérieure étant beaucoup plus grande que l'électrode centrale pour servir à la fois de blindage électrique et mécanique.

Toutes les cellules de conductivité sont fabriquées en matériaux de haute résistance chimique.

Les puliers isolantes sont réalisées en Téflon, P.V.C., Epoxy, etc et les électrodes elles-mêmes en carbone, nickel, or, platine, palladium, etc

La méthode la plus courante, basée sur le pont de Wheastone alimenté en courant alternatif, a été proposée par Kohlrausch (Hague et Fourd, 1971). Cette méthode reste bien supérieure à celle des mesures directes malgré les progrès récents accomplis dans le domaine des mesures de grandeurs électriques.

Ce pont (figure II.3) est composé d'un réseau contenant quatre impédances et un appareil de zéro connecté entre C et D.

L'impédance Z_1 peut être réglée de telle façon que pour une valeur donnée Z_1 , la tension entre C et D puisse être annulée.

Le pont est en équilibre lorsque $Z_3.Z_2 = Z_1.Z_4$.

Pour les mesures de conductivité des liquides, l'impédance Z_2 est constituée d'une cellule de conductivité dont l'impédance est donnée par :

$$Z_x = R_x - \frac{i}{C_p \omega} \quad (\text{II.22})$$

où ω est la pulsation du signal sinusoïdal et C_p la capacité de la cellule,

$$\omega = 2\pi f$$

où f est la fréquence du signal.

L'impédance de la cellule vérifie la relation suivante :

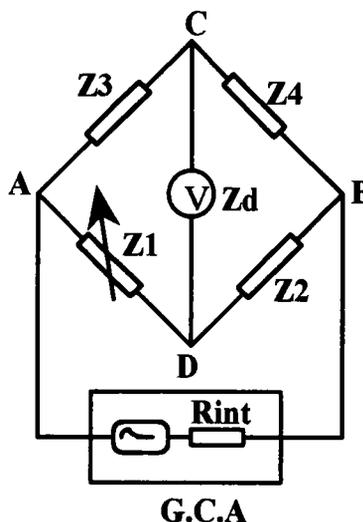
$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_1} - \frac{i}{C_1 \omega} \quad (\text{II.23})$$

En substituant les équations II.22 et II.23 dans la relation $Z_x = Z_1$ (à l'équilibre $R_3 = R_4$) on obtient :

$$R_x = R_1 \left[1 + (\omega R_x C_p)^{-2} \right]^{-1} \quad (\text{II.24})$$

et

$$C_1 = C_p \left[1 + (\omega R_x C_p)^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.25})$$



- G.C.A : Générateur de courant alternatif.
 Z_1 : Impédance généralement composée d'une résistance variable et d'une capacité C_1 en parallèle.
 Z_3, Z_4 : Impédance de la tête du pont.
 Z_x : Impédance de la cellule conductimétrique.
 Z_d : Impédance de l'instrument de mesure.

Figure II.3 : Pont de Kohlrausch (à base du pont de Wheastone).

La capacité C_1 est beaucoup plus faible que C_p et R_1 est supérieure à R_x . En augmentant la fréquence f , la résistance d'équilibre R_1 tend vers la valeur recherchée R_x . On a donc intérêt de travailler avec C_p et ω très grands.

L'augmentation de la fréquence f (> 10000 Hz) fait croître les impédances parasites dans ces circuits. La gamme des fréquences optimales est comprise entre 100 et 10000 Hz.

La résistance R_x peut être déterminée par extrapolation à fréquence infinie, dans un diagramme portant R_1 en fonction de $1/f$ ou $1/f^2$.

II.1.1.7 Compensation de la température.

La conductivité d'une solution varie en fonction de la température. Pour pouvoir comparer les mesures effectuées à différentes températures, les conductivités mesurées doivent être corrigées; on utilise d'habitude la relation suivante :

$$\chi_{TR} = \frac{100}{100 + \theta(T - T_R)} \chi_T \quad (\text{II.26})$$

avec χ_{TR} : conductivité à T_R ,

χ_T : conductivité à T ,

θ : coefficient de température de l'échantillon en $\%/^{\circ}\text{C}$,

T_R : température de référence en $^{\circ}\text{C}$.

Cette correction peut être appliquée si les deux conditions suivantes sont satisfaites.

$$1 : 0.00 \leq \theta \leq 9.99\%/^{\circ}\text{C}$$

$$2 : \frac{1}{3} \leq \frac{100}{100 + \theta(T - T_R)} \leq 3$$

Pour déterminer le coefficient de température valable pour un échantillon, on effectue des mesures de conductivité de cet échantillon à différentes températures.

A partir de deux températures nous pouvons écrire :

$$\theta_{ref} = \frac{(\chi_{T1} - \chi_{T2}) * 100}{(T_2 - T_1) \chi_{TR}} \%/^{\circ}\text{C} \quad (\text{II.27})$$

χ_{T1} , χ_{T2} et χ_{TR} sont obtenus à l'aide de la meilleure droite.

Il faut noter que la compensation de température est précise mais limitée par le degré de linéarité de la relation $\chi = f(T)$, dans le domaine de température considéré.

II.1.2 Mesure de la solubilité.

Nous avons développé une méthode conductimétrique automatisée pour déterminer la solubilité des électrolytes faibles.

Nous avons déterminé la solubilité du phénol, 2-chlorophénol, 3-chlorophénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, pentachlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol et 2,4-dinitrophénol en solution aqueuse.

II.1.2.1 Principe.

- Des mesures de très faibles solubilités aqueuses ont été effectuées à des températures comprises entre 288 K et 320 K à l'aide d'un dispositif conductimétrique automatisé, adapté à l'étude des équilibres solide-liquide et liquide-liquide.

- Son principe est basé sur le suivi, à température constante, de la conductivité χ dans des mélanges polyphasiques en fonction de la composition de la solution.

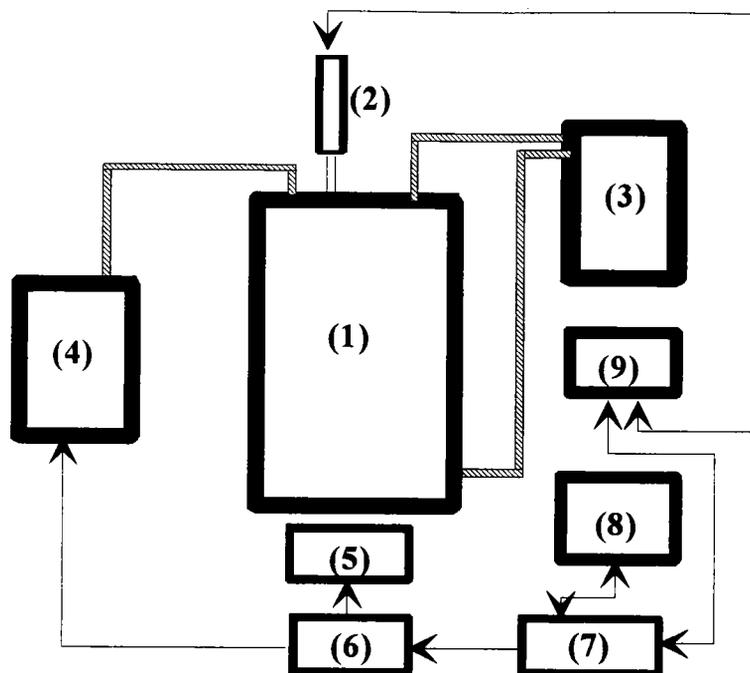
II.1.2.2 Appareillage.

Le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude (figure II.4) se compose d'un réacteur, d'un conductimètre TACUSSEL CDM92, d'une burette automatique SCHOTT T 90/20, d'un multimètre HEWLETT-PACKARD 34 401 A auquel est branchée une sonde de platine Pt 100 Ω , et d'un micro-ordinateur pour l'acquisition des données.

Le réacteur, représenté sur la figure II.5, est thermostaté par de l'eau circulant dans une double-enveloppe. La régulation de la température de l'eau est assurée par un cryostat-thermostat (LAUDA RM 6).

Le réacteur en verre a été réalisé par la société VERAL. Il comporte des entrées (tubes de jonction à vis SVL) qui permettent d'introduire la cellule de mesure de la conductivité,

l'injecteur de solvant et le thermomètre à résistance en platine. L'étanchéité au niveau des tubes de jonction est assurée par des joints en élastomère revêtu PTFE. L'agitation du mélange est effectuée par un barreau aimanté enrobé de Téflon.



1 : réacteur.
 3 : thermostat.
 5 : agitateur.
 7 : micro-ordinateur.
 9 : multimètre H.P.

2 : sonde de platine Pt 100 Ω .
 4 : burette automatique.
 6 : interface de commande.
 8 : conductimètre.

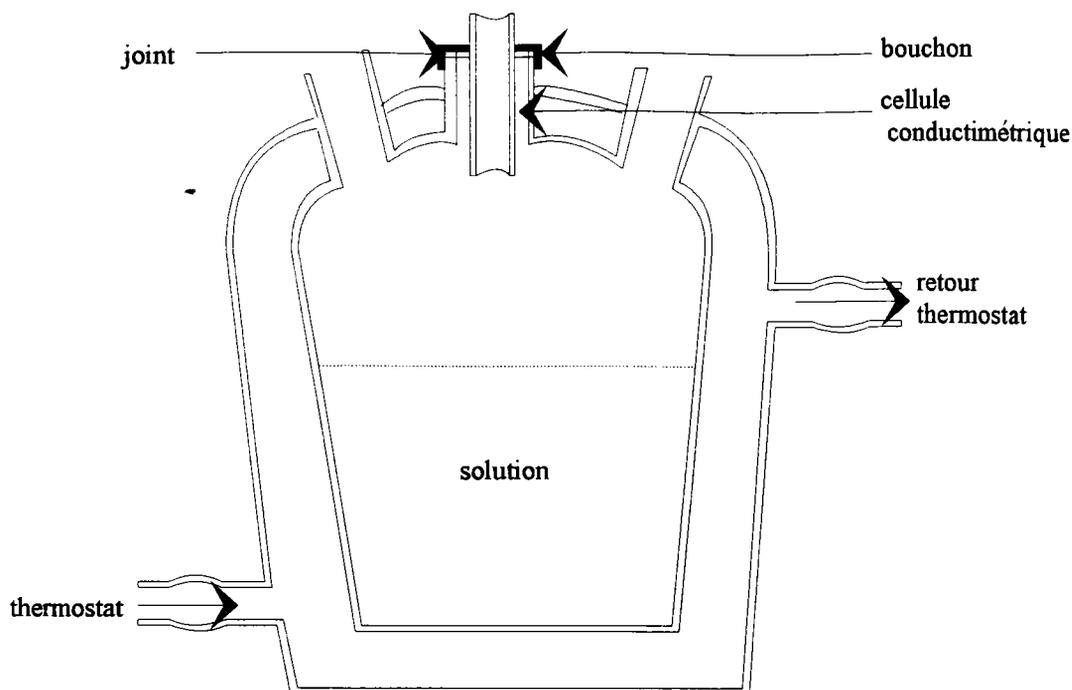
Figure II.4 : Dispositif expérimental.

Le réacteur peut contenir jusqu'à 170 cm³ de solution liquide.

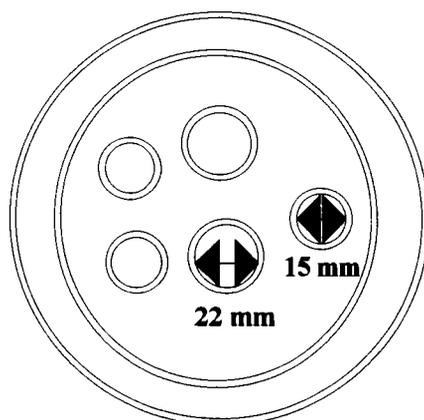
La pression maximale et la température maximale de travail sont respectivement de 1,5 bars et de 423 K.

II.1.2.3 Mode opératoire.

- Le mélange initial est préparé directement dans le réacteur; sa concentration est déterminée par pesée environ exacte des constituants avec une balance analytique (OHAUS \odot Analytical STANDARD) qui possède une précision de 10⁻⁴ g.



coupe longitudinale du réacteur



vue de dessus du réacteur

Figure II.5 : Réacteur.

- Pour permettre la solubilisation complète des chlorophénols ou des nitrophénols, le mélange initial est préchauffé à une température T_c supérieure de 6 K à la température de travail T_w ($T_c = T_w + 6 \text{ K}$), il est agité à la température T_c pendant deux heures. Puis, la température est abaissée à T_w pendant une durée de 80 mn environ.

- Un mode séquentiel est utilisé du fait que la cinétique de dissolution des chlorophénols et des nitrophénols est lente.

- De petites quantités de solvant modulables Δv (0,5; 1; 2 ou 5 ml) sont ensuite introduites successivement dans le réacteur à l'aide d'une microburette. Après chaque ajout de solvant, l'agitation est maintenue pendant une durée Δt ($\Delta t = 300s$ pour $\Delta v = 1$ ml) nécessaire pour stabiliser le système. L'équilibre thermodynamique est supposé atteint lorsque l'écart entre des mesures consécutives de conductivité est inférieur à une valeur $\Delta\chi$ (Tableau II.1) fixée à l'avance en fonction du système étudié et de la température (chaque mesure représente la moyenne de 13 valeurs prises à intervalle de temps de 5s). La valeur de la conductivité est conservée lorsque l'écart entre trois valeurs consécutives moyennes prises chacune deux à deux est inférieur à $\Delta\chi_{AA}$ (Tableau II.1). L'agitation est alors interrompue et des mesures de conductivité sont effectuées avec la même procédure que précédemment. La valeur de la conductivité est imprimée dans un fichier de résultat et un nouvel ajout de solvant est commandé. Ce processus est reconduit automatiquement jusqu'à ce que la valeur maximale de solvant à ajouté V_{max} qui a été fixée au départ soit atteinte.

L'organigramme de fonctionnement (figure II.6) est imposé par un programme écrit en Turbo-Pascal.

Tableau II.1 : Données de $\Delta\chi_{AA}$ pour les chlorophénols et les nitrophénols à 298 K.

Composés	$\Delta\chi_{AA}$ et $\Delta\chi_{AA}$ ($\mu S\ cm^{-1}$)
phénol	0,05
2-chlorophénol	0,05
4-chlorophénol	0,05
2,4-dichlorophénol	0,08
2,4,6-trichlorophénol	0,10
pentachlorophénol	0,10
2-nitrophénol	0,05
4-nitrophénol	0,05
2,4-dinitrophénol	0,08

où $\Delta\chi_{sa}$ est la valeur moyenne de 13 valeurs de conductivité prises sans agitation à intervalle de temps de 5s.

La courbe représentant l'évolution de la conductivité en fonction du volume de solvant ajouté est enregistrée directement dans un fichier. Chaque transition de phases, de même que la composition globale du système correspondante, sont déterminées par une exploitation graphique des résultats.

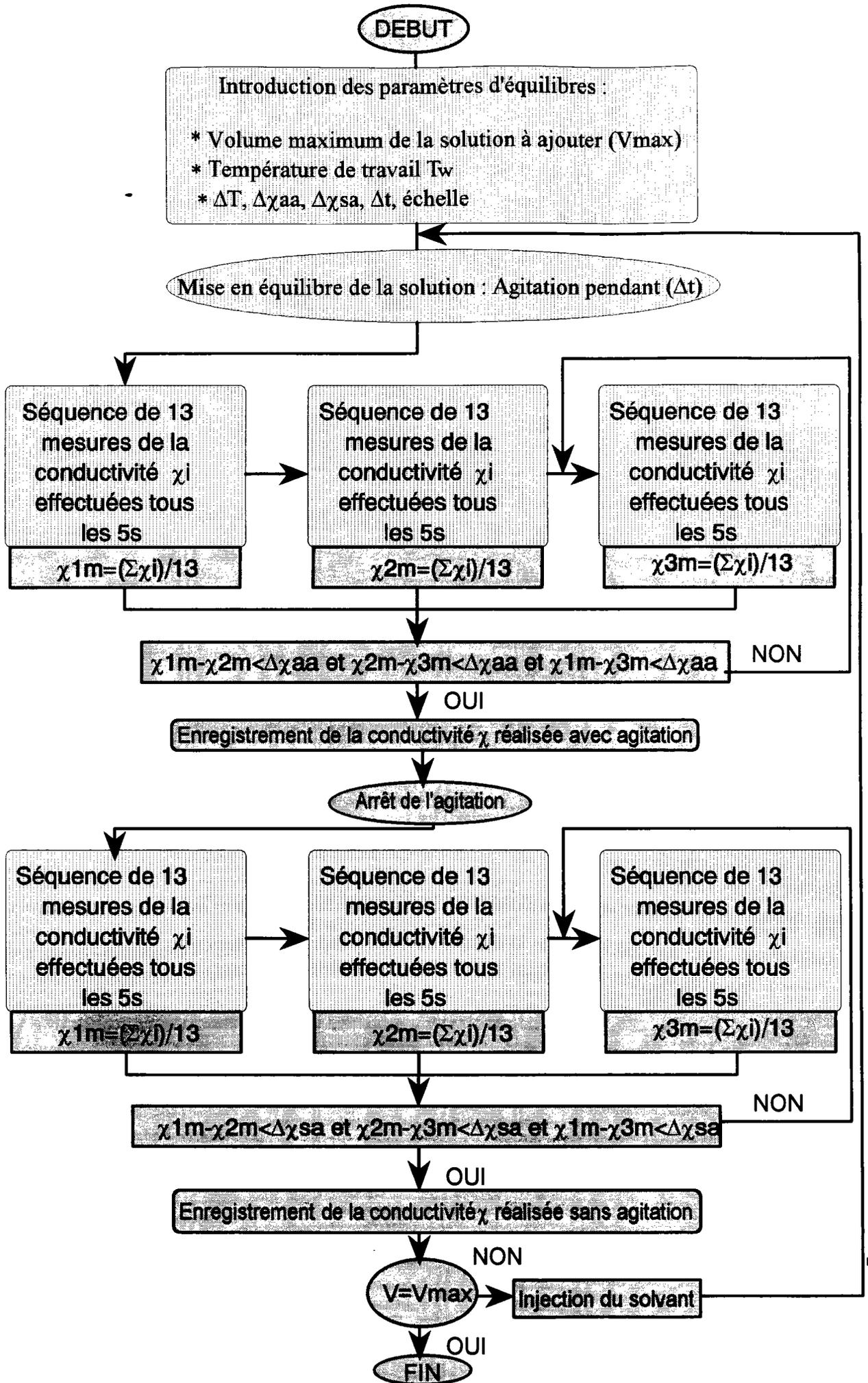


Figure II.6 : Organigramme de fonctionnement du logiciel d'analyse conductimétrique.

Les courbes obtenues avec agitation et sans agitation présentent en général la même allure et mènent aux mêmes résultats de solubilité. La comparaison des résultats des deux expériences est intéressante dans le cas où la solution forme des émulsions.

II.1.2.3.1 Conditions d'utilisation de la cellule de mesure.

Du fait que les conductivités mesurées sont très faibles, des soins particuliers doivent être réservés à la maintenance de la cellule.

Avant chaque expérience, on procède à un étalonnage de la cellule de mesure de conductivité (détermination de la constante de la cellule) à l'aide d'une solution de KCl 0,1 M (Tacussel) dont les valeurs de conductivité χ ou de résistivité ρ sont connues à différentes températures.

Lorsqu'elle n'est pas utilisée pour des mesures, la cellule est conservée dans de l'eau distillée ou déminéralisée.

Si l'on constate que la constante de la cellule k diffère appréciablement de celle effectuée lors de la première mise en service de la cellule, il y a lieu de procéder à une réactivation, ou, si cela ne suffit pas, et en particulier si le dépôt de noir de platine a été endommagé, à un replatinage.

En général une simple immersion dans l'eau distillée ou déminéralisée, même prolongée, n'est pas suffisante pour assurer une réhydratation complète et il faut alors avoir recours à une activation qui peut être effectuée par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à 5% environ.

S'il s'agit de replatiner des cellules usagées, il faut préalablement éliminer toutes traces du premier platinage. La façon la plus rapide d'arriver à un résultat satisfaisant est de procéder à une électrolyse dans l'eau régale à chaud (333 à 343 K).

II.1.2.3.2 Vérification du dispositif.

Pour établir les paramètres opératoires, nous avons effectué une série de tests préliminaires. Nous avons étudié la durée de préchauffage de la solution initiale ainsi que la température à laquelle elle est portée initialement. Ceci nous a conduits à fixer la durée

d'agitation initiale entre 2 heures et 3 heures selon la nature du système étudié ainsi que la température de préchauffage à une valeur supérieure de 6 K à celle de travail (T_w).

Suite aux essais effectués, il s'avère que la durée moyenne de mise en équilibre dépend du soluté et varie de 30 mn pour le phénol à 100 mn pour le 2,4,6-trichlorophénol.

Pour tester notre dispositif, nous avons déterminé la solubilité aqueuse d'électrolytes forts tels que NaCl, KCl et $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.2. L'accord observé entre les données expérimentales et les données publiées dans la littérature paraît très satisfaisant. A titre d'exemple, l'évolution de la conductivité du système eau + KCl en fonction du volume d'eau est illustrée sur la figure II.7.

Tableau II.2: Solubilité aqueuse des systèmes de référence : NaCl, KCl et ($\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) à 293 ou 298 K.

	Valeurs expérimentales	Valeurs de la littérature	Écarts (%)
composé	S (g/100 g d'eau)	S (g/100 g d'eau)	$\left \frac{S_{\text{exp}} - S_{\text{lit}}}{S_{\text{exp}}} \right \cdot 100$
NaCl à 293 K	35,71	35,849 ^a	0,4
KCl à 298 K	35,42	35,599 ^a	0,5
$\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à 298 K	44,57	44,36 ^b	0,5

^a : Farello *et al.*, 1993; ^c : Berthet Counioux, 1992.

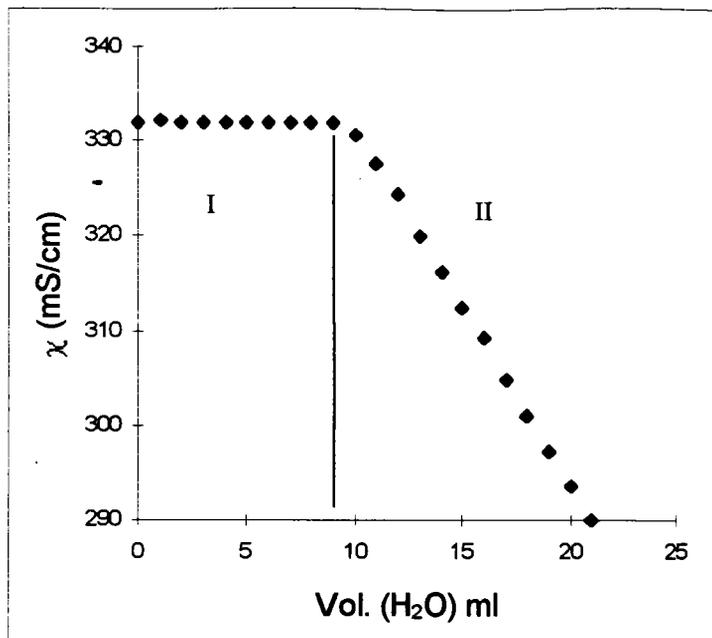


Figure II.7 : Conductivité χ en fonction du volume d'eau ajouté à une solution saturée en KCl (I : solution liquide + KCl solide, II : solution liquide).

II.1.2.4 Résultats expérimentaux.

II.1.2.4.1 Résultats.

Le dispositif conductimétrique a été utilisé pour étudier la solubilité des chlorophénols et des nitrophenols dans l'eau. Il faut souligner que, dans le cas de ces mesures, les conductivités observées étaient très faibles (de 5 à 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude sont donnés dans les tableaux II.3 et II.4. Nous avons également reporté les estimations de la propagation d'erreurs expérimentales (err) calculées selon l'équation II.35, ainsi que la solubilité moyenne S_m obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\Delta S_m = \frac{100}{4} \cdot \sum_{i=1}^4 (S_i - S_m) \quad (\text{II.28})$$

Tableau II.3 : Solubilité aqueuse des chlorophénols en g/ l.

Composé	T (°C)	S (g/l) /err / ΔSm	S (Lit) à t /°C	Etat physique de la phase organique
phénol	15,1	76,044 ± 0,014(±0,6%)	75,000 / 10 ^a	liquide
	25,0	84,045 ± 0,011(±0,3%)	83,000 / 20 ^a	liquide
	35,0	93,098 ± 0,029(±0,6%)	88,000 / 30 ^a	liquide
			96,000 / 40 ^a	liquide
2-chlorophénol	15,4	20,838 ± 0,130(±0,6%)	23,256 / 25 ^b 11,350 / 25 ^b 24,650 / 25 ^b	liquide
	24,6	22,660 ± 0,217(±0,7%)		liquide
	34,5	24,007 ± 0,192(±0,6%)		liquide
4-chlorophénol	15,1	23,337 ± 0,017(±0,6%)	26,390 / 25 ^b 26,250 / 25 ^b 27,000 / 25 ^b	liquide
	25,2	25,540 ± 0,020(±0,6%)		liquide
	34,6	28,499 ± 0,053(±0,6%)		liquide
				liquide
2,4-dichlorophénol	15,3	3,896 ± 0,003(±0,6%)	6,194 / 25 ^b 5,547 / 25 ^b	solide*
	25,2	5,517 ± 0,020(±0,6%)		liquide
	29,8	6,075 ± 0,031(±0,6%)		liquide
	35,1	6,501 ± 0,005(±0,6%)		liquide
2,4,6-trichlorophénol	19,5	0,410 ± 0,005(±0,6%)	0,434 / 25 ^b 0,708 / 25 ^b	solide*
	20,1	0,427 ± 0,005(±0,6%)		solide*
	24,9	0,692 ± 0,005(±0,6%)		solide*
				solide*
pentachlorophénol	30,0	0,928 ± 0,007(±0,6%)	0,0184 / 25 ^b 0,0096 / 25 ^b 0,0154 / 25 ^b 0,0108 / 25 ^b 0,0140 / 25 ^b	solide
	25,1	0,0214 ± 0,001(±4,5%)		solide
	34,5	0,0578 ± 0,001(±6,5%)		solide
				solide
				solide
46,8	0,0862 ± 0,002(±2,6%)	solide		

^a : Seidel, 1941; ^b : Ma *et al.*, 1993.

* : La phase solide observée dans ce cas présente un aspect très différent des cristaux de chlorophénols. On peut supposer qu'il s'agit de structures organisées fortement hydratées.

Tableau II.4 : Solubilité aqueuse des nitrophénols en g/l.

Composé	T (°C)	S (g/l) /err / ΔSm	S (Lit) à T/°C	Etat physique de la phase organique
2-nitrophénol	15,6	1,076 ± 0,017(±0,6%)	2,100 / 25 ^c 3,300 / 40 ^d	solide
	24,8	1,697 ± 0,031(±0,3%)		solide
	34,7	2,935 ± 0,125(±0,6%)		solide
4-nitrophénol	15,3	10,162 ± 0,018(±0,6%)	16,000 / 25 ^c 38,800 / 40 ^d	solide
	25,0	15,599 ± 0,033(±0,4%)		solide
	30,3	19,600 ± 0,032(±0,6%)		solide
	34,9	26,845 ± 0,125(±0,9%)		solide
2,4-dinitrophénol	15,1	0,415 ± 0,019(±0,6%)	0,560 / 25 ^c	solide
	25,0	0,691 ± 0,046(±0,5%)		solide
	35,0	0,975 ± 0,030(±0,2%)		solide

^c : Buchholtz et Pawliszyn, 1994; ^d : Seidel, 1941.

$$\text{avec } S_m = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (S_i).$$

Chaque expérience est refaite quatre fois.

Dans la dernière colonne de ces deux tableaux, nous avons donné l'état physique de la phase organique en équilibre avec la phase aqueuse.

Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, des mesures de la densité à 298 K des solutions aqueuses saturées en soluté ont été faites à l'aide d'un densimètre Anton Paar DMA 35. Les résultats cette étude (tableau II.5) ont été utilisés pour exprimer les concentrations en g/l reportées dans les tableaux II.3 et II.4.

Tableau II.5 : Densité des solutions aqueuses saturées de chlorophénols et de nitrophénols à 298 K.

composé	densité
eau distillée	0,998 (T = 20,8°C)
phénol	1,005
2-chlorophénol	0,999
4-chlorophénol	1,004
2,4-dichlorophénol	0,999
2,4,6-trichlorophénol	0,998
pentachlorophénol	0,998
2-nitrophénol	0,998
4-nitrophénol	1,001
2,4-dinitrophénol	0,997

Nous avons déterminé les incertitudes expérimentales par le calcul de la propagation d'erreur (Himmelblau, 1970).

Les paramètres qui peuvent influencer la solubilité obtenue à partir de la méthode conductimétrique sont la température (T), la conductivité (χ), la masse initiale du solvant (m1), la masse initiale du soluté (m2) et le volume du solvant versé (V).

Ainsi l'erreur sur la solubilité (S) peut être calculée de la façon suivante.

En admettant que :

$$S = S(T, \chi, m1, m2, V) \quad (\text{II.29})$$

on peut écrire, pour un petit intervalle de température :

$$* S = K T + a \quad (\text{II.30})$$

$$\frac{dS}{dT} = K$$

D'autre part :

$$* S = \frac{m1}{m1 + m2} = \frac{m1}{m2 + \frac{V}{18\rho}} \quad (\text{II.31})$$

où V et ρ sont le volume et la masse volumique du solvant.

A partir de l'équation II.31, nous obtenons directement la dérivée par rapport à V, m1 et m2.

$$** \frac{dS}{dm1} = \frac{1}{m2 + \frac{V}{18\rho}} \quad (\text{II.32})$$

$$** \frac{dS}{dm2} = -\frac{m1}{\left(m2 + \frac{V}{18\rho}\right)^2} \quad (\text{II.33})$$

$$** \frac{dS}{dV} = -\frac{\frac{m1}{18\rho}}{\left(m2 + \frac{V}{18\rho}\right)^2} \quad (\text{II.34})$$

Nous obtenons finalement :

$$\partial S^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial \chi}\right)^2 d\chi^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)^2 dT^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial m1}\right)^2 dm1^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial m2}\right)^2 dm2^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)^2 dV^2 \quad (\text{II.35})$$

$$\text{où } \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial \chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial V}\right) \quad (\text{II.36})$$

et $d\chi$, dT , $dm1$, $dm2$, dV sont les incertitudes expérimentales des paramètres correspondants.
avec $\text{err} = \partial S$

L'équation II.35 permet d'estimer l'incertitude sur la solubilité.

II.1.2.4.2 Exploitation des résultats.

Selon le type d'équilibre (liquide-solide ou liquide-liquide) mis en jeu, nous avons observé deux allures différentes de la courbe de conductivité en fonction du volume du solvant. Dans le cas de l'équilibre solide-liquide (tableaux II.3 et II.4), l'évolution de la conductivité en fonction du volume de solvant ajouté présente une allure semblable à celle d'un électrolyte fort (figure II.7).

Emulsions

Dans le cas des équilibres liquide-liquide, nous avons observé la formation d'une émulsion (phénomène observé dans le cas du phénol, 2-chlorophénol et 4-chlorophénol. L'aspect du mélange est alors opaque et blanchâtre. La technique conductimétrique permet de mettre en évidence les phénomènes associés à la solubilisation en présence d'émulsions (Achard *et al.*, 1996; Jaoui *et al.*, 1997).

En effet, le tracé de la conductivité en fonction du volume d'eau ajouté (figure II.8) fait apparaître trois changements de pente qui correspondent aux phénomènes suivants :

- (I) on observe deux phases en équilibre la phase aqueuse et organique; il y a de plus la formation d'une émulsion dans la phase aqueuse sous l'effet de l'agitation; cette émulsion disparaît quand l'agitation s'arrête;
- (II) on observe la formation d'une émulsion dans la phase aqueuse qui reste en équilibre avec une phase liquide riche en chlorophénol (phase organique); cette émulsion est plus stable que dans le cas précédent et disparaît au bout de 3 - 4 heures après l'arrêt de l'agitation;
- (III) ce domaine correspond à la dissolution de la phase organique dans la phase aqueuse émulsifiée;
- (IV) le passage entre le domaine III et IV correspond à la disparition de l'émulsion et en même temps à la solubilisation totale du composé dans l'eau; le domaine IV correspond à la solution monophasique.

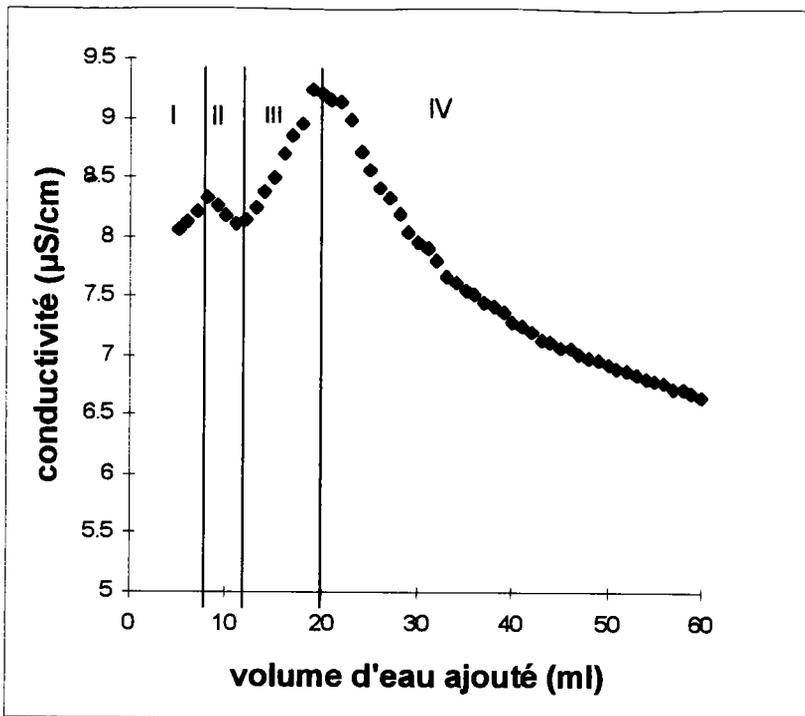


Figure II.8 : Mesure conductimétrique du système eau + 4-chlorophénol à 298 K (I : phase aqueuse + phase organique émulsifiée instable, II : phase aqueuse + phase organique + émulsion stable, III : phase aqueuse + émulsion, IV : phase aqueuse)

Nous avons récapitulé dans le tableau II.6 le domaine des émulsions dans le cas de l'équilibre liquide-liquide.

Tableau II.6 : Etat des systèmes présentant un équilibre liquide-liquide.

Domaine	Emulsions	Phase organique
I	+ (instable)	+
II	+ (stable)	+
III	+ (stable)	-
IV	-	-

La formation des émulsions dans le domaine II se traduit par une diminution de la conductivité. Ceci peut être expliqué par une gêne stérique créée par les émulsions.

Dans le domaine III, la conductivité croît en fonction du volume d'eau ajouté. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution de la densité des émulsions dans la solution.

Nous avons rassemblé dans les tableaux II.7 à II.9 et sur les figures juxtaposées le domaine d'existence des émulsions stables formées avec le phénol, le 2-chlorophénol et le 4-chlorophénol en solution aqueuse.

x_s et $x_{\text{émulsion}}$ sont respectivement la fraction molaire du soluté correspondant à la disparition des émulsions et la fraction molaire du soluté correspondant à l'apparition de la phase aqueuse émulsifiée.

Tableau II.7 : Domaine d'existence des émulsions stables dans le cas du système eau (1) + phénol (2).

$x_s \cdot (10^{+2})$	$x_{\text{émulsion}} \cdot (10^{+2})$	T (°C)
1,56	1,63	15,1
1,73	1,81	25,0
1,93	1,97	35,0

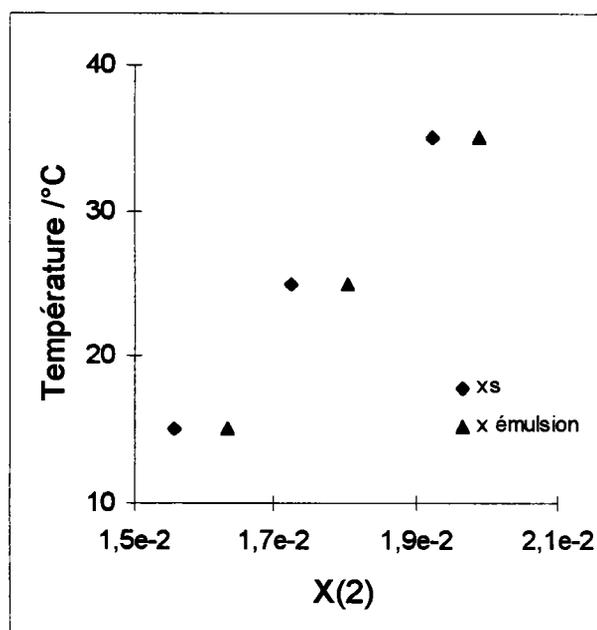


Tableau II.8 : Domaine d'existence des émulsions stables dans le cas du système eau (1) + 2-chlorophénol (2).

$x_s \cdot (10^{+3})$	$x_{\text{émulsion}} \cdot (10^{+3})$	T (°C)
2,97	3,19	15,3
3,24	3,44	25,2
3,43	3,84	34,5

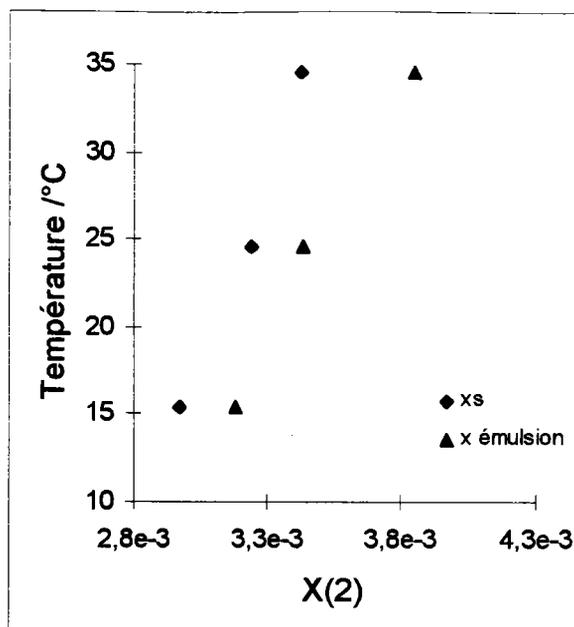
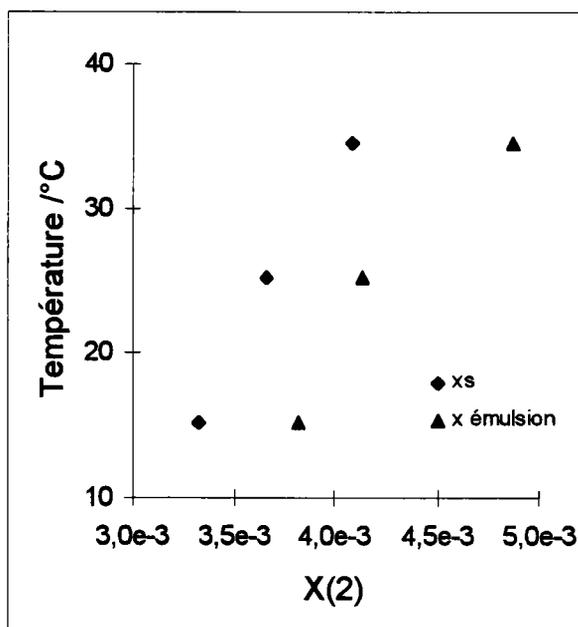


Tableau II.9 : Domaine d'existence des émulsions stables dans le cas du système eau (1) + 4- chlorophénol (2).

$x_s \cdot (10^{+3})$	$x_{\text{émulsion}} \cdot (10^{+3})$	T (°C)
3,33	3,82	15,1
3,66	4,14	25,2
0,19	4,87	34,6



Détermination de la taille des émulsions.

La taille moyenne des particules dans l'émulsion a été évaluée pour le 4-chlorophénol à l'aide d'un granulomètre (Malvern Instruments) basé sur la diffusion de la lumière. La valeur obtenue est de 0,5 μm , ce qui correspond à la limite entre les microémulsions (taille inférieure à 0,1 μm) et les émulsions (taille supérieure à 1 μm) (Berthod, 1983). Nous devons considérer le chlorophénol comme un composé tensioactif.

Application à la détermination de la solubilité des hydrocarbures.

Pour établir le domaine d'application de la méthode conductimétrique, nous avons étudié son utilisation pour la détermination de la solubilité de composés non-ioniques comme des hydrocarbures.

Dans ce cas nous avons mesuré la conductivité d'un électrolyte fort en présence de ces composés qui sont non conducteurs. La gêne stérique qu'ils créent est proportionnelle à leur concentration dans la solution. Ainsi, la concentration correspondant à la saturation doit se traduire par l'apparition d'une cassure sur la courbe de conductivité.

Nous avons déterminé par cette méthode la solubilité d'hydrocarbures très peu solubles dans l'eau.

L'origine et la pureté des composés utilisés sont données dans le tableau II.10.

Tableau II.10 : Origine et pureté des composés utilisés.

composé	Origine	Pureté (%)
1-octanol	Sigma	99
toluène	SDS	99,3
naphtalène	Prolabo	99
fluorantène	Aldrich	98
nonane	Sigma	99

Nous avons ajouté à une solution sursaturée en hydrocarbure une quantité très faible de sel (KCl), qui donnait lieu à une conductivité électrique de la solution qui ne dépassait pas 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. L'analyse de l'évolution de la conductivité de la solution en fonction de la force ionique de la solution a permis de déterminer la solubilité de l'hydrocarbure dans l'eau.

A titre d'exemple, nous présentons dans les tableaux II.11 et sur la figure II.9 les résultats obtenus dans le cas du naphthalène dans l'eau à 298 K.

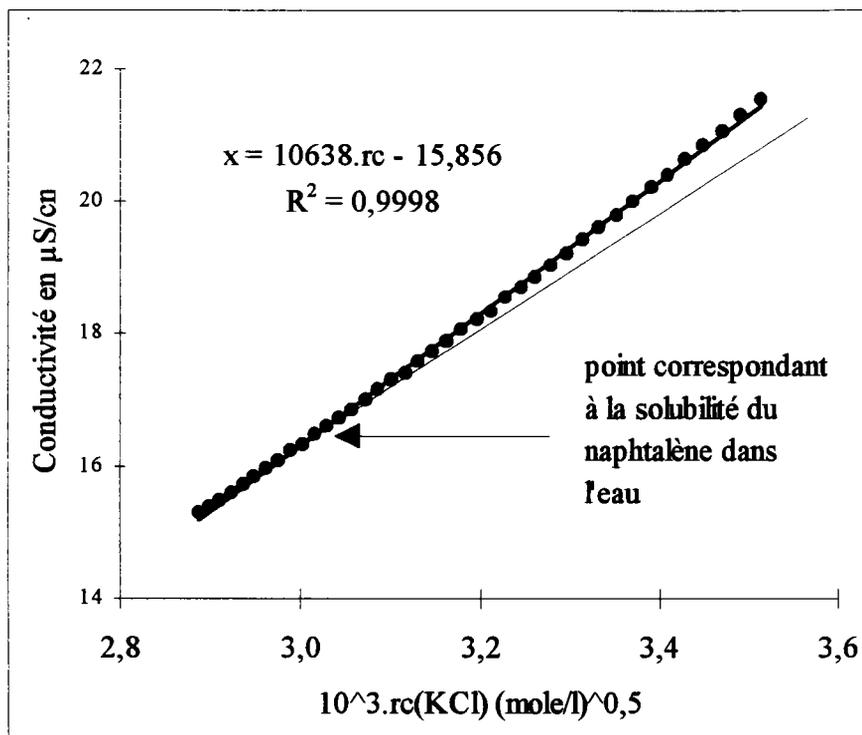


Figure II.9 : Evolution de la conductivité χ du mélange eau + naphthalène à 298 K en fonction de la racine carrée de la concentration en KCl.

Tableau II.11 : Exemple de résultat obtenu pour le naphtalène en solution aqueuse à 298 K en présence de KCl.

Vol(ml)	χ_{sa} ($\mu\text{S/cm}$)	χ_{sa} ($\mu\text{S/cm}$)	$10^{5.c}$ (mole/l)	$10^{3.rc}$ (mole/l) ^{0,5}
1	21,54	21,54	1,2346	3,5136
2	21,31	21,31	1,2195	3,4922
3	21,07	21,07	1,2048	3,4711
4	20,84	20,84	1,1905	3,4503
5	20,63	20,63	1,1765	3,4300
6	20,41	20,40	1,1628	3,4100
7	20,20	20,20	1,1494	3,3903
8	20,00	20,00	1,1364	3,3710
9	19,80	19,80	1,1236	3,3520
10	19,61	19,61	1,1111	3,3333
11	19,42	19,42	1,0989	3,3150
12	19,23	19,23	1,0870	3,2969
13	19,04	19,04	1,0753	3,2791
14	18,87	18,86	1,0638	3,2616
15	18,70	18,70	1,0526	3,2444
16	18,54	18,54	1,0417	3,2275
17	18,35	18,34	1,0309	3,2108
18	18,20	18,20	1,0204	3,1944
19	18,04	18,05	1,0101	3,1782
20	17,87	17,87	1,0000	3,1623
21	17,73	17,72	0,9901	3,1466
22	17,59	17,57	0,9804	3,1311
23	17,44	17,40	0,9709	3,1159
24	17,29	17,29	0,9615	3,1009
25	17,15	17,14	0,9524	3,0861
26	17,01	16,99	0,9434	3,0715
27	16,86	16,86	0,9346	3,0571
28	16,73	16,72	0,9259	3,0429
29	16,61	16,60	0,9174	3,0289
30	16,47	16,47	0,9091	3,0151
31	16,34	16,33	0,9009	3,0015
32	16,23	16,23	0,8929	2,9881
33	16,10	16,09	0,8850	2,9748
34	15,98	15,97	0,8772	2,9617
35	15,85	15,84	0,8696	2,9488
36	15,75	15,72	0,8621	2,9361
37	15,63	15,61	0,8547	2,9235
38	15,52	15,48	0,8475	2,9111
39	15,41	15,38	0,8403	2,8989
40	15,30	15,29	0,8333	2,8868

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ainsi que ceux de la littérature sont donnés dans le tableau II.12. Cependant, la détermination de la cassure sur la courbe de conductivité n'est pas toujours évidente. Par conséquent, la fiabilité des résultats obtenus ne permet pas de proposer cette méthode comme une nouvelle méthode expérimentale.

Tableau II.12 : Solubilité aqueuse du 1-octanol et des hydrocarbures à 298 K.

composé	C _{initiale} de KCl (mole/l)	S (g/ kg)	S _{lit.} (g/ kg)
1-Octanol	$3,52 \cdot 10^{-8}$	0,5711	0,5817 (g/l) ^a 0,6250 ^b
Toluène	$1,03 \cdot 10^{-8}$	0,5422	0,530 ^c 0,536 ^d 0,573 ^e 0,6299 ^f
Naphtalène	$1,23 \cdot 10^{-8}$	0,0345	0,030 ^g 0,0313 ^h 0,0317 ⁱ
Fluoranthrène	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-4j}$ $2,06 \cdot 10^{-4k}$ $2,6 \cdot 10^{-4i}$
Nonane	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4l}$ $2,72 \cdot 10^{-4m}$

^a : David et Leahy, 1986; ^b : Othmer, 1987; ^c : Andrews et Keefer, 1949; ^d : Morrison et Bollet, 1952; ^e : Polak et Leahy, 1973; ^f : Pierotti et Liabastre, 1972; ^g : Hilpetn, 1916; ^h : Eganhouse et Calder, 1976; ⁱ : Mackay et Shiu, 1977; ^j : Krasnoshkova et Gubergrits, 1973; ^k : May *et al.*, 1978; ^l : Price, 1976; ^m : Jonson *et al.*, 1982.

Cette étude complémentaire prouve que les méthodes basées sur la conductivité sont capables de déceler de façon quantitative les très faibles changements structuraux des solutions.

II.2 ANALYSE THERMIQUE SIMPLE (ATS)

II.2.1 Principe de mesure.

La technique utilisée (Analyse Thermique Simple) est basée sur le suivi de l'évolution de la température lors du refroidissement d'une solution de titre connu. Le changement de pente de la courbe traduisant la variation de la température en fonction du temps (pour un échange de chaleur stationnaire) correspond à l'apparition des premiers cristaux. Cette température représente le point où la solution liquide est en équilibre avec la phase solide, c'est-à-dire la ligne du liquidus.

II.2.2 Dispositif expérimental.

Nous avons réalisé un dispositif expérimental présenté sur la figure II.10. Il se compose des éléments suivants :

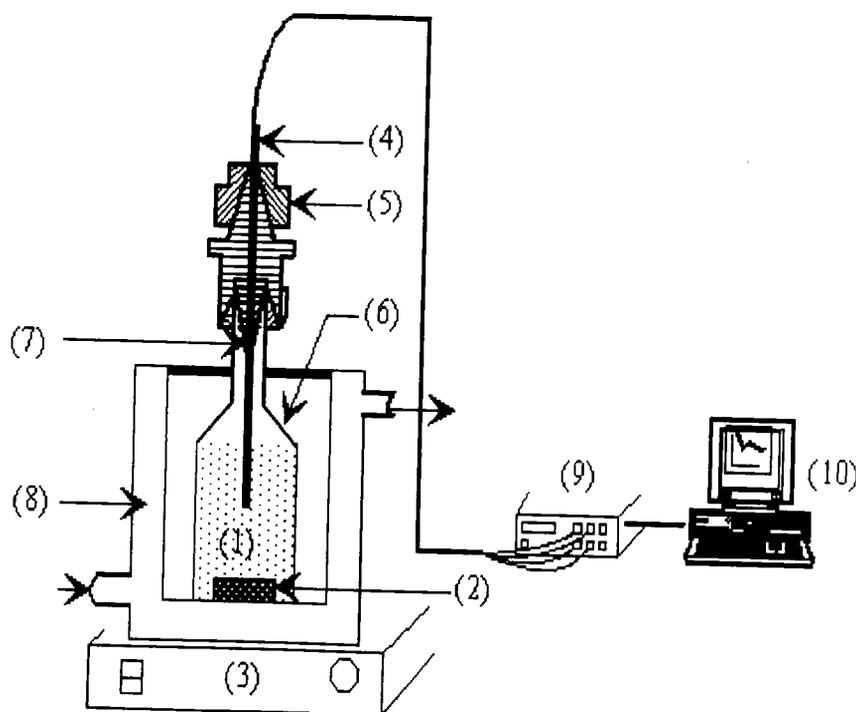
- une cellule d'équilibre de 28 mm de diamètre intérieur et 98 mm de longueur contenant la solution étudiée et munie d'une fermeture de type swagelock pour assurer une étanchéité parfaite; à l'intérieur de celle-ci se trouve un barreau aimanté actionné par un agitateur magnétique qui permet d'assurer une bonne homogénéisation de la température et des concentrations en tout point de la solution;

- une enceinte thermostatée à double-enveloppe remplie de liquide caloporteur afin de diminuer le transfert de chaleur entre le liquide de refroidissement et la solution à étudier; le refroidissement est assuré par la circulation d'un mélange eau-éthylène glycol, assurant le refroidissement de la solution jusqu'à -24°C dans le domaine des basses températures (de -

24°C à la température ambiante); pour des températures supérieures à la température ambiante, une huile thermique est utilisée.

La température du liquide de refroidissement est réglée à $\pm 0,05^\circ\text{C}$ par un cryothermostat (Ministat de Huber) muni d'une pompe qui permet la circulation extérieure du liquide caloporteur.

La mesure de la température est assurée par une sonde de platine Pt 100 Ω qui est branchée aux bornes d'un multimètre HEWLETT-PACKARD 34 401 A relié à un micro-ordinateur.



- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1 : solution. | 6 : porte échantillon. |
| 2 : barreau aimanté. | 7 : cônes d'étanchéité. |
| 3 : agitateur magnétique. | 8 : huile thermique. |
| 4 : sonde de platine (Pt 100). | 9 : multimètre. |
| 5 : raccord swagelok. | 10 : ordinateur. |

Figure II.10: Appareil de mesure de la solubilité solide par analyse thermique simple (ATS).

Ce système permet d'enregistrer des variations de la température de l'ordre de $0,001^{\circ}\text{C}$. La stabilité des mesures après l'étalonnage de la sonde de platine est de $0,01^{\circ}\text{C}$ dans le domaine de -5 à 50°C et de $0,05^{\circ}\text{C}$ pour des températures supérieures.

II.2.3 Fonctionnement.

Dans un premier temps, nous préparons une solution mère par pesée dans une fiole jaugée. Cette solution est ensuite utilisée pour préparer une série de solutions en complétant avec de l'eau, jusqu'à 20 ml, des volumes de 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 et 20 ml de la solution mère.

La solution, placée dans le dispositif décrit précédemment, est portée à une température à laquelle tout le soluté est dissous; ensuite, le refroidissement est effectué à l'aide d'un liquide caloporteur porté à une température de -15°C dans le cas des températures inférieures à la température ambiante. Dans le cas des équilibres à des températures élevées, le refroidissement est effectué par une mise en contact du système avec l'air ambiant.

Le réacteur est enveloppé de laine de verre afin de minimiser le transfert thermique entre le milieu extérieur et la solution; la vitesse moyenne de refroidissement est de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Un exemple de résultats est donné sur la figure II.11. A partir de cette courbe, il est possible de déterminer la température de cristallisation du mélange étudié.

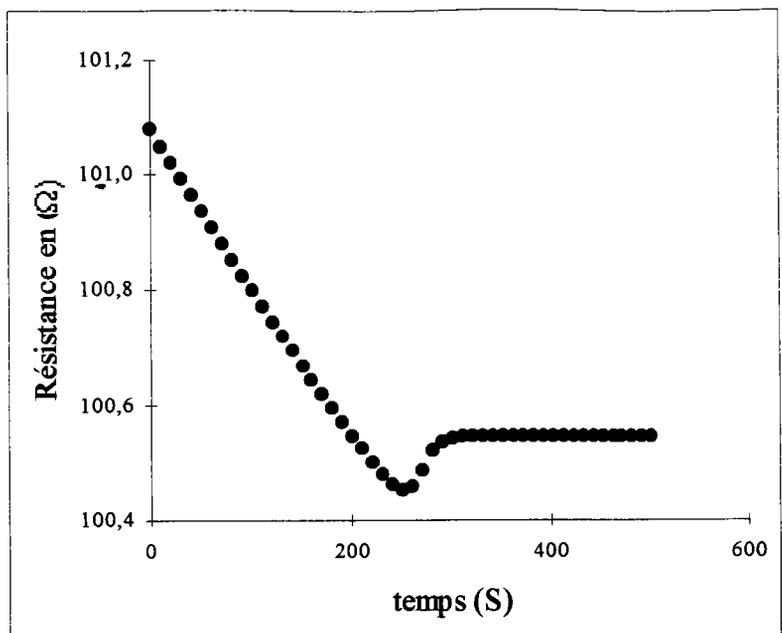


Figure II.11: Exemple de courbe de refroidissement : eau (1) + 4-chlorophénol (2).

II.2.4 Etalonnage.

II.2.4.1 Détermination de la température.

L'acquisition de la valeur de la résistance de la sonde Pt 100 en fonction du temps est effectuée par ordinateur. Pour convertir la résistance de la sonde en valeur de température, nous avons utilisé la formule proposée depuis 1968 par la Commission Electronique Internationale (C.E.I), définie par :

$$R(T) = R_0 (1 + A.T + B.T^2) \text{ qui est valable entre } 0 \text{ et } 850^\circ\text{C} \quad (\text{II.37})$$

- où
- T est la température en degré Celsius,
 - R_0 est la valeur de la résistance de la sonde de platine à 0°C ,
 - $A = 3,90802 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,
 - $B = -5,80195 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$.

La détermination de la résistance R_0 a été effectuée en mesurant la valeur de la résistance de la sonde à la température de fusion de la glace (mélange glace-eau distillée bien

agité). La valeur de R_0 trouvée et retenue pour notre travail est $100,706 \Omega$; elle a été vérifiée périodiquement.

II.2.4.2 Validation du montage expérimental avec un système de référence.

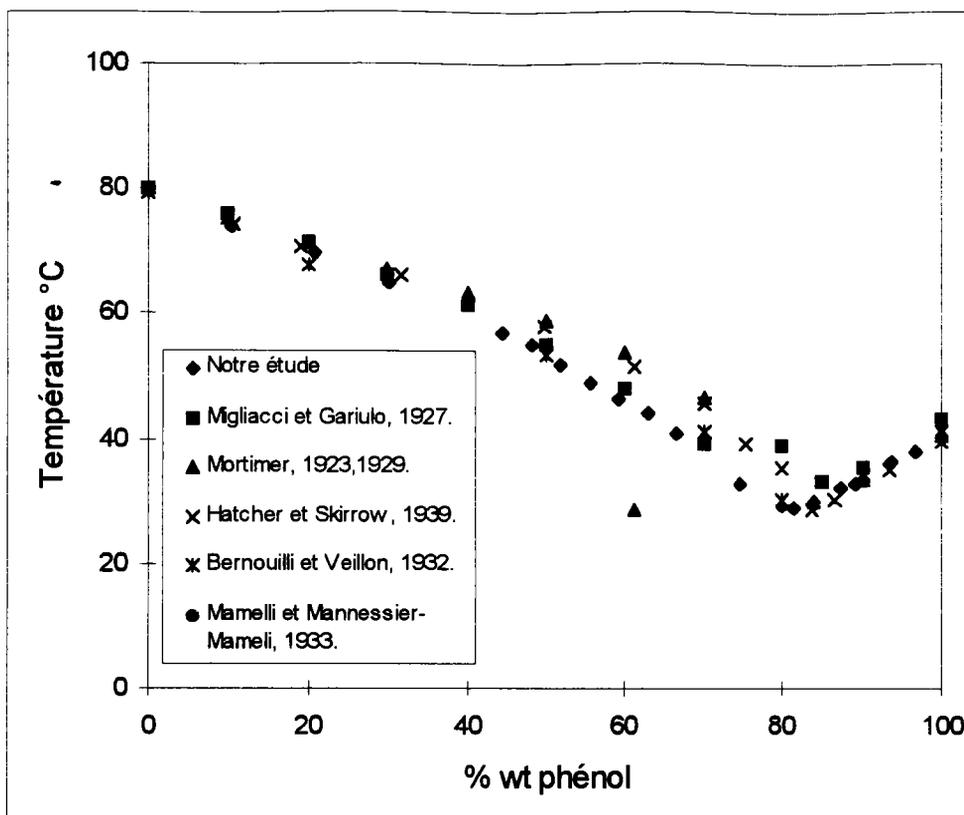
Pour vérifier le fonctionnement de notre dispositif expérimental, nous avons établi la courbe de solubilité du système naphthalène + phénol pour lequel les données expérimentales sont disponibles dans la littérature. Les résultats sont reportés dans le tableau II.13 et sur la figure II.12.

Tableau II.13 : Equilibre solide-liquide du système naphthalène (1) + phénol (2).

%wt (Ph)	T (°C) Notre étude	%wt (Ph)	T (°C) ^a	T (°C) ^b	T (°C) ^c	T (°C) ^d	T (°C) ^e
100,00	40,6	100,00	43,0	40,5	39,4	41,0	42,5
96,70	38,0	93,30			35,1		
93,73	36,2	90,00	35,4	33,4		34,1	
89,99	33,4	86,50			30,2		
89,04	32,9	85,00	33,1				
87,30	32,1	84,00		29,8			29,5
83,94	30,0	83,80			28,7		
81,40	29,0	80,00	39,0		35,4	30,2	
80,00	29,3	75,50			39,3		
79,90	29,1	70,00	39,2	46,7	45,6	41,0	
74,65	32,9	61,10		28,6	51,6		
66,50	40,8	60,00	47,8	53,7			
63,00	44,2	50,00	54,9	58,8		53,4	
59,20	46,4	49,80			58,0		
55,70	49,0	40,00	61,5	63,4			
51,80	51,9	31,70			66,2		
44,50	56,8	30,00	66,3	67,3			
20,78	69,8	20,00	71,5	71,3		67,8	
30,14	64,8	19,10			70,9		
48,10	55,1	10,60			74,4		
10,31	74,1	10,00	75,9	75,3			
0,00	79,6	0,00	80,0	80,1	79,4	79,4	79,6

^a : Migliacci et Gariulo, 1927; ^b : Mortimer, (1923, 1929); ^c : Hatcher et Skirrow, 1939;

^d : Bernouilli et Veillon, 1932; ^e : Mamelli et Mannessier-Mameli, 1933.



**Figure II.12 : Equilibre solide-liquide du système naphtalène (1) + phénol (2).
Comparaison avec les résultats de la littérature.**

Pour des solutions riches en phénol ou riches en naphtalène, toutes les données concordent bien. Pour des concentrations intermédiaires (40-80% de phénol), nous observons des écarts importants entre les différentes séries de données. Nos résultats concordent dans ce domaine avec ceux de Bernouilli et Veillon et de Migliacci et Gariulo. Globalement, les résultats obtenus confirment la validité de la méthode.

II.2.5 Résultats expérimentaux.

Les solubilités aqueuses des chlorophénols obtenues par ATS sont rassemblées dans les tableaux II.14 à II.17 et présentées sur les figures juxtaposées.

Tableau II.14 : Equilibre solide-liquide du système eau (1) + 4-chlorophénol (2).

x (2)	T /°C
1,1646 10 ⁻⁴	-0,05
4,2836 10 ⁻⁴	-0,11
5,9969 10 ⁻⁴	-0,13
7,5857 10 ⁻⁴	-0,17
10,1451 10 ⁻⁴	-0,22
18,2134 10 ⁻⁴	-0,29
28,4591 10 ⁻⁴	-0,40
34,3587 10 ⁻⁴	-0,40
54,3640 10 ⁻⁴	-0,40
62,6379 10 ⁻⁴	-0,39
1,0000	42,3
0,9865	40,2
0,9560	36,0
0,9110	30,0
0,8700	24,9

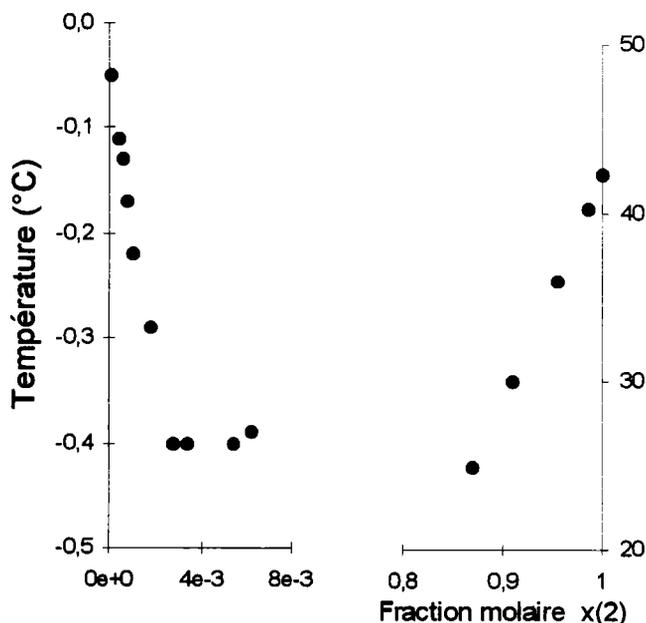


Tableau II.15 : Equilibre solide-liquide du système eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2).

x (2)	T /°C
0,3657 10 ⁻⁴	-0,02
0,5851 10 ⁻⁴	-0,03
1,4626 10 ⁻⁴	-0,04
2,1936 10 ⁻⁴	-0,06
2,9248 10 ⁻⁴	-0,06
7,3135 10 ⁻⁴	-0,06
1,0000	42,0
0,9976	41,8
0,9934	41,5
0,9855	40,9
0,9783	40,3
0,9692	39,8
0,9652	39,6
0,9540	38,9
0,9412	38,5

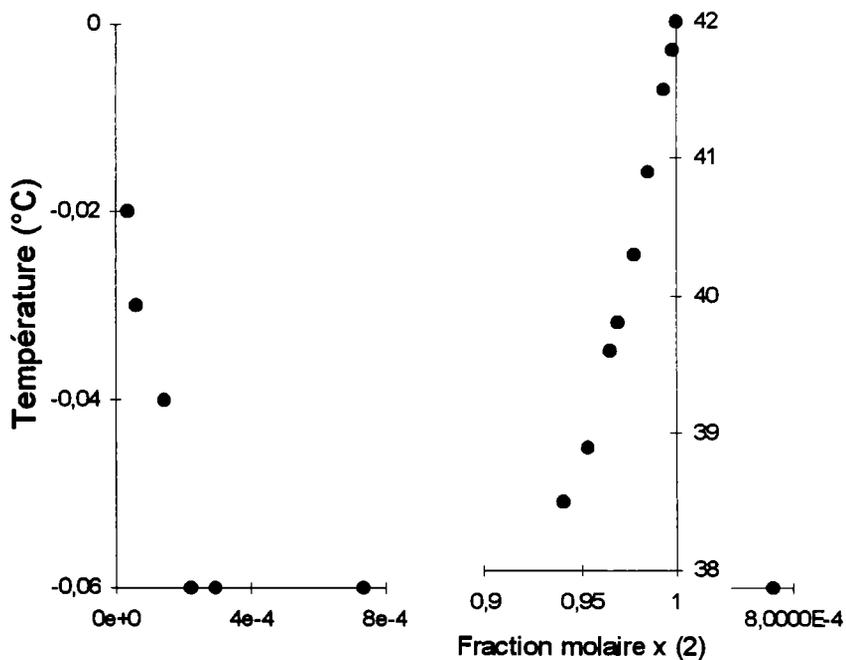


Tableau II.16 : Equilibre solide-liquide du système eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2).

X (2)	T /°C
$0,61 \cdot 10^{-6}$	-0,020
$1,18 \cdot 10^{-6}$	-0,025
$1,78 \cdot 10^{-6}$	-0,030
$2,87 \cdot 10^{-6}$	-0,040
$3,50 \cdot 10^{-6}$	-0,050
$4,09 \cdot 10^{-6}$	-0,046
$4,69 \cdot 10^{-6}$	-0,050
1,0000	66,1
0,9887	65,5
0,9834	65,0
0,9721	64,2
0,9685	63,8
0,9643	63,1
0,9517	62,5

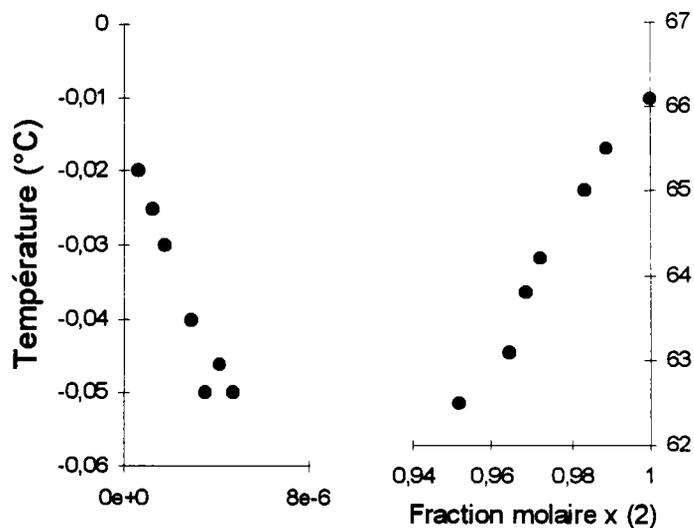
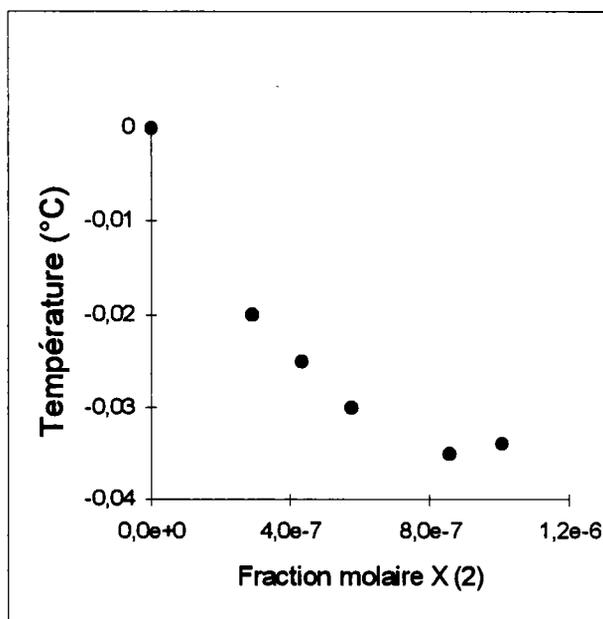


Tableau II.17 : Equilibre solide-liquide du système eau (1) + pentachlorophénol.

x (2)	T /°C
$2,87 \cdot 10^{-7}$	-0,02
$4,31 \cdot 10^{-7}$	-0,025
$5,75 \cdot 10^{-7}$	-0,03
$8,62 \cdot 10^{-7}$	-0,035
$1,01 \cdot 10^{-7}$	-0,034



II.3 METHODE VISUELLE

II.3.1 Introduction.

Dans le cas des équilibres liquide-liquide et à des températures élevées, la méthode d'analyse thermique simple et la méthode conductimétrique ne donnent pas de bons résultats et il est préférable d'utiliser la méthode visuelle.

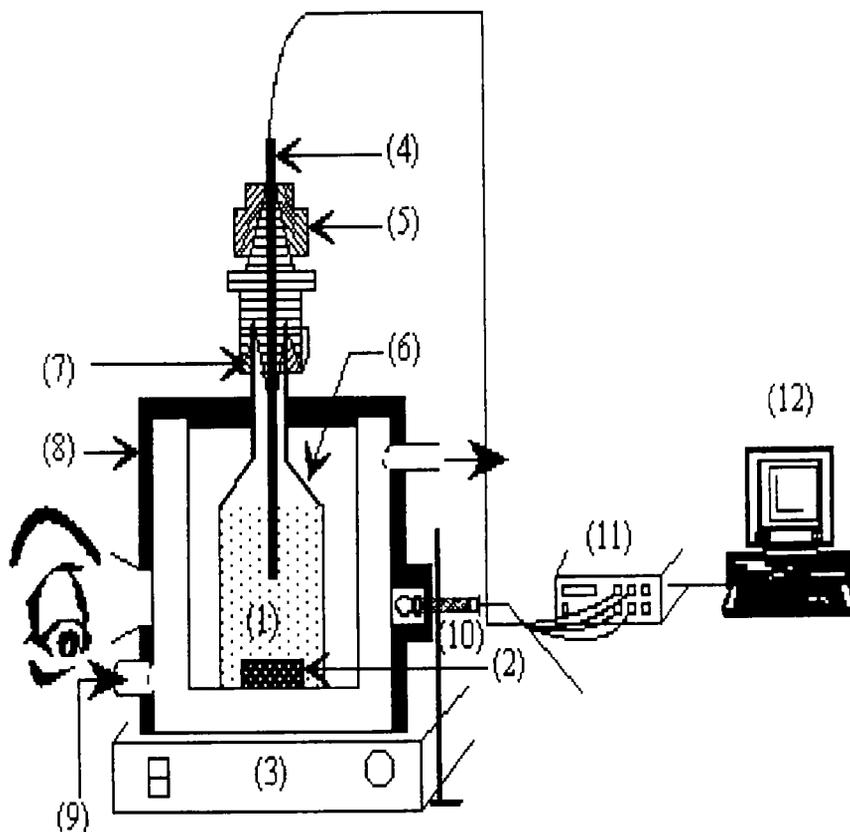
Nous avons mis au point une telle méthode pour étendre les domaines de température et de composition couverts par nos mesures.

Un mélange de composition connue est placé dans une cellule (porte échantillon) thermostatée. Tout en agitant, le mélange est chauffé à une température supérieure de 5 °C environ à la température d'équilibre jusqu'à l'obtention d'une phase liquide homogène. Ensuite, il est refroidi lentement par palier de 0,1°C. A chaque palier de température, la solution est équilibrée pendant environ 30 mn. Le refroidissement est poursuivi jusqu'à l'apparition de la première goutte de liquide (équilibre liquide-liquide) ou l'apparition du premier cristal (équilibre liquide-solide). Cette méthode, qui visualise le début de la cristallisation ou de l'apparition de la phase liquide, est précise, mais elle exige beaucoup de temps pour réaliser les mesures. Elle peut être utilisée à des températures élevées. Dans notre cas, la température supérieure à laquelle le mélange est initialement porté est limitée par la décomposition des produits étudiés.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure II.13. Un porte échantillon (flacon transparent) est placé dans un réacteur thermostaté. Le porte échantillon contient le mélange solvant + soluté et un petit barreau aimanté, recouvert de téflon, pour assurer l'agitation. La stabilité de la température est assurée par le fluide caloporteur (eau pour des

températures inférieures à 50°C et l'huile pour des températures supérieures à 50°C) mis en circulation par un thermostat. La mesure de la température est réalisée à l'aide d'une sonde Pt 100 (voir ATS).

La cellule de mesure est fermée par un raccord swagelok percé permettant le passage de la sonde de platine et assurant une étanchéité parfaite.



- | | |
|---|-------------------------|
| 1 : solution. | 7 : cônes d'étanchéité. |
| 2 : barreau aimanté. | 8 : isolant opaque. |
| 3 : plaque chauffante + agitateur magnétique. | 9 : huile thermique. |
| 4 : sonde de platine. | 10 : ampoule. |
| 5 : raccord swagelok. | 11 : multimètre. |
| 6 : porte échantillon. | 12 : ordinateur. |

Figure II.13 : Appareil de mesure de la solubilité par la méthode visuelle.

II.3.2 Résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux II.18 à II.22 et sur les figures juxtaposés. Sur ces figures, nous avons reporté les données correspondantes aux trois méthodes (MC, MV et ATS) ainsi que les données de la littérature. Les lignes continues

correspondent à la représentation obtenue à l'aide du modèle de Wegner modifié (chapitre II.4.2.2).

Tableau II.18 : Système eau (1) + phénol (2)

x (2)	T /K
1,50 10 ⁻¹	338,8
3,50 10 ⁻²	336,7
2,05 10 ⁻¹	332,0
2,90 10 ⁻²	331,5
2,31 10 ⁻¹	325,8
2,58 10 ⁻²	324,8
2,27 10 ⁻²	319,8
2,75 10 ⁻¹	313,7
2,02 10 ⁻²	313,5
2,93 10 ⁻¹	308,4
1,91 10 ⁻²	307,5
3,11 10 ⁻¹	299,6
1,80 10 ⁻²	298,5
3,39 10 ⁻¹	290,3
3,61 10 ⁻¹	278,2

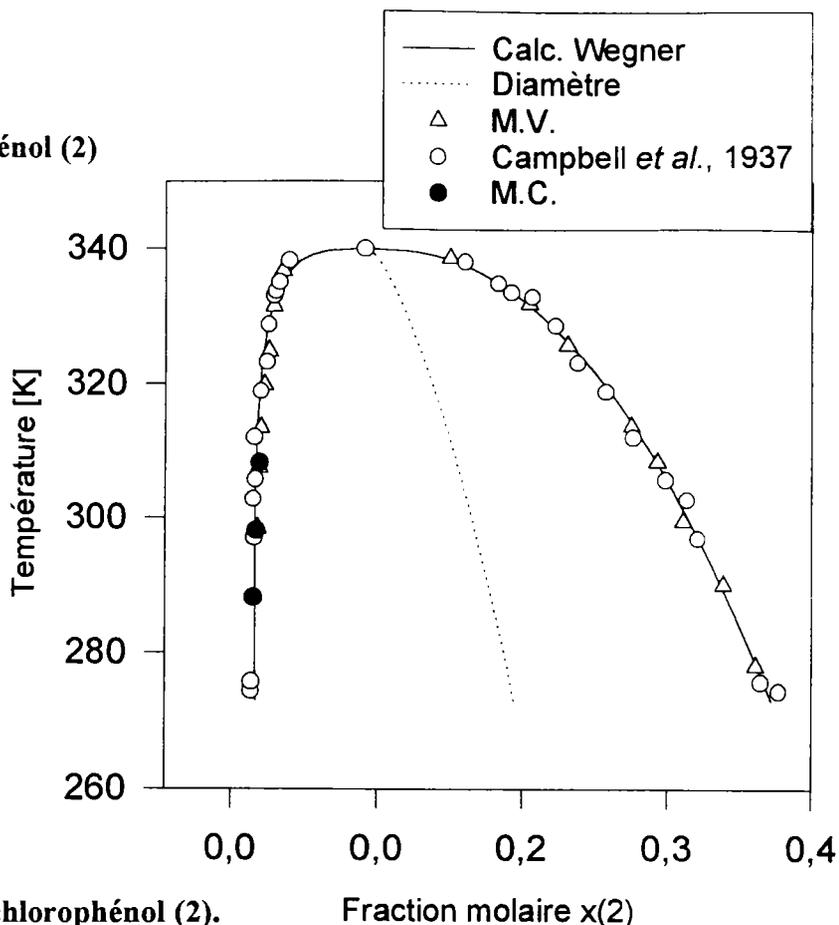
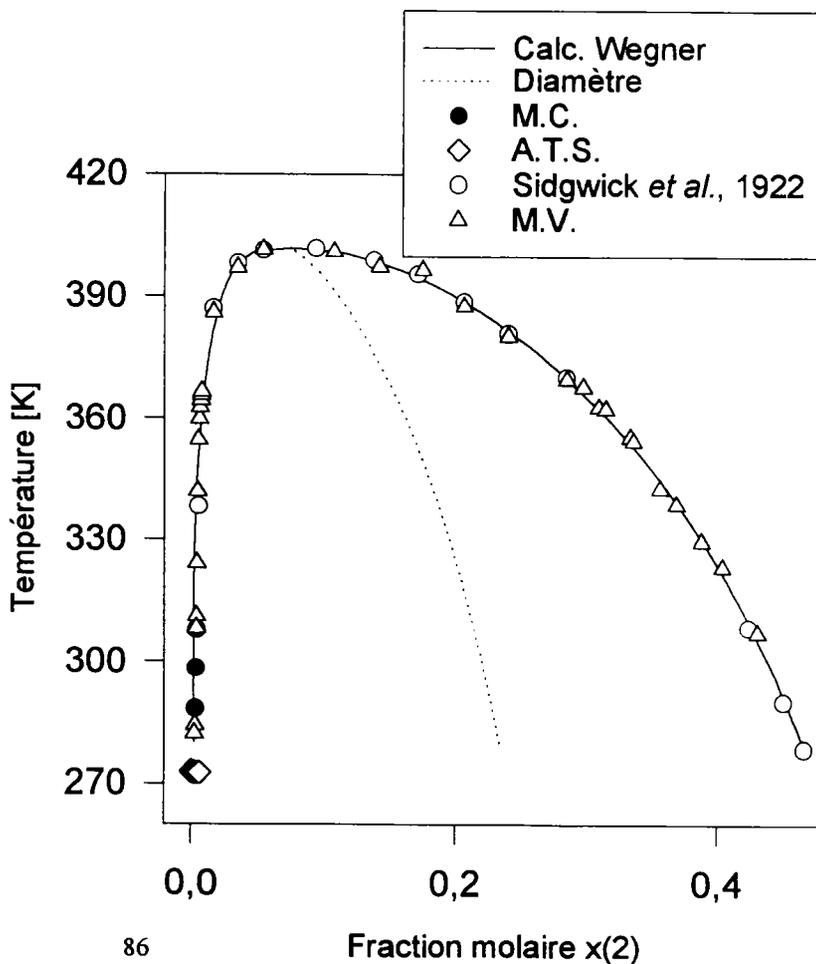


Tableau II.19 : Système eau (1) + 4-chlorophénol (2).

x (2)	T /K
0,1080	402,9
0,0545	402,4
0,1430	397,5
0,0349	396,8
0,1750	396,3
0,2069	387,7
0,0164	386,1
0,2408	380,4
0,2854	369,7
0,2978	367,7
8,01 10 ⁻³	366,5
7,62 10 ⁻³	365,7
7,37 10 ⁻³	364,4
0,3095	362,8
6,75 10 ⁻³	362,7
0,3148	362,4
6,20 10 ⁻³	359,9
5,03 10 ⁻³	341,9
0,3336	355,4
5,75 10 ⁻³	354,7
0,3358	354,4



0,3568	342,6
0,3692	338,7
0,3882	329,6
$4,45 \cdot 10^{-3}$	324,2
0,4040	323,4
$4,09 \cdot 10^{-3}$	311,2
$3,96 \cdot 10^{-3}$	308,3
0,4310	307,3
$2,85 \cdot 10^{-3}$	284,2
$2,54 \cdot 10^{-3}$	282,2

Tableau II.20 : Système eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2).

x (2)	T /K
$1,66 \cdot 10^{-3}$	423,2
$5,02 \cdot 10^{-1}$	419,8
$1,53 \cdot 10^{-3}$	408,4
$5,35 \cdot 10^{-1}$	404,6
$1,47 \cdot 10^{-3}$	401,5
$5,56 \cdot 10^{-1}$	395,7
$1,38 \cdot 10^{-3}$	393,5
$1,28 \cdot 10^{-3}$	382,1
$6,01 \cdot 10^{-1}$	376,6
$1,22 \cdot 10^{-3}$	373,7
$6,12 \cdot 10^{-1}$	372,7
$1,15 \cdot 10^{-3}$	363,5
$6,29 \cdot 10^{-1}$	359,4
$1,08 \cdot 10^{-3}$	355,1
$6,57 \cdot 10^{-1}$	350,3
$1,01 \cdot 10^{-3}$	347,2
$6,71 \cdot 10^{-1}$	339,0
$9,47 \cdot 10^{-4}$	338,1
$6,80 \cdot 10^{-1}$	334,2
$7,00 \cdot 10^{-1}$	327,3
$8,40 \cdot 10^{-4}$	327,1
$7,10 \cdot 10^{-1}$	317,6
$7,35 \cdot 10^{-4}$	310,5
0,7311	306,6

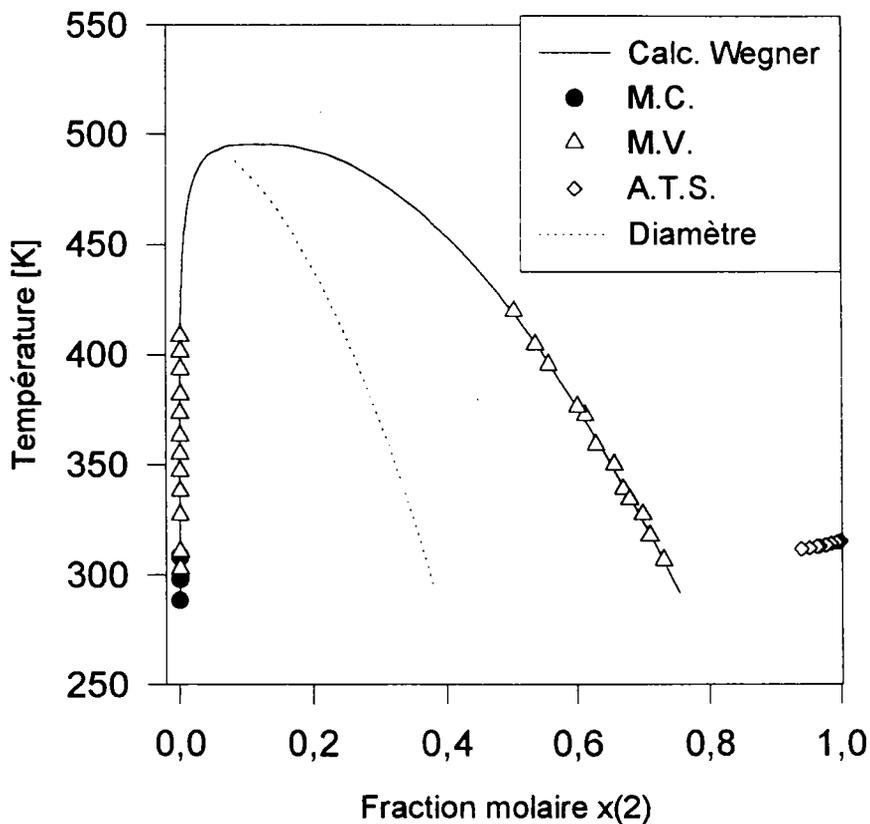


Tableau II.21 : Système eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2).

x (2)	T /K
0,6783	421,2
7,09 10 ⁻⁴	420,6
6,46 10 ⁻⁴	408,1
0,7012	402,1
5,86 10 ⁻⁴	399,7
0,7314	386,2
4,94 10 ⁻⁴	383,8
3,09 10 ⁻⁴	369,0
0,7632	367,3
2,58 10 ⁻⁴	352,2
0,7914	346,4
2,17 10 ⁻⁴	345,3
1,93 10 ⁻⁴	342,3
0,8286	342,3
2,58 10 ⁻⁴	334,2
3,09 10 ⁻⁴	334,4
4,06 10 ⁻⁴	334,4
2,17 10 ⁻⁴	334,5
5,76 10 ⁻⁴	334,3
1,58 10 ⁻⁴	334,3
1,58 10 ⁻⁴	337,6
1,93 10 ⁻⁴	334,3
0,8128	335,0
0,7677	334,6
0,6538	334,6
0,5608	334,6
1,25 10 ⁻⁴	334,3
1,25 10 ⁻⁴	335,3
1,04 10 ⁻⁴	314,2

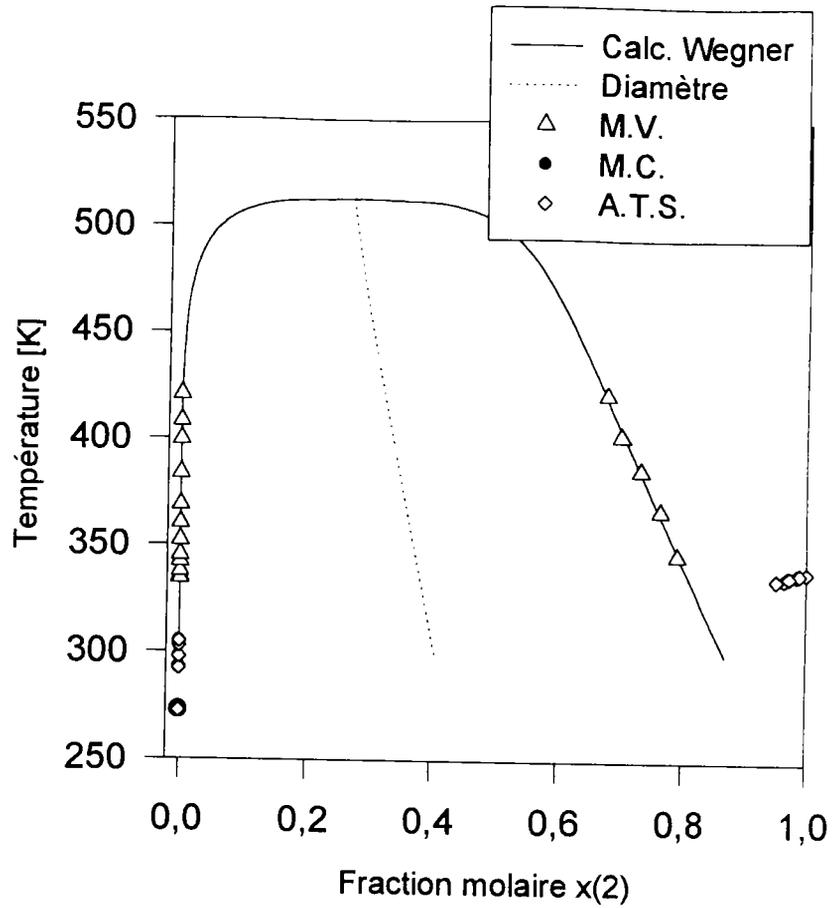
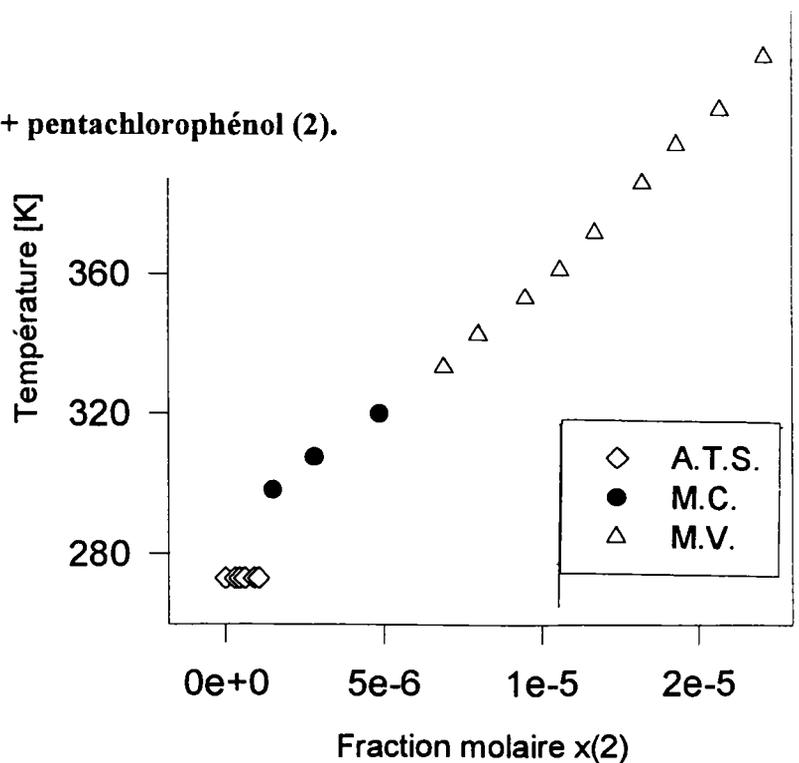


Tableau II.22 : Système eau (1) + pentachlorophénol (2).

X (2) . 10 ⁵	T /K
1,71	422,3
1,57	407,0
1,43	397,0
1,32	386,0
1,17	372,0
1,06	361,2
0,95	353,2
0,79	342,7
0,69	333,2



II.4 DISCUSSION ET MODELISATION THERMODYNAMIQUE

II.4.1 Discussion des résultats.

Dans cette partie, nous faisons usage de tous les résultats expérimentaux obtenus dans ce mémoire pour établir et représenter les diagrammes de phases des systèmes formés par l'eau et les chlorophénols.

Tous les systèmes étudiés présentent un équilibre liquide-liquide à des températures supérieures et un eutectique (T_{eut}) (ou monotectique (T_{mon})) simple à des températures proches des températures de fusion du solvant (eau) ou du soluté (chlorophénol). Sur la figure II.14, nous avons représenté schématiquement les deux types de diagrammes (A et B) observés dans le cas des chlorophénols. La zone eutectique (A(I); B(II)) est observée, soit pour des solutions riches en chlorophénol (2-chlorophénol (Sidgwick et Turner, 1922)) soit pour des solutions riches en eau (3-chlorophénol (Sidgwick *et al.*, 1915), 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol et pentachlorophénol). La zone monotectique, (A(II); B(I)) est observée soit pour des solutions riches en eau (2-chlorophénol) soit pour des solutions riches en chlorophénol (3-chlorophénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol et pentachlorophénol). Sur la figure II.14, nous avons également reporté :

Zone eutectique A(I), B(II).

I_a (II_{a'}) : solution I (ou II) + glace (ou chlorophénol solide).

I_b, (II_{b'}) : solution I (ou II) + chlorophénol solide (ou glace).

T_{eut} : solution I (ou II) + chlorophénol solide + glace.

I_c : solution I + chlorophénol liquide

Zone monotectique A(II), B(I)..

II_a (I_{a'}) : solution II (ou I) + chlorophénol solide (ou glace).

T_{mon} : solution I (ou II) + chlorophénol (ou glace).

Ib' : solution I + chlorophénol solide.

Ic' : solution I + chlorophénol liquide (début de la zone d'équilibre liquide-liquide III).

Zone d'équilibre liquide-liquide III.

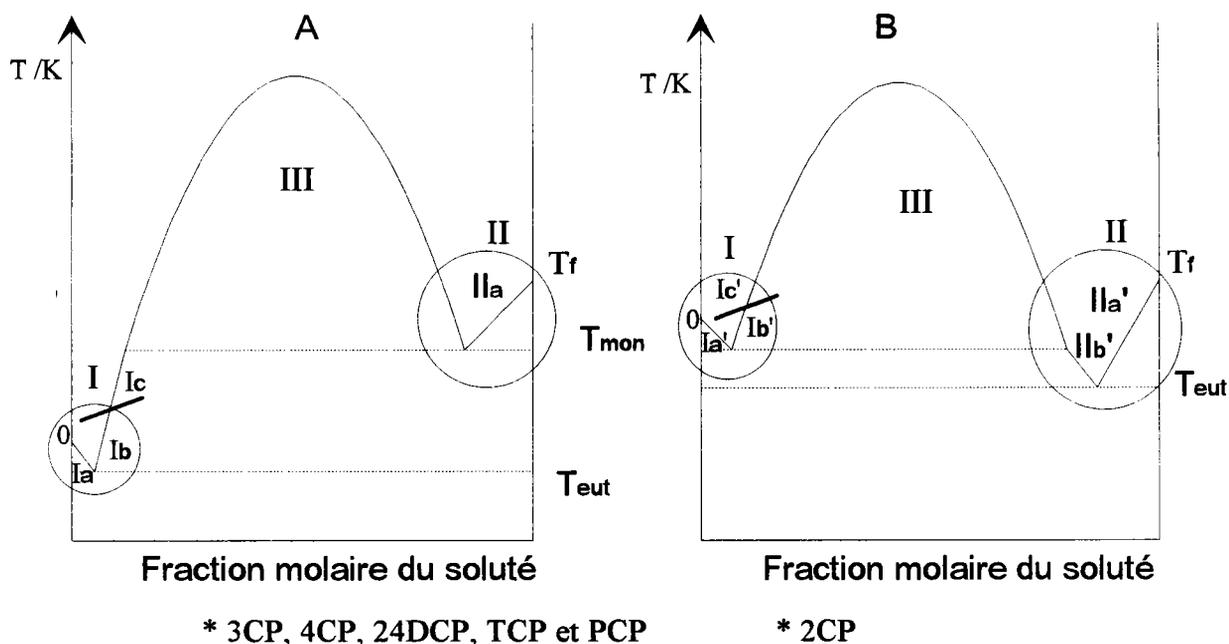


Figure II.14 : Représentation schématique des deux types de diagrammes de phases des chlorophénols étudiés.

Dans le tableau II.23, nous avons récapitulé les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer la solubilité dans les différentes parties des diagrammes A et B ainsi que l'intervalle de température correspondant.

Tableau II.23 : Méthodes expérimentales utilisées pour la détermination des diagrammes de phases.

méthode	domaine	température /K
conductimétrique	Ib, Ib'	288,15 - 321,15
analyse thermique simple	Ia, Ia', IIa, IIa'	272,75 - 341,15
méthode visuelle	Ic, Ic', III	298,15 - 421,15

La méthode visuelle a été utilisée pour compléter les résultats conductimétriques à des températures plus élevées. Une comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes constitue un bon test de leur validité.

Les mesures de la solubilité aqueuse du phénol et du 4-chlorophénol que nous avons réalisées avec la conductimétrie, la méthode visuelle et l'analyse thermique simple sont en bon accord avec les valeurs de la littérature (phénol : Campbell et Campbell, 1937; Papafil et Beldie, 1961; 4-chlorophénol : Sidgwick et Turner, 1922).

Nous pouvons également constater que le passage d'une solubilité de type liquide-solide à un équilibre liquide-liquide $I_b \rightarrow I_c$ ne se traduit que par un faible changement de pente de la courbe d'équilibre. La température de transition entre ces deux états ne peut être caractérisée que par un examen minutieux des résultats expérimentaux.

Le 4-chlorophénol présente une solubilité de type liquide-solide pour des températures inférieures à 15°C (I_b/I_c).

Pour le 2,4-dichlorophénol, nous avons obtenus un profil de solubilité comparable à celui du 4-chlorophénol; la température de transition entre les solubilités de type solide et liquide est comprise entre 20 et 25°C (I_b/I_c).

Le diagramme de phases du 2,4,6-trichlorophénol présente, à des températures inférieures à 61,1°C, une solubilité de type solide-liquide (I_b, I_c) et, pour des températures supérieures à 61,1°C, une solubilité de type liquide-liquide (III).

Dans le domaine des températures considéré ($T < 422$ K), nous n'avons jamais mis en évidence l'existence d'une température de transition entre des solubilités de type liquide-solide et liquide-liquide pour le pentachlorophénol.

Nous avons reporté dans le tableau II.24 les températures eutectiques observées avec les quatre chlorophénols et les compositions correspondantes. Cependant, il faut observer que ces résultats correspondent à de très faibles concentrations en chlorophénols et, par conséquent, sont soumis à des incertitudes importantes.

**Tableau II.24 : Points triples des diagrammes de phases des chlorophénols-eau (Glacé-
solution I-chlorophénol).**

Composé	T _{eut} (°C)	Point triple	Composition (g/kg de solution)
4-chlorophénol	-0,40	glace-CP- I	20,000
	-0,3*	CP-glacé-I*	86,5*
2,4-dichlorophénol	-0,06	glace-CP- I	2,000
2,4,6-trichlorophénol	-0,04	glace-CP- I	0,040
Pentachlorophénol	-0,025	glace-CP- I	0,013
2-chlorophénol	-9,3*	glace-CP-II*	91,2*
3-chlorophénol	3,2*	CP-glacé- I*	82,3*

* : Sidgwick et al., 1922.

Nous avons représenté sur la figure II.15 le logarithme de la solubilité aqueuse des chlorophénols à 298 K en fonction du nombre d'atomes de chlore sur le noyau aromatique.

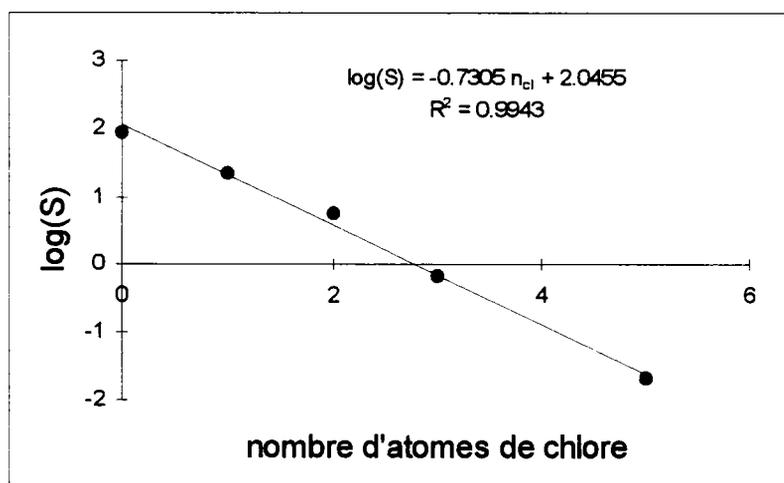


Figure II.15 : Evolution du logarithme à base 10 de la solubilité (g/kg de solution) des chlorophénols en fonction du nombre d'atomes de chlore à 298 K.

Les résultats montrent que la solubilité aqueuse des chlorophénols décroît de façon exponentielle. L'addition d'un atome de chlore sur le noyau aromatique augmente le caractère

hydrophobe de la molécule et par là même provoque une très forte décroissance de la solubilité. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas des hydrocarbures dans l'eau.

II.4.2 Modélisation thermodynamique.

II.4.2.1 modélisation de l'équilibre liquide-solide.

La condition générale de l'équilibre liquide-solide d'un système binaire à pression P et à température T constantes est donnée par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant, dans les deux phases, liquide, notée "L" et solide, notée "S" :

$$\mu_i^L - \mu_i^S \quad (\text{II.38})$$

μ_i^L (ou μ_i^S) est le potentiel chimique du constituant "i" dans la phase " ϕ " (liquide, $\phi = L$; solide, $\phi = S$). Il est donné par la relation suivante :

$$\mu_i^\phi = \mu_i^*(T, P) + RT \cdot \ln(a_i^\phi(T, P, x)) \quad (\text{II.39})$$

ou

$$\mu_i^\phi = \mu_i^*(T, P) + RT \cdot \ln(x_i^\phi \cdot \gamma_i^\phi(T, P, x)) \quad (\text{II.40})$$

où a_i^ϕ est l'activité du composé "i", x_i^ϕ sa fraction molaire et γ_i^ϕ son coefficient d'activité dans la phase " ϕ ".

μ_i^* est le potentiel chimique du composé "i" pur dans son état de référence. Ce dernier est défini comme étant le corps pur à la même température, à la même pression et dans le même état physique que celui de la phase " ϕ ".

En notant respectivement g_i^S et g_i^L les potentiels chimiques de référence du soluté "i" pur à l'état solide et à l'état liquide, la condition de l'équilibre liquide-solide devient :

$$RT \cdot \ln \left[\frac{x_i^L \cdot \gamma_i^L}{x_i^S \cdot \gamma_i^S} \right] = g_i^S - g_i^L = -\Delta G_i^f(T, P) \quad (\text{II.41})$$

Dans le cas le plus simple où les composés "i" sont immiscible en phase solide (absence de solution solide), on a :

$$a_i^S = 1 \text{ quand } x_i^S = 1 \text{ et } \gamma_i^S = 1 \quad (\text{II.42})$$

et l'équation II.41 devient :

$$RT \cdot \ln [x_i^L \cdot \gamma_i^L] = -\Delta G_i^f = -\Delta H_i^f + T\Delta S_i^f = \Delta H_i^f \left(\frac{T}{T_i^f} - 1 \right) \quad (\text{II.43})$$

où ΔG_i^f , ΔH_i^f et $T_i^f = 1$ sont respectivement l'énergie de Gibbs, l'enthalpie de fusion et la température de fusion du composé "i".

Il faut noter que l'équation II.43 a été obtenue en négligeant la variation de l'enthalpie de fusion avec la température.

L'utilisation de l'équation II.43 nécessite la connaissance des enthalpies et des températures de fusion. Ces données sont reportées dans le tableau II.25.

Toutes les températures de fusion ont été déterminées par l'ATS à l'exception de celle du pentachlorophénol. Les enthalpies de fusion ont été déterminées expérimentalement par calorimétrie à l'aide d'un calorimètre DSC 111 de Setaram.

Tableau II.25 : Propriétés de changement de phases des chlorophénols purs.

Composé	T ^f (K)	T ^f _{lit} (K)	ΔH ^f (Jmole ⁻¹)
phénol	313,65	313,8 ^a	10029
4-chlorophénol	315,45	315 ^a	7500
2,4-dichlorophénol	315,15	318 ^a	19161
2,4,6-trichlorophénol	339,3	341 ^b	18830
pentachlorophénol	-	461,4 ^b	14620

^a Stephenson et Malanowski, 1987; ^b Merck Index, 1996.

Nous avons rapporté dans les tableaux II.26 à II.29 les coefficients d'activité des chlorophénols sur la ligne de liquidus. Ces valeurs ont été obtenues à partir de l'équation II.43 avec les données correspondant aux domaines Ib, Ic et IIa.

Avec MC : méthode conductimétrique; MV : méthode visuelle et ATS : analyse thermique simple.

Tableau II.26 : Système eau (1) + 4-chlorophénol (2)

x (2)	T /K	γ (4CP)
$2,54 \cdot 10^{-3}$	282,2	277,76 ^a
$2,85 \cdot 10^{-3}$	284,2	243,22 ^a
0,9865	313,4	0,9944 ^b
0,9560	309,2	0,9868 ^b
0,9110	303,2	0,9775 ^b
0,8700	298,1	0,9727 ^b

^a : Ib, Ic (MV); ^b : IIa (ATS).

Tableau II.27 : Système eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)

x(2)	T /K	γ (2,4DCP)
$4,32 \cdot 10^{-4}$	288,5	1176,43 ^a
0,9976	315,0	0,9978 ^b
0,9934	314,7	0,9950 ^b
0,9855	314,1	0,9891 ^b
0,9783	313,5	0,9824 ^b
0,9692	313,0	0,9801 ^b
0,9652	312,8	0,9795 ^b
0,9540	312,1	0,9748 ^b
0,9412	311,7	0,9787 ^b

^a : Ib, Ic (MC); ^b : IIa (ATS).

Tableau II.28 : Système eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2)

x (2)	T /K	γ (TCP)
$3,63 \cdot 10^{-5}$	292,7	9583,94 ^a
$3,89 \cdot 10^{-5}$	293,3	9062,11 ^a
$6,29 \cdot 10^{-5}$	298,1	6346,65 ^a
$8,46 \cdot 10^{-5}$	303,2	5362,20 ^a
$1,04 \cdot 10^{-4}$	314,2	5666,14 ^a
0,9887	338,7	0,9886 ^b
0,9834	338,2	0,9853 ^b
0,9721	337,4	0,9771 ^b
0,9685	337,0	0,9739 ^b
0,9643	336,3	0,9733 ^b
0,9517	335,7	0,9771 ^b

^a : I_b, I_c (MV + MC); ^b : II_a (ATS).

Tableau II.29 : Système eau (1) + pentachlorophénol (2)

x (2)	T /K	γ (PCP)
$1,45 \cdot 10^{-6}$	298,3	85730,58 ^a
$2,79 \cdot 10^{-6}$	307,7	53349,92 ^a
$4,86 \cdot 10^{-6}$	320,0	38153,01 ^a
$6,91 \cdot 10^{-6}$	333,2	33362,46 ^a
$7,99 \cdot 10^{-6}$	342,7	33399,72 ^a
$9,50 \cdot 10^{-6}$	353,2	32721,34 ^a
$1,06 \cdot 10^{-5}$	361,2	32745,41 ^a
$1,17 \cdot 10^{-5}$	372,0	34189,25 ^a
$1,32 \cdot 10^{-5}$	386,0	35971,80 ^a
$1,43 \cdot 10^{-5}$	397,0	37672,17 ^a
$1,57 \cdot 10^{-5}$	407,0	38258,00 ^a
$1,71 \cdot 10^{-5}$	422,3	41049,65 ^a

^a : I_b (MV + MC)

Ces coefficients d'activité ont été utilisés pour déterminer le paramètre A du modèle compositionnel $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$ à 298 K. Les coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols calculés à partir de A sont reportés sur la figure II.16 en fonction du nombre d'atomes de chlore. La relation obtenue est parfaitement linéaire.

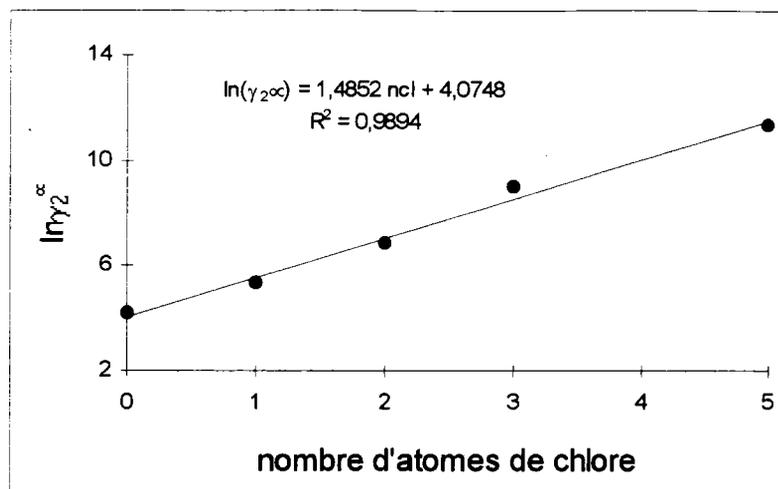


Figure II.16 : Evolution du logarithme népérien du coefficient d'activité à dilution infinie des chlorophénols en fonction du nombre d'atomes de chlore à 298 K.

Les chlorophénols purs sont très peu volatils; en effet les pressions de vapeur saturante à 298 K sont comprises entre 0,1 et 26,6 Pa (Stephenson et Malanowski, 1987; Mokbel *et al.*, 1994; Daubert *et al.*, 1995) (tableau II.30). Leur volatilité, exprimée par la constante de Henry, augmente dans les solutions aqueuses. Cette augmentation est d'autant plus marquée que le nombre d'atomes de chlore est grand.

Une diminution de la constante de Henry lors du passage du 2,4,6-trichlorophénol au pentachlorophénol peut être due aux erreurs expérimentales sur les mesures de la pression de vapeur et du coefficient d'activité.

Tableau II.30 : Constante de Henry des chlorophénols dans l'eau à 298 K.

Composé	γ_2^∞	P_2^S (Pa)	H_2 (Pa)
phénol	68	53,7 ^a	3652
4-chlorophénol	202	26,6 ^b	5373
2,4-dichlorophénol	933	24,4 [*]	22765
2,4,6-trichlorophénol	7963	4,3 ^a	34241
pentachlorophénol	86058	0,13 ^a	11188

^a : Stephenson et Malanowski, 1987; ^{*} Mokbel *et al.*, 1994, ^b : Daubert *et al.*, 1995.

II.4.2.2 Modélisation de l'équilibre liquide-liquide.

A présent, nous allons examiner la possibilité de représenter les solubilités liquide-liquide des systèmes présentés dans ce mémoire à l'aide de modèles thermodynamiques.

Les données d'équilibre liquide-liquide mesurées dans un large intervalle de température et de pression peuvent être représentées avec des modèles basés sur la théorie du point critique de miscibilité. Les phénomènes critiques ne concernent qu'un domaine étroit de température au voisinage de la température critique, mais le comportement du système dans ce domaine décide de la forme de la lacune de miscibilité. On trouve dans la littérature des modèles qui inspirés de la théorie des phénomènes critiques qui fournissent des expressions semi-empiriques capables de bien représenter la courbe de coexistence des deux phases liquides dans un large intervalle de température. Le modèle proposé par Wegner (1972) en fait partie. On trouve également dans la littérature de nombreux modèles empiriques pour représenter les équilibres liquide-liquide jusqu'à la température critique de solubilité. L'efficacité de ces modèles se mesure par leur capacité à représenter les résultats expérimentaux avec une erreur du modèle de l'ordre de l'incertitude expérimentale. Le modèle proposé par Cuevas *et al.* (1995) est un exemple de cette approche.

Dans notre étude, nous avons utilisé une modification du modèle de Wegner (1972), ainsi que le modèle proposé par Cuevas *et al.* (1995) pour représenter l'ensemble des données liquide-liquide disponibles (données de la littérature incluses). Un récapitulatif des données utilisées est présenté dans le tableau II.31. Cette approche, a permis d'extrapoler les données

expérimentales vers le domaine des températures élevées. Ensuite, nous avons comparé les paramètres des modèles correspondants à des systèmes étudiés et nous avons essayé de les interpréter en terme de propriétés physico-chimiques du composé.

Tableau II.31 : Récapitulatif des données utilisées pour modéliser les courbes de coexistence liquide-liquide à l'aide du modèle de Wegner modifié et de Cuevas *et al.*

composé	littérature		nos données	
	T _{min} / T _{max} (K)	N _p	T _{min} / T _{max} (K)	N _p
phénol	274,5 / 338,2 ^c	24	278,2 / 338,8	18
2CP	356,0 / 446,2 ^a	12	288,6 / 307,7	3
3CP	358,4 / 404,0 ^a	9	-	-
4CP	290,2 / 401,9 ^a	12	282,2 / 402,9	32
24DCP	-	-	288,5 / 423,2	27
246TCP	-	-	334,3 / 421,2	17
2NP	320,7 / 469,7 ^c	15	288,8 / 307,9	3
3NP	350,3 / 371,6 ^d	21	-	-
	325,4 / 371,9 ^c	21		
	333,2 / 353,5 ^f	4		
4NP	340,8 / 363,5 ^b	8	288,5 / 308,1	4
	320,9 / 366,0 ^c	17		

^a : Sidgwick et Turner, 1922; ^b : Timmermans, 1907; ^c : Sidgwick *et al.*, 1915; ^d : Efremov, 1940; ^e : Campbell et Campbell, 1937; ^f : Krupatkin et Basanov, 1971.

La déviation standard est définie par :

$$Sd(Y) = 100 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}})^2} \quad (\text{II.44})$$

où N est le nombre des points expérimentaux.

II.4.2.2.1 Modèle de Cuevas *et al.* (1995).

Le modèle proposé par Cuevas *et al.* (1995) est un développement polynomial adapté à la représentation de l'équilibre liquide-liquide jusqu'à la température critique de solubilité. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$T = \sum A_i \left\{ \frac{\left[\frac{x_1}{B} - \frac{x_2}{(1-B)} \right]}{\left[\frac{x_1}{B} + \frac{x_2}{(1-B)} \right]} \right\}^{2i} \quad (\text{II.45})$$

où T (K) et x_i sont des données expérimentales de solubilité, A_i et B des constantes obtenues avec le sous programme CURFIT de régression linéaire décrite par Bevington (1969) en attribuant à tous les points expérimentaux des poids égaux.

Deux paramètres possèdent une signification physique; le paramètre A_0 (équation II.45) correspond à la température critique T^c et le paramètre B à la composition critique x^c .

Les paramètres à estimer sont reportés dans le tableau II.32 ainsi que la déviation standard Sd (T) (équation II.44).

On retient le nombre de paramètres P (A_0, A_1, A_2, \dots, B) qui donne le meilleur écart entre les valeurs expérimentales et calculées.

Tableau II.32 : Résultats des calculs en utilisant le modèle de Cuevas *et al.* (équation II.45): Paramètres du modèle et écart standard Sd sur la température.

Composé	A_0	B	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	Sd (T)
phénol	339,9	0,0828	3,45	-84,66	-272,31	-	-	1,49
2-chlorophénol	446,6	0,0691	-19,38	-108,22	287,87	-449,86	-	3,06
3-chlorophénol	404,0	0,0661	-12,00	51,10	-482,08	409,50	-	1,10
4-chlorophénol	401,0	0,0521	-36,35	374,34	-1923,81	3705,39	-2588,99	3,87
3-nitrophénol	371,7	0,0523	-18,11	68,23	-349,44	-	-	1,05
4-nitrophénol	364,9	0,0526	-15,27	-72,80	-	-	-	1,45

Le modèle empirique de Cuevas *et al.* ne peut être appliqué qu'à des données qui couvrent tout le domaine diphasique, le voisinage du point critique inclus. Par conséquent, il n'a pas été appliqué au 2,4-dichlorophénol, au 2,4,6-trichlorophénol et au 2-nitrophénol.

Il a permis de fournir des estimations de la température critique de miscibilité du phénol, du 2-chlorophénol, du 3-chlorophénol et du 4-chlorophénol. Nous avons constaté qu'il existe une relation entre la température critique de ces systèmes et le pKa des chlorophénols. Elle est de la forme :

$$T^{\circ} / K = -67,624 \text{ pKa} + 1014,9 \quad (R^2 = 0,9592) \quad (\text{II.46})$$

Nous avons utilisé cette corrélation pour estimer la température critique du 2,4-dichlorophénol, du 2,4,6-trichlorophénol et du pentachlorophénol en solution aqueuse. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.33.

Tableau II.33 : Température critique des chlorophénols calculée à partir de l'équation II.46.

composé	T ^c /K
2,4-dichlorophénol	495,6
2,4,6-trichlorophénol	513,0
pentachlorophénol	682,2

Pour vérifier la cohérence de ces résultats, nous avons corrélé l'ensemble des températures critiques avec d'autres paramètres physico-chimiques comme le coefficient de partage eau-octanol $\log P_{ow}$ ou le nombre d'atomes de chlore sur le noyau aromatique n_{cl} (figure II.17). Dans les deux cas, nous avons obtenu une corrélation acceptable. Ceci ne constitue pas une validation définitive des estimations mais renforce leur signification physique.



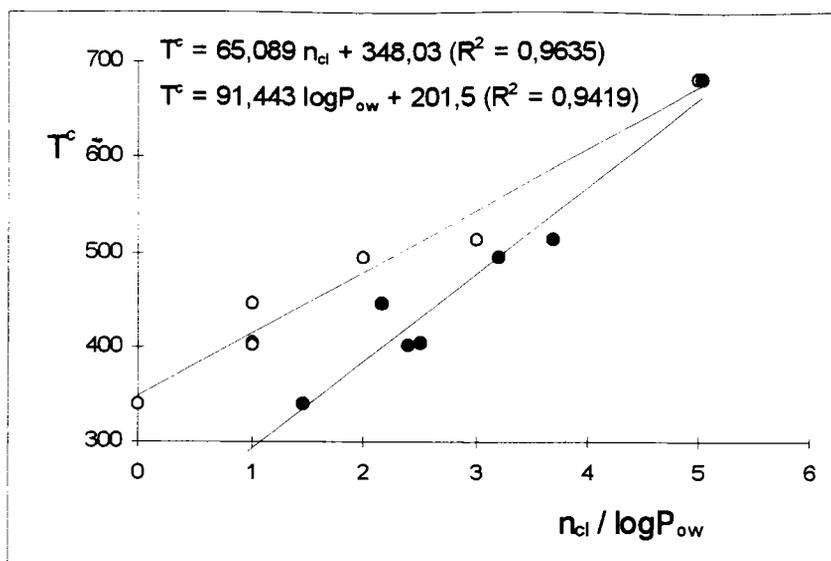


Figure II.17 : Evolution de la température critique des chlorophénols en fonction de $\log P_{ow}$ (coefficient de partage eau-octanol) ou du nombre d'atomes de chlore sur le noyau aromatique.

II.4.2.2.2 Modèle de Wegner (1972).

Selon la théorie des phénomènes critiques, il existe une proportionnalité entre $|V^g - V^l|$ et $|T^c - T|^\beta$.

où V^g et V^l sont les volumes du gaz et du liquide en équilibre, β un paramètre universel égal à 0,325. Cette équation est applicable dans le stricte voisinage du point critique. Pour étendre le domaine de sa validité, Wegner (1972) a proposé le développement suivant :

$$x = \sum b_i |\varepsilon|^{(\beta+i\Delta)} \quad (\text{II.47})$$

où Δ est un paramètre empirique égal à 0,5; x la composition, b_i des paramètres de l'équation et ε la température réduite définie par :

$$\varepsilon = (T^c - T)/T^c$$

Luszczyk (1988) a introduit dans l'équation de Wegner une modification permettant son application à des équilibres liquide-liquide. Il a ajouté un terme représentant le diamètre de la lacune de miscibilité. Le diamètre est défini comme étant la ligne médiane des deux phases en équilibre. L'équation résultante est de la forme :

$$x = a_0 + a_1|\varepsilon| + a_2|\varepsilon|^{(1-\alpha)} + a_3|\varepsilon|^{(1-\alpha+\Delta)} + \left(\frac{f}{2}\right) \sum_{i=0} b_i|\varepsilon|^{(\beta+i\Delta)} \quad (\text{II.48})$$

où a_0 correspond à la composition critique et $f = 1$ si $x > a_0$, $f = -1$ si $x < a_0$.

La partie de l'équation contenant les paramètres " a_i " correspond à la représentation du diamètre de la lacune de miscibilité.

Nous avons utilisé l'équation de Wegner modifiée par Luszczyk (1988) pour représenter les équilibres liquide-liquide des systèmes étudiés. Pour les systèmes comprenant le phénol, les monochlorophénols, le 3-nitrophénol et le 4-nitrophénol, nous avons utilisé les températures critiques interpolées avec le modèle proposé par Cuevas *et al.* (1995). Les températures critiques des systèmes comprenant le 2,4-dichlorophénol et le 2,4,6-trichlorophénol ont été estimées à l'aide de l'équation II.46.

Le calcul des paramètres a été effectué avec la subroutine CURFIT de régression linéaire décrite par Bevington (1969) en attribuant à tous les points expérimentaux des poids égaux.

Les valeurs des paramètres a_0 , a_1 , a_2 (diamètre), b_i (courbe de coexistence) et l'écart standard $Sd(x)$ sont rassemblés dans le tableau II.34.

Tableau II.34 : Paramètres du modèle de Wegner modifié (équation II.48).

composé	paramètres de l'équation de Wegner modifiée			Sd (x)
phénol	$a_0 = 0,0942 \pm 0,0007$	$a_1 = -1,3223 \pm 0,0104$	$a_2 = 1,5565 \pm 0,0088$	0,35
	$b_0 = 0,2931 \pm 0,0023$	$b_1 = 0,0176 \pm 0,0069$	$b_2 = 0$	
2CP	$a_0 = 0,0792 \pm 0,0047$	$a_1 = -2,0235 \pm 0,6302$	$a_2 = 2,4513 \pm 0,5521$	0,53
	$b_0 = 0,2564 \pm 0,0188$	$b_1 = 0,3355 \pm 0,0525$	$b_2 = 0$	
3CP	$a_0 = 0,0714 \pm 0,0040$	$a_1 = -5,3345 \pm 0,1852$	$a_2 = 4,9267 \pm 0,1456$	0,10
	$b_0 = 0,3157 \pm 0,0223$	$b_1 = -0,0061 \pm 0,1002$	$b_2 = 0$	
4CP	$a_0 = 0,0771 \pm 0,0027$	$a_1 = -2,1052 \pm 0,2607$	$a_2 = 2,3351 \pm 0,2316$	0,50
	$b_0 = 0,2789 \pm 0,0063$	$b_1 = 0,1318 \pm 0,0159$	$b_2 = 0$	
24DCP	$a_0 = 0,1164 \pm 0,0176$	$a_1 = -1,7147 \pm 0,5969$	$a_2 = 2,1508 \pm 0,5824$	0,25
	$b_0 = 0,3855 \pm 0,0068$	$b_1 = 0,1842 \pm 0,0120$	$b_2 = 0$	
246TCP	$a_0 = 0,2787 \pm 0,0311$	$a_1 = 0,8274 \pm 1,1200$	$a_2 = -0,4149 \pm 1,0840$	0,19
	$b_0 = 0,9195 \pm 0,0878$	$b_1 = -1,2567 \pm 0,3506$	$b_2 = 1,1328 \pm 0,3473$	
2NP	$a_0 = 0,1359 \pm 0,0242$	$a_1 = -4,0593 \pm 1,0700$	$a_2 = 4,5317 \pm 1,0230$	0,88
	$b_0 = 0,5757 \pm 0,0212$	$b_1 = 0,1557 \pm 0,0396$	$b_2 = 0$	
3NP	$a_0 = 0,0638 \pm 0,0018$	$a_1 = -1,8405 \pm 0,5141$	$a_2 = 1,9368 \pm 0,4188$	0,66
	$b_0 = 0,2447 \pm 0,0029$	$b_1 = 0$	$b_2 = 0$	
4NP	$a_0 = 0,0547 \pm 0,0027$	$a_1 = -0,2533 \pm 0,0712$	$a_2 = 0,8834 \pm 0,0592$	0,12
	$b_0 = 0,1190 \pm 0,0116$	$b_1 = 0,5239 \pm 0,0504$	$b_2 = 0$	

Pour tous les systèmes, ce modèle a fourni une très bonne représentation de l'ensemble des données expérimentales. Le nombre de paramètres nécessaires pour obtenir ces résultats allait de quatre jusqu'à six.

Le paramètre a_0 correspond à la composition critique x^c . Il existe une relation linéaire entre la composition critique (a_0) et le coefficient de partage $\log P_{ow}$, donnée par l'expression suivante :

$$x^c = -0,0205 \log P_{ow} + 0,1241 \quad (R^2 = 0,975) \quad (\text{II.49})$$

D'autre part, le paramètre b_1 peut être corrélé en fonction du pK_a des chlorophénols :

$$b_1 = -0,1766 pK_a + 1,7687 \quad (R^2 = 0,9448) \quad (\text{II.50})$$

Ces relations sont valides uniquement pour les chlorophénols.

II.4.2.3 Modélisation avec des modèles de l'enthalpie libre d'excès.

Notre objectif est d'utiliser les modèles NRTL et UNIQUAC pour représenter, avec un seul jeu de paramètres, plusieurs types de résultats expérimentaux relatifs aux chlorophénols, ce sont tout d'abord les données d'équilibre liquide-liquide et les coefficients d'activité calculés avec les données d'équilibre liquide-solide; ce sont ensuite les données d'équilibre liquide-vapeur, de coefficients d'activité à dilution infinie, et d'enthalpie d'excès obtenus par Tabai (1997).

II.4.2.3.1 Modèle NRTL (Non Random Two Liquids).

L'équation NRTL (Renon et Prausnitz, 1968(1,2)) est fondée sur le concept de concentration molaire locale introduit par Wilson (1964).

Selon ce concept, la concentration du mélange au voisinage immédiat d'une molécule n'est pas la même pour tous les composés et dépend des interactions entre eux.

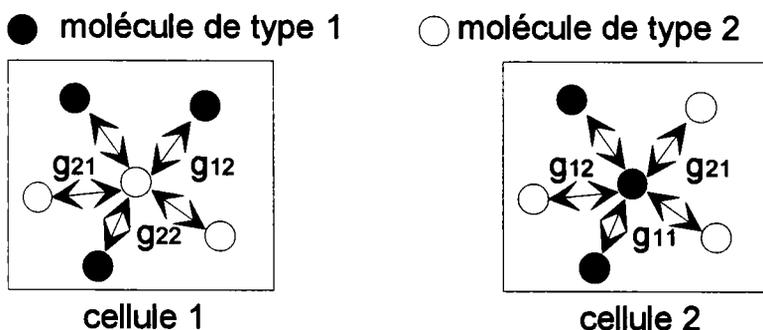


Figure II.18 : Cellules élémentaires d'un mélange de deux constituants.

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la répartition des molécules "i" et "j" autour de la molécule centrale "j" ou "i" (figure II.18), on suppose que les fractions molaires locales x_{ji} et x_{ii} (probabilité de trouver une molécule "j" ou "i", première voisine d'une molécule "i") sont liées par la relation :

$$x_{ji} / x_{ii} = x_j (\exp(-\alpha_{ji} * g_{ji}/RT)) / (x_i \exp(-\alpha_{ji} * g_{ii} / RT)) \quad (\text{II.51})$$

g_{ji} et g_{ii} sont les énergies de Gibbs d'interactions j-i et i-i; α_{ji} caractérise la répartition non aléatoire des molécules "j" autour de la molécule centrale "i". Si α_{ji} vaut 0, les fractions molaires locales deviennent égales aux vraies fractions molaires, ce qui indique que le mélange se fait de manière totalement aléatoire. x_j et x_i sont les fractions molaires globales des constituants "j" et "i" dans le mélange.

A partir de ce modèle, il est possible de trouver l'expression de l'enthalpie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange binaire g^E :

$$g^E/RT = x_1 x_2 [\tau_{21} G_{21} / (x_1 + x_2 G_{21}) + (\tau_{12} G_{12} / (x_2 + x_1 G_{12}))] \quad (\text{II.52})$$

avec

$$\tau_{12} = (g_{12}-g_{22}) / RT = C_{12} / RT \text{ et } \tau_{21} = (g_{21}-g_{11}) / RT = C_{21} / RT.$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \text{ et } \ln G_{21} = -\alpha_{21} \tau_{21}$$

Les coefficients d'activité correspondants à l'expression II.52 sont donnés par :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [\tau_{21} | G_{21}/(x_1 + x_2 G_{21}) |^2 + \tau_{12} G_{12}/(x_2 + x_1 G_{12})^2] \quad (\text{II.53})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [\tau_{12} | G_{12}/(x_2 + x_1 G_{12}) |^2 + \tau_{21} G_{21}/(x_1 + x_2 G_{21})^2]$$

Nous avons considéré que les paramètres C_{12} , C_{21} et α_{12} dépendaient linéairement de la température. Ainsi, le nombre de paramètres ajustés dans le cas d'un système binaire est de six : C(1), C(2) C(3) C(4), C(5) et C(6).

$$\begin{aligned}
 C_{12} &= C(1) + C(4) \quad (T-273,15) \\
 C_{21} &= C(2) + C(5) \quad (T-273,15) \\
 -\alpha_{12} &= C(3) + C(6) \quad (T-273,15)
 \end{aligned}
 \tag{II.54}$$

II.4.2.3.2 Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical).

En 1975, Abrams et Prausnitz ont proposé le modèle UNIQUAC qui est basé sur le concept des compositions locales provenant de la théorie quasi-chimique de Guggenheim (1944, 1952). Dans ce modèle, l'énergie de Gibbs d'excès est représentée par deux contributions :

- une partie dite **combinatoire** indépendante de la température qui tient compte de la taille et de la forme des molécules,
- une partie dite **résiduelle** due aux énergies d'interactions entre les molécules.

La partie combinatoire est représentée par l'expression développée par Guggenheim (1944, 1952) et Staverman (1950) pour des solutions contenant des molécules ayant des formes et des tailles arbitraires :

$$\frac{g^{E,C}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right)
 \tag{II.55}$$

qui conduit, pour le coefficient d'activité, à :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right]
 \tag{II.56}$$

où :

Z est le nombre de coordination du réseau qui, dans le cas des liquides, est proche de 10,

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{II.57})$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{II.58})$$

Les fractions surfaciques θ_i sont définies à partir des paramètres q_i relatifs à la surface de contact.

Les fractions volumiques Φ_i sont définies à partir des paramètres r_i relatifs au volume des molécules.

Les paramètres q_i et r_i sont fonction des rayons de Van der Waals calculés à partir d'une méthode de contribution de groupes mise au point par Bondi (1968).

Il faut noter que le terme combinatoire ne contient que des paramètres de corps purs (r_i et q_i) et ne dépend pas de la température. Ces paramètres sont généralement disponibles dans les tables de la bibliographie pour de nombreux composés non électrolytiques.

La partie résiduelle est donnée par :

$$\frac{g^{E,R}}{RT} = -\sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \left[\sum_{j=1}^N \theta_i \tau_{ji} \right] \quad (\text{II.59})$$

où τ_{ij} est défini comme l'énergie d'interaction entre les molécules "i" et "j" :

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad (\text{II.60})$$

Les coefficients d'activité correspondant à ce modèle sont donnés par :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[-\ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (\text{II.61})$$

Nous avons considéré également que les paramètres d'interaction τ_{12} et τ_{21} sont des fonctions quadratiques de la température. Ainsi, le nombre de paramètres ajustés dans le cas d'un système binaire est de six.

$$\tau_{12} = C(1) + C(3) (T-273,15) + C(5) (T-273,15)^2 \quad (\text{II.62})$$

$$\tau_{21} = C(2) + C(4) (T-273,15) + C(6) (T-273,15)^2$$

II.4.2.3.3 Résultats.

L'application des modèles NRTL et UNIQUAC nécessite la connaissance de certaines propriétés des corps purs; elles sont données dans l'annexe II.1. Les données expérimentales utilisées pour la détermination des paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC sont récapitulées dans le tableau II.35.

Nous avons utilisé les données d'équilibre liquide-liquide calculées avec l'équation de Wegner modifiée et les paramètres du tableau II.34, et des coefficients d'activité obtenus dans ce travail à partir de l'équilibre liquide-solide. Nous avons également pris en compte les données d'enthalpie de mélange (h^E), de coefficients d'activité à dilution infinie (γ^∞) et les données d'équilibre liquide-vapeur mesurées par Tabai (1997).

Tableau II. 35 : Données utilisées pour l'estimation des paramètres d'interaction de l'équation NRTL et UNIQUAC.

Composé	VLE ^a		LLE		HE ^a		$\gamma_2^{\infty,a}$		γ	
	Isot.	N	ΔT K	N	Isot.	N	ΔT K		ΔT K	N
Phénol	313,24	7	288-	46	317,45	4	313,24	6	-	-
	323,25	7	334		323,45	7	-			
	333,15	7					363,14			
	343,13	7								
	353,12	7								
	363,14	7								
2CP	323,15	6	288,55	12	323,45	9	323,15	5	-	-
	333,16	6	-		298,75	3	-			
	343,15	6	446,15				363,11			
	353,12	6								
	363,11	6								
3CP	323,19	5	358,40	9	323,45	4	313,11	6	-	-
	333,15	4	-				-			
	343,13	5	403,95				363,11			
	353,12	4								
	363,11	5								
4CP	313,11	6	278,65	48	323,45	8	313,11	6	281,15	6
	323,15	6	-				-			
	333,16	6	402,80				363,11			
	343,15	6								
	353,12	6								
	363,11	6								
24DCP	313,11	6	288,45	27	-	-	313,11	6	288,45	9
	323,15	6	-				-			
	333,16	6	419,70				363,11			
	343,15	6								
	353,12	6								
	263,11	6								
246TCP	-	-	334,25	17	-	-	-	-	292,75	11
			-				-			
			421,25							
PCP	-	-	-	-	-	-	-	-	298,25	12
									422,85	

^a : Tabai, 1997.

La détermination des paramètres est faite en minimisant la somme des écarts quadratiques moyens entre les grandeurs expérimentales et calculées au moyen de la méthode de Newton-Raphson. Elle est donnée par :

$$\begin{aligned}
Q = & \sum \left(\frac{1}{\text{erp}} \right)^2 \left(\frac{P^{\text{exp}} - P^{\text{cal}}}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left(\frac{1}{\text{ery}} \right)^2 \left(\frac{\gamma_{\text{exp}}^{\infty} - \gamma_{\text{cal}}^{\infty}}{\gamma_{\text{exp}}^{\infty}} \right)^2 + \sum \left(\frac{1}{\text{erx}} \right)^2 \left(\frac{X^{\text{exp}} - X^{\text{cal}}}{X^{\text{exp}}} \right)^2 \\
& + \sum \left(\frac{1}{\text{erh}} \right)^2 \left(\frac{h_{\text{exp}}^E - h_{\text{cal}}^E}{h_{\text{exp}}^E} \right)^2 + \sum \left(\frac{1}{\text{ery}} \right)^2 \left(\frac{\gamma^{\text{exp}} - \gamma^{\text{cal}}}{\gamma^{\text{exp}}} \right)^2
\end{aligned}
\tag{II.63}$$

où erp, erx, ery et erh sont les estimations des erreurs expérimentales de la pression dans la phase vapeur, de la fraction molaire du soluté en phase liquide, du coefficient d'activité et de l'enthalpie d'excès.

Les paramètres obtenus avec les deux modèles décrits précédemment sont donnés dans les tableaux II.36 et II.37.

Tableau II.36 : Paramètres du modèle NRTL.

Composé	Ph	2CP	3CP	4CP	2,4DCP	TCP
C(1)	8219,84	20580,20	19557,30	20583,90	16945,20	22888,00
C(2)	-5775,71	-6775,75	-5326,37	-6187,93	-856,36	-520,45
C(3)	0,51	0,09	0,14	0,07	0,17	0,13
C(4)	35,68	-152,03	-56,26	-70,04	11,57	3,58
C(5)	405,42	119,69	46,63	58,23	24,00	9,34
C(6)	-1,11 10 ⁻³	3,34 10 ⁻³	2,46 10 ⁻³	3,36 10 ⁻³	1,44 10 ⁻³	0,86 10 ⁻³

Tableau II.37 : Paramètres du modèle UNIQUAC.

Composé	Ph	2CP	3CP	4CP	2,4DCP	TCP
C(1)	3805,71	3140,80	3979,39	3709,21	1761,17	1474,23
C(2)	-1378,95	-1441,47	-1596,55	-1248,84	605,77	2664,34
C(3)	96,47	-48,76	-3,41	-10,93	22,10	-6,31
C(4)	-52,75	41,82	-11,71	-6,53	-1,32 10 ⁻²	-14,70
C(5)	-1,65	0,09	0,15	0,52	-1,32 10 ⁻²	-7,10 10 ⁻³
C(6)	0,69	0,03	-0,05 10 ⁻²	-0,15	-1,46 10 ⁻²	-5,03 10 ⁻³

Le tableau II.38 présente les écarts quadratiques moyens entre les valeurs expérimentales et calculées avec les modèles NRTL et UNIQUAC pour les données d'équilibre liquide-liquide, liquide-vapeur, les coefficients d'activité à dilution infinie, les coefficients d'activité obtenus à partir de l'équilibre liquide-solide et les enthalpie d'excès.

Tableau II.38 : Résultats de calcul des équilibres liquide-vapeur, des équilibres liquide-liquide, des enthalpies d'excès, des coefficients d'activité à dilution infinie et des coefficients d'activité obtenus à partir de l'équilibre liquide-solide. Ecart quadratique moyen pour chaque type de données (%).

système	écarts quadratiques moyens (%)							
	RMSD (P)		RMSD (x)		RMSD (h ^E)		RMSD (γ [∞] /γ)	
	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC
eau + Ph	0,22	0,77	14,68	14,16	52,30	52,30	35,81	35,85
eau + 2CP	0,69	0,25	23,26	38,12	67,17	60,77	53,09	14,09
eau + 3CP	0,85	0,70	29,82	19,62	51,99	19,62	18,20	32,14
eau + 4CP	0,26	0,26	34,34	34,34	43,57	3,19	12,36/ 21,17	61,69 -
eau + 2,4DCP	0,75	0,37	36,15	13,04	-	-	66,67	99,85
eau + TCP	-	-	40,41	47,76	-	-	31,98	-

L'écart quadratique moyen RMSD(Y) est donnée par :

$$\text{RMSD (Y)} = 100 * \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \left(\frac{Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{cal}}}{Y_i^{\text{exp}}} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.64})$$

Sur les figures II.19 à II.21, nous avons tracé l'évolution de la température de l'équilibre liquide-liquide en fonction de la fraction molaire. Les résultats obtenus avec les modèles de Wegner modifié et NRTL, ainsi que les données expérimentales, sont reportées.

Il faut noter que les modèles NRTL et UNIQUAC ne permettent pas une représentation satisfaisante des solubilités liquide-liquide dans la région critique (figures II.19 à II.21) même

quand les données expérimentales sont connues dans cette région (exemple du système eau + 4-chlorophénol).

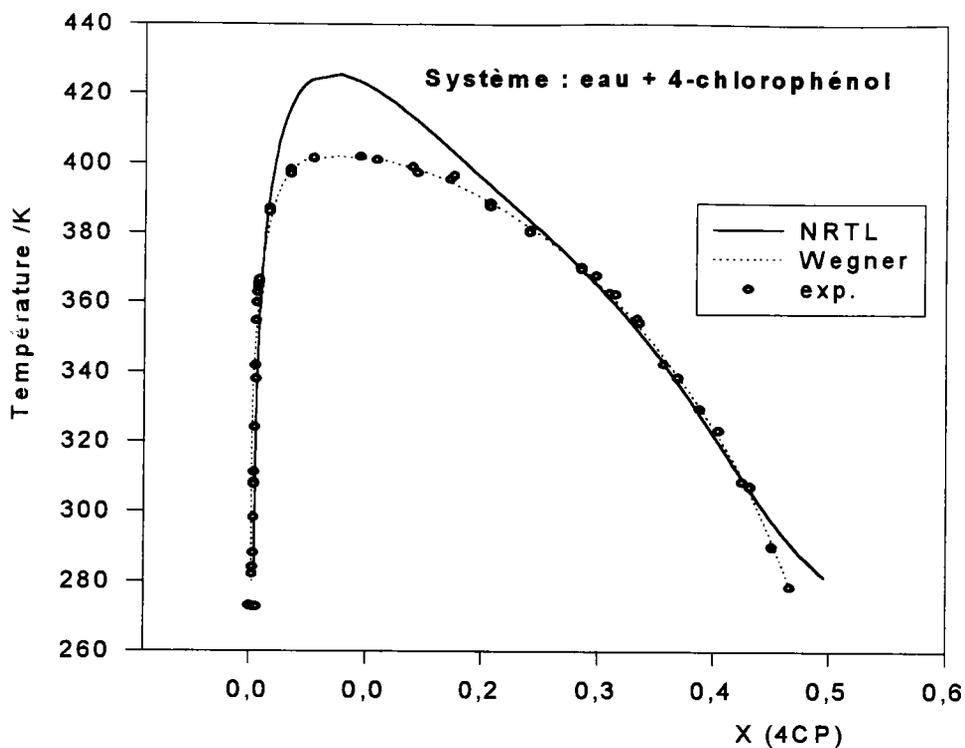


Figure II.19 : diagramme d'équilibre liquide-liquide du système eau + 4-chlorophénol : données de la littérature et calculées par les modèles de Wegner modifié et NRTL.

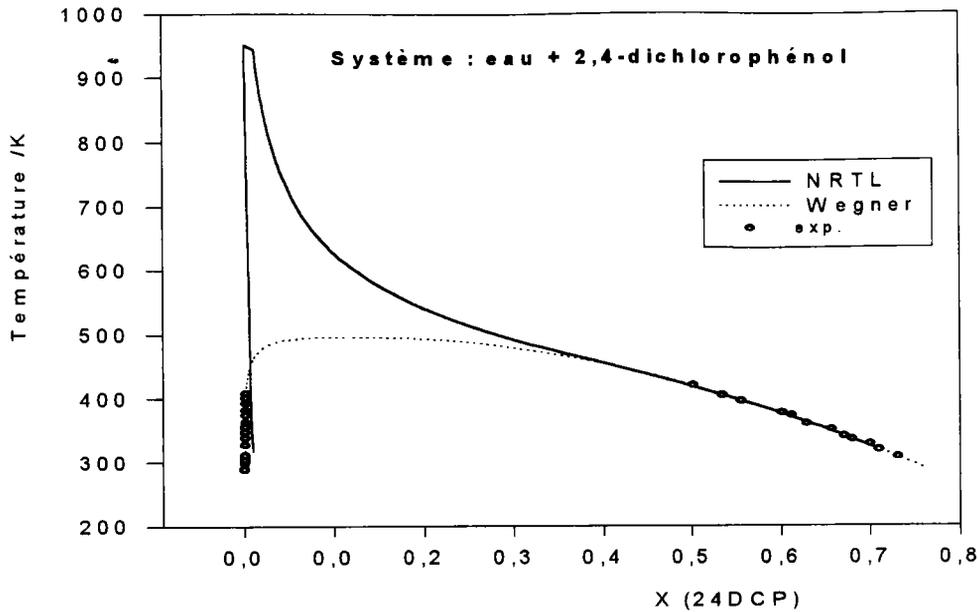


Figure II.20 : diagramme d'équilibre liquide-liquide du système eau + 2,4-dichlorophénol : données de la littérature et calculées par les modèles de Wegner modifié et NRTL.

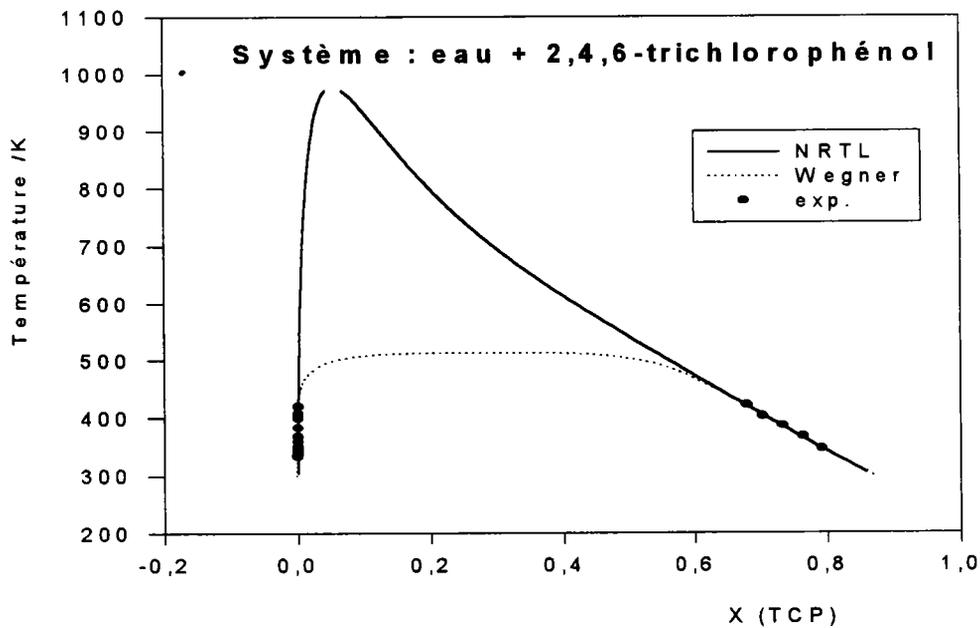


Figure II.21 : diagramme d'équilibre liquide-liquide du système eau + 2,4,6-trichlorophénol : données de la littérature et calculées par les modèles de Wegner modifié et NRTL.

Il faut noter également que les coefficients d'activité obtenus avec les données d'équilibre liquide-solide sont cohérents avec les estimations fournies par les modèles NRTL et UNIQUAC. A titre d'exemple, nous avons représenté sur les figures II.22 à II.24 les valeurs correspondant aux solutions aqueuses de 4-chlorophénol, de 2,4-dichlorophénol et de + 2,4,6-trichlorophénol.

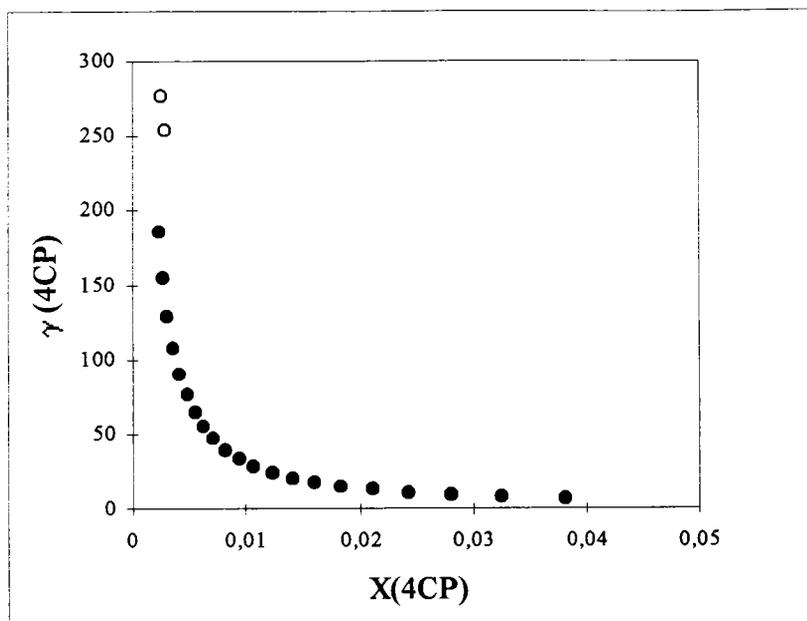


Figure II.22 : Représentation des coefficients d'activité obtenus avec le modèle NRTL (•) et ceux obtenus à partir des données d'équilibre liquide-solide (o) pour le système eau + 4-chlorophénol.

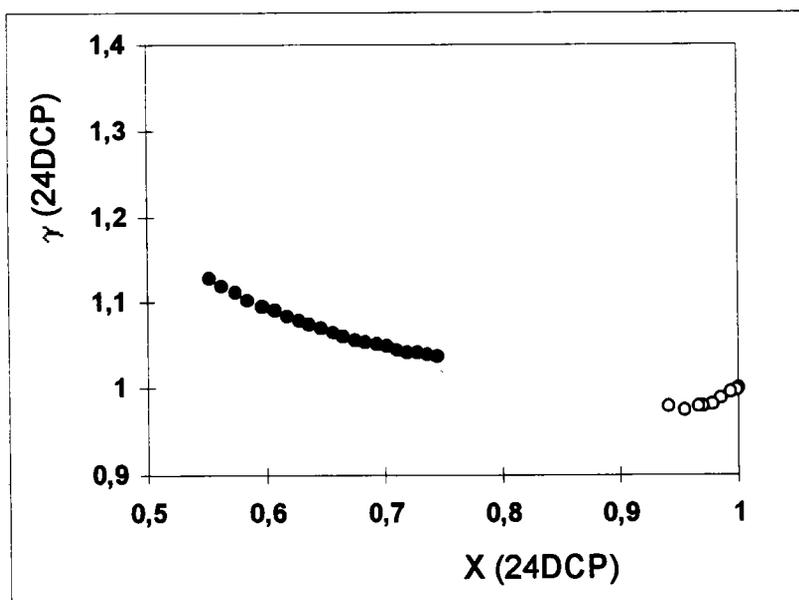


Figure II.23 : Représentation des coefficients d'activité obtenus avec le modèle NRTL (•) et ceux obtenus à partir des données d'équilibre liquide-solide (o) pour le système eau + 2,4-dichlorophénol.

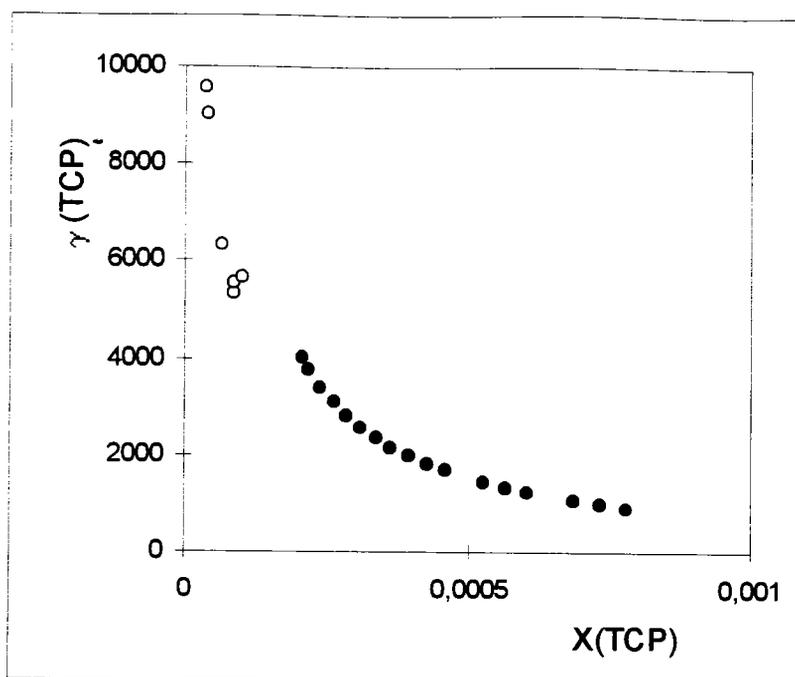


Figure II.24 : Représentation des coefficients d'activité obtenus avec le modèle NRTL (•) et ceux obtenus à partir des données d'équilibre liquide-solide (o) pour le système eau + 2,4,6-trichlorophénol.

Nous avons calculé les grandeurs molaires d'excès, h^E , g^E et s^E à saturation à partir du modèle NRTL et UNIQUAC. Les valeurs de g^E et s^E ont été obtenues par les relations suivantes :

$$g^E = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln(\gamma_i) \quad (\text{II.65})$$

$$s^E = \frac{h^E - g^E}{T} \quad (\text{II.66})$$

Nous avons rapporté dans le tableau II.39 les valeurs de h^E , g^E et s^E correspondantes à une température donnée pour les différents systèmes étudiés.

Tableau II.39 : Valeurs des grandeurs molaires d'excès (g^E , h^E et s^E) calculées à partir des modèles NRTL et UNIQUAC dans les deux phases en équilibre à 323,2 K.

Système	Modèle	h^E (J/mole)		g^E (J/mole)		$T s^E$ (J/mole)	
		dans la phase		dans la phase		dans la phase	
		aqueuse	organique	aqueuse	organique	aqueuse	organique
eau + Ph	NRTL	193,0	2465,4	202,4	1187,6	-9,7	1277,8
	UNIQUAC	221,6	1421,6	174,3	867,3	47,3	554,3
eau + 2CP	NRTL	18,6	144,4	7,1	-309,5	11,5	453,9
	UNIQUAC	6,3	947,6	2,5	1042,7	3,8	904,8
eau + 3CP*	NRTL	94,3	68,6	102,4	986,5	-8,1	-917,9
	UNIQUAC	95,3	1042,3	76,3	1086,8	19,0	-44,5
eau + 4CP	NRTL	33,3	1651,5	98,5	354,2	-65,2	1297,3
	UNIQUAC	68,2	1485,6	55,7	835,9	128,7	649,7
eau + 2,4DCP	NRTL	101,5	-508,8	15,6	2121,5	85,9	-2630,4
	UNIQUAC	3,4	1205,5	11,6	1076,9	-8,2	128,6
eau + TCP**	NRTL	3,7	1225,5	3,9	4026,5	-0,2	-2801,0
	UNIQUAC	4,2	1362,3	3,7	4035,5	0,53	-2673,2

* T = 360,2 K; ** T = 333,2 K.

La représentation des données expérimentales est dans l'ensemble assez satisfaisante. Il faut souligner que nous avons utilisé diverses données thermodynamiques et que la complexité des interactions intermoléculaires rend la modélisation de ces systèmes particulièrement difficile.

La substitution des atomes de chlore dans le noyau du phénol augmente le caractère hydrophobe des chlorophénols. Comme le montre la figure II.15 le logarithme de la solubilité à 298 K diminue linéairement avec le nombre d'atomes de chlore. Une relation similaire a été rapportée dans la littérature dans le cas de la solubilité aqueuse des hydrocarbures aliphatiques en fonction du nombre de groupements méthylènes. De la même façon, nous observons une forte augmentation des coefficients d'activité à dilution infinie.

Les estimations des fonctions thermodynamiques fournies par les modèles NRTL et UNIQUAC sont différentes (tableau II.39). Il faut souligner, que dans les deux cas, on arrive à une représentation des données expérimentales similaire. Par conséquent, il faut conclure que les deux modèles utilisés ne sont pas adéquats pour représenter les interactions dans les solutions aqueuses de chlorophénols, et que l'incertitude sur les valeurs des fonctions thermodynamiques calculées par les deux modèles à partir des données expérimentales reste significative.

Les écarts les plus significatifs sont observés dans le cas des solutions de l'eau dans les chlorophénols. Il faut souligner que la phase riche en chlorophénols contient beaucoup d'eau même dans le cas du 2,4,6-trichlorophénol. L'évolution de la solubilité de l'eau dans le chlorophénol est linéaire en fonction du nombre d'atomes de chlore. Les coefficients d'activité des chlorophénols sont positifs mais relativement faibles et varient peu avec le nombre d'atomes de chlore. Les enthalpies de mélange déterminées indirectement par Tabai (1997) sont positives pour tous les systèmes, excepté le 2-chlorophénol et le 2,4-dichlorophénol. Dans ce dernier cas, des valeurs négatives de h^E ont été obtenues (annexe II.2). Les enthalpies correspondantes calculées avec les modèles NRTL et UNIQUAC présentent des variations très fortes avec la température. Le modèle UNIQUAC prévoit des valeurs positives et le modèle NRTL des valeurs négatives dans un faible intervalle de température. Il est difficile de dire si le bon accord entre les enthalpies calculées et expérimentales est le résultat d'une heureuse coïncidence ou peut être attribué à la robustesse du modèle.

En supposant que la deuxième hypothèse soit vraie, il faudrait expliquer les fortes variations de h^E avec la température prévues par le modèle NRTL. On peut supposer que le terme combinatoire du modèle UNIQUAC constitue la principale différence par rapport à NRTL. Le modèle NRTL fournit un bon accord entre les enthalpies d'excès calculées et les données expérimentales, tout en imposant une variation des enthalpies avec la température qui apparaît irréaliste. Nous suggérons que le terme combinatoire du modèle UNIQUAC n'est pas adapté aux mélanges qui se caractérisent par une forte organisation structurale en solution.

CHAPITRE III

MESURE ET CORRELATION DE LA SOLUBILITE ET DU COEFFICIENT DE PARTAGE DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS EN PRESENCE D'ADDITIFS

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de certains additifs (sel, régulateur de pH, surfactant) sur la solubilité aqueuse et sur le coefficient de partage octanol-eau des chlorophénols et des nitrophénols.

Mais auparavant, nous présentons dans le paragraphe suivant une étude montrant que les propriétés physico-chimiques des chlorophénols (Λ^∞) sont fortement dépendantes du phénomène de dissociation de ces composés dans l'eau.

III.1 CONDUCTIVITE EQUIVALENTE LIMITE.

III.1.1 Introduction.

La conductimétrie est une méthode d'investigation fondamentale pour les solutions d'électrolytes. Son domaine d'application est très large et peut aller des solutions diluées d'électrolytes aux sels fondus dans des domaines de température et de pression assez larges et dans différents solvants. On en trouve une description détaillée dans les ouvrages de Robinson et Stockes (1959), de Harned et Owen (1958) et de Spiro (1985).

Du fait que les mesures conductimétriques des solutions d'électrolytes sont précises, il est possible de les utiliser avec des modèles théoriques pour obtenir une information sur l'état

des particules dans la solution, telle que la taille effective des particules, la mobilité et les phénomènes d'association.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la mesure de la conductivité des solutions aqueuses diluées de phénol, 2-chlorophénol, 3-chlorophénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol et de 2,4-dinitrophénol à 298 K. Ces mesures ont été utilisées pour calculer la conductivité équivalente limite Λ_{inf} .

III.1.2. Technique expérimentale.

Les mesures de conductivité ont été effectuées en diluant successivement chaque solution par addition de solvant. La conductivité équivalente Λ_m a été calculée par la relation suivante :

$$\Lambda_m = \frac{1000(\chi - \chi_w)}{C_m} \quad (\text{III.1})$$

où C_m est la concentration molaire de l'électrolyte en mole/l, χ est la conductivité spécifique de la solution et χ_w est la conductivité spécifique de l'eau.

Les détails de cette détermination ont été discutés dans le chapitre II.2.

III.1.3 Résultats expérimentaux.

Les valeurs de conductivités équivalentes Λ_m en fonction de la concentration molaire C_m sont données dans les tableaux III.1 à III.8 pour tous les systèmes étudiés à 298 K. Sur les figures juxtaposées, nous avons reporté la conductivité équivalente Λ_m (en S cm²/mole) en fonction de la racine carrée de C_m .

Les résultats expérimentaux ont été lissés par un modèle polynomial de la forme :

$$\Lambda_m = A_1 * (\sqrt{C_m})^2 + A_2 * (\sqrt{C_m}) + A_3 \quad (\text{III.2})$$

en ajustant les différents paramètres avec la méthode des moindres carrés.

Tableau III.1 : Système eau (1) + phénol (2) à 298 K.

$10^4 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
1,1981	160,54
1,1594	160,80
1,1232	161,15
1,0892	161,34
1,0571	161,66
1,0269	161,93
0,9984	162,17
0,9714	162,45
0,9458	162,70
0,9216	162,86
0,8985	163,10
0,8766	163,35
0,8558	163,55
0,8359	163,77
0,8169	163,97
0,7987	164,23
0,7813	164,46
0,7647	164,68
0,7488	164,93
0,7335	165,08
0,7188	165,27
0,7047	165,59
0,6912	165,80
0,6782	166,04
0,6656	166,26
0,6535	166,50

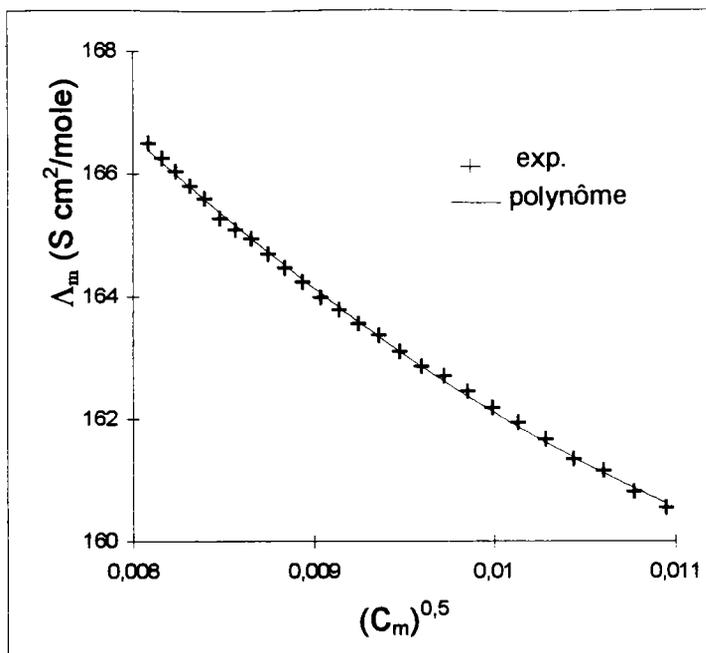


Tableau III.2 : Système eau (1) + 4-chlorophénol (2) à 298 K.

$10^5 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
3,8798	71,97
3,7623	73,37
3,6516	74,96
3,5473	76,54
3,4487	78,11
3,3555	79,69
3,2672	81,21
3,1835	82,73
3,1039	84,16
3,0282	85,59
2,9561	87,09
2,8873	88,51
2,8217	89,87
2,7590	91,28
2,6990	92,89
2,6416	94,22
2,5866	95,68
2,5338	97,09
2,4831	98,71
2,4344	100,01
2,3876	101,49
2,3425	102,91
2,2992	104,49
2,2574	105,96
2,2170	107,51

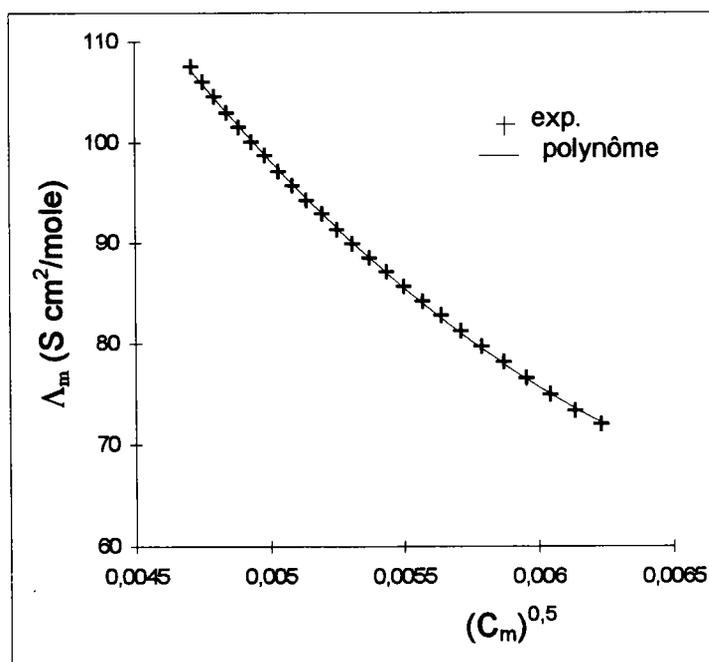


Tableau III.3 : Système eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) à 298 K.

$10^6 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
4,7295	573,00
4,6450	576,53
4,5636	581,56
4,4849	587,53
4,4089	593,35
4,3354	599,49
4,2643	603,62
4,1955	611,37
4,1289	617,59
4,0644	623,46
4,0019	629,20
3,9413	635,33
3,8824	641,87
3,8253	648,31
3,7699	653,07
3,7160	659,57
3,6637	666,54
3,6128	670,11
3,5633	678,58
3,5152	682,75
3,4683	688,23
3,4227	695,36
3,3782	700,37
3,3349	705,57
3,2927	712,18

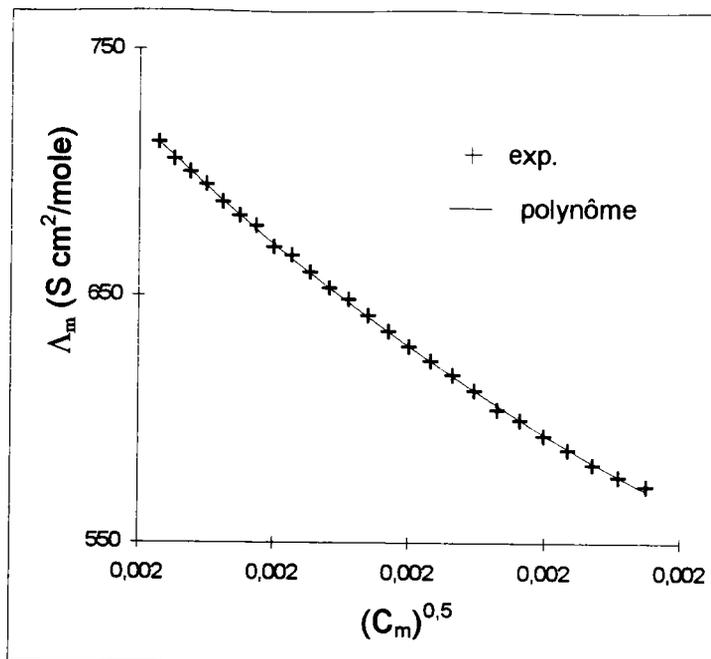


Tableau III.4 : Système eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) à 298 K.

$10^7 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
1,5889	19573,47
1,5583	19739,08
1,5289	19804,73
1,5006	19991,81
1,4733	20199,14
1,4470	20317,61
1,4216	20490,50
1,3971	20577,99
1,3734	20801,73
1,3506	20939,57
1,3284	21092,84
1,3070	21255,00
1,2862	21457,88
1,2661	21561,54
1,2467	21697,90
1,2278	21852,53
1,2095	21993,46
1,1917	22128,72
1,1744	22317,90
1,1576	22468,58
1,1413	22640,60
1,1255	22719,58
1,1100	22836,94
1,0950	22976,27
1,0804	23120,16

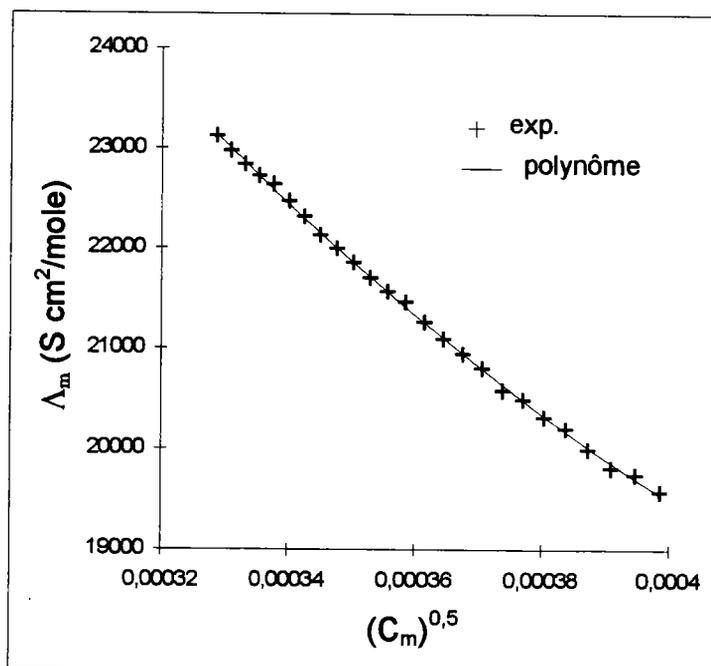


Tableau III.5 : Système eau (1) + pentachlorophénol (2) à 298 K.

$10^7 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
1,9796	50590,00
1,9443	50980,49
1,9102	51367,34
1,8772	51725,17
1,8454	52075,10
1,8147	52450,74
1,7849	52815,09
1,7561	53185,50
1,7282	53551,50
1,7012	53943,04
1,6751	54266,52
1,6497	54616,45
1,6251	54976,29
1,6012	55297,20
1,5780	55673,12
1,5554	56029,94
1,5335	56367,37
1,5122	56724,84
1,4915	57070,17
1,4713	57500,00
1,4517	57841,58
1,4326	58293,10
1,4140	58460,00
1,3959	58900,00
1,3782	59330,00

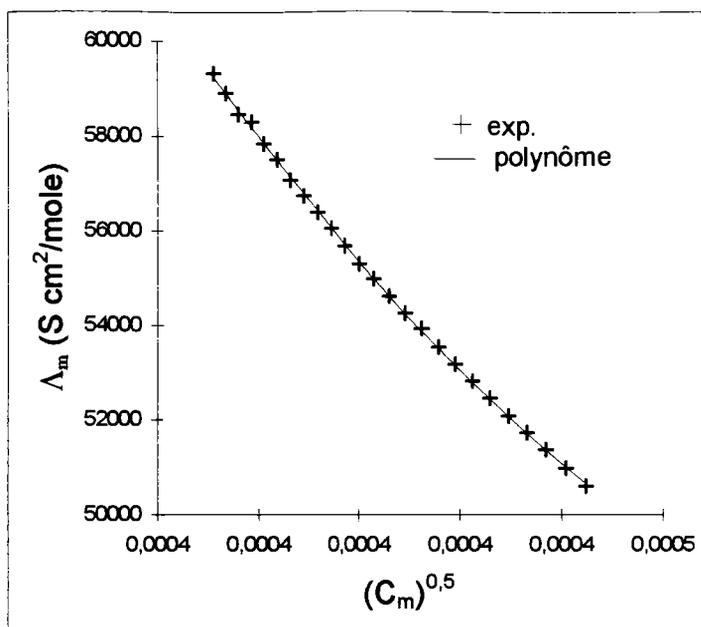


Tableau III.6 : Système eau (1) + 2-nitrophénol (2) à 298 K.

$10^6 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
2,2574	1559,34
2,2131	1576,52
2,1705	1590,38
2,1296	1601,24
2,0902	1614,23
2,0522	1629,51
2,0155	1642,27
1,9801	1651,39
1,9460	1665,98
1,9130	1674,31
1,8811	1687,81
1,8503	1697,02
1,8205	1710,56
1,7916	1721,96
1,7636	1733,42
1,7364	1746,68
1,7101	1751,92
1,6846	1763,62
1,6598	1779,10
1,6358	1789,98
1,6124	1801,03
1,5897	1811,67
1,5676	1824,42
1,5461	1836,83
1,5252	1846,91

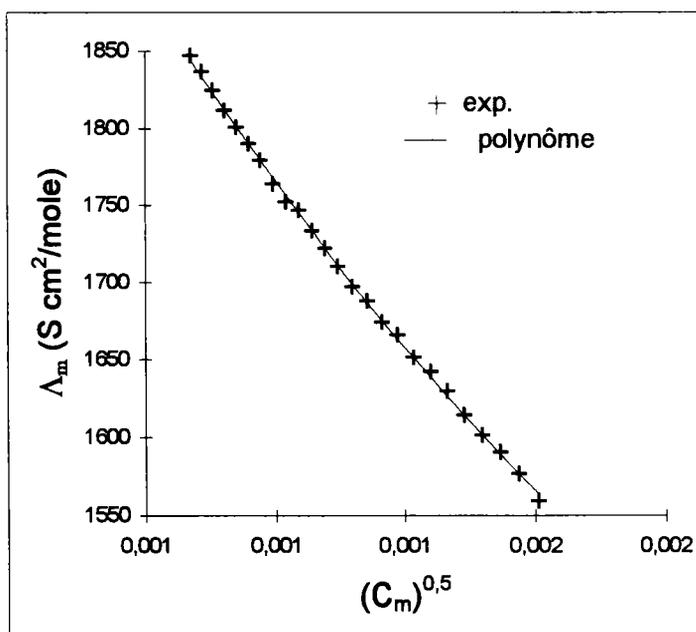


Tableau III.7 : Système eau (1) + 4-nitrophénol (2) à 298 K.

$10^6 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
4,0256	4238
3,9467	4241
3,8708	4245
3,7977	4247
3,7274	4251
3,6596	4256
3,5943	4260
3,5312	4263
3,4703	4266
3,4115	4270
3,3547	4273
3,2997	4275
3,2464	4279
3,1949	4281
3,1450	4283
3,0966	4286
3,0497	4289
3,0042	4293
2,9600	4295
2,9171	4299
2,8754	4302
2,8349	4305
2,7955	4307
2,7573	4309
2,7200	4312
2,6837	4315

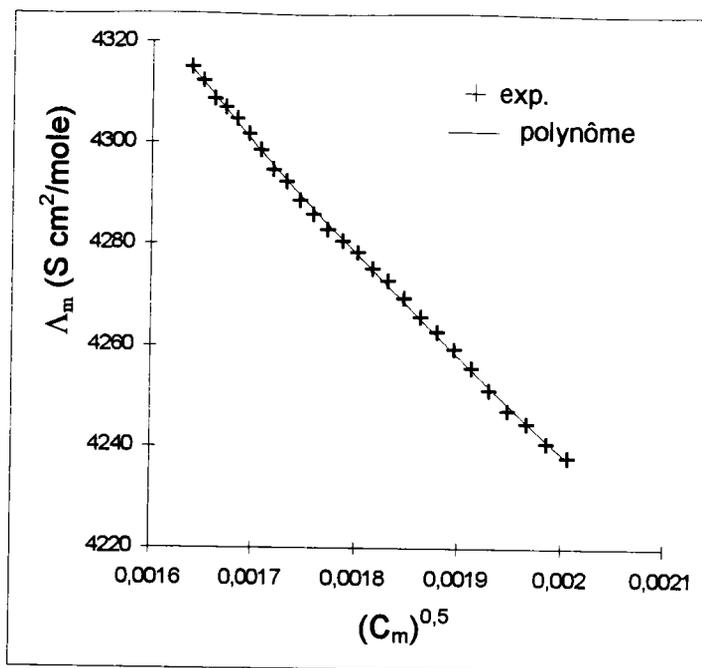
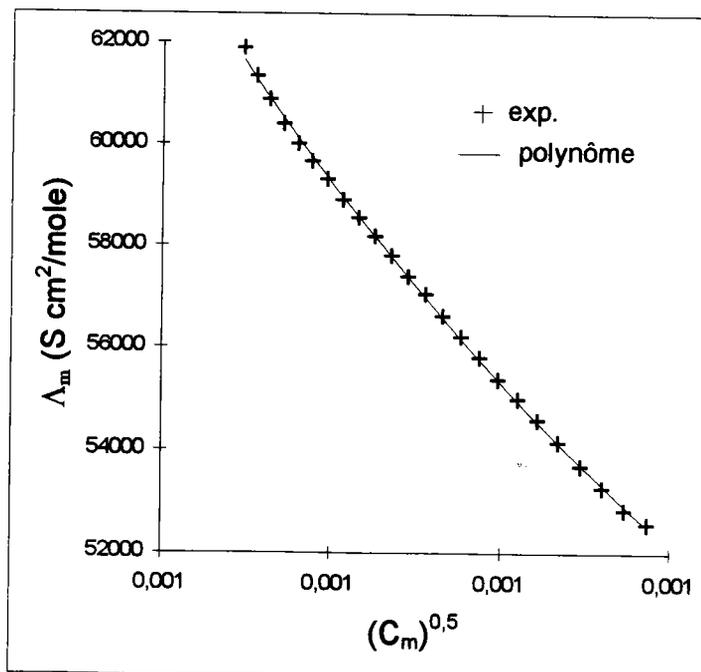


Tableau III.8 : Système eau (1) + 2,4-dinitrophénol (2) à 298 K.

$10^6 C_m(2)$ (mole/l)	Λ_m (S cm ² /mole)
1,9229	52567,31
1,8852	52833,58
1,8489	53274,59
1,8140	53692,71
1,7804	54144,12
1,7481	54574,73
1,7168	54990,36
1,6867	55373,54
1,6576	55802,06
1,6295	56211,87
1,6024	56609,19
1,5761	57038,76
1,5507	57393,44
1,5261	57794,92
1,5022	58179,76
1,4791	58547,96
1,4567	58899,52
1,4350	59304,12
1,4139	59665,87
1,3934	60005,05
1,3735	60394,16
1,3541	60887,69
1,3353	61333,38
1,3170	61881,52



III.1.4 Discussion.

Fuoss et Kraus (1933), Shedlovsky (1938), Fuoss et Shedlovsky (1949), Kraus et Parker (1922) ont développé des approches théoriques pour l'interprétation des données conductimétriques des solutions d'électrolytes faibles. Ces méthodes, combinées à la théorie du coefficient d'activité de Debye et Hückel (1923), permettent de déterminer la constante d'association K_a , la distance d'approche minimale \hat{a} (Bjerrum, 1926), le coefficient d'activité γ et le coefficient de dissociation α des électrolytes faibles (Spivey et Shedlovsky, 1967; Begona *et al.*, 1991; Salomon, 1990). Cependant, dans le cas des électrolytes très faibles, cette approche ne donne pas satisfaction et la conductivité équivalente limite Λ_{inf} est d'habitude obtenue à partir de la loi de migration indépendante des ions de Kohlrausch (Safonova et Kolker, 1992).

Cette dernière méthode ne peut pas être appliquée aux chlorophénols et aux nitrophénols en solution aqueuse (électrolytes très faibles) à cause du manque de données de la conductivité équivalente ionique des ions phénolates. Dans cette situation, nous avons déterminé Λ_{inf} par extrapolation de la conductivité équivalente Λ_m à la dilution infinie. Le modèle polynomial a été utilisé (équation III.2).

Les valeurs des paramètres A_1 , A_2 , A_3 du modèle polynomial (équation III.2) et le coefficient de corrélation R^2 sont donnés dans le tableau III.9. Le paramètre A_3 correspond à Λ_{inf} .

Tableau III.9 : Paramètres A_1 , A_2 , A_3 du modèle polynomial pour chaque système étudié, et coefficient de corrélation R^2 correspondant.

soluté	A_1	A_2	A_3 / Λ_{inf}	R^2
phénol	$2,3 \cdot 10^5$	$-6,5 \cdot 10^3$	203,45	0,9990
4-chlorophénol	$6,0 \cdot 10^6$	$-8,7 \cdot 10^4$	385,86	0,9997
2,4-dichlorophénol	$3,0 \cdot 10^9$	$-1,6 \cdot 10^7$	2651,75	0,9996
2,4,6-trichlorophénol	$2,0 \cdot 10^{11}$	$-2,0 \cdot 10^8$	61413,00	0,9993
pentachlorophénol	$4,0 \cdot 10^{11}$	$-5,0 \cdot 10^8$	170470,00	0,9997
2-nitrophénol	$8,0 \cdot 10^8$	$-3,0 \cdot 10^8$	4622,70	0,9993
4-nitrophénol	$6,0 \cdot 10^7$	$-4,4 \cdot 10^8$	4866,10	0,9992
2,4-dinitrophénol	$4,0 \cdot 10^{10}$	$-1,0 \cdot 10^{10}$	168523,00	0,9993

Nous avons représenté sur la figure III.1 le logarithme de la conductivité équivalente limite des chlorophénols à 298 K en fonction du nombre de chlore sur le noyau aromatique.

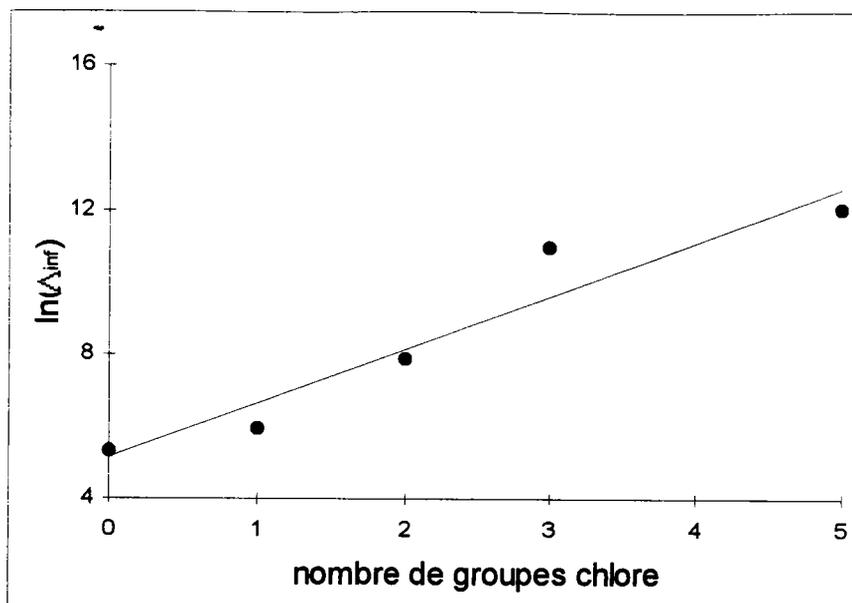


Figure III.1 : Evolution de la conductivité équivalente limite Λ_{inf} en fonction du nombre d'atomes de chlore sur le noyau aromatique à 298 K.

Les résultats montrent que la conductivité équivalente limite des chlorophénols croît de façon exponentielle. L'addition d'un atome de chlore sur le noyau aromatique augmente le caractère hydrophobe de la molécule (la solubilité dans l'eau diminue), mais d'autre part provoque une très forte croissance de la conductivité équivalente limite.

Nous avons ensuite corrélié le logarithme népérien de la conductivité équivalente limite des chlorophénols et des nitrophénols en fonction du pKa ou du logarithme népérien du coefficient d'activité à dilution infinie γ^∞ . Il faut noter que la littérature fournit des valeurs fiables du pKa des chlorophénols et des nitrophénols (Shiu *et al.*, 1994).

Les coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ ont été déterminés dans ce travail (cf paragraphe II.4.2.1).

Les résultats sont rassemblés sur les figures III.2 et III.3. Nous donnons sur ces figures l'équation et le coefficient de corrélation correspondant à chaque type de représentation.

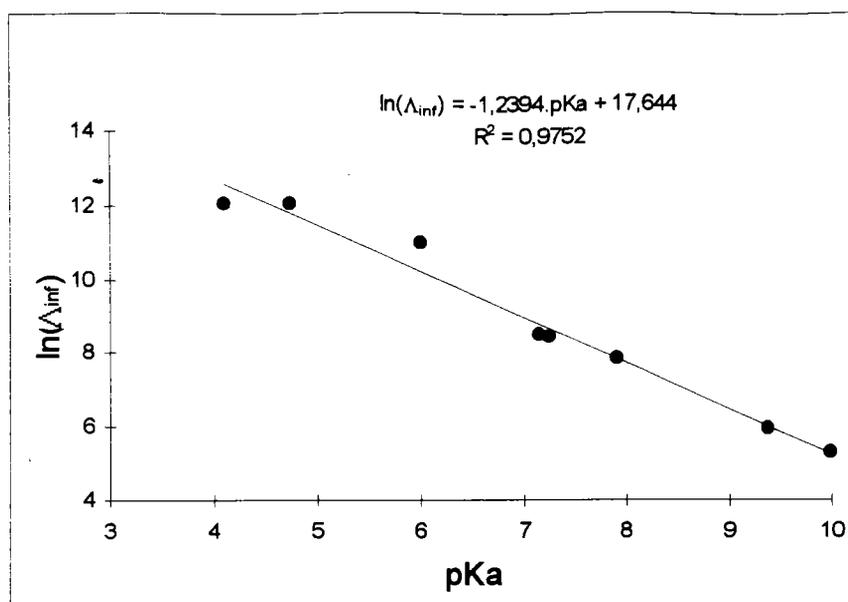


Figure III.2 : Corrélation entre $\ln(\Lambda_{inf})$ et le pK_a des chlorophénols et des nitrophénols.

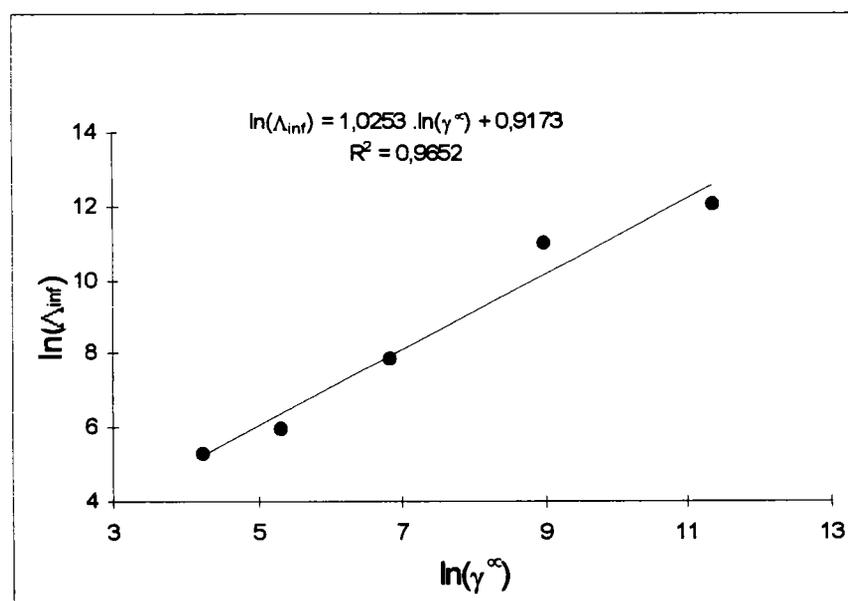


Figure III.3 : Corrélation entre $\ln(\Lambda_{inf})$ et $\ln(\gamma^{\infty})$ des chlorophénols.

On peut constater que les trois grandeurs considérées sont fortement corrélées dans le cas des chlorophénols et des nitrophénols (dans le cas des nitrophénols, les coefficients d'activité à dilution infinie ne sont pas disponibles). Il est possible de conclure que, pour les

composés étudiés, les coefficients d'activité à dilution infinie dans l'eau dépendent essentiellement de leur capacité à se dissocier.

Pour rendre cette corrélation plus rigoureuse, il faut tenir compte de l'énergie de Gibbs de formation de la cavité du soluté dans le solvant.

Ainsi, les équations données dans les figures III.2 et III.3 ont été remplacées par les expressions suivantes :

$$\ln(\gamma^\infty) = 9,31 \cdot V_x - 0,314 \cdot pK_a \quad (\text{III.3})$$

$$\ln(\gamma^\infty) = 0,25 \cdot V_x + 0,845 \cdot \ln(\Lambda_{\text{inf}}) \quad (\text{III.4})$$

où V_x est le volume de soluté calculé par une méthode de contribution de groupes proposée par McGowanum (Abraham et McGowanun, 1987) (tableau I.5).

Nous avons représenté sur les figures III.4 et III.5 l'évolution du logarithme népérien du coefficient d'activité à dilution infinie, noté $\ln(\gamma^\infty)_{\text{exp}}$, en fonction du logarithme népérien du coefficient d'activité calculé à partir des équations III.3 et III.4, noté $\ln(\gamma^\infty)_{\text{cal}}$.

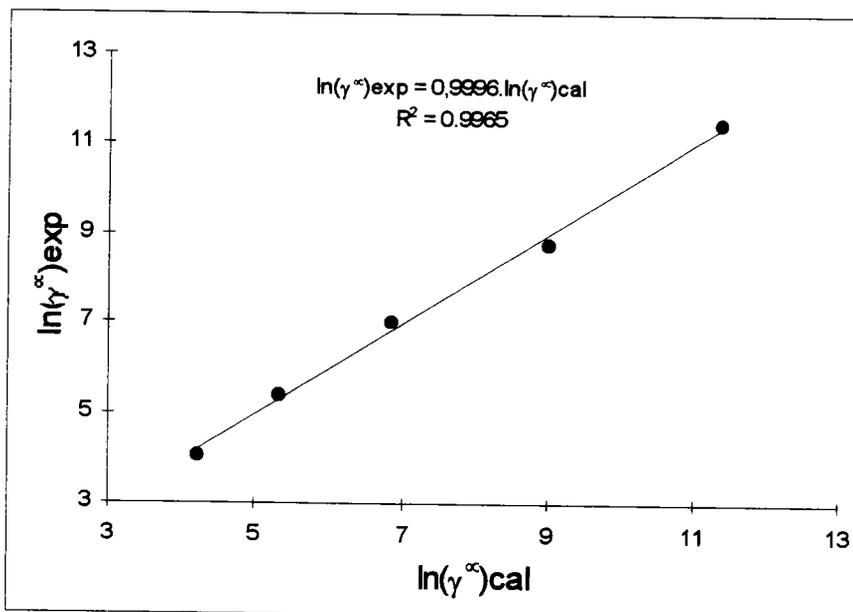


Figure III.4 : Relation entre $\ln(\gamma^\infty)_{\text{exp}}$ et $\ln(\gamma^\infty)_{\text{cal}}$ (équation III.3).

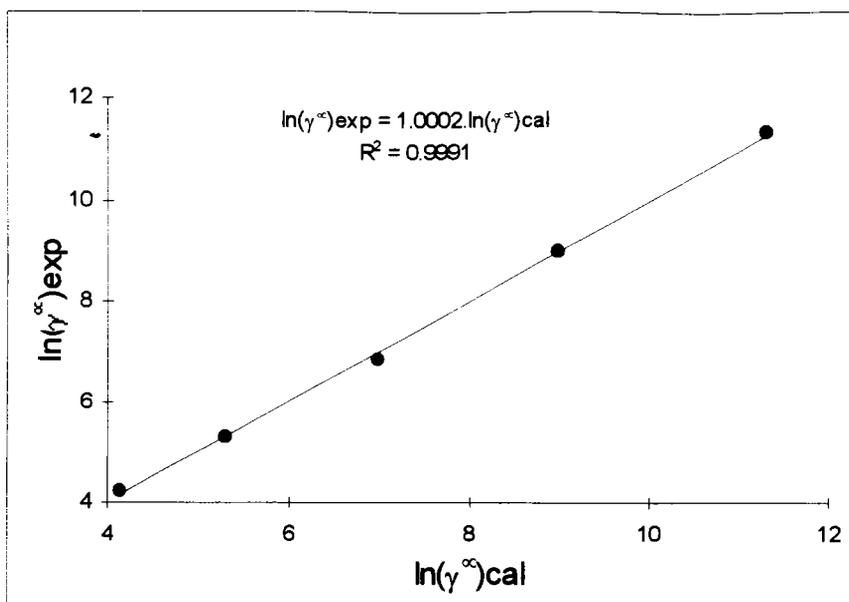


Figure III.5 : Relation entre $\ln(\gamma^\infty)_{exp}$ et $\ln(\gamma^\infty)_{cal}$. (équation III.4).

Ces résultats montrent que le coefficient d'activité à dilution infinie des chlorophénols en solution aqueuse peut être obtenu simplement à partir de la mesure du pKa ou à partir de la conductivité équivalente limite Λ_{inf} .

III.2 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE EN PHASE INVERSE (R.P. - H.P.L.C.)

III.2.1 Introduction.

Le coefficient de partage d'un soluté S est défini par le rapport $\log P_{ow} = \frac{[\text{soluté}]_o}{[\text{soluté}]_w}$; sa

détermination requiert un équilibre entre une phase polaire et une phase non polaire. La phase polaire est généralement l'eau, et la phase apolaire est constituée par un composé qui présente une faible miscibilité avec l'eau, par exemple le chloroforme, l'hexane, le cyclohexane, l'isooctane, etc

Le coefficient de partage entre l'eau et l'octanol est un paramètre significatif "clé" pour suivre le devenir des composés organiques dans l'environnement. Il donne une indication sur le potentiel de bioaccumulation, d'adsorption et de distribution ainsi que sur le métabolisme des composés chimiques (Lee et *al.*, 1977; Little et Ryan, 1982; Lien, 1981).

La détermination du coefficient de partage s'effectue d'habitude par la méthode des ajouts dite "Shake-Flask" (Hansch et Leo, 1979). Les problèmes analytiques et la formation des microémulsions affectent la reproductibilité des résultats. A titre d'exemple, les résultats rapportés dans la littérature pour $\log P_{ow}$ du naphthalène varient entre 3,01 et 3,59 (Mackay et *al.*, 1980). Une méthode alternative est offerte par la chromatographie liquide haute performance en phase inverse (RP-HPLC).

Il existe un nombre important de méthodes indirectes basées sur la relation entre le volume de rétention du soluté et le coefficient de partage (Karickhoff et Grown, 1979;

Mackay *et al.*, 1980; Unger *et al.*, 1979). En particulier, Unger *et al.* (1979), Mirrlees *et al.* (1976) et Miyake et Terada (1978) ont proposé une méthode directe basée sur l'utilisation d'une colonne chromatographique contenant une phase stationnaire imprégnée de 1-octanol saturé en eau, et d'une phase mobile composée d'eau saturée en octanol.

Nous nous sommes intéressés à cette dernière méthode pour étudier l'influence d'un additif (sel, surfactant, modificateur de pH) sur le coefficient de partage à dilution infinie des chlorophénols et des nitrophénols entre l'eau et le 1-octanol. La littérature fournit des valeurs fiables des coefficients de partage des chlorophénols et des nitrophénols qui peuvent être utilisées pour interpréter les résultats et en particulier pour établir la courbe d'étalonnage selon la procédure décrite par Maurer *et al.* (1994).

Ci-dessous, on trouve la liste complète des systèmes étudiés (tableau III.10).

Tableau III.10 : Liste complète des systèmes sélectionnés pour cette étude.

	solutés	additifs
octanol + eau	+ phénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 2-chlorophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 3-chlorophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 4-chlorophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 2,4-dichlorophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 2,4,6-trichlorophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 2-nitrophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 4-nitrophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
octanol + eau	+ 2,4-dinitrophénol	NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16

		SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16
--	--	------------------------------

Les additifs utilisés sont NaCl, NaOH, HCl, le dodécyl sulfate de sodium, noté SDS (*surfactant anionique*), le N-hexadécyl-N,N-diméthyl-3-amino-1-propane sulfonate, noté Sb-16 (*surfactant amphothère*), le polyoxyéthylène-4-lauryléther, noté Brij-30 et le tergitol, noté NP-10 (*surfactants non ioniques*).

Toutes les mesures ont été effectuées à 298 K. L'influence des surfactants sur $\log P_{ow}$ a été étudiée à deux compositions de surfactant x_1 et x_2 .

Dans le tableau III.11 nous présentons la composition des surfactants et les pH que nous avons étudiés.

Ainsi, nous avons mesuré le coefficient de partage entre l'eau et l'octanol des solutés suivants : phénol, 2-chlorophénol, 3-chlorophénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol et 2,4-dinitrophénol, en modifiant les propriétés des systèmes par l'ajout des additifs suivants : NaCl, NaOH, HCl, SDS, NP-10, Brij-30 ou Sb-16. Il nous sera donc possible de suivre l'influence du pH et de la présence des surfactants sur $\log P_{ow}$.

Tableau III.11 : pH ou concentration des surfactants étudiés.

composé	x_1	x_2	pH
NaCl	-	-	5,60
NaOH	-	-	9,04
HCl	-	-	2,59
SDS	3,57e-5	7,21e-6	-
NP-10	3,53e-5	6,73e-6	-
Brij-30	2,48e-5	4,03e-6	-
SB-16	1,05e-4	6,21e-4	-

Tableau III.12 : Origine et pureté des composés utilisés; pour les composés phénoliques voir le tableau I.7.

composé	origine	pureté (%)
méthanol	SDS	grade HPLC99
thiourée	Sigma	99+
1-octanol	Sigma	99
chlorure de sodium	Sigma	99,5
acide chlorhydrique	Aldrich	-
hydroxyde de sodium	Aldrich	99,99
dodécyl sulfate de sodium	Sigma	99
N-hexadécyl-N,N-diméthyl-3-Ammonio-1-propane sulfonate	Sigma	-
polyoxyéthylène-4-lauryléther	Sigma	99
tergitol	Sigma	-
1,2-dihydroxybenzène	Sigma	>99 (GC)
1-hydroxy-4-méthylbenzène	Sigma	>99
indole	Aldrich	99+
o-crésol	Aldrich	99+

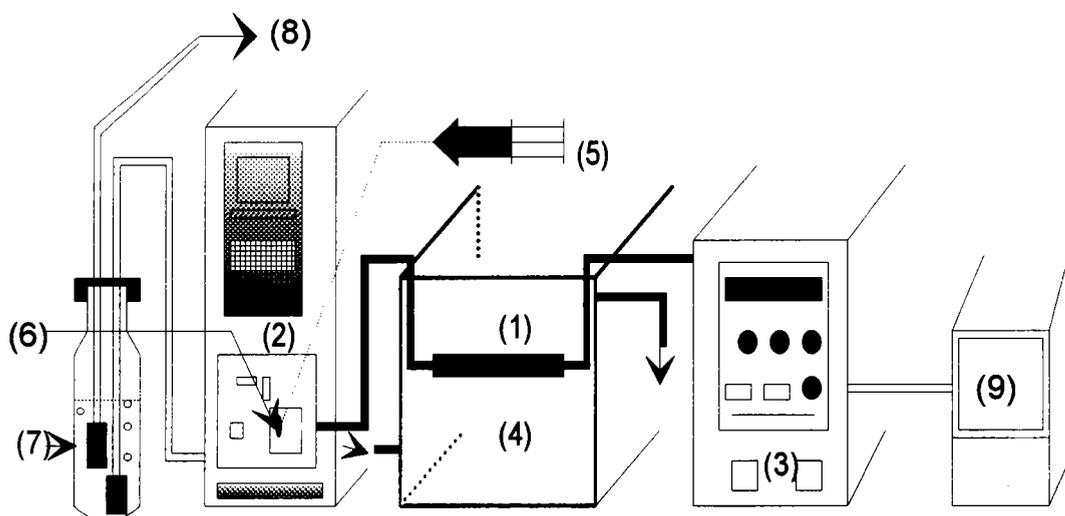
III.2.2 Principe de mesure du coefficient de partage.

Une solution de soluté dissous dans l'eau saturée en octanol passe à travers une colonne chromatographique dont la phase stationnaire est constituée par de la silice C-18 recouverte de 1-octanol saturé en eau. Les phénomènes chromatographiques permettent de retenir plus au moins le soluté présent dans la phase mobile. Il est détecté par un détecteur U.V. placé à la sortie de la colonne. Le temps de passage du soluté dans la colonne (temps de rétention) est caractéristique des propriétés thermodynamiques du système phase mobile/phase stationnaire/soluté.

III.2.3 Description du dispositif expérimental.

Le montage chromatographique (figure III.6) comporte les éléments suivants :

une pompe Waters TM 600 (2), un détecteur U.V. Waters TM 486 (3), une vanne d'injection (6) (Rhéodyne), une colonne (RP-18) de 2 cm de longueur et de 4,6 mm de diamètre (1) plongée dans un bain thermostaté relié à un thermostat, et un système d'acquisition des données (9) constitué par un micro-ordinateur dans lequel est implanté le logiciel de traitement des données chromatographiques *Borwin*.



- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| (1) Colonne | (6) Vanne d'injection |
| (2) Pompe | (7) Réservoir de la phase mobile |
| (3) Détecteur U.V. | (8) Hélium |
| (4) Bain thermostaté | (9) Système d'acquisition |
| (5) Seringue | |

Figure III.6 : Montage chromatographique réalisé pour la mesure du coefficient de partage.

III.2.4 Mode opératoire.

Dans toutes les mesures, l'eau saturée en 1-octanol est utilisée comme phase mobile et le 1-octanol saturé en eau est utilisé comme phase stationnaire.

III.2.4.1 Préparation de la phase mobile.

L'eau et le 1-octanol sont filtrés sur des filtres en Téflon dont les pores ont un diamètre de 0,45 μm . puis dégazés par barbotage d'hélium. La qualité de l'eau est vérifiée par la mesure de la conductivité qui doit être inférieure à 0,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La phase mobile est préparée par saturation de l'eau avec le 1-octanol à 298 K. Lorsqu'il y a lieu, les additifs (sel, régulateur de pH, surfactant) sont ajoutés dans la phase mobile, leur concentration est déterminée par pesée à l'aide d'une balance analytique OHAUS[®] de précision $\pm 10^{-4}\text{g}$, le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Accumet modèle 15.

III.2.4.2 Préparation de la phase stationnaire.

L'imprégnation de la silice C-18 est effectuée par le passage de 1-octanol saturé en eau à travers la colonne à un débit de 0,5 cm^3/min pendant 2 heures, comme cela a été décrit par Miyake et Terada (1978), Unger et *al.* (1978), Unger et Chiang (1981) et Maurer et *al.* (1994). La fin du processus d'imprégnation est signalée par une stabilité de la ligne de base du détecteur. Ensuite, afin de laver la colonne, on fait passer la phase mobile à travers la colonne à un débit de 0,5 à 2 cm^3/min , jusqu'à ce que la ligne de base soit stable.

L'ensemble du dispositif (récipient de la phase mobile, vanne et colonne) est maintenu à une température constante de 298 K \pm 0,1 K à l'aide du thermostat.

III.2.4.3 Détermination de la quantité d'octanol imprégnée dans la colonne.

Le passage de méthanol dans la colonne permet de solubiliser toute la quantité d'octanol retenue par la silice. L'analyse quantitative de l'octanol dans l'éluant, effectuée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (G.C.), permet de déterminer la quantité d'octanol retenue. Cette quantité est de 0,65 cm^3 d'octanol par g de support solide.

III.2.4.4 Stabilité de la phase stationnaire.

Avant de commencer les mesures, il faut procéder à la détermination de la stabilité d'imprégnation de la colonne. Pour cela, nous injectons une série de solutés à intervalles de temps régulier. Les résultats sont donnés dans le tableau III.13 et sur la figure III.7.

Tableau III.13 : Evolution du temps de rétention de divers solutés en fonction du temps de fonctionnement de la colonne t_w .

t_w /h	temps de rétention (t_R) /min						
	thiourée	catéchol	phénol	o-crésol	2-CP	3-CP	4-CP
10	0,10	0,37	1,46	4,32	6,92	15,63	12,03
15	0,10	0,37	1,46	4,32	6,92	15,63	12,03
24	0,10	0,37	1,46	4,32	6,92	15,60	12,01
25	0,10	0,37	1,45	4,32	6,91	15,60	12,01
36	0,09	0,36	1,45	4,32	6,91	15,50	12,01
38	0,09	0,36	1,45	4,31	6,91	15,50	12,01
60	0,09	0,36	1,45	4,31	6,92	15,49	12,00
90	0,09	0,36	1,44	4,31	6,90	15,42	12,00
110	0,08	0,35	1,44	4,30	6,90	15,43	12,00
150	0,08	0,35	1,44	4,30	6,90	15,43	12,01
176	0,07	0,33	1,43	4,29	6,88	15,41	11,98
180	0,07	0,32	1,42	4,25	6,86	15,38	11,93
195	0,06	0,27	1,41	4,24	6,82	15,34	11,92

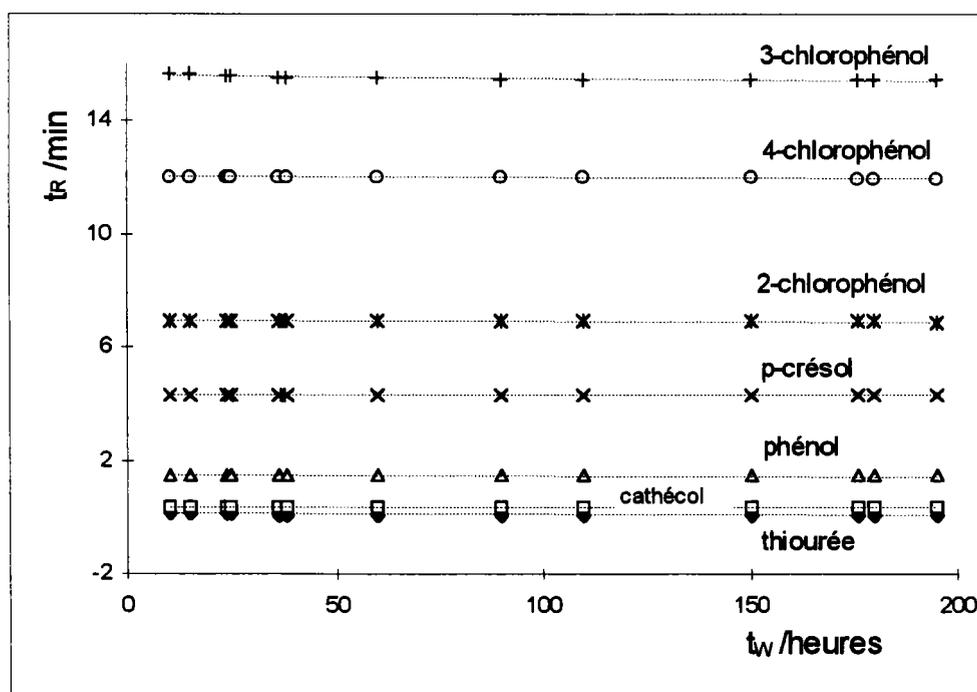


Figure III.2.2 : Durée de fonctionnement d'une colonne imprégnée.

Les résultats obtenus montrent une bonne stabilité de la colonne imprégnée par le 1-octanol saturé en eau. Le temps de rétention commence à diminuer à partir d'une durée d'utilisation de la colonne de 120 heures.

III.2.4.5 Mesure.

Une fois le soluté injecté dans le chromatographe, le coefficient de partage P_{ow} est déterminé en analysant le temps de rétention nulle t_0 et le temps de rétention du soluté t_R . En effet, on peut supposer l'existence d'une relation entre le coefficient de partage P_{ow} et le facteur de capacité K du soluté :

$$\log P_{ow} = a \log K + b \quad (\text{III.5})$$

Cette relation a un caractère empirique mais sa validité a été démontrée dans la littérature pour de nombreuses familles de solutés (Maurer et *al.*, 1994), les coefficients a et b sont déterminés par un étalonnage (cf paragraphe III.2.4.6).

Le facteur de capacité K est obtenu directement à partir de paramètres chromatographiques; ce sont le temps mort t_0 qui mesuré en injectant un soluté non retenu par la phase stationnaire et le temps de rétention du soluté t_R (figure III.8). K est défini par :

$$K = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (\text{III.6})$$

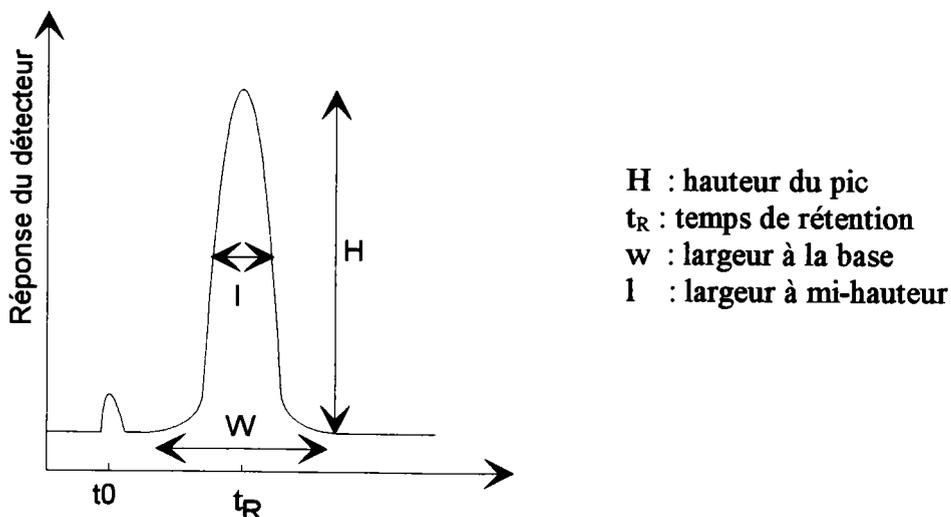


Figure III.8 : Paramètres caractéristiques d'un pic chromatographique.

Les temps de rétention sont mesurés avec un détecteur UV fonctionnant à 254 nm. le temps mort t_0 est obtenu en injectant une solution de thiourée.

III.2.4.6 Etalonnage.

Les coefficients a et b de l'équation III.5 ont été obtenus par une procédure d'étalonnage. Celle ci consiste à déterminer les facteurs de capacité K de composés dont les coefficients de partage eau-octanol sont connus avec une bonne précision. La liste des composés de référence sélectionnés est donnée dans les tableaux III.14 et III.15. Ces composés doivent avoir des propriétés proches de ceux étudiés. Les temps de rétention t_R ont été déterminés avec un débit de 2 cm³/min pour les composés dont le coefficient de partage est inférieur à 2,5. Pour les autres, par souci d'obtenir un temps de rétention raisonnable, nous avons travaillé avec un débit de 4 cm³/min. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux III.14 et III.15 et sur les figures III.9 et III.10.

Les paramètres a et b de l'équation III.5 ont ensuite été déterminés par régression linéaire entre $\log P_{ow}$ (valeurs de la littérature de Maurer, 1994) et $\log K$ mesuré expérimentalement. Les résultats sont reportés dans le tableau III.16.

Tableau III.14 : Etalonnage de la colonne; temps de rétention des composés de référence obtenus avec une vitesse de la phase mobile de 2 cm³/min.

composés de référence	t_R (min)	$\log K$	$\log P_{ow}^*$	$\log P_{ow}$ eq.(III.5)
1,2-dihydroxybenzène	0,37	0,43	0,88	0,86
phénol	1,45	1,12	1,46	1,49
1-hydroxy-4-méthylbenzène	4,32	1,62	1,94	1,96
4-chlorophénol	12,03	2,12	2,39	2,41
2-chlorophénol	6,92	1,83	2,15	1,15
3-chlorophénol	15,63	2,19	2,50	2,48

* : Maurer, 1994.

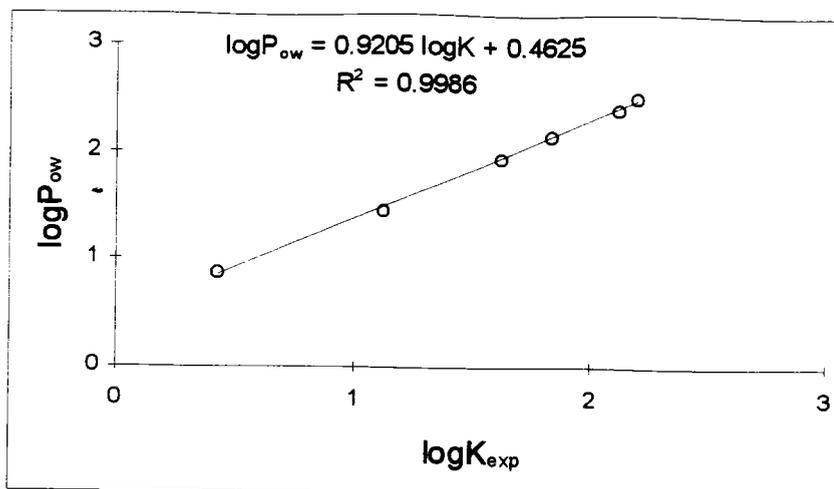


Figure III.9 : Etalonnage de la colonne; relation entre le coefficient de partage et le facteur de capacité.

Tableau III.15 : Etalonnage de la colonne; temps de rétention des composés de référence obtenus avec une vitesse de la phase mobile de 4 cm³/min.

composés de références	t _R (min)	logK	logP _{ow} *	logP _{ow} (eq. III.5)
3-chlorophénol	6,61	2,04	2,50	2,52
2,4-dichlorophénol	26,55	2,64	3,20	3,17
2,4,6-trichlorophénol	85,00	3,15	3,69	3,71

* : Maurer, 1994.

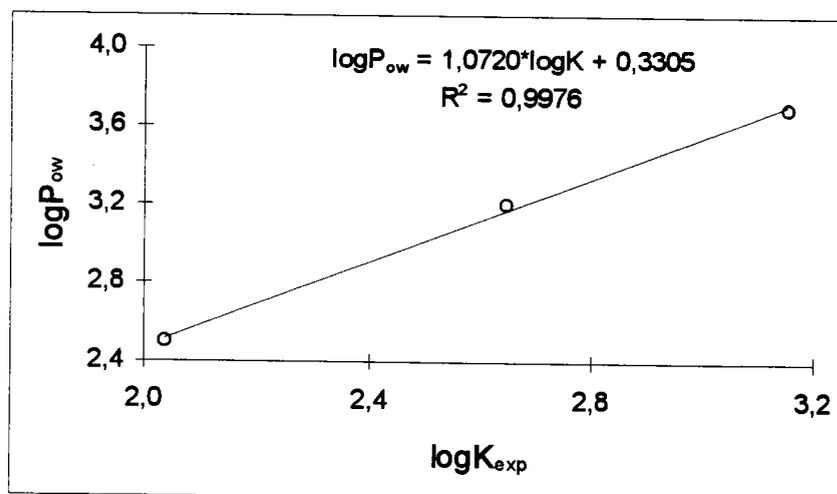


Figure III.10 : Etalonnage de la colonne; relation entre le coefficient de partage et le facteur de capacité.

Tableau III.16 : Coefficients a et b de l'équation III.5; R^2 est le coefficient de corrélation.

débit de la phase mobile	2 cm ³ /min	4 cm ³ /min
a	0,9205	1,0720
b	0,4625	0,3305
R^2	0,9986	0,9976

Nous avons étudié également l'influence du temps de fonctionnement de la colonne sur les paramètres a et b. Nous avons effectué une série de mesures en injectant les composés de référence à différents temps de travail de la colonne. Les résultats sont donnés dans le tableau III.17.

Tableau III.17 : Evolution des coefficients a et b de l'équation (III.5) en fonction du temps de fonctionnement de la colonne: la vitesse de la phase mobile est 2 de cm³/min.

n° d'étalonnage	t_w /h	coefficient de l'équation (III.5)		Coefficient de régression R^2
		a	b	
1	0	0,9205	0,4625	0,9986
2	10	0,9229	0,4614	0,9996
3	20	0,9246	0,4525	0,9995
4	45	0,9297	0,4520	0,9997

Ces résultats montrent une légère diminution du paramètre b et une légère augmentation du paramètre a en fonction du temps de fonctionnement de la colonne. A titre d'exemple, pour un composé dont le facteur de capacité est 2,19, le coefficient de partage initialement égal à 2,48 passe à 2,49. Cette différence se situe dans le domaine d'erreur de la majorité des méthodes expérimentales.

III.2.4.7 Vérification du dispositif.

Afin de vérifier le dispositif expérimental, nous avons effectué des mesures avec des solutés similaires aux nôtres et ensuite comparé nos résultats avec ceux de Maurer et *al.* (1994).

Nous avons étudié l'o-crésol et l'indole. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.18.

Tableau III.18 : Coefficient de partage $\log P_{ow}$ du soluté entre l'octanol et l'eau; comparaison avec les données de la littérature (Maurer et *al.*, 1994).

Soluté	$\log P_{ow}$ (ce travail)	$\log P_{ow}^*$	$\frac{P_{owexp} - P_{owlit}}{P_{owexp}} * 100$
o-crésol	1,96	1,98	1
indole	2,18	2,19	1

* Maurer et *al.* (1994)

L'écart entre nos valeurs expérimentales et celles de la littérature est de 1%, ce qui peut être considéré comme très satisfaisant.

III.2.5 Résultats expérimentaux et traitement des résultats.

III.2.5.1 Résultats expérimentaux.

Les expériences ont été effectuées avec neuf solutés (phénol, chlorophénols et nitrophénols) qui subissent un partage entre la phase stationnaire (octanol saturé d'eau) et une phase mobile constituée d'eau saturée en octanol et d'un additif. Cet additif peut être un sel (NaCl), un modificateur de pH (NaOH, HCl) ou un surfactant (anionique : SDS; amphotère : Sb-16; non-ionique : Brij-30 ou NP-10).

Les surfactants ont tous été utilisés à des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux III.19 à III.29 et sur les figures III.11 à III.21. Chaque mesure a été effectuée 4 fois et la déviation standard Sd correspondante est :

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\log P_{ow} - \log P_{ow_{moy}})^2}{3}} \quad (\text{III.7})$$

Nous donnons, pour chaque système étudié, le temps de rétention du soluté t_R (phénol, chlorophénol ou nitrophénol), le $\log K$ (équation III.6) et le $\log P_m$ obtenu à partir de l'équation III.5 et des coefficients a et b du tableau III.16. Nous avons représenté sur les figures $\log P_m$ en fonction des valeurs de la littérature $\log P_{owlit}$ (Maurer, 1994) ainsi que les résultats de lissage avec l'expression suivante :

$$\log P_m = a s . \log P_{owlit} + b s \quad (\text{III.8})$$

Cette expression établit une relation linéaire entre le logarithme décimal du coefficient de partage en présence d'additifs ($\log P_m$) et le coefficient de partage en absence d'additifs ($\log P_{owlit}$).

Tableau III.19 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + NaCl à 0,34 mole/l).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,78	1,23	1,59	0,01
2-chlorophénol	11,53	2,06	2,36	0,01
3-chlorophénol	22,83	2,36	2,63	0,01
4-chlorophénol	19,56	2,29	2,57	0,01
2,4-dichlorophénol	31,51	2,72	3,24	0,02
2,4,6-trichlorophénol	91,22	3,18	3,73	0,02
2-nitrophénol	4,35	1,63	1,96	0,01
4-nitrophénol	6,08	1,78	2,10	0,01
2,4-dinitrophénol	3,43	1,52	1,86	0,01

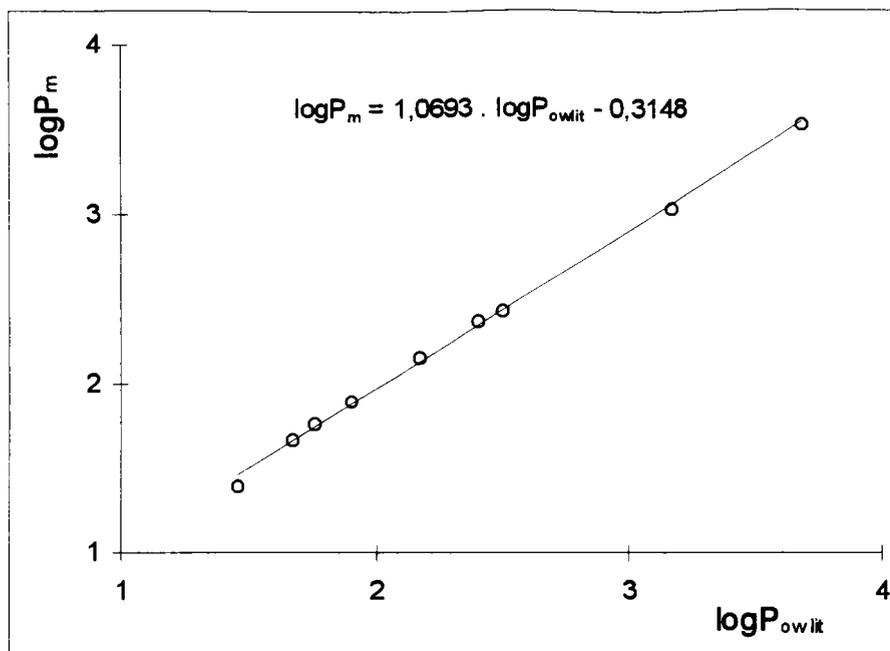


Figure III.11 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.20 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + HCl, pH = 2,59).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,25	1,06	1,44	0,01
2-chlorophénol	7,10	1,85	2,16	0,01
3-chlorophénol	16,15	2,21	2,49	0,01
4-chlorophénol	12,25	2,08	2,38	0,01
2,4-dichlorophénol	27,80	2,66	3,19	0,02
2,4,6-trichlorophénol	80,40	3,13	3,68	0,03
2-nitrophénol	2,55	1,39	1,74	0,01
4-nitrophénol	3,65	1,55	1,89	0,01
2,4-dinitrophénol	1,95	1,27	1,63	0,01

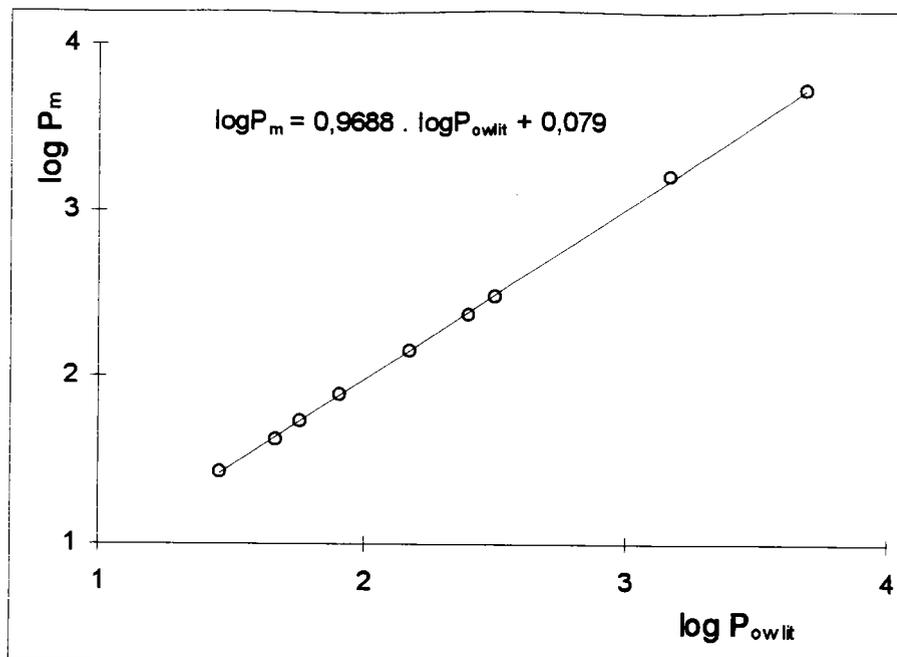


Figure III.12 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owit}$.

Tableau III.21 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + NaOH, pH = 9,04).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,78	1,23	1,59	0,01
2-chlorophénol	5,76	1,75	2,08	0,01
3-chlorophénol	16,28	2,21	2,49	0,01
4-chlorophénol	12,36	2,09	2,38	0,01
2,4-dichlorophénol	25,42	2,63	3,15	0,02
2,4,6-trichlorophénol	79,21	3,12	3,66	0,02
2-nitrophénol	2,10	1,30	1,66	0,01
4-nitrophénol	3,30	1,51	1,85	0,01
2,4-dinitrophénol	1,63	1,19	1,56	0,02

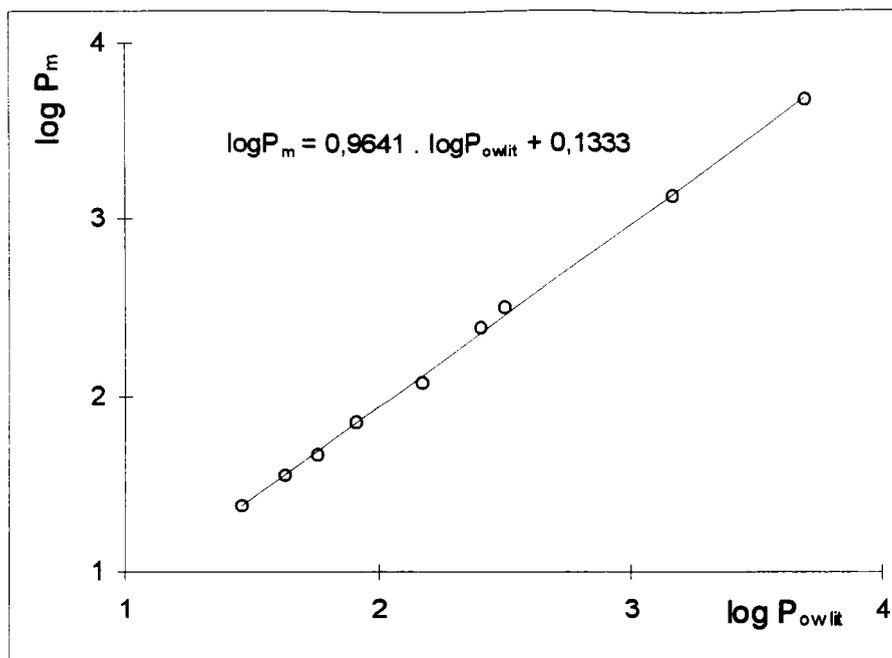


Figure III.13 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.22 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + SDS à x_1).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,25	1,06	1,44	0,01
2-chlorophénol	5,90	1,76	2,09	0,01
3-chlorophénol	13,55	2,13	2,42	0,01
4-chlorophénol	10,86	2,03	2,33	0,01
2,4-dichlorophénol	26,15	2,64	3,16	0,01
2,4,6-trichlorophénol	81,45	3,13	3,69	0,03
2-nitrophénol	2,32	1,35	1,70	0,01
4-nitrophénol	3,36	1,51	1,86	0,01
2,4-dinitrophénol	1,78	1,23	1,59	0,01

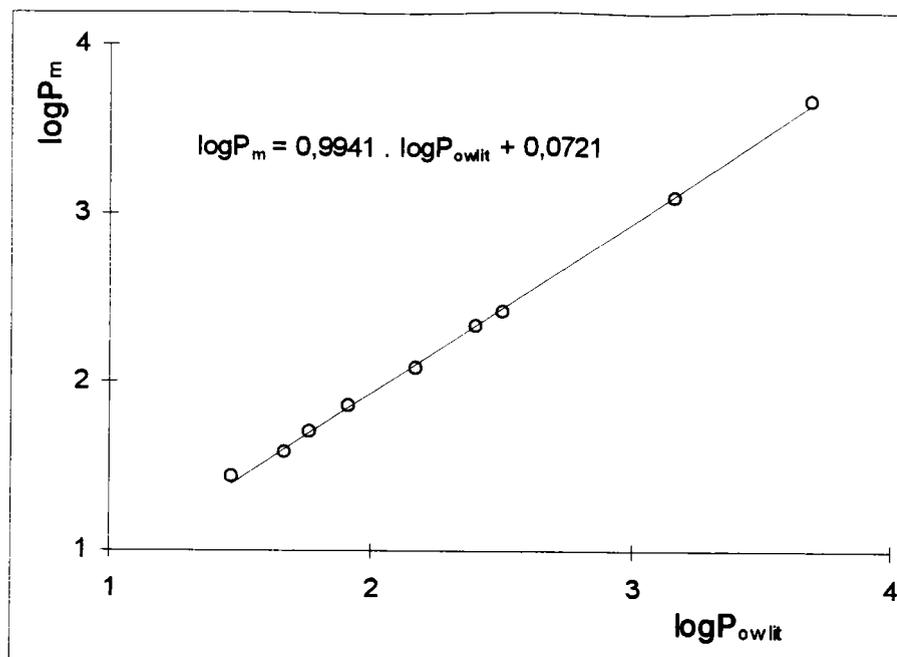


Figure III.14 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.23 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + SDS à x_2).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,12	1,01	1,39	0,01
2-chlorophénol	5,55	1,74	2,06	0,01
3-chlorophénol	13,35	2,12	2,42	0,01
4-chlorophénol	10,56	2,02	2,32	0,01
2,4-dichlorophénol	24,89	2,62	3,14	0,01
2,4,6-trichlorophénol	79,56	3,12	3,68	0,02
2-nitrophénol	2,32	1,51	1,70	0,01
4-nitrophénol	3,36	1,51	1,86	0,01
2,4-dinitrophénol	1,78	1,23	1,59	0,01

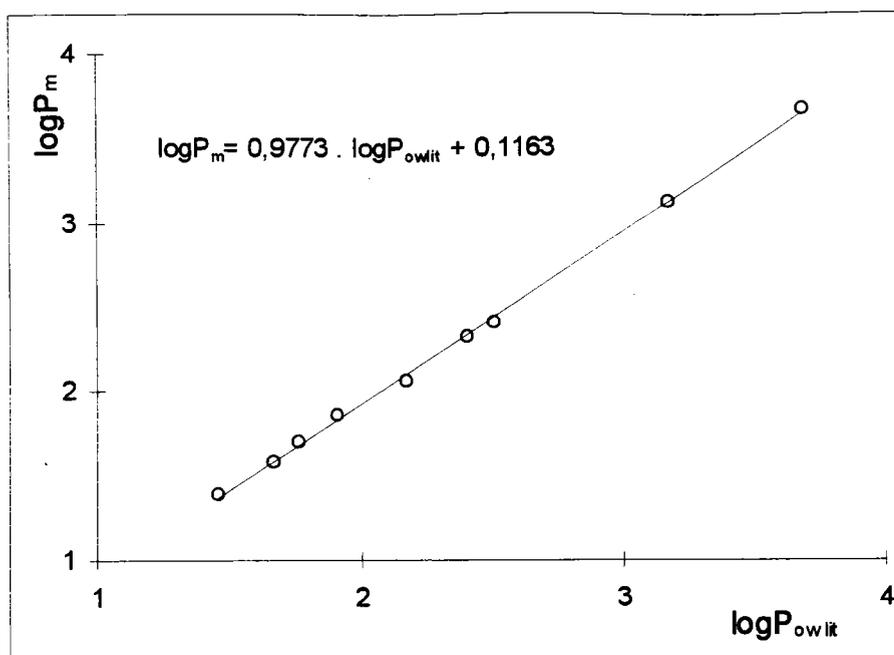


Figure III.15 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.24 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + NP-10 à x_1).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,19	1,04	1,42	0,01
2-chlorophénol	6,82	1,83	2,14	0,01
3-chlorophénol	14,31	2,15	2,44	0,01
4-chlorophénol	12,35	2,09	2,38	0,02
2,4-dichlorophénol	25,98	2,64	3,16	0,03
2,4,6-trichlorophénol	80,25	3,13	3,68	0,01
2-nitrophénol	2,57	1,39	1,74	0,01
4-nitrophénol	3,34	1,51	1,85	0,01
2,4-dinitrophénol	1,89	1,25	1,62	0,02

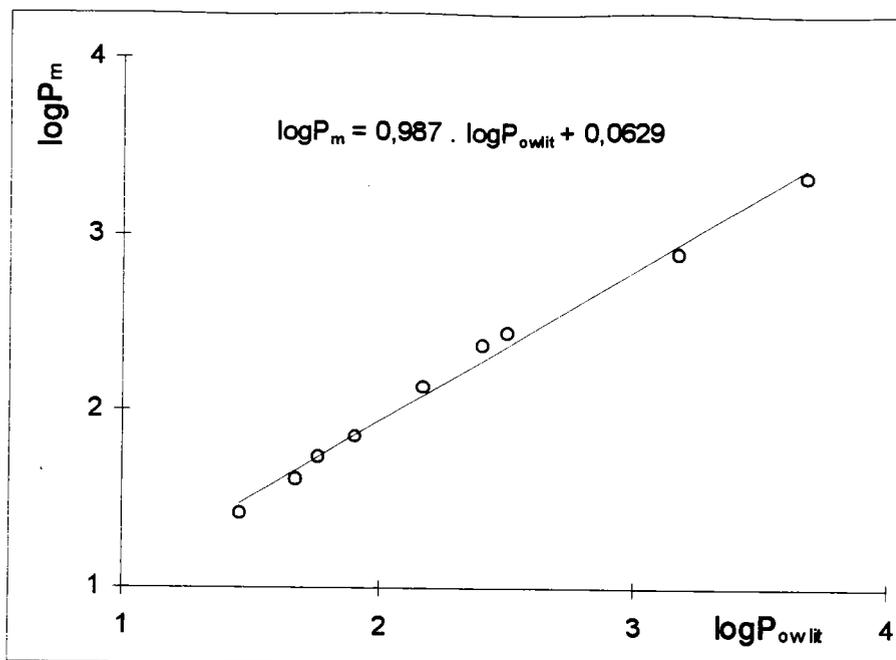


Figure III.16 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.25 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + NP-10 à x_2).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,17	1,03	1,41	0,01
2-chlorophénol	6,35	1,80	2,12	0,01
3-chlorophénol	13,89	2,14	2,43	0,01
4-chlorophénol	12,02	2,08	2,37	0,01
2,4-dichlorophénol	25,23	2,62	3,14	0,02
2,4,6-trichlorophénol	78,10	3,11	3,67	0,03
2-nitrophénol	2,46	1,37	1,73	0,01
4-nitrophénol	3,15	1,48	1,83	0,01
2,4-dinitrophénol	1,85	1,24	1,61	0,01

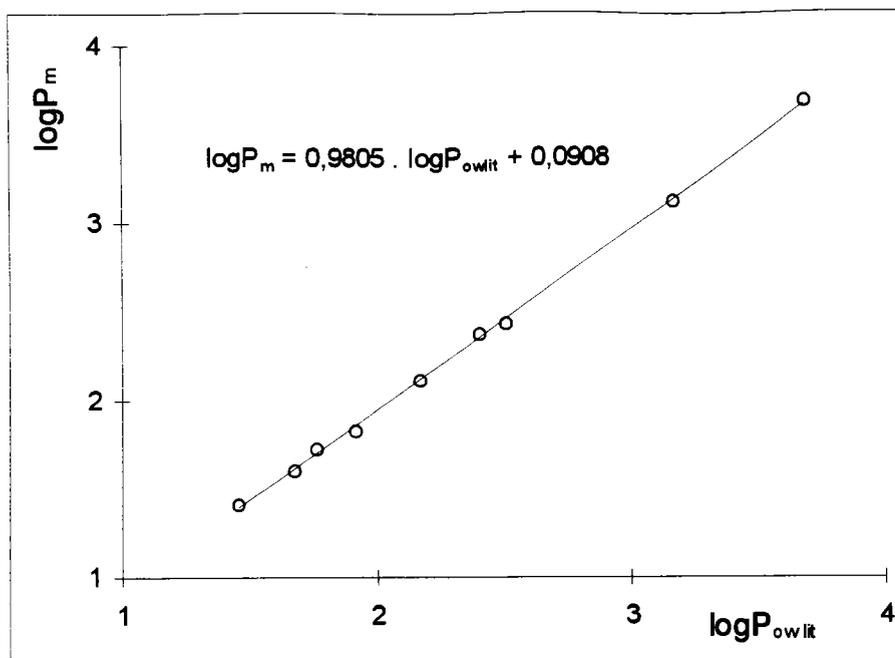


Figure III.17 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.26 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + Brij-30 à x_1).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,22	1,05	1,43	0,01
2-chlorophénol	6,15	1,78	2,10	0,01
3-chlorophénol	14,35	2,15	2,45	0,01
4-chlorophénol	12,18	2,08	2,38	0,01
2,4-dichlorophénol	25,42	2,63	3,15	0,02
2,4,6-trichlorophénol	80,12	3,13	3,68	0,03
2-nitrophénol	2,54	1,39	1,74	0,01
4-nitrophénol	3,42	1,52	1,86	0,01
2,4-dinitrophénol	2,08	1,30	1,66	0,01

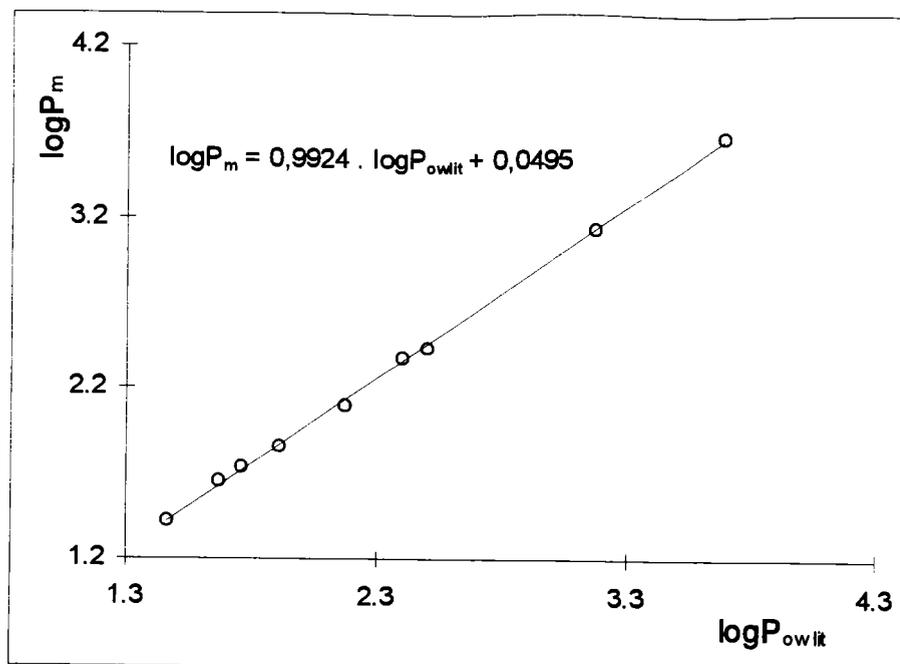


Figure III.18 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{ow/it}$.

Tableau III.27 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + Brij-30 à x_2).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,19	1,04	1,42	0,01
2-chlorophénol	5,85	1,76	2,08	0,01
3-chlorophénol	13,96	2,14	2,43	0,01
4-chlorophénol	11,94	2,07	2,37	0,01
2,4-dichlorophénol	25,28	2,62	3,14	0,03
2,4,6-trichlorophénol	78,56	3,12	3,69	0,03
2-nitrophénol	2,48	1,38	1,73	0,02
4-nitrophénol	3,68	1,55	1,89	0,01
2,4-dinitrophénol	1,98	1,27	1,64	0,01

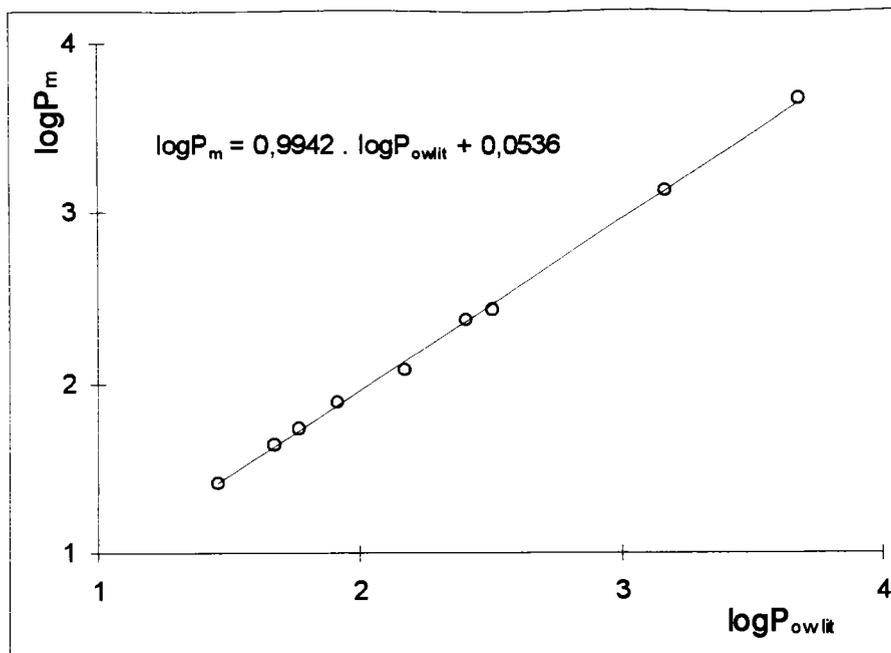


Figure III.19 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.28 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + SB-16 à x_1).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,22	1,05	1,43	0,01
2-chlorophénol	6,55	1,81	2,13	0,01
3-chlorophénol	14,33	2,15	2,44	0,01
4-chlorophénol	11,35	2,05	2,35	0,02
2,4-dichlorophénol	27,42	2,66	3,18	0,03
2,4,6-trichlorophénol	81,30	3,13	3,69	0,01
2-nitrophénol	2,34	1,35	1,71	0,01
4-nitrophénol	3,42	1,52	1,86	0,01
2,4-dinitrophénol	1,94	1,26	1,67	0,01

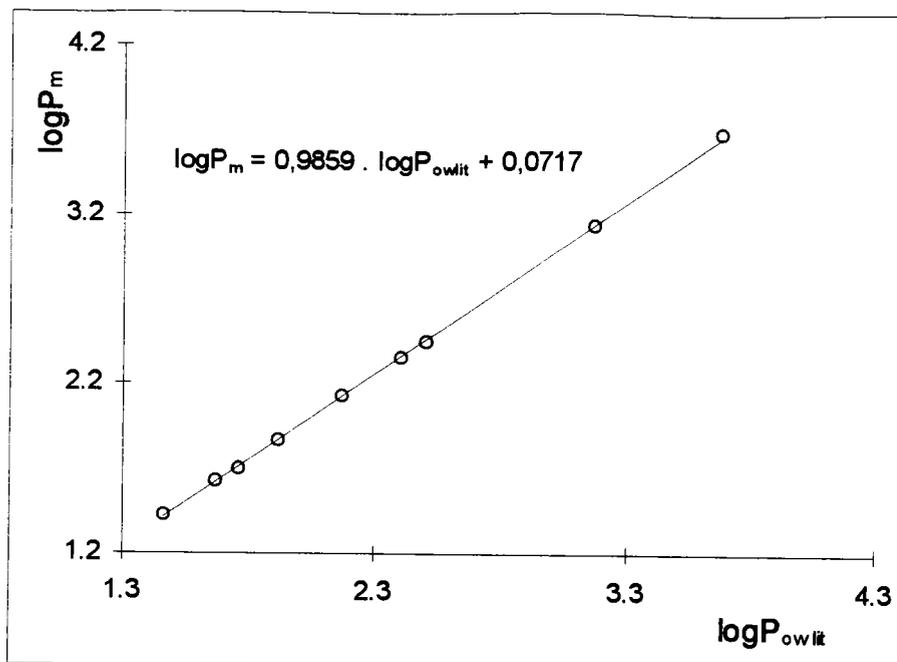


Figure III.20 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

Tableau III.29 : Coefficient de partage à dilution infinie $\log P_m$ des solutés étudiés entre les phases organique (1-octanol saturé d'eau) et aqueuse (eau saturée d'octanol + Sb-16 à x_2).

solutés	t_R (min)	$\log K$	$\log P_m$ eq.(III.5)	Sd
phénol	1,12	1,01	1,39	0,01
2-chlorophénol	5,65	1,74	2,07	0,01
3-chlorophénol	13,48	2,13	2,42	0,01
4-chlorophénol	10,35	2,01	2,31	0,01
2,4-dichlorophénol	25,56	2,63	3,15	0,02
2,4,6-trichlorophénol	80,40	3,13	3,69	0,03
2-nitrophénol	2,15	1,49	1,67	0,01
4-nitrophénol	3,20	1,49	1,84	0,01
2,4-dinitrophénol	1,85	1,24	1,61	0,01

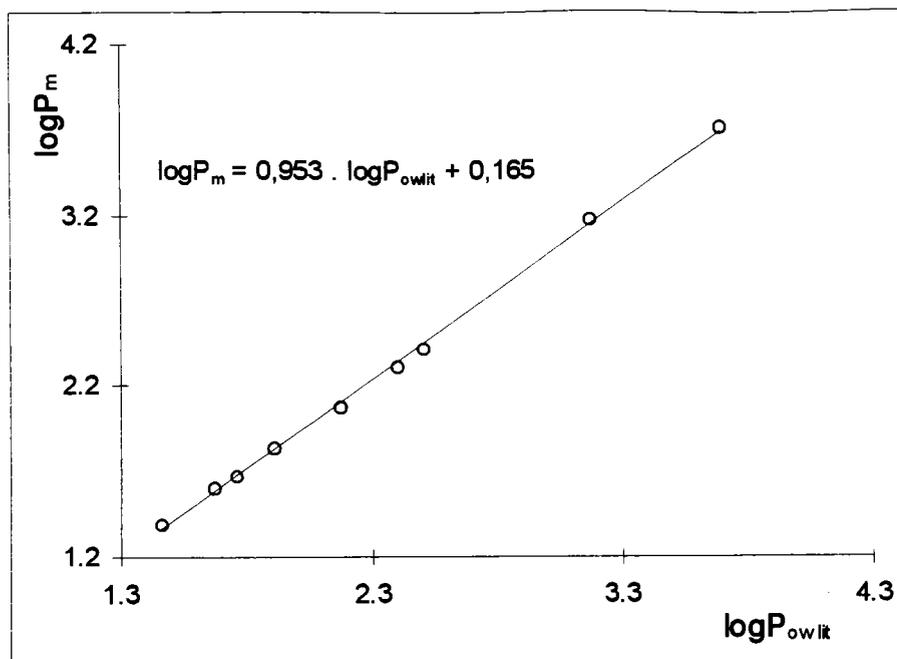


Figure III.21 : Relation entre les coefficients de partage $\log P_m$ et $\log P_{owlit}$.

III.2.5.2 Traitement des résultats.

Il est intéressant d'établir des relations entre les coefficients de partage d'une famille de solutés et leurs paramètres physico-chimiques. Cette approche permet, d'une part, d'élaborer des méthodes prévisionnelles particulièrement utiles pour les sciences de l'environnement et, d'autre part, de mieux comprendre la nature des interactions intermoléculaires des solutés.

Dans notre étude, nous cherchons à quantifier l'influence des additifs sur la répartition des solutés entre la phase organique et la phase aqueuse. Ainsi, dans les corrélations proposées, le coefficient de partage $\log P_m$ entre l'octanol et une solution micellaire est exprimé par rapport au coefficient de partage $\log P_{ow}$ entre l'eau et l'octanol. Par le terme additif nous entendons un composé présent en faible quantité dans la solution et qui est capable de modifier le coefficient de partage de façon significative. Il s'agit surtout des surfactants, des sels et des modificateurs de pH.

On trouve dans la littérature de nombreuses corrélations du coefficient de partage $\log P_{ow}$ (Shiu et *al.*, 1994; Schwarzenbach et *al.*, 1988) ou du coefficient de partage $\log P_m$ (Valsaraj et Thibodeaux, 1990).

Ces corrélations sont établies en fonction de différents paramètres physico-chimiques des composés caractérisant leurs interactions en solution, tels que :

- la solubilité aqueuse S du soluté à 298,15 K,
- la température d'ébullition T_b du soluté en K,
- le volume molaire Vol.Mol. du soluté en cm^3/mole ,
- le pKa,

et le coefficient d'hydrophobicité P_i de la molécule du soluté "i" défini par :

$$P_i = \text{Log}P_{\text{owi}} - \text{log}P_{\text{owp}} \quad (\text{III.9})$$

où $\text{log}P_{\text{owp}}$ est le coefficient de partage du phénol entre l'eau et l'octanol.

Nous avons repris dans un premier temps le même type d'approche pour corrélérer nos résultats expérimentaux. Dans l'annexe III.1, nous avons rapporté un résumé des différentes corrélations. Nous présentons, pour chaque additif étudié, l'évolution du logarithme décimal du coefficient de partage $\text{log}P_m$ du phénol, des chlorophénols et des nitrophénols en fonction des cinq paramètres caractéristiques définis auparavant.

Ces résultats montrent qu'il existe pour tous les composés étudiés une bonne corrélation entre $\text{log}P_m$ et P_i (coefficient de corrélation $R > 0,99$). Cependant, pour les autres paramètres, la corrélation dépend de la nature du substituant sur le noyau aromatique (Cl ou NO_2).

III.2.5.2.1 Relation entre $\text{log}P_m$ et $\text{log}P_{\text{ow}}$.

Pour tous les systèmes étudiés, nous avons vérifié que la relation III.8 était satisfaisante. Les valeurs des paramètres a_s , b_s et du coefficient de corrélation R^2 correspondant sont données dans le tableau III.30 et sur les figures III.11 à III.21.

Tableau III.30 : Paramètres a_s et b_s de l'équation III.8.

additif	paramètres de l'équation (III.8)		coefficient de corrélacion
	a_s	b_s	R^2
NaCl	1,0693	-0,3148	0,9978
NaOH	0,9641	0,1333	0,9989
HCl	0,9688	0,0790	0,9998
SDS (x_1)	0,9941	0,0721	0,9992
SDS (x_2)	0,9773	0,1163	0,9994
NP-10 (x_1)	0,9870	0,0629	0,9995
NP-10 (x_2)	0,9805	0,0908	0,9994
Brij-30 (x_1)	0,9924	0,0495	0,9993
Brij-30 (x_2)	0,9942	0,0536	0,9990
SB-16 (x_1)	0,9859	0,0717	0,9970
SB-16 (x_2)	0,9530	0,1650	0,9988

Dans le cas des solutions où la concentration en surfactant est supérieure à la CMC, une interprétation des paramètres a_s et b_s a été proposée par Atwood et Florence (1983).

Le paramètre b_s , qui correspond à l'ordonnée à l'origine, renseigne sur la façon dont les solutés s'incrustent dans les micelles; $b_s > 1$ prouve que le soluté est stabilisé dans l'environnement non-polaire de la chaîne hydrocarbonée du surfactant; au contraire, $b_s < 1$ prouve que le soluté est stabilisé dans la partie polaire de la micelle.

Une pente $a_s > 1$ correspond à une plus grande affinité du soluté pour la micelle que pour l'octanol.

Dans notre cas, la concentration des surfactants est toujours inférieure à la CMC; nous avons pourtant appliqué ici la même analyse.

On peut observer avec tous les additifs excepté NaCl que la pente a_s est inférieure à 1. Ceci prouve que l'environnement aqueux est plus favorable à la solubilité des chlorophénols et des nitrophénols en présence d'additifs.

Cette conclusion est surprenante dans le cas de HCl qui diminue la solubilité aqueuse des chlorophénols et des nitrophénols. Cependant, l'influence de HCl sur les paramètres de la phase organique peut expliquer ce phénomène.

Toutes les valeurs de a_s sont proches de 1 et se situent dans l'intervalle 0,95 - 0,99. Dans la littérature, Valsaraj (1990) rapporte une valeur de a_s de 0,76 pour les chlorophénols en présence de SDS. On constate donc une différence importante qui peut être expliquée par l'utilisation par Valsaraj et Thibodeaux de compositions en SDS supérieures à la CMC.

Nous constatons que, dans le cas de nos mesures, pour des concentrations inférieures à la CMC, on observe une augmentation significative du coefficient de partage.

III.2.5.2.2 Relation entre $\log P_m$ et la concentration du surfactant.

Afin de tenir compte de la composition des surfactants dans la solution aqueuse, nous avons proposé une corrélation entre $\log P_m$, $\log P_{ow}$ et la concentration des surfactants. L'évolution des paramètres a_s et b_s (équation III.8) en fonction de la fraction molaire du surfactant x_s est donnée par les équations suivantes :

$$\text{SDS} \quad a_s = -3153,2 \cdot x_s + 1,0018 \quad (R^2 = 0,9315) \quad (\text{III.10})$$

$$b_s = 16117 \cdot x_s + 0,0049 \quad (R^2 = 0,9796)$$

$$\text{NP-10} \quad a_s = -291,09 \cdot x_s + 0,9991 \quad (R^2 = 0,974) \quad (\text{III.11})$$

$$b_s = 1356,6 \cdot x_s + 0,0048 \quad (R^2 = 0,9641)$$

$$\text{Brij-30} \quad a_s = -6887,2 \cdot x_s + 1 \quad (R^2 = 0,9999) \quad (\text{III.12})$$

$$b_s = 51158,6 \cdot x_s + 0,0011 \quad (R^2 = 0,9777)$$

$$\text{Sb-16} \quad a_s = -262945 \cdot x_s + 1,0037 \quad (R^2 = 0,8746) \quad (\text{III.13})$$

$$b_s = 868421 \cdot x_s + 0,0036 \quad (R^2 = 0,9943)$$

Les équations III.14 à III.17 expriment la variation du $\log P_m$ en fonction de la concentration du surfactant.

* eau (1) + chlorophénols (ou nitrophénols) (2) + SDS (3)

$$\log P_m = \log P_{ow} \cdot (1,0018-3153 \cdot x_s) + 16117 \cdot x_s + 0,0049 \quad (\text{III.14})$$

* eau (1) + chlorophénols (ou nitrophénols) (2) + Brij-30 (3)

$$\log P_m = \log P_{ow} \cdot (1,0-6887,2 \cdot x_s) + 51158 \cdot x_s + 0,0011 \quad (\text{III.15})$$

* eau (1) + chlorophénols (ou nitrophénols) (2) + NP-10 (3)

$$\log P_m = \log P_{ow} \cdot (0,9991-291,09 \cdot x_s) + 1356,6 \cdot x_s + 0,0048 \quad (\text{III.16})$$

* eau (1) + chlorophénols (ou nitrophénols) (2) + Sb-16 (3)

$$\log P_m = \log P_{ow} \cdot (1,0037-262945 \cdot x_s) + 868421 \cdot x_s + 0,0036 \quad (\text{III.17})$$

Ces équations sont valables pour des concentrations en surfactant inférieures à la CMC.

III.2.5.2.3 Aspect thermodynamique.

Dans le chapitre I, nous avons discuté de l'importance du coefficient de partage eau-octanol dans le transfert des polluants entre les différents compartiments de l'écosystème.

Considérons qu'un composé "i" soit réparti entre une phase aqueuse riche en eau, notée W et une phase organique, notée O. A l'état d'équilibre, le potentiel chimique du soluté "i" est égal dans les deux phases en équilibre.

$$\mu_i^W = \mu_i^O \quad (\text{III.18})$$

En prenant comme état de référence le corps pur à la température et à la pression du système, le potentiel chimique de "i" dans les deux phases liquides peut s'exprimer en fonction du potentiel chimique de "i" liquide pur dans les mêmes conditions de température et de pression, μ_i^* , et des activités du constituant "i" dans les phases aqueuse et organique a_i^W et a_i^O . On obtient ainsi :

$$\mu_i^* + RT \ln(a_i^W) = \mu_i^* + R T \ln(a_i^O) \quad (\text{III.19})$$

L'équation III.19 devient :

$$a_i^W = a_i^O \quad (\text{III.20})$$

avec :

$$\begin{aligned} a_i^W &= x_i^W \cdot \gamma_i^W \\ a_i^O &= x_i^O \cdot \gamma_i^O \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

Dans l'équation III.21, x_i^W , x_i^O , a_i^W et a_i^O représentent respectivement la fraction molaire et le coefficient d'activité du constituant "i" dans la phase considérée.

Dans la pratique, le coefficient de partage est exprimé comme le rapport des concentrations dans les deux phases P_{OW} plutôt que comme le rapport des fractions molaires P_{OW}^x .

La relation entre ces deux définitions est donnée par l'équation suivante :

$$P_{OW} = P_{OW}^x \cdot k_v \quad (\text{III.22})$$

$$\text{avec } k_v = \frac{V_M^W}{V_M^O}$$

Dans cette expression, 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_M^W et V_M^O .

Finalement, le coefficient de partage eau-octanol est donné par la relation suivante :

$$P_{OW}^x = \frac{X_i^O}{X_i^W} = \frac{\gamma_i^W}{\gamma_i^O} \cdot k_v \quad (\text{III.23})$$

Plusieurs hypothèses simplificatrices sont couramment admises :

* la présence de l'octanol dans la phase aqueuse peut être négligée, ce qui permet de confondre le coefficient d'activité γ_i^w avec sa valeur dans l'eau pure $\gamma_i^{w,*}$.

Bien que la solubilité de l'eau dans le 1-octanol soit importante (voisine de 23%), il a été démontré dans la littérature (Dallas et Carr, 1992) que l'hypothèse $\gamma^o = \gamma_i^{o,*}$ est raisonnablement satisfaisante; γ_i^o et $\gamma_i^{o,*}$ sont respectivement le coefficient d'activité du soluté "i" dans la phase octanol-eau (23%) et dans l'octanol pur.

* Les solutés étudiés sont présent à l'état de traces (dilution infinie) dans les phases aqueuse et organique; on peut donc confondre les coefficients d'activité avec leurs valeurs à dilution infinie $\gamma_i^{w*} = \gamma_i^{w,\infty}$ et $\gamma_i^{o*} = \gamma_i^{o,\infty}$.

La relation III.23 devient :

$$P_{ow}^x = \frac{\gamma_i^{w,\infty}}{\gamma_i^{o,\infty}} \cdot k_v \quad (\text{III.24})$$

Il faut noter, qu'à partir de l'expression III.24, les interactions eau-octanol-soluté sont négligeables. Cette hypothèse a été validée pour de nombreux travaux, y compris dans le cas où les composés présentent une forte association avec le 1-octanol (Dallas et Carr, 1992).

a) Relation entre l'enthalpie libre de transfert et $\ln P_m$.

Le coefficient de partage $\ln P_m$ correspond au changement de l'enthalpie libre molaire partielle du soluté lors de son transfert entre la phase aqueuse et la phase organique. Nous appelons cette grandeur l'énergie de Gibbs de transfert notée ΔG_{tr} .

$$\Delta G_{tr} = -RT \ln P_m = -RT \ln \gamma^o + RT \ln \gamma^w = (g_i^E)^w - (g_i^E)^o = \Delta g^E \quad (\text{III.25})$$

où :

γ^o est le coefficient d'activité du soluté dans la phase organique,

γ^w est le coefficient d'activité du soluté dans la phase aqueuse,

$(g_i^E)^w$ est l'enthalpie libre molaire partielle d'excès du soluté "i" dans la phase aqueuse,

$(g_i^E)^o$ est l'enthalpie libre molaire partielle d'excès du soluté "i" dans la phase organique.

Les valeurs calculées de ΔG_{tr} sont données dans l'annexe III.2 pour tous les systèmes étudiés.

b) Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols (ou nitrophénols) dans l'eau en présence d'additifs.

Dans ce paragraphe, nous déterminons les coefficients d'activité des chlorophénols et des nitrophénols dans la phase aqueuse contenant un additif, notée "m". La concentration des surfactants est toujours faible dans les deux phases en équilibre (aqueuse et organique); on peut donc supposer que la présence des surfactants ne modifie pas le coefficient d'activité du soluté dans le 1-octanol.

Ainsi :

$$a_i^{w/o} = a_i^m = a_i^{o/w} \quad (\text{III.26})$$

où :

$a_i^{w/o}$ est l'activité du soluté dans la phase Eau/Octanol,

a_i^m est l'activité du soluté dans la phase Eau/additif/Octanol,

$a_i^{o/w}$ est l'activité du soluté dans la phase Octanol/Eau.

La formule III.24 permet d'établir la relation suivante :

$$\gamma_i^{o,\infty} = \frac{K_v \cdot \gamma_i^{w,\infty}}{P_{ow}^x} \quad (\text{III.28})$$

qui permet de calculer le coefficient d'activité du soluté "i" à dilution infinie dans la phase organique en fonction du coefficient de partage P_{ow}^x et du coefficient d'activité du soluté "i" à dilution infinie dans l'eau pure.

La relation III.24 appliquée au coefficient de partage P_m entre la phase aqueuse contenant l'additif et la phase organique conduit à la relation suivante :

$$P_m = \frac{\gamma_i^{m,\infty}}{\gamma_i^{o,\infty}} \cdot k_v \quad (\text{III.28})$$

et permet de calculer le coefficient d'activité du soluté "i" à dilution infinie $\gamma_i^{m,\infty}$ dans la phase aqueuse contenant l'additif, notée "m", en fonction du coefficient de partage P_m et du coefficient d'activité du même soluté "i" à dilution infinie dans le 1-octanol. Ce dernier est calculé à partir de la relation III.27.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.31. Nous donnons le logarithme décimal du coefficient d'activité des solutés étudiés dans le système eau (1) + soluté (2) + additif (3) ainsi que celui dans le système binaire eau (1) + soluté (2) (voir paragraphe II.4.2). Sur les figures III.22 à III.32, nous avons représenté l'évolution du logarithme décimal du coefficient d'activité des chlorophénols en fonction du nombre d'atomes de chlore sur le noyau benzénique dans les systèmes ternaires eau/additif/soluté et dans le système binaire eau/soluté correspondant.

Tableau III.31 : Logarithme décimal du coefficient d'activité des chlorophénols à dilution infinie dans les systèmes aqueux contenant ou non un additif.

solvant	soluté					
	phénol	2-CP	3-CP	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP
eau	1,83	-	-	2,31	2,97	3,90
eau + NaCl	2,31	2,60	2,63	2,85	3,57	5,54
eau + NaOH	1,61	1,83	1,82	2,05	2,69	3,60
eau + HCl	1,679	1,898	1,887	2,122	2,762	3,678
eau + SDS (x ₁)	1,746	1,983	1,921	2,214	2,873	3,802
eau + SDS (x ₂)	1,662	1,887	1,887	2,113	2,760	3,680
eau + NP-10 (x ₁)	1,738	1,970	1,966	2,199	2,853	3,778
eau + NP-10 (x ₂)	1,695	1,922	1,916	2,150	2,798	3,720
eau + Brij-30 (x ₁)	1,765	2,000	1,998	2,231	2,889	3,816
eau + Brij-30 (x ₂)	1,765	2,002	2,000	2,232	2,892	3,821
eau + SB-16 (x ₁)	1,730	1,958	1,954	2,187	2,840	3,764
eau + SB-16 (x ₂)	1,555	1,763	1,747	1,984	2,610	3,518

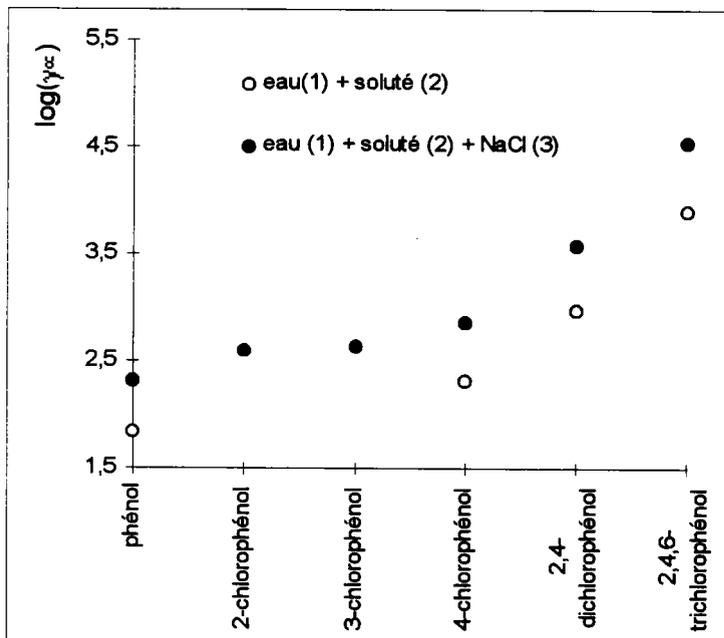


Figure III.22 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + NaCl (3).

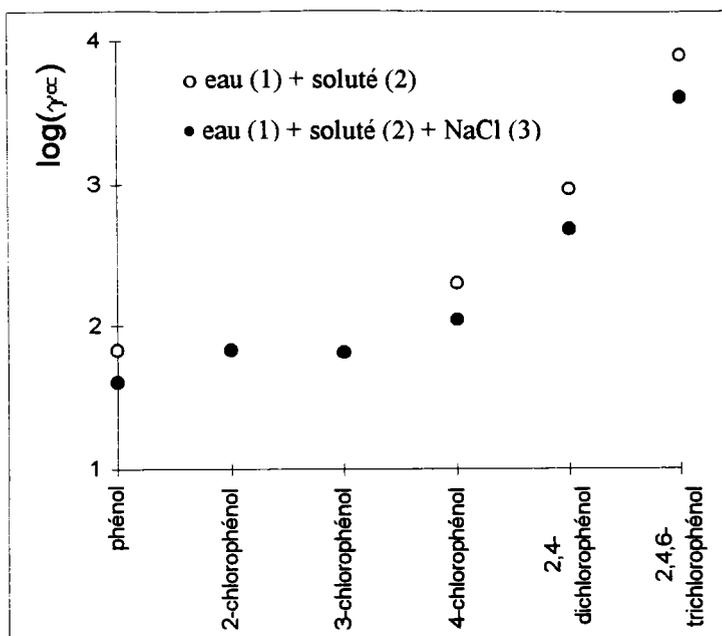


Figure III.23 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + NaOH (3).

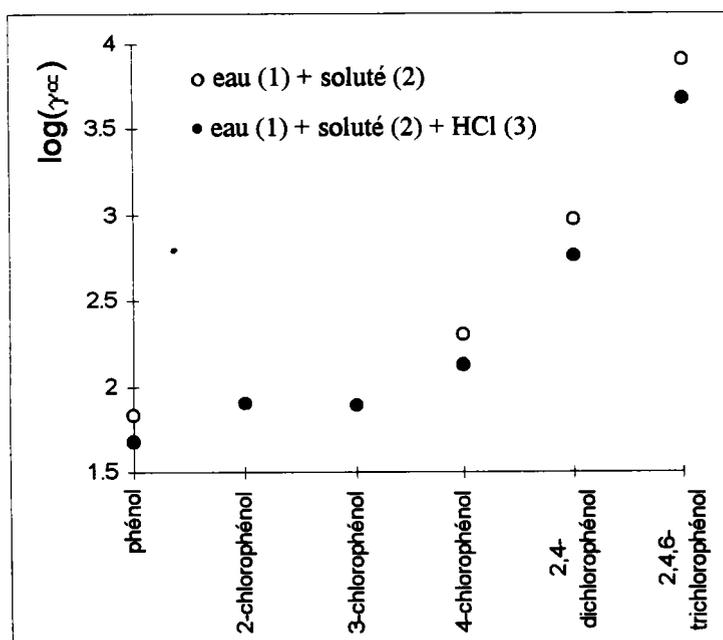


Figure III.24 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + HCl (3).

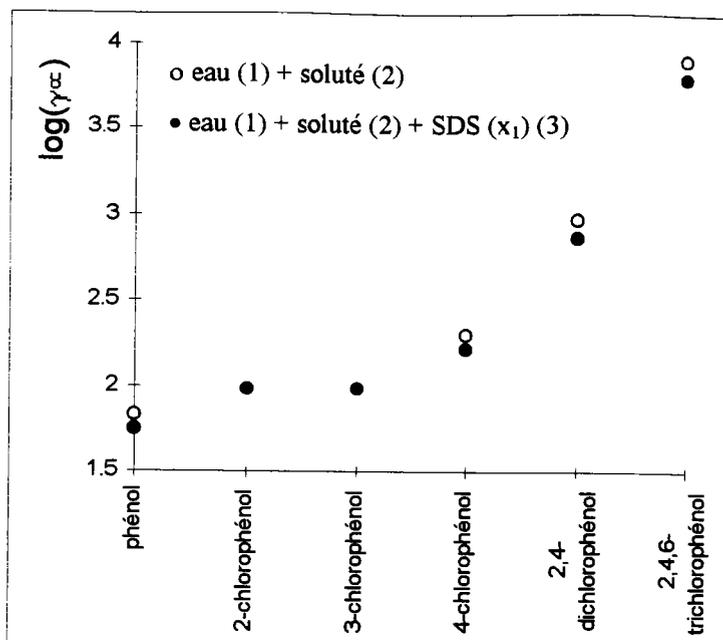


Figure III.25 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + SDS (x₁) (3).

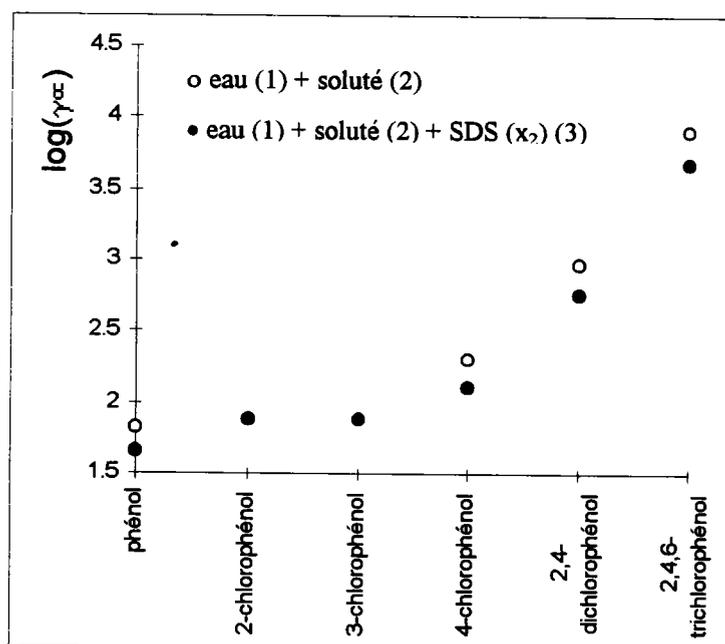


Figure III.26 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + SDS (x₂) (3).

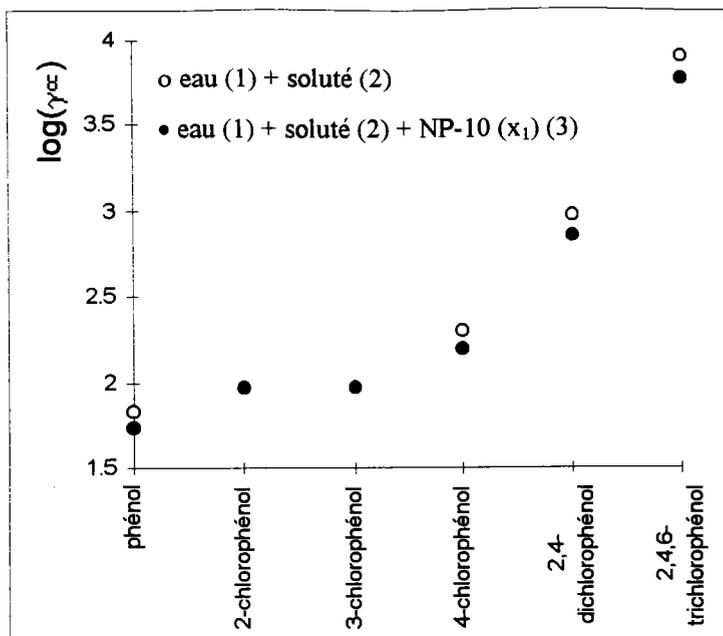


Figure III.27 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + NP-10 (x₁) (3).

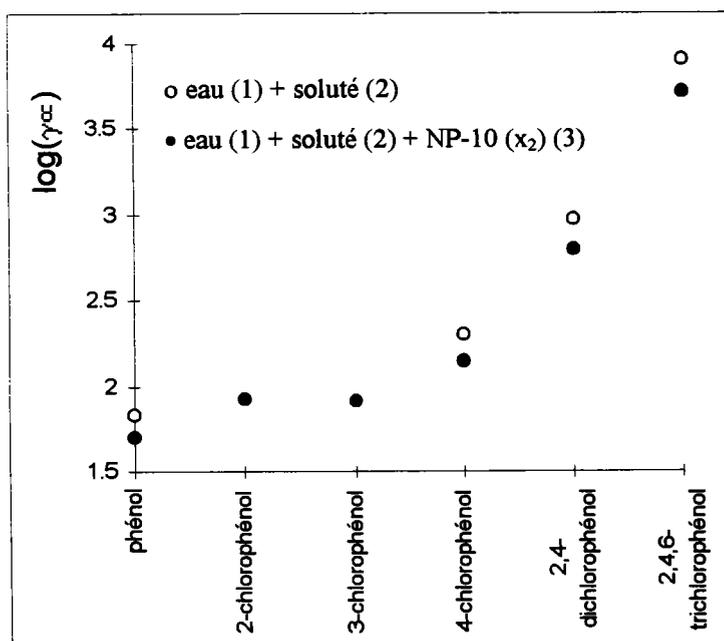


Figure III.28 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + NP-10 (x₂) (3).

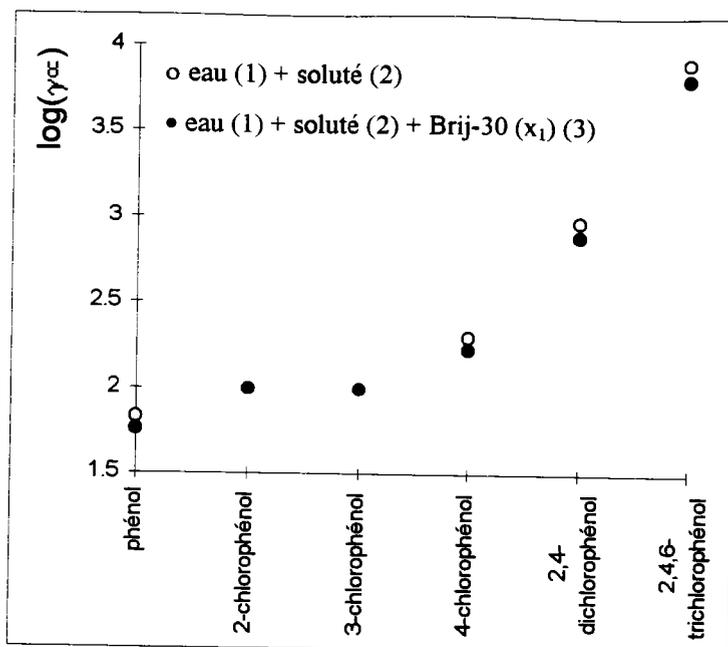


Figure III.29 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + Brij-30 (x_1) (3).

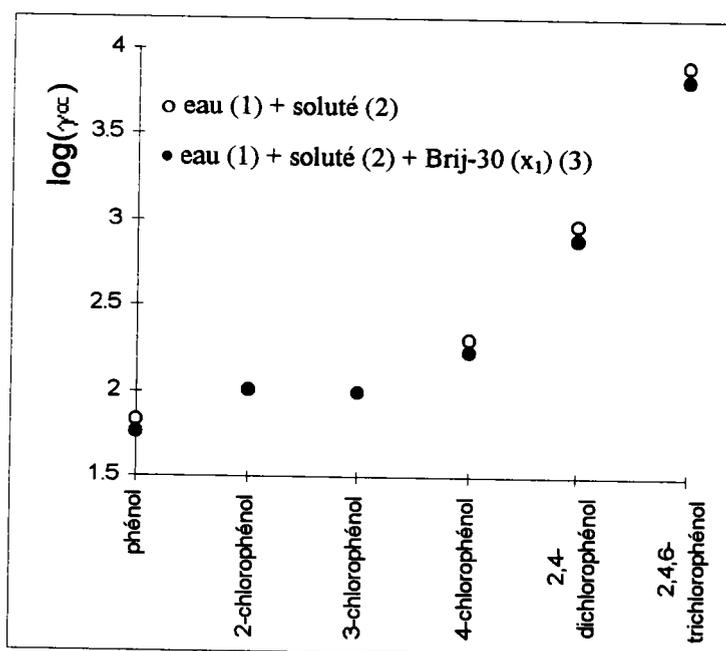


Figure III.30 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + Brij-30 (x_2) (3).

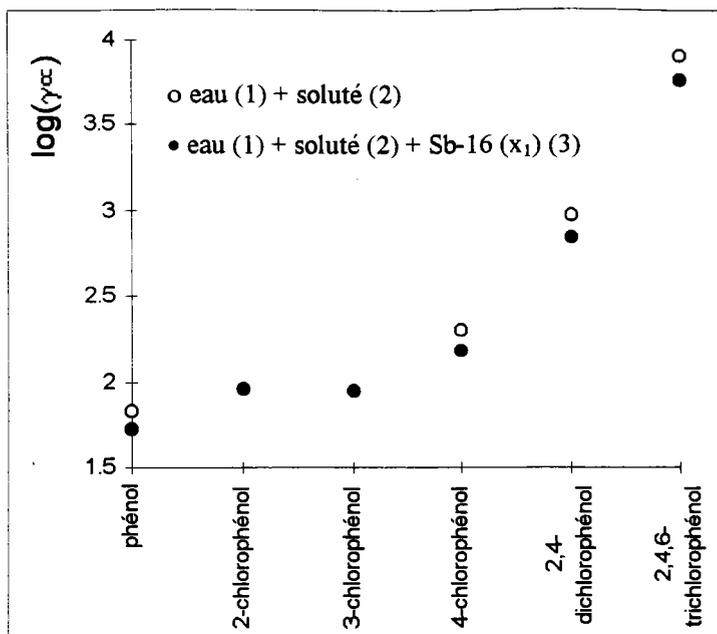


Figure III.31 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + Sb-16 (x_1) (3).

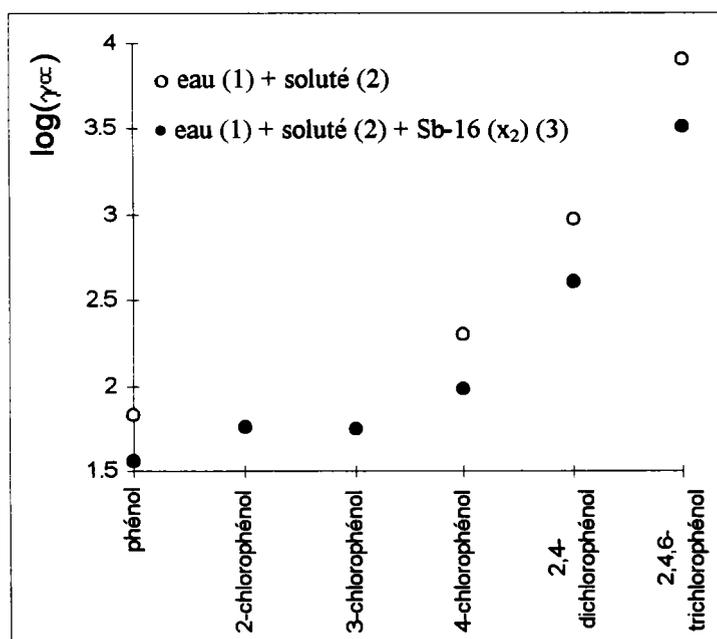


Figure III.32 : Coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans le système : eau (1) + soluté (2) + Sb-16 (x_2) (3).

A présent, nous allons corréliser nos résultats en utilisant la méthode L.S.E.R. (Linear Solvation Energy Relationships) discutée dans le paragraphe I.3. L'équation générale de solvation définie par Abraham et *al.* (1990(1), 1990(2), 1990(3), 1991(1)) est appliquée pour représenter le coefficient de partage P_m . Elle est de la forme :

$$\text{Log}P_m = c + r.R_2 + s.\pi_2^H + a.\alpha_2^H + b.\beta_2^H + v.V_x \quad (\text{III.29})$$

Dans cette équation, les paramètres caractéristiques utilisés sont :

R_2 : excès de réfraction molaire du soluté,

π_2^H : paramètre exprimant la dipolarité/polarisabilité du soluté en solution,

α_2^H : capacité du soluté à donner des protons par liaison hydrogène,

β_2^H : capacité du soluté à accepter des protons par liaison hydrogène,

V_x (en $\text{cm}^3/\text{mole}/100$) : volume calculé par la procédure de McGowanun (Abraham et McGowanun, 1987).

Tous ces paramètres sont rapportés dans le tableau I.5 du premier chapitre. La signification des paramètres a , b , c , s , et v liés aux descripteurs L.S.E.R est donnée dans le chapitre I.3. Nous avons utilisé une régression linéaire multiple (Massart et *al.*, 1988) (annexe III.3) réalisée à l'aide d'un logiciel spécifique. Une régression pas-à-pas a été utilisée, ce qui a permis de définir une 'hiérarchie' des coefficients de la régression en sélectionnant les variables les plus explicatives donnant la contribution au Ficher la plus importante (annexe III.3). de cette étude, nous avons retenu trois paramètres L.S.E.R, R_2 , β_2^H et V_x , pour la corrélation des données; l'équation III.29 devient :

$$\text{log}P_m = r.R_2 + b.\beta_2^H + v.V_x \quad (\text{III.30})$$

L'écart standard est défini par :

$$\text{Sd} = 100. \sqrt{\frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{\text{log} P_{m_{\text{exp.}}} - \text{log} P_{m_{\text{cal.}}}}{\text{log} P_{m_{\text{exp.}}}} \right)^2 \right)} \quad (\text{III.31})$$

Les paramètres r , b et v de l'équation III.30 et l'écart standard (équation III.31) sont donnés dans le tableau III.32. Dans la première ligne de ce tableau, nous avons rapporté les mêmes paramètres (r , b et v) dans le cas du partage du soluté entre l'eau et le 1-octanol $\log P_{ow}$.

Tableau III.32 : Coefficients liés aux descripteurs du modèle L.S.E.R. et écart standard Sd (équation III.31).

	r	b	v	Sd (%)
sans additif	-3,2240	-3,4831	6,6486	2,7
NaCl	-2,7141	-3,3355	6,2402	3,4
NaOH	-3,2095	-3,6424	6,6395	2,9
HCl	-3,2938	-3,5431	6,7211	3,9
SDS x_1	-3,4063	-3,5386	6,7974	2,4
SDS x_2	-3,2895	-3,5938	6,6829	2,8
Np-10 x_1	-3,4465	-3,4530	6,8305	3,1
Np-10 x_2	-3,4597	-3,4441	6,8275	3,1
Brij-30 x_1	-3,3134	-3,4451	6,6971	2,9
Brij-30 x_2	-3,1912	-3,5387	6,5943	2,8
Sb-16 x_1	-3,5181	-3,3737	6,8847	2,9
Sb-16 x_2	-3,4756	-3,5196	6,8488	2,8

On peut noter que l'écart standard moyen est de 2,9%, ce qui paraît très satisfaisant. Les descripteurs du modèle L.S.E.R. R_2 , β_2^H et V_x sont par conséquent porteurs d'informations sur le partage des chlorophénols et des nitrophenols entre le 1-octanol et la phase aqueuse contenant un additif.

Nous avons également utilisé la corrélation proposée par Kamiya et Tanaka (1995) qui a été discutée dans le chapitre I.3. L'équation retenue est de la forme :

$$\log P_m = m_r \Delta MR + i_p \Delta IP \quad (\text{III.32})$$

où ΔMR est la réfraction molaire et ΔIP la différence du potentiel d'ionisation entre les chlorophénols et le phénol.

Dans le tableau III.33, nous avons rapporté les coefficients mr et ip liés aux paramètres ΔMR et ΔIP (équation III.32) des chlorophénols et des nitrophénols pour chaque type d'additif, ainsi que le coefficient de corrélation R^2 défini par l'équation (III.31).

Tableau III.33 : Coefficients liés aux descripteurs ΔMR et ΔIP (équation III.32) et écart standard (équation III.31).

	mr	ip	Sd (%)
P_{ow}	0,0606	3,0143	5,1
NaCl	0,0688	2,1852	4,0
NaOH	0,0589	3,1440	5,3
HCl	0,0601	3,0677	6,5
SDS (x_1)	0,0567	3,4620	5,7
SDS (x_2)	0,05601	3,5060	6,0
NP-10 (x_1)	0,0591	3,1466	5,4
NP-10 (x_2)	0,0586	3,1783	5,5
Brij-30 (x_1)	0,0585	3,2220	6,0
Brij-30 (x_2)	0,0574	3,3520	6,1
Sb-16 (x_1)	0,0582	3,3050	5,4
Sb-16 (x_2)	0,0558	3,5590	5,8

La comparaison des deux modèles pour le lissage du coefficient de partage $\log P_m$ montre un net avantage du modèle L.S.E.R. par rapport à celui de Kamiya et Tanaka. Il faut cependant noter qu'avec le modèle L.S.E.R., la représentation des données expérimentales nécessite trois paramètres avec neuf points ($N=9$) alors qu'elle ne nécessite que deux paramètres et cinq points ($N=5$) avec le modèle de Kamiya et Tanaka.

III.3 MESURE DE LA SOLUBILITE AQUEUSE DANS LE SYSTEME TERNAIRE EAU (1) + SOLUTE (2) + ADDITIF (3).

III.3.1 Introduction.

Le but de cette partie du travail est d'étudier l'influence d'un additif (sel, surfactant, modificateur de pH) sur la solubilité des chlorophénols et des nitrophenols en solution aqueuse. Nous nous sommes intéressés à la mesure de la solubilité des solutés suivants : phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol et 4-nitrophénol en modifiant les propriétés des systèmes par l'ajout d'additifs. Les additifs sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre III.2 (tableau III.11).

Dans le tableau III.34 nous présentons la liste des systèmes étudiés ainsi que la composition en additif ou le pH de la solution étudiée.

III.3.2 Dispositif expérimental.

La détermination de la solubilité a été réalisée à l'aide d'une méthode proposée récemment par Ochi *et al.* (1993). La détection de l'apparition de la nouvelle phase s'effectue par observation de l'évolution de la lumière transmise par la solution.

Tableau III.34 : Liste des systèmes étudiés en vue de la détermination de la solubilité.

solvant (1)	solutés (2)	additif (3)	fraction molaire de l'additif	pH
eau	(phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol)	NaCl	-	5,60
eau	(phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol)	HCl	-	2,79
eau	(phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol)	NaOH	-	9,04
eau	phénol	NaOH	-	10,00
eau	phénol	NaOH	-	11,75
eau	(phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol)	SDS	$7,2 \cdot 10^{-5}$	-
eau	(phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol)	Np-10	$1,31 \cdot 10^{-6}$	-
eau	(phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol)	Brij-30	$1,07 \cdot 10^{-6}$	-
eau	(phénol, 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2-nitrophénol, 4-nitrophénol)	Sb-16	$9,00 \cdot 10^{-7}$	-

Le dispositif expérimental utilisé a été réalisé au laboratoire et il est présenté sur la figure III.33. Il contient une cellule d'équilibre (3) fermée par un système assurant une bonne étanchéité (5, 6), munie d'un agitateur (7) et d'une sonde de platine (4) (l'étalonnage de la sonde de platine est décrit dans le chapitre II.2). Cette cellule est placée dans une enceinte thermostatée reliée à un thermostat permettant de travailler dans un intervalle de température de 298 à 348 K avec une précision de $\pm 0,1$ K.

La détection du changement de phases s'effectue à l'aide d'un système optique. Il se compose d'un laser Hélium-Néon (1) (Modèle GLG 5090; NEC INCORPORATION), de puissance maximale d'un mW, et permet d'émettre un faisceau lumineux de 632,8 nm de longueur d'onde. La lumière transmise par la solution est détectée et convertie en signal électrique par une photodiode (2) en sélénium (Modèle SM5-30A) dont la surface active est de 1 cm^2 .

Un filtre interférentiel de 632,8 nm de longueur d'onde est placé sur la surface active de la photodiode pour éviter la lumière parasite.

L'ensemble solution, tube laser et photodiode est placé dans une chambre noire pour éviter des phénomènes d'interférence entre la lumière naturelle et le faisceau laser.

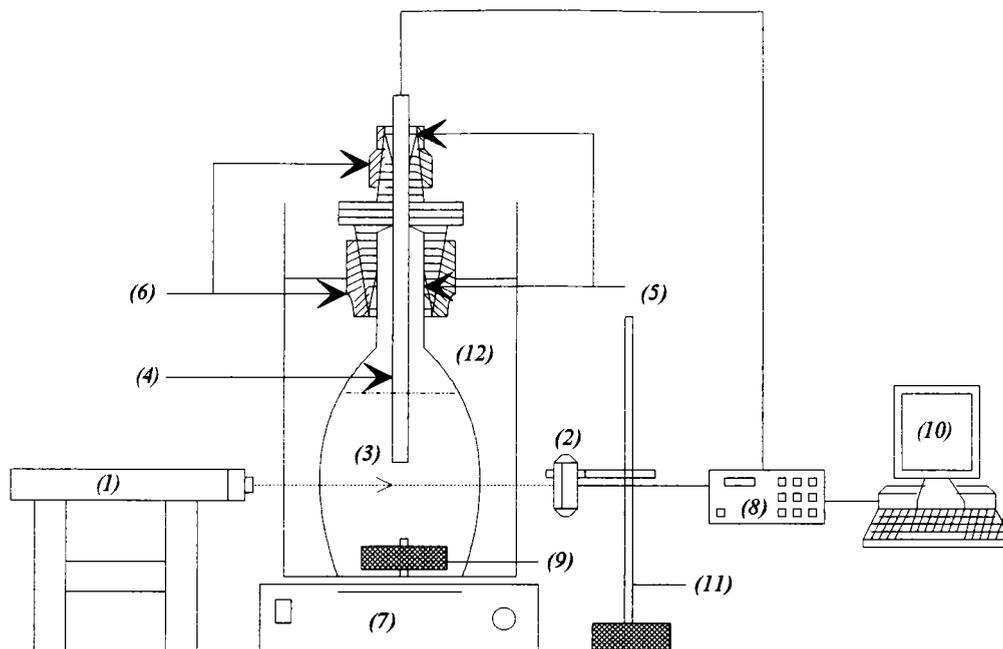
Les signaux électriques obtenus à partir du système optique et de la sonde de platine sont envoyés à un multimètre HP-6001 (8) couplé à un micro-ordinateur pour l'acquisition des données.

III.3.2.1 Mesures.

Le mélange initial est déterminé par pesée environ exacte des constituants avec une balance de 0,1 mg de précision et il est placé dans la cellule de mesure.

La solution étudiée contenue dans la cellule de mesure est installée dans une enceinte contenant le liquide de refroidissement, puis chauffée tout en étant agitée jusqu'à l'obtention d'une phase liquide homogène. Ensuite, le système, toujours agité, est refroidi lentement à une vitesse moyenne de refroidissement de 0,1 à 0,3°C/min selon le domaine de température où

s'effectue la mesure. La cellule de mesure est placée entre la lampe émettrice (1) de la lumière laser et la photodiode (2) réceptrice de la lumière transmise par l'échantillon.



- | | |
|-------------------------|------------------------------------|
| (1) système optique | (7) agitateur magnétique chauffant |
| (2) photodiode | (8) multimètre |
| (3) cellule d'équilibre | (9) barreau aimanté |
| (4) sonde de platine | (10) micro-ordinateur |
| (5) cônes d'étanchéité | (11) support |
| (6) raccord swagelock | (12) liquide de thermostatisation |

Figure III.33 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la solubilité.

La quantité de lumière transmise reste stable tant que la solution est homogène. Lorsqu'une transformation (formation d'une nouvelle phase liquide ou solide) se produit dans la cellule de mesure, la quantité de lumière transmise est perturbée et on observe une diminution rapide de son intensité.

Un micro-ordinateur couplé au multimètre enregistre la température de la solution ainsi que le signal électrique issu de la photodiode qui est proportionnel à la quantité de lumière transmise par la solution. La courbe traduisant l'évolution de l'intensité de la lumière traversant la solution en fonction de la température T , présente une discontinuité correspondant à une transition de phases (figure III.34). La température à laquelle on observe le début de diminution de l'intensité I , correspond à la température d'équilibre thermodynamique.

Un programme écrit en Turbo-Pascal permet l'acquisition de la température T et de l'intensité I en fonction du temps de refroidissement. Une exploitation graphique des résultats $I = f(T)$ (figure III.34) permet de déceler les changements de phases du système.

La courbe de variation de l'intensité I (en Ampères) en fonction de la température T (en °C) obtenue pour le système eau (1) + phénol (2), à une composition $x(2) = 0,0221$, est un exemple typique de résultat (figure III.34).

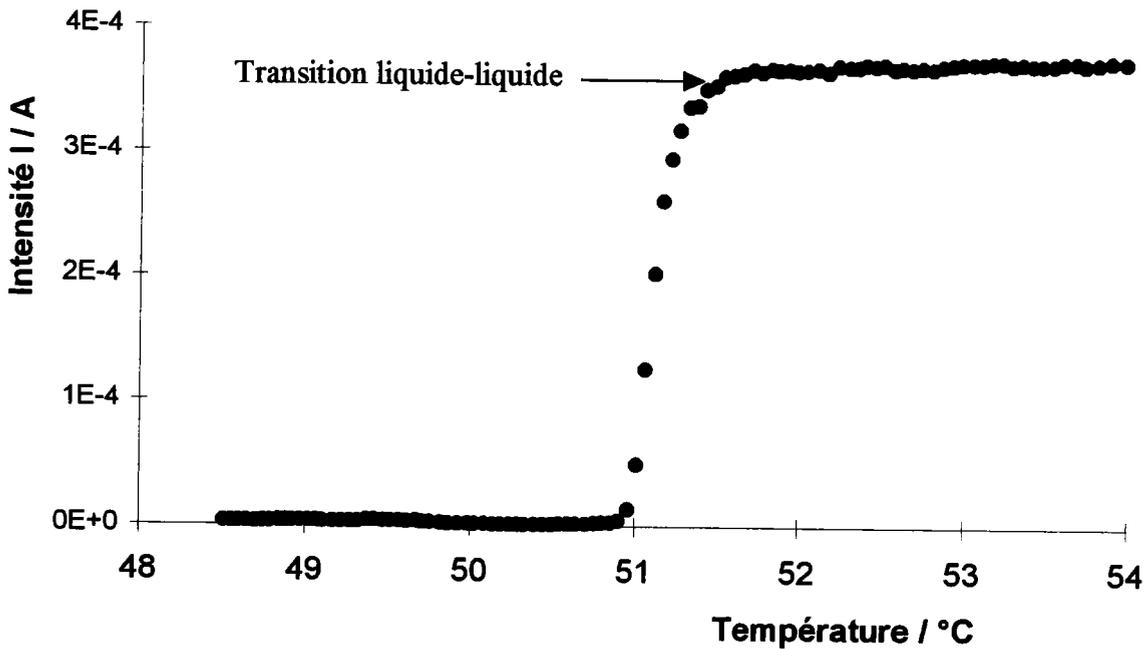


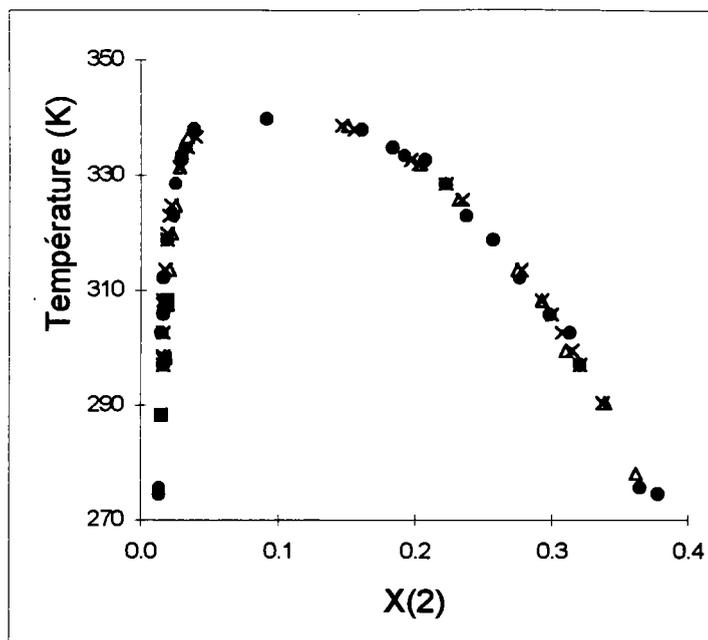
Figure III.34 : Exemple de résultats obtenus à l'aide de la méthode optique pour le système : eau (1) + phénol (2) à $x(2) = 0,0221$.

Pour certains composés, nous avons remarqué que l'appareillage n'était pas sensible, notamment pour le 2,4,6-trichlorophénol (dans le cas de l'équilibre liquide-liquide) et pour le pentachlorophénol (solubilités très faibles).

III.3.2.2 Mesure d'un système de référence.

Pour vérifier le fonctionnement de notre appareil, nous avons mesuré la solubilité du phénol (2) dans l'eau (1) dont le diagramme de phases a été établi par Campbell et Campbell (1937). Nous avons également étudié ce système par d'autres méthodes expérimentales (chapitre II.1 et II.3).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.35 avec les données de la littérature et les résultats des méthodes conductimétrique et visuelle.



● : littérature : ■ : méthode conductimétrique Δ : méthode visuelle × : méthode optique

Figure III.35 : Etude d'un système de référence par la méthode optique : eau (1) + phénol (2).

Tous ces résultats sont cohérents, concordent bien et donnent un écart moyen absolu satisfaisant de 0,2 K.

III.3.3 Résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III.35 à III.76 et sur les figures juxtaposées. Sur les figures, nous avons présenté la température T (en °C) en fonction de la composition du soluté (2) dans le système ternaire ((1) - (2) - (3)) et dans le système binaire correspondant ((1) - (2)), ceci afin de mieux cerner l'influence des additifs et du pH de la solution sur la solubilité. Les résultats concernant les systèmes binaires sont rapportés dans le chapitre II.

Tableau III.35 : Solubilité des systèmes eau (1) + phénol (2)
et eau (1) + phénol (2) + NaCl (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^2 \cdot X(2)$	Température /°C
1,59	22,9
1,63	27,0
1,69	32,6
1,88	40,1
2,44	53,6
2,82	60,4

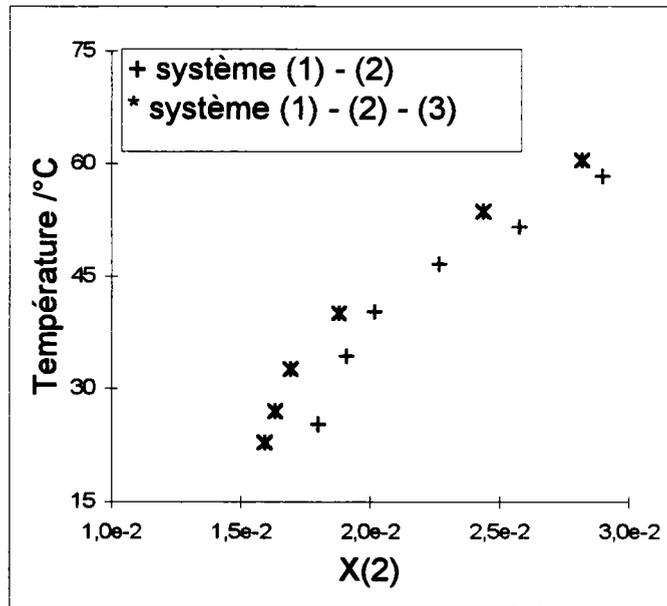
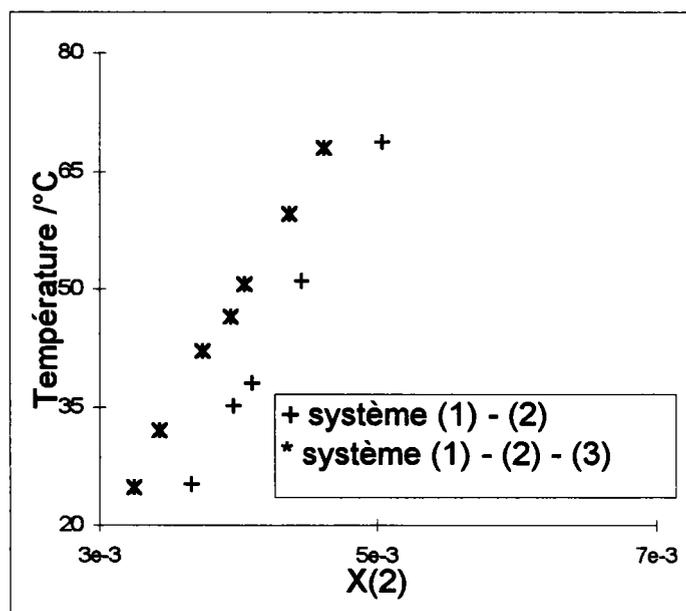


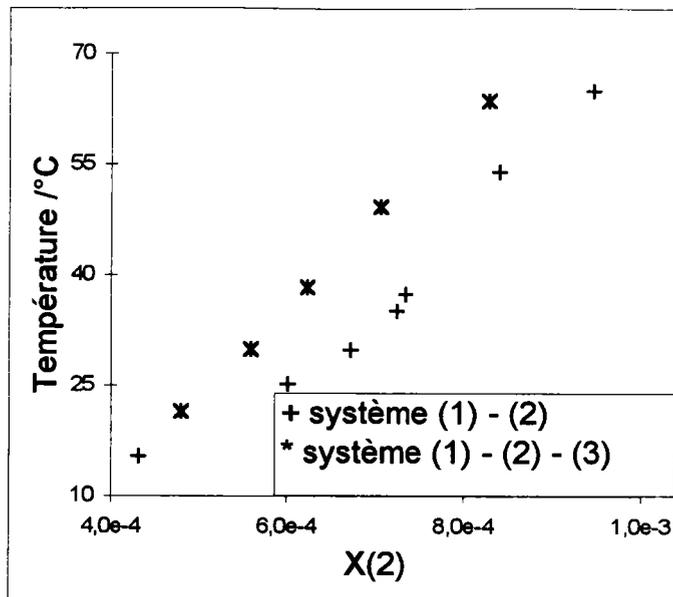
Tableau III.36 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-chlorophénol (2)
et eau (1) + 4-chlorophénol (2) + NaCl (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
3,25	24,8
3,43	32,0
3,74	42,1
3,94	46,5
4,04	50,6
4,36	59,5
4,61	68,0



**Tableau III.37 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + NaCl (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
4,80	21,4
5,60	29,9
6,23	38,3
7,06	49,2
8,28	63,5



**Tableau III.38 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + NaCl (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^6 \cdot X(2)$	Température /°C
3,58	21,7
7,19	31,4
8,10	35,4
9,65	41,4
10,96	47,7

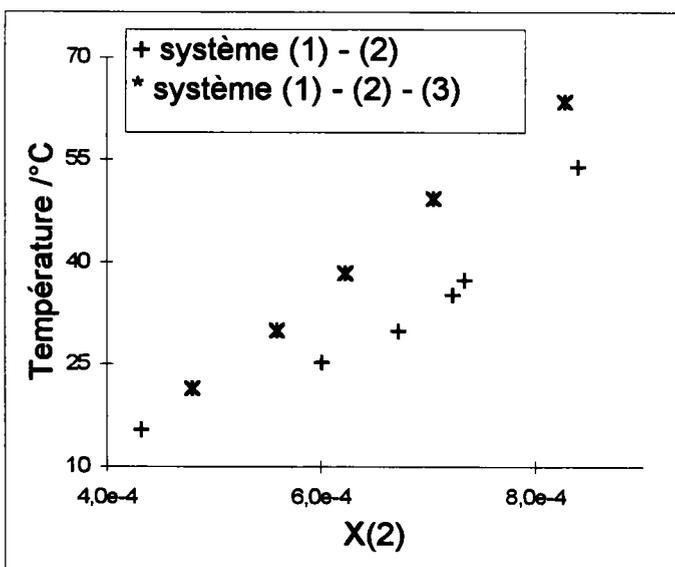


Tableau III.39 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2-nitrophénol (2)
et eau (1) + 2-nitrophénol (2) + NaCl (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
1,34	17,3
2,86	31,2
3,67	36,8
4,89	49,5

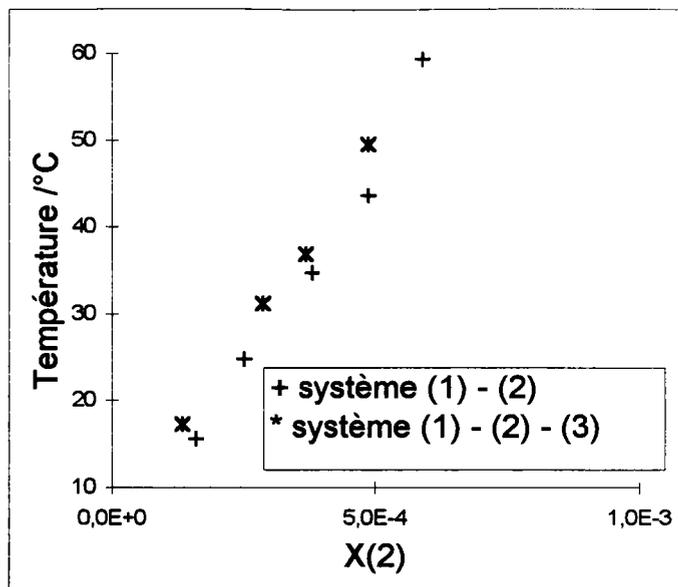
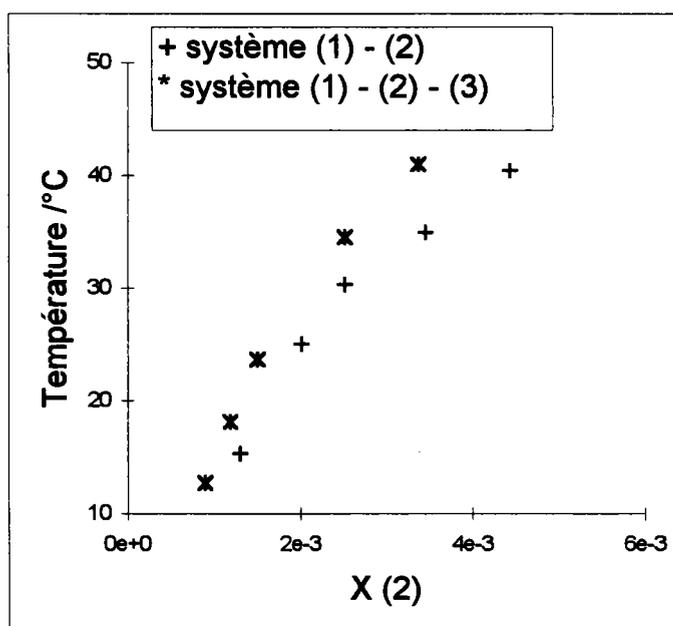


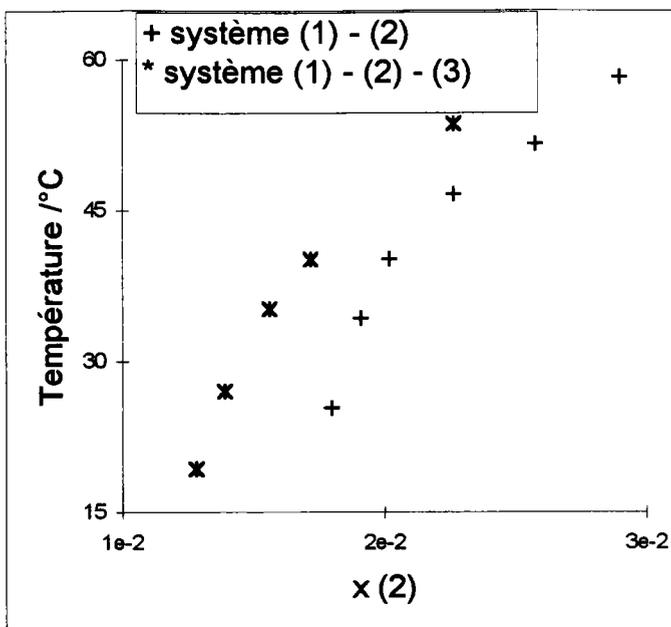
Tableau III.40 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-nitrophénol (2)
et eau (1) + 4-nitrophénol (2) + NaCl (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
0,90	12,7
1,20	18,1
1,51	23,6
2,53	34,5
3,38	41,0



**Tableau III.41 : Solubilité des systèmes eau (1) + phénol (2)
et eau (1) + phénol (2) +HCl (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^2 \cdot X(2)$	Température /°C
1,28	19,3
1,39	27,0
1,56	35,2
1,72	40,1
2,27	53,6



**Tableau III.42 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-chlorophénol (2)
et eau (1) + 4-chlorophénol (2) + HCl (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
3,18	24,8
3,43	32,0
3,80	42,1
4,35	59,5
4,70	66,3

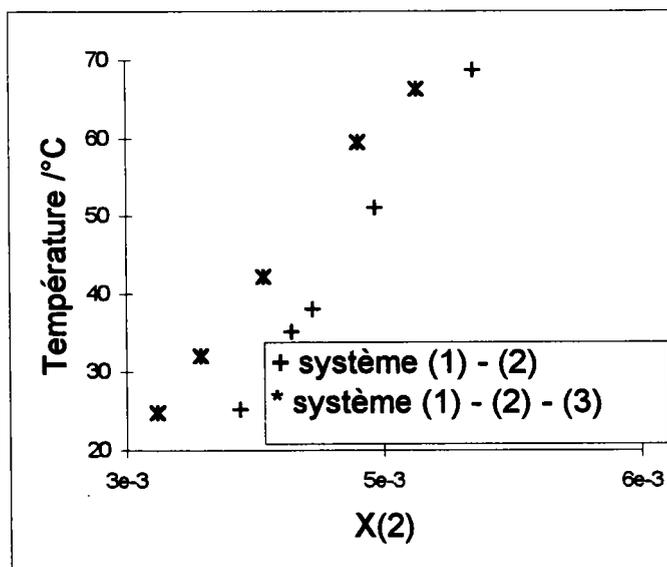


Tableau III.43 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + HCl (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
4,92	22,0
6,00	30,5
6,82	39,2
7,80	50,0
7,27	44,9

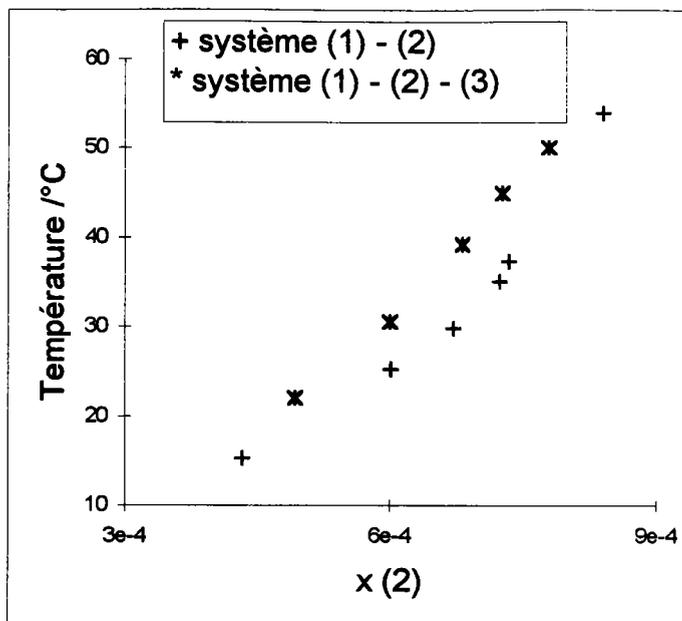
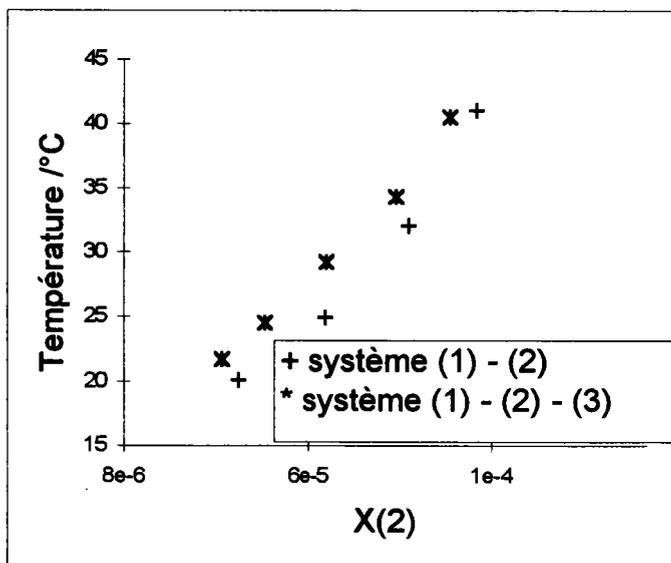


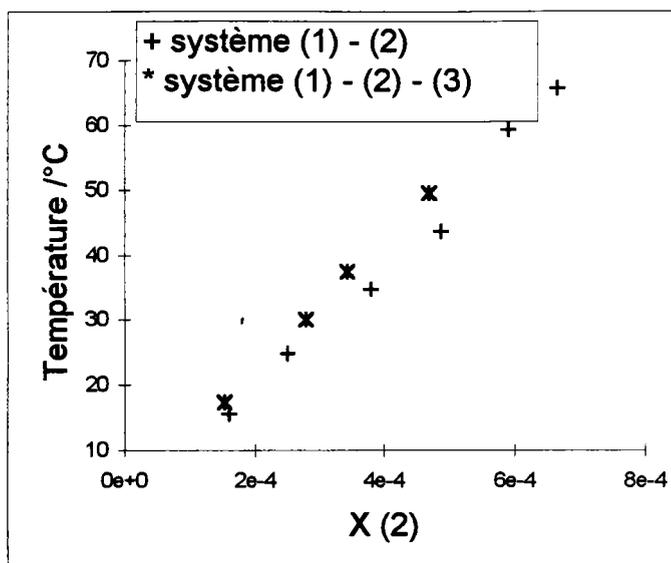
Tableau III.44 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4,6-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4,6-dichlorophénol (2) + HCl (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^6 \cdot X(2)$	Température /°C
3,45	21,7
6,32	29,2
8,21	34,3
9,67	40,5
4,62	24,5



**Tableau III.45 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2-nitrophénol (2)
et eau (1) + 2-nitrophénol (2) + HCl (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
1,53	17,3
2,80	30,0
3,44	37,5
4,70	49,5



**Tableau III.46 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-nitrophénol (2)
et eau (1) + 4-nitrophénol (2) + HCl (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
0,96	14,6
1,30	19,6
1,73	25,3
2,50	33,5
3,26	39,2

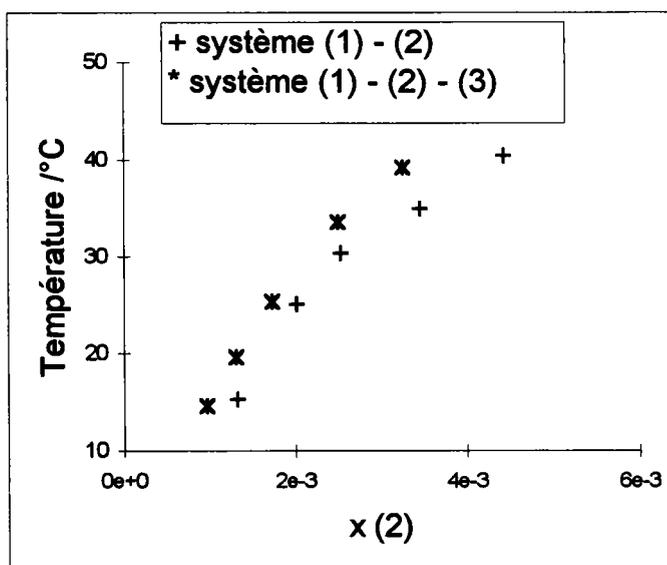
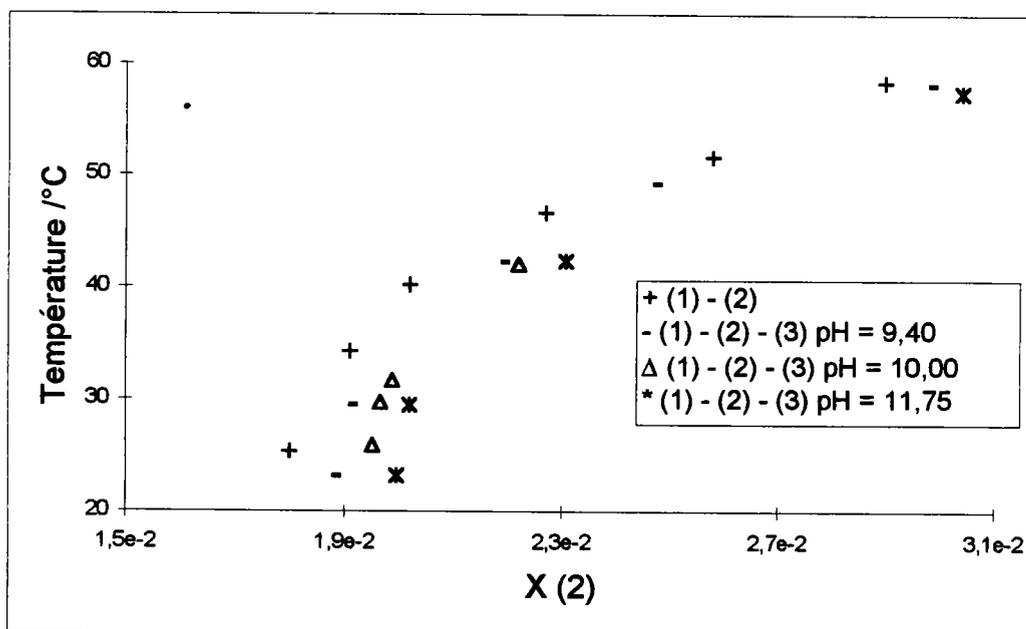


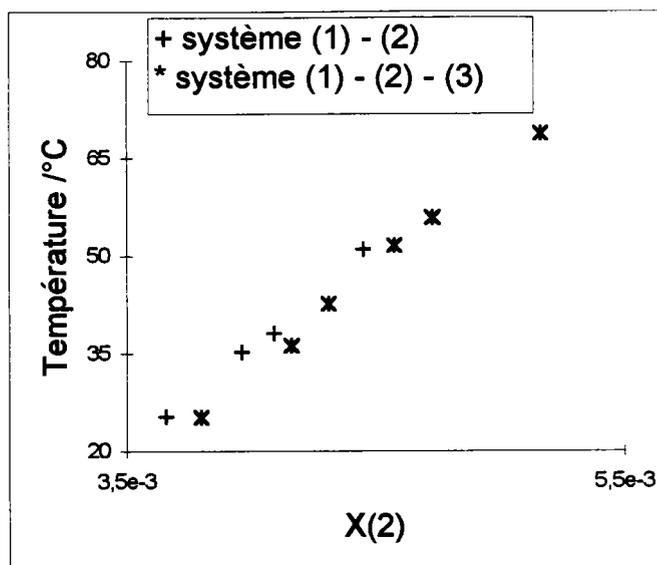
Tableau III.47 : Solubilité des systèmes eau (1) + phénol (2)
et eau (1) + phénol (2) + NaOH (3).

Système	(1)-(2)-(3)		
	pH	9,04	10
$10^2 \cdot X(2)$	Température /°C		
2,47	49,2		
2,98	58,1		
2,19	42,2		
1,91	29,5		
1,88	23,1		
1,95		25,9	
1,97		29,7	
1,99		31,7	
2,22		42,0	
3,04			57,4
2,31			42,3
2,02			29,5
2,00			23,2



**Tableau III.48 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-chlorophénol (2)
et eau (1) + 4-chlorophénol (2) + NaOH (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
5,16	68,7
3,80	25,1
4,16	36,1
4,31	42,6
4,58	51,6
4,73	55,8



**Tableau III.49 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + NaOH (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
5,62	18,2
7,13	28,8
7,86	35,6
9,02	47,8
10,31	64,5

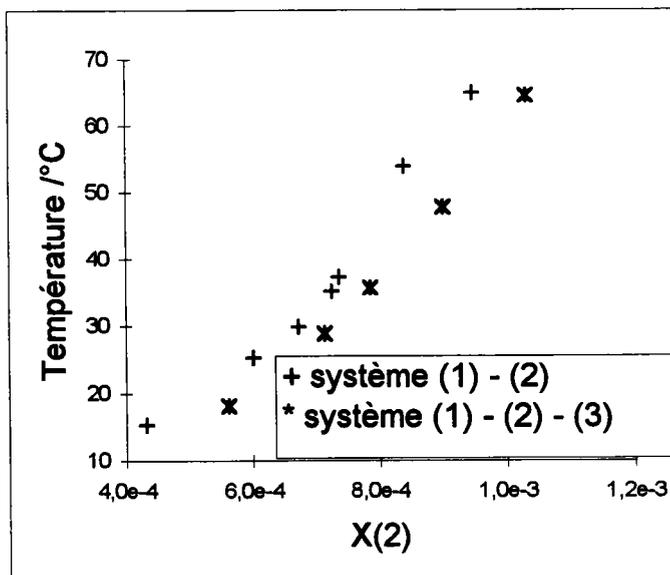


Tableau III.50 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + NaOH (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^5 \cdot X(2)$	Température /°C
6,19	19,6
9,76	29,0
11,28	34,8
12,80	44,0

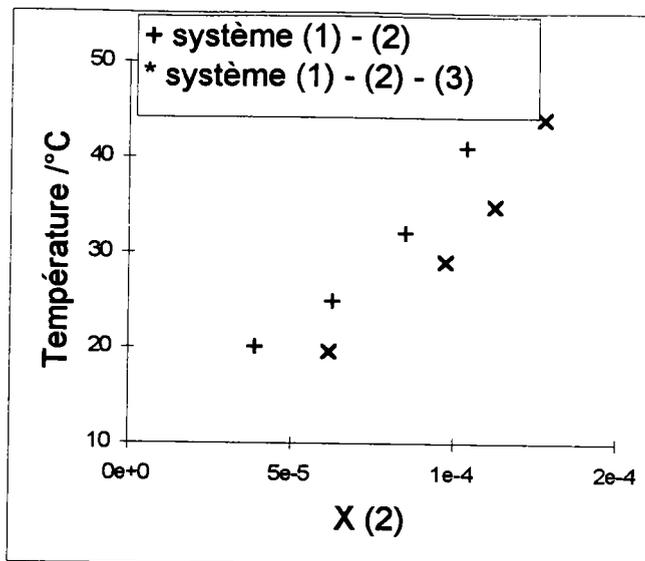


Tableau III.51 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2-nitrophénol (2)
et eau (1) + 2-nitrophénol (2) + NaOH (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
1,91	17,3
4,45	31,2
4,93	36,8
6,36	49,5

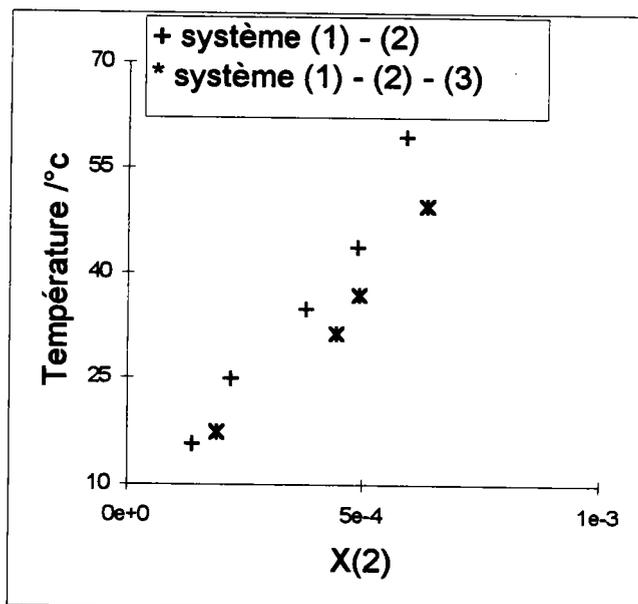


Tableau III.52 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-nitrophénol (2)
et eau (1) + 4-nitrophénol (2) + NaOH (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
1,26	11,1
1,73	15,8
2,54	23,1
4,05	34,5
5,08	40,6

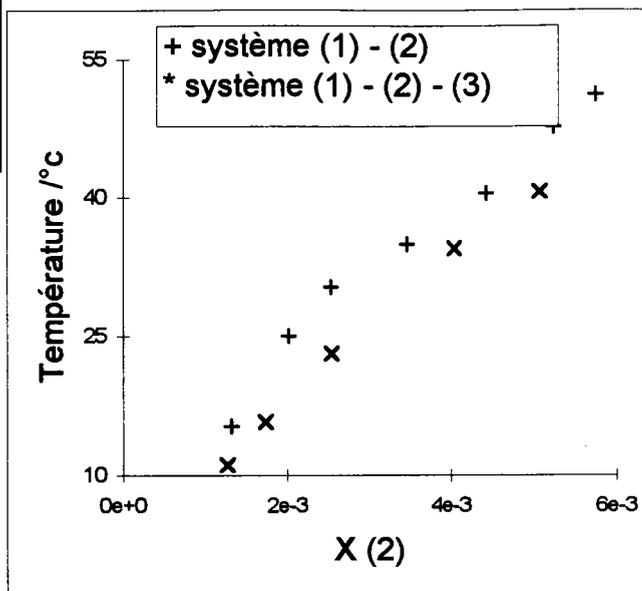


Tableau III.53 : Solubilité des systèmes eau (1) + phénol (2)
et eau (1) + phénol (2) + SDS (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^2 \cdot X(2)$	Température /°C
1,91	29,0
1,98	34,6
2,36	46,5
2,68	52,5
3,00	58,2

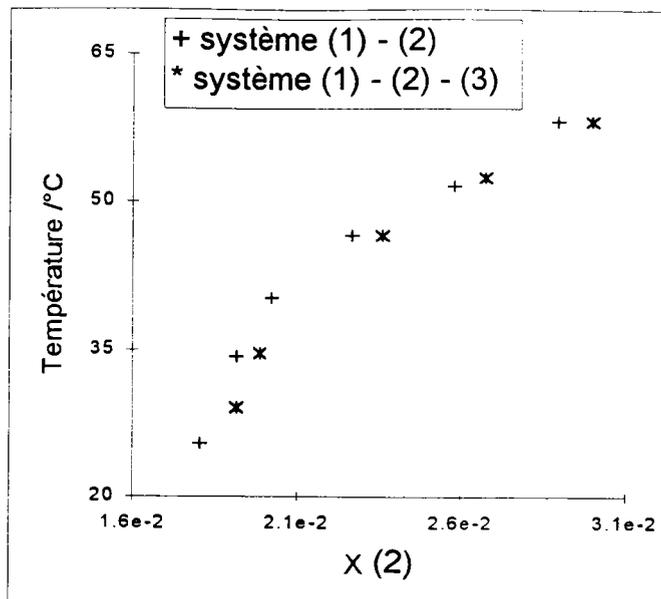


Tableau III.54 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-chlorophénol (2)
et eau (1) + 4-chlorophénol (2) + SDS (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
3,90	23,7
4,23	33,4
4,43	38,9
4,65	46,7
5,04	57,8

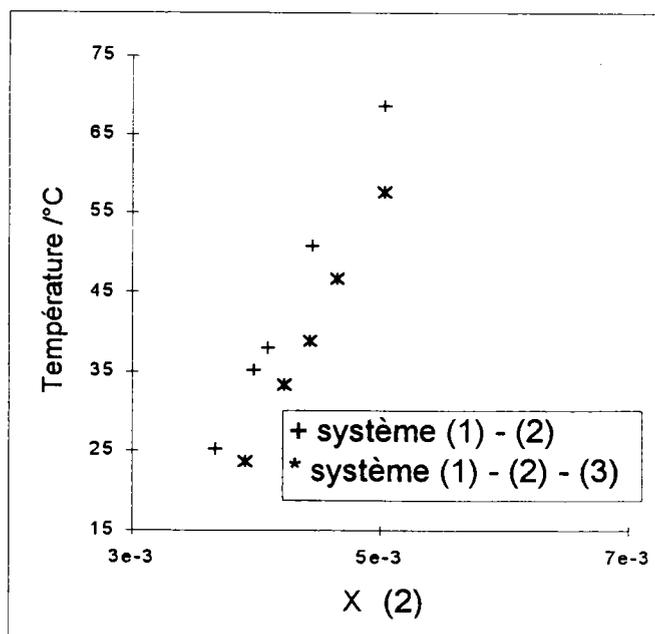


Tableau III.55 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + SDS (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
6,28	21,5
6,97	26,3
7,76	33,9
8,46	41,9
8,82	52,3

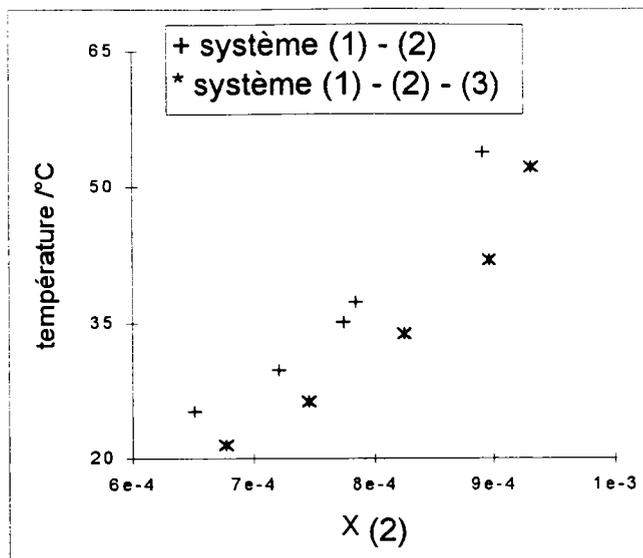


Tableau III.56 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + SDS (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^5 \cdot X(2)$	Température /°C
4,80	17,7
8,90	29,8
11,10	38,2
12,70	42,1

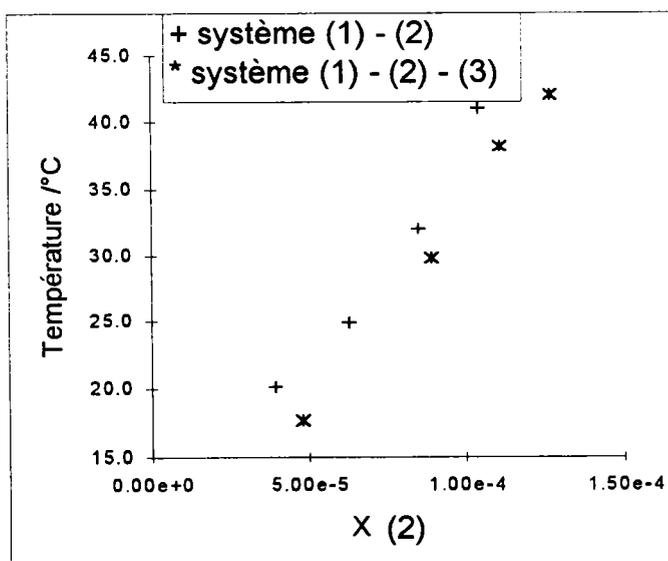


Tableau III.57 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2-nitrophénol (2)
et eau (1) + 2-nitrophénol (2) + SDS (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
2,19	15,5
2,62	20,5
3,91	30,0
5,13	40,3
5,68	48,5

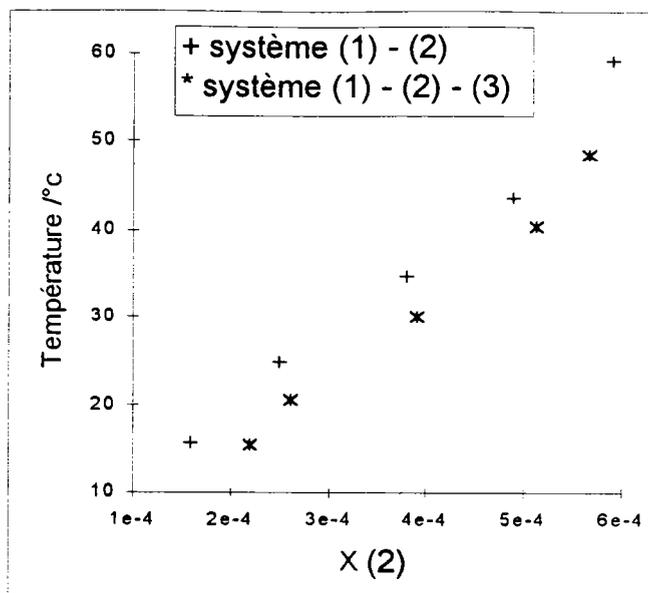
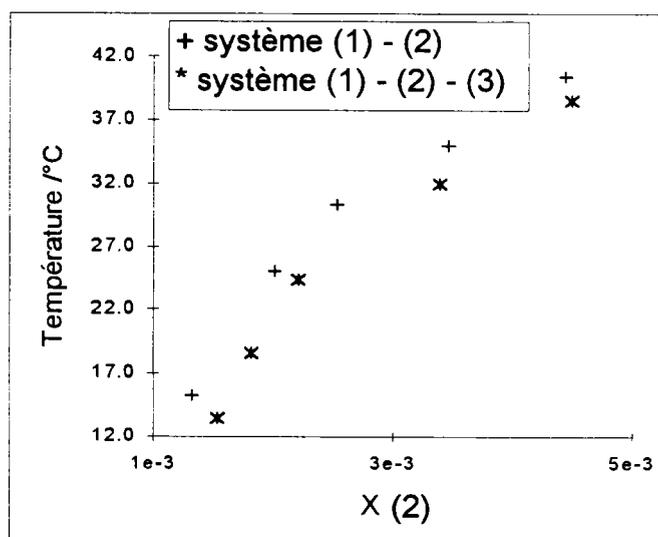


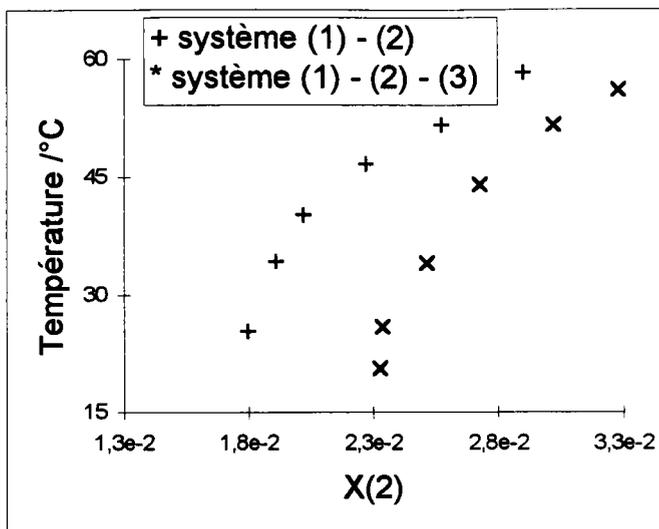
Tableau III.58 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-nitrophénol (2)
et eau (1) + 4-nitrophénol (2) + SDS (3).

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
1,53	13,5
1,82	18,7
2,22	24,3
3,39	32,0
4,49	38,5



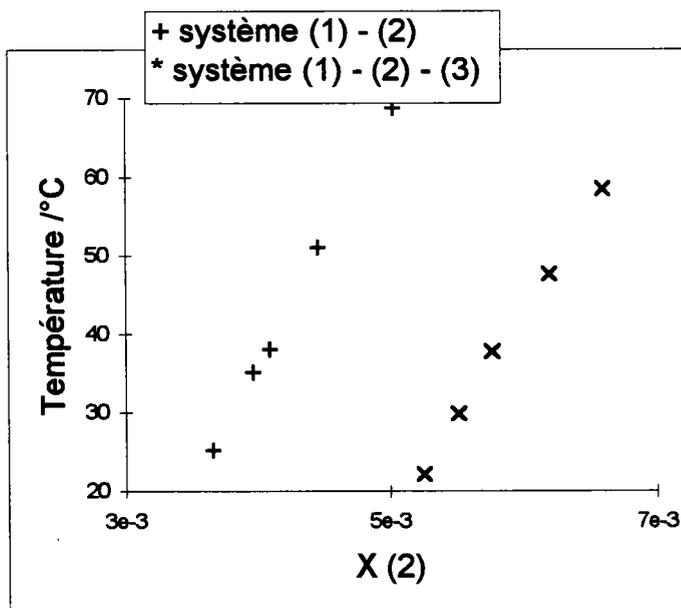
**Tableau III.59 : Solubilité des systèmes eau (1) + phénol (2)
et eau (1) + phénol (2) + Brij-30 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^2 \cdot X(2)$	Température /°C
2,33	20,6
2,34	25,9
2,52	34,0
2,73	44,0
3,02	51,6
3,28	56,1



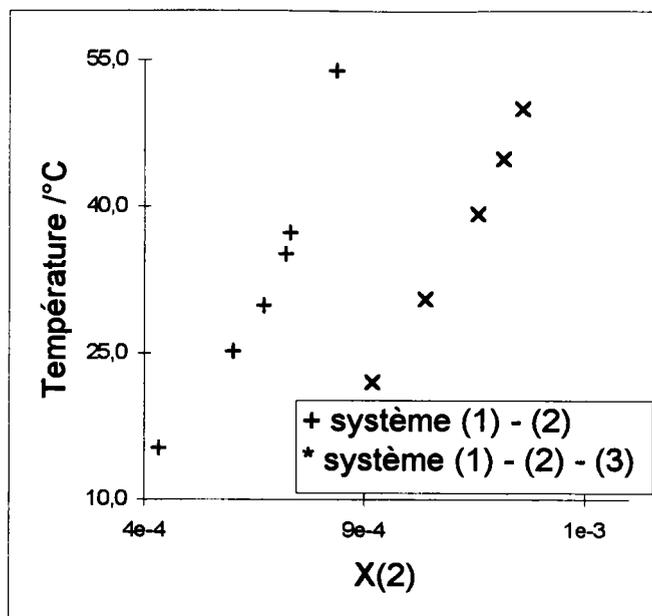
**Tableau III.60 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-chlorophénol (2)
et eau (1) + 4-chlorophénol (2) + Brij-30 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
5,26	22,1
5,52	29,9
5,77	37,8
6,20	47,6
6,60	58,5



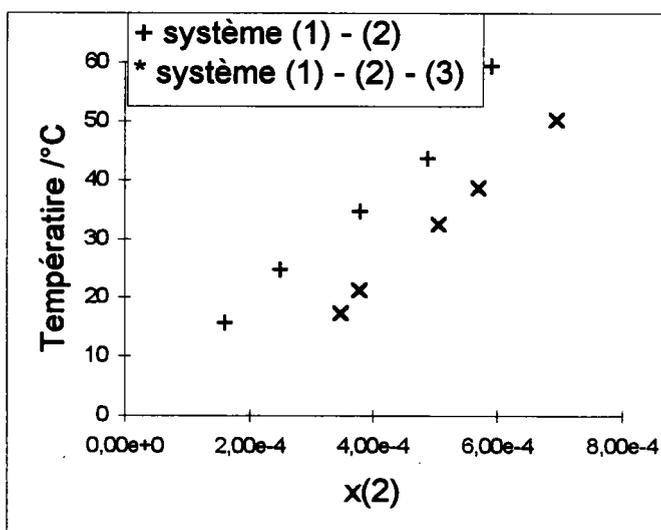
**Tableau III.61 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + Brij-30 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
9,20	22,0
10,40	30,5
11,60	39,2
12,60	50,0
12,17	44,9



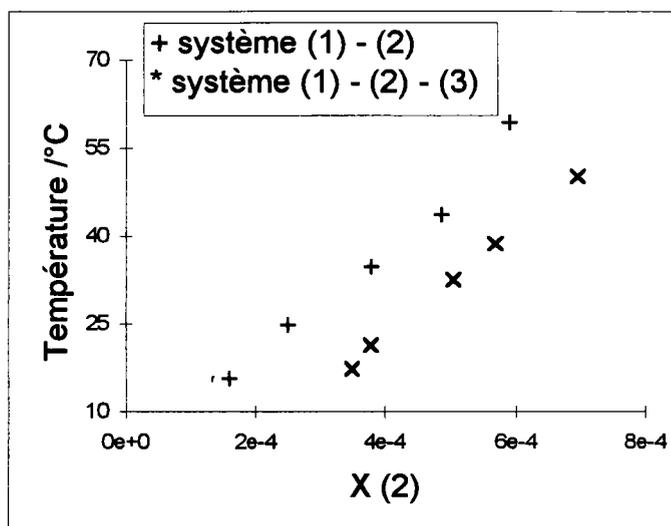
**Tableau III.62 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + Brij-30 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
3,49	17,3
3,79	21,3
5,06	32,5
5,70	38,6
6,96	50,2



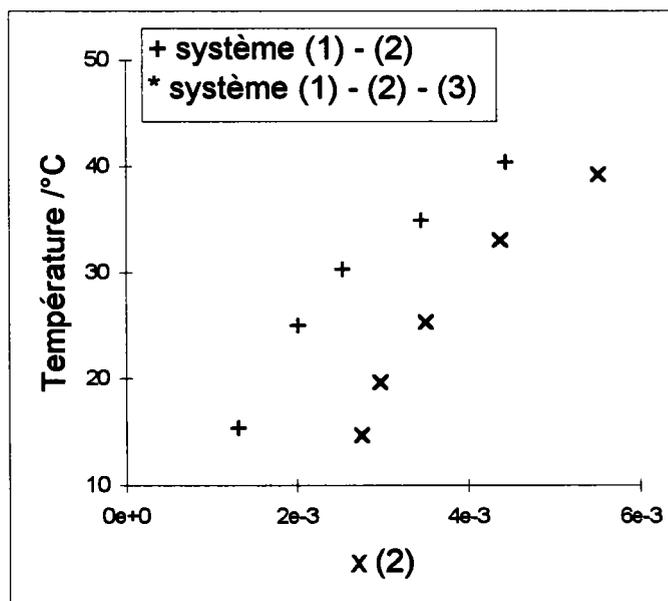
**Tableau III.63 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2-nitrophénol (2)
et eau (1) + 2-nitrophénol (2) + Brij-30 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
3,49	17,3
3,79	21,3
5,06	32,5
5,70	38,6
6,96	50,2



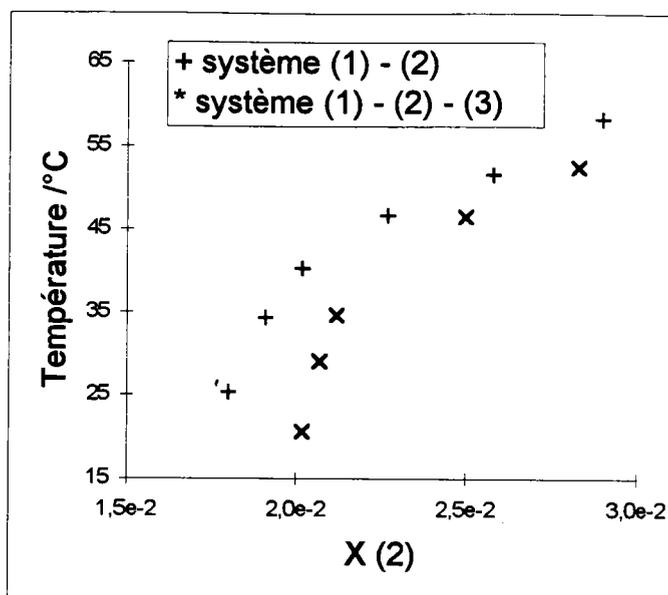
**Tableau III.64 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-nitrophénol (2)
et eau (1) + 4-nitrophénol (2) + Brij-30 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
2,76	14,6
2,98	19,6
3,51	25,3
4,37	33,0
5,51	39,2



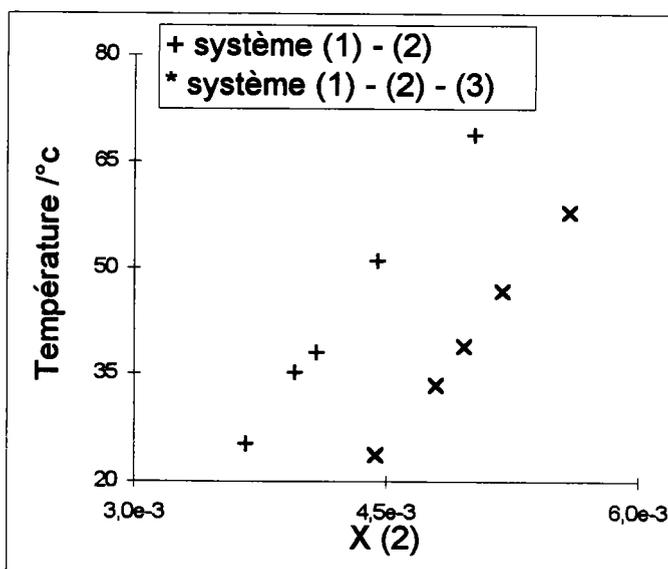
**Tableau III.65 : Solubilité des systèmes eau (1) + phénol (2)
et eau (1) + phénol (2) + Np-10 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^2 \cdot X(2)$	Température /°C
2,02	20,6
2,07	29,0
2,12	34,6
2,50	46,5
2,83	52,5



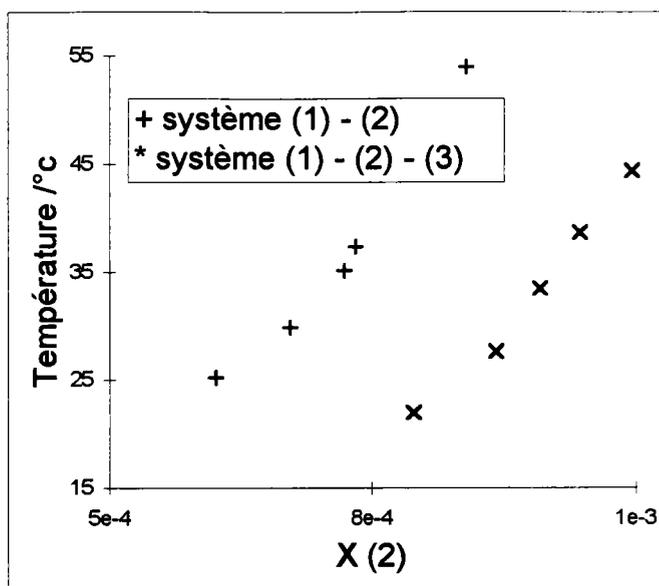
**Tableau III.66 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-chlorophénol (2)
et eau (1) + 4-chlorophénol (2) + Np-10 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
4,44	23,7
4,80	33,4
4,97	38,9
5,20	46,7
5,59	57,8



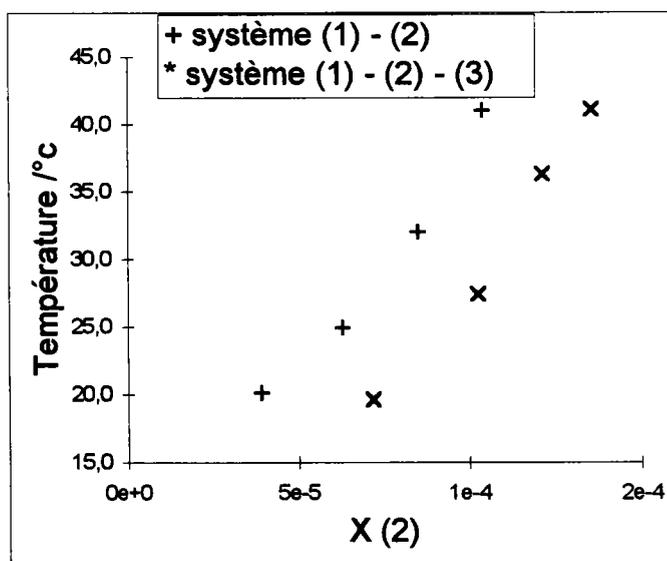
**Tableau III.67 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + Np-10 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
7,90	22,0
8,68	27,6
9,10	33,4
9,48	38,6
9,97	44,3



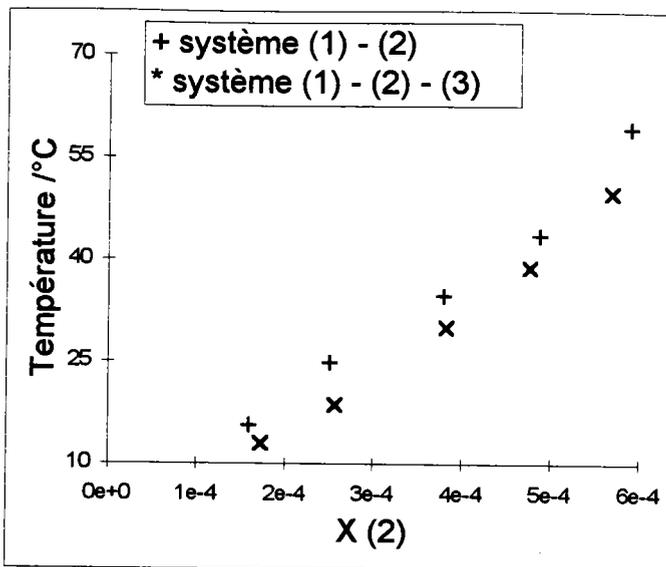
**Tableau III.68 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + Np-10 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^5 \cdot X(2)$	Température /°C
7,19	19,6
10,26	27,4
12,15	36,3
13,59	41,1



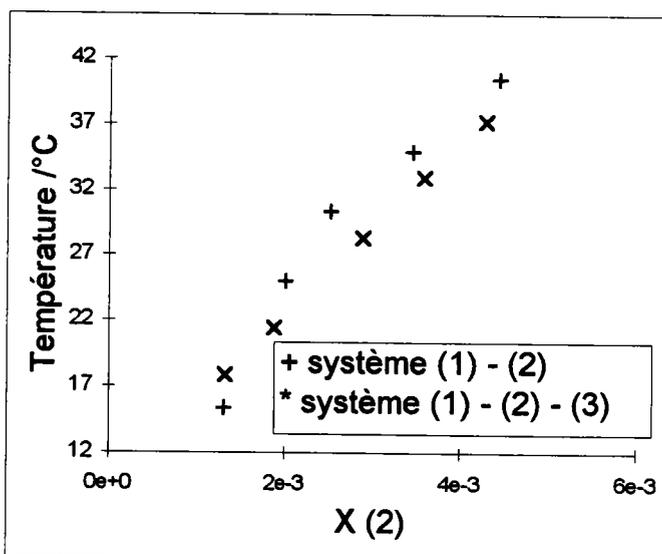
**Tableau III.69 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2-nitrophénol (2)
et eau (1) + 2-nitrophénol (2) + Np-10 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
1,73	12,9
2,57	18,6
3,83	30,0
4,77	38,9
5,70	49,9



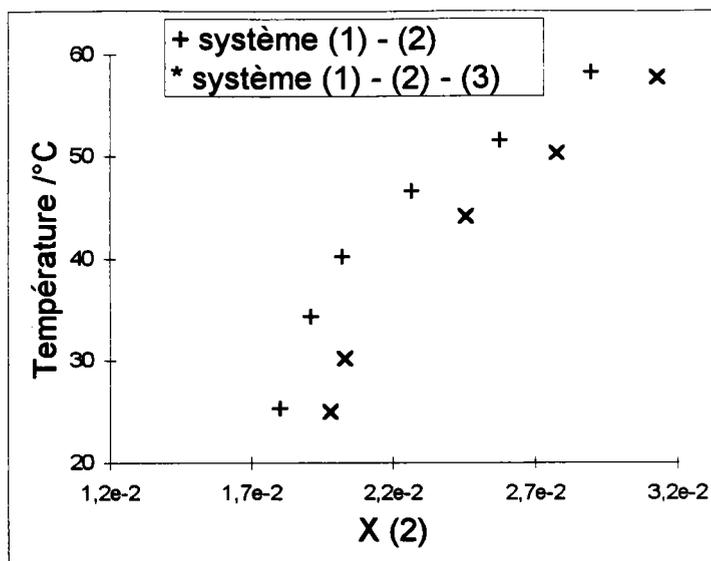
**Tableau III.70 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-nitrophénol (2)
et eau (1) + 4-nitrophénol (2) + Np-10 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
2,90	28,3
1,33	17,8
1,88	21,4
3,60	32,9
4,29	37,2



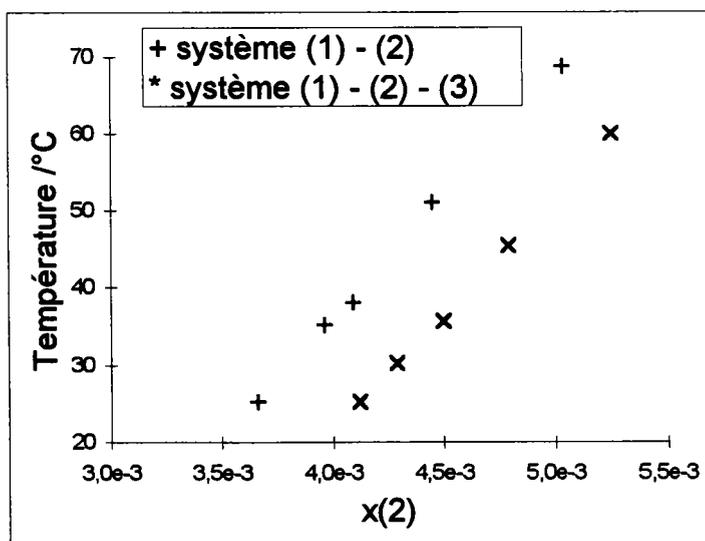
**Tableau III.71 : Solubilité des systèmes eau (1) + phénol (2)
et eau (1) + phénol (2) + SB-16 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^2 \cdot X(2)$	Température /°C
1,98	25,0
2,03	30,2
2,46	44,2
2,78	50,3
3,13	57,8



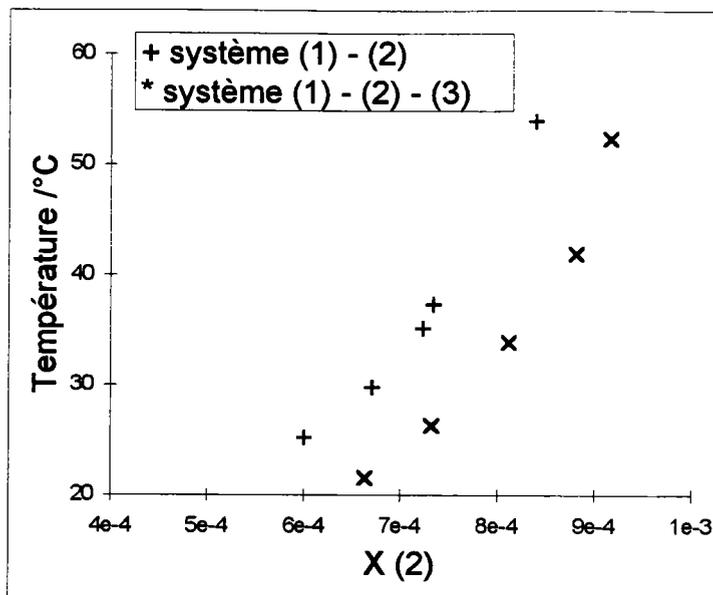
**Tableau III.72 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-chlorophénol (2)
et eau (1) + 4-chlorophénol (2) + SB-16 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
4,12	25,2
4,29	30,2
4,50	35,6
4,79	45,3
5,25	60,0



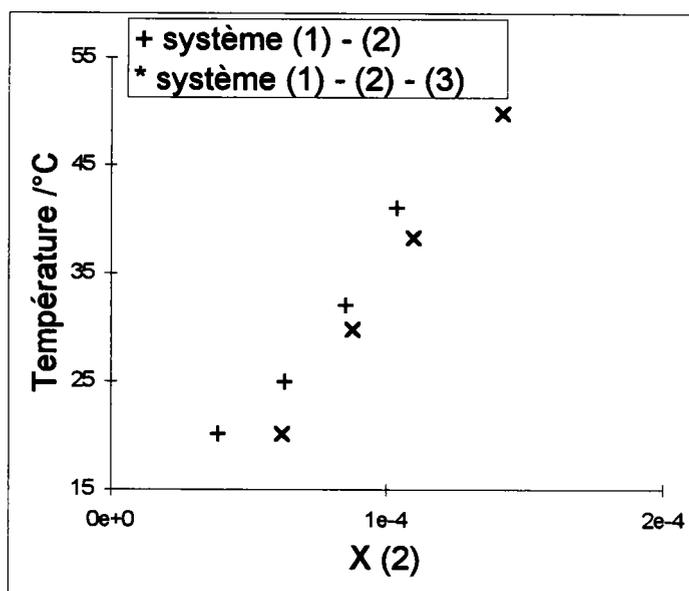
**Tableau III.73 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + SB-16 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
6,64	21,5
7,33	26,3
8,12	33,9
8,82	41,9
9,18	52,3



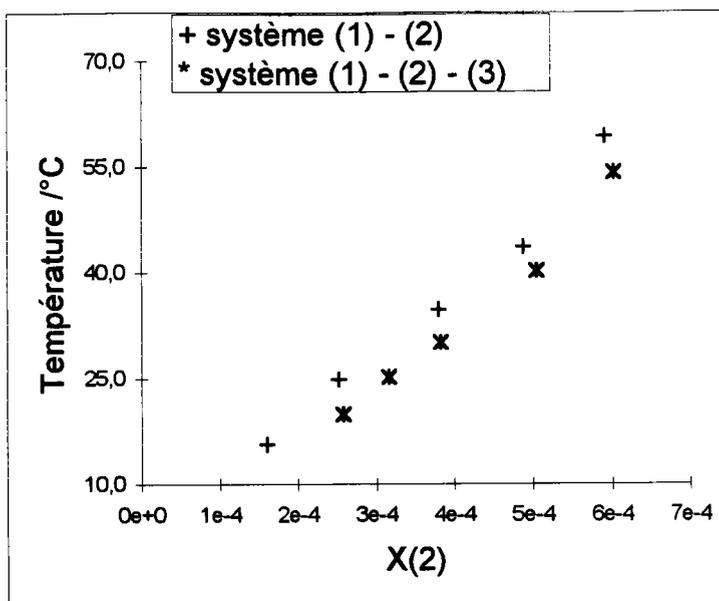
**Tableau III.74 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2)
et eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + SB-16 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^5 \cdot X(2)$	Température /°C
6,20	20,1
8,80	29,8
11,00	38,2
14,20	49,8



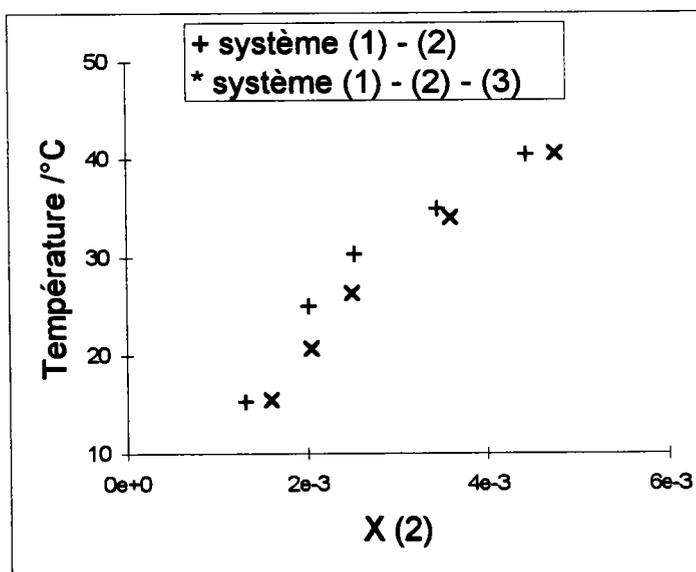
**Tableau III.75 : Solubilité des systèmes eau (1) + 2-nitrophénol (2)
et eau (1) + 2-nitrophénol (2) + SB-16 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^4 \cdot X(2)$	Température /°C
2,57	19,9
3,15	25,2
3,83	30,0
5,05	40,2
6,02	54,2



**Tableau III.76 : Solubilité des systèmes eau (1) + 4-nitrophénol (2)
et eau (1) + 4-nitrophénol (2) + SB-16 (3).**

Système	(1)-(2)-(3)
$10^3 \cdot X(2)$	Température /°C
1,60	15,5
2,04	20,7
2,50	26,3
3,60	34,0
4,75	40,5



III.3.4 Discussion des résultats.

La solubilité aqueuse a été mesurée entre 293 et 348 K dans un domaine de concentrations faibles en soluté, et en présence d'un additif (surfactant, sel ou modificateur de pH). Un premier examen des résultats obtenus montre que la solubilité aqueuse des chlorophénols et des nitrophénols est fortement affectée par la présence de l'additif. On observe, soit une diminution de la solubilité (effet négatif de l'additif), soit une augmentation de la solubilité (effet positif de l'additif).

Cependant, dans tous les cas étudiés, l'effet de la température sur la solubilité n'a pas été modifié par la présence de l'additif.

III.3.4.1 Aspect thermodynamique.

Pour discuter des aspects thermodynamiques relatifs à la présence des additifs dans l'eau, nous avons calculé les fonctions thermodynamiques de transfert du soluté ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m entre la phase aqueuse et la phase aqueuse contenant l'additif.

ΔG_m est l'énergie de Gibbs de transfert (en J/mole) donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_m = -RT \ln \left(\frac{x_t}{x_b} \right) \quad (\text{III.33})$$

où x_b est la solubilité du soluté dans le système eau (1) + soluté (2) et x_t la solubilité du soluté dans le système eau (1) + soluté (2) + additif (3).

ΔH_m est l'enthalpie de transfert donnée par l'équation suivante :

$$\Delta H_m = -R P_m \quad (\text{III.34})$$

où P_m est la pente de l'évolution de $\ln\left(\frac{x_b}{x_t}\right)$ en fonction de $1/T$. Les résultats sont reportés dans l'annexe III.4.

ΔS_m est l'entropie de transfert donnée par :

$$\Delta S_m = (\Delta H_m - \Delta G_m)/T \quad (\text{III.35})$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans l'annexe III.5.

Dans le cas de NaCl et HCl, nous observons une diminution de la solubilité et, par conséquent, une valeur positive de ΔG_m ; dans tous les autres cas, l'augmentation de la solubilité ($\Delta G_m < 0$) est surtout d'origine enthalpique (NaOH, SDS, Brij-30 et Sb-16). En effet, malgré que $\Delta S_m < 0$, la valeur de ΔH_m est suffisamment négative pour contrôler le signe de ΔG_m .

Dans le cas de NP-10 (surfactant nonionique), nous observons une enthalpie positive compensée par une valeur de ΔS_m très importante. La CMC de ce surfactant n'est pas connue (elle se situe probablement dans le domaine des très faibles concentrations). Par conséquent, il est possible que, dans ce dernier cas, la solution soit déjà micellaire.

Dans le cas des surfactants, nous avons représenté sur les figures III.36 et III.37 l'évolution de l'enthalpie libre ΔG_m en fonction du pKa ou du nombre d'atomes de chlore "ncl" sur le noyau aromatique.

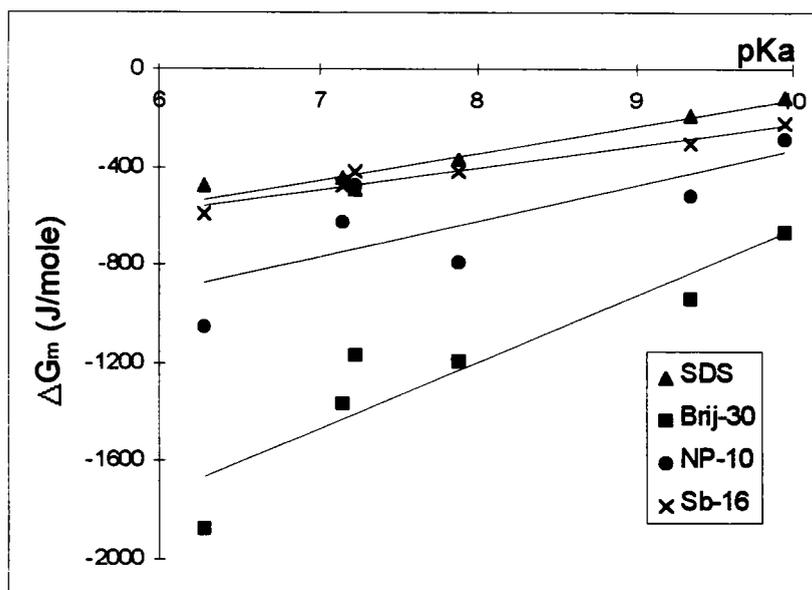


Figure III.36 : relation entre l'enthalpie libre ΔG_m des chlorophénols et des nitrophénols et leur pKa.

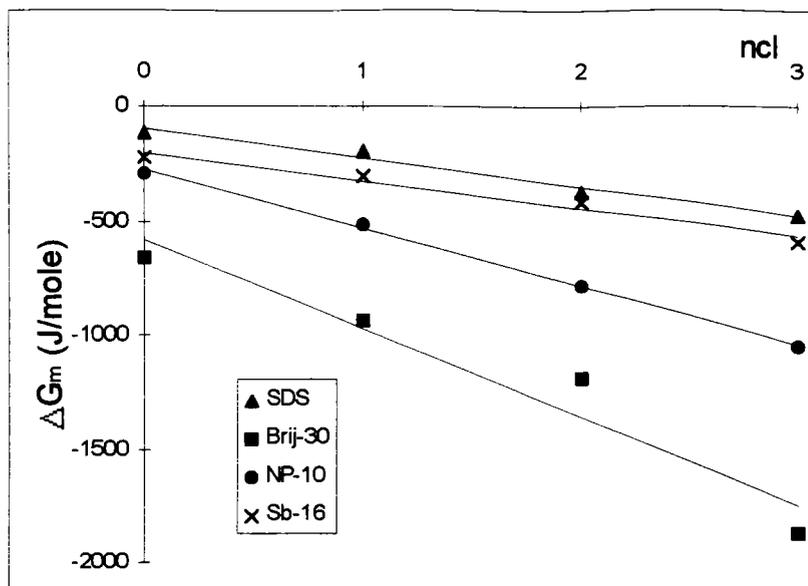


Figure III.37 : Relation entre l'enthalpie libre ΔG_m des chlorophénols et des nitrophénols et nCl.

Il est intéressant de constater que l'enthalpie libre ΔG_m croît de façon linéaire en fonction du pKa (équations III.36 à III.39) et décroît linéairement en fonction du nombre d'atomes de chlore sur le noyau benzénique (équations III.40 à III.43). La corrélation de l'enthalpie libre en fonction du nombre d'atomes de chlore est meilleure et donne un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,9 dans tous les cas étudiés.

$$\Delta G_m(\text{SDS}) = 119,75 \text{ pKa} - 1296,6 \quad (R^2 = 0,9342) \quad (\text{III.36})$$

$$\Delta G_m(\text{NP-10}) = 146,57 \text{ pKa} - 1794,7 \quad (R^2 = 0,5933) \quad (\text{III.37})$$

$$\Delta G_m(\text{Brij-30}) = 270,01 \text{ pKa} - 3354,2 \quad (R^2 = 0,8558) \quad (\text{III.38})$$

$$\Delta G_m(\text{Sb-16}) = 90,418 \text{ pKa} - 1126,3 \quad (R^2 = 0,951) \quad (\text{III.39})$$

$$\Delta G_m(\text{SDS}) = -141,56 \text{ nCl} - 65,43 \quad (R^2=0,9918) \quad (\text{III.40})$$

$$\Delta G_m(\text{NP-10}) = -256,98 \text{ nCl} - 277,5 \quad (R^2=0,9981) \quad (\text{III.41})$$

$$\Delta G_m(\text{Brij-30}) = -122,84 \text{ nCl} - 199,21 \quad (R^2=0,9732) \quad (\text{III.42})$$

$$\Delta G_m(\text{Sb-16}) = -388,6 \text{ nCl} - 586,75 \quad (R^2=0,9332) \quad (\text{III.43})$$

Il faut noter aussi que l'enthalpie libre ΔG_m dépend de la nature du surfactant et du soluté; elle augmente en valeur absolue dans le sens SDS, Sb-16, Np-10 et Brij-30. Par

conséquent, ce sont les surfactants nonioniques qui ont l'effet le plus faible sur la solubilisation des chlorophénols.

Nous avons également utilisé la méthode L.S.E.R (Linear Solvation Energy Relationships) développée par Kamlet et *al.* (1981), Poole et *al.* (1992) et Kaliszan (1992) pour corréler l'enthalpie libre ΔG_m dans le cas des surfactants. Cette approche a été présentée dans le paragraphe III.2. Une régression pas-à-pas a été utilisée, ce qui a permis de tester la signification des coefficients de la régression et de choisir le meilleur jeu de paramètres. L'équation retenue est de la forme :

$$\Delta G_m = c + s.\pi_2^H + a.\alpha_2^H + b.\beta_2^H + v.V_x \quad (\text{III.44})$$

On trouve dans le paragraphe I.3 et III.2 une description détaillée des paramètres caractéristiques de l'équation III.44.

L'écart standard Sd a été calculé à partir de l'expression suivante :

$$Sd = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta G_m^{\text{exp.}} - \Delta G_m^{\text{cal.}}}{\Delta G_m^{\text{exp.}}} \right)^2} * 100 \quad (\text{III.45})$$

où N est le nombre des points expérimentaux c'est-à-dire neuf dans le calcul présent (6 chlorophénols et 3 nitrophénols).

Les coefficients liés aux descripteurs du modèle L.S.E.R. sont reportés dans le tableau III.77; les valeurs de l'écart standard Sd (équation III.45) sont données dans la première colonne du tableau.

Tableau III.77 : Coefficients liés aux descripteurs du modèle L.S.E.R.

additif	Coefficients liés aux paramètres L.S.E.R.					
	Sd (%)	c	s	a	b	v
SDS	3,4	1599,00	-128,25	-	-1273,40	-1570,54
NP-10	2,2	1369,22	92,18	-258,67	-	-2039,71
Brij-30	18,5	-	-	-	1555,00	-1668,0
Sb-16	1,2	1383,62	-	-244,10	-118,32	-1427,10

Il est intéressant d'observer une bonne corrélation entre l'enthalpie libre et les paramètres du modèle L.S.E.R.

Nous avons également utilisé la corrélation proposée par Kamiya et Tanaka (1995), qui a été discutée dans le chapitre I.3, en nous limitant à une forme à deux paramètres :

$$\Delta G_m = m_r \cdot \Delta MR + i_p \cdot \Delta IP \quad (\text{III.46})$$

Dans le tableau III.78, nous avons rapporté les paramètres m_r et i_p liés aux paramètres ΔMR et ΔIP (équation III.46) et l'écart standard S_d (équation III.45).

Tableau III.78 : Coefficients liés aux paramètres ΔMR et ΔI .

	m_r	i_p	S_d (%)
NaCl	8,10	477,7	2,2
NaOH	8,56	-2872,3	38,5
HCl	5,38	731,3	8,9
SDS	-3,30	-906,6	6,8
NP-10	-10,80	-1549,1	1,5
Brij-30	-17,22	-2793,0	7,8
Sb-16	-6,27	-817,8	2,6

Les résultats obtenus (mise à part NaOH) sont homogènes et satisfaisants.

III.3.4.2 Capacité de solubilisation des surfactants $C_{i/s}$.

Dans tous les cas étudiés (à l'exception du NP-10), la concentration du surfactant était inférieure à la CMC correspondante. Pour quantifier l'effet des surfactants sur la solubilité, nous avons introduit le facteur $C_{i/s}$ qui détermine la capacité du surfactant à solubiliser le soluté "i". Il est défini par l'équation suivante :

$$C_{i/s} = \frac{\Delta m_s}{m_s} \quad (\text{III.47})$$

où Δm_s est l'augmentation de la molalité du soluté induit par la présence du surfactant et m_s la molalité du surfactant.

Nous donnons dans les tableaux III.79 à III.82 et sur les figures correspondantes l'évolution de la capacité de solubilisation $C_{i/s}$ du surfactant en fonction de la température.

Tableau III.79 : Capacité de solubilisation $C_{i/s}$ dans le système eau (1) + soluté (2) + SDS (3).

T/K	Ph	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP	2-NP	4-NP
293,15	13,00	3,98	1,26	0,17	0,75	4,76
298,15	12,46	4,11	1,31	0,18	0,81	5,45
303,15	12,11	4,24	1,33	0,18	0,88	5,95
308,15	11,95	4,37	1,33	0,19	0,94	6,28
313,15	11,98	4,49	1,31	0,20	1,00	6,42
318,15	12,21	4,62	1,27	0,21	1,06	6,38
323,15	12,63	4,75	1,21	0,22	1,12	6,16
328,15	13,24	4,88	1,13	0,23	1,18	5,76

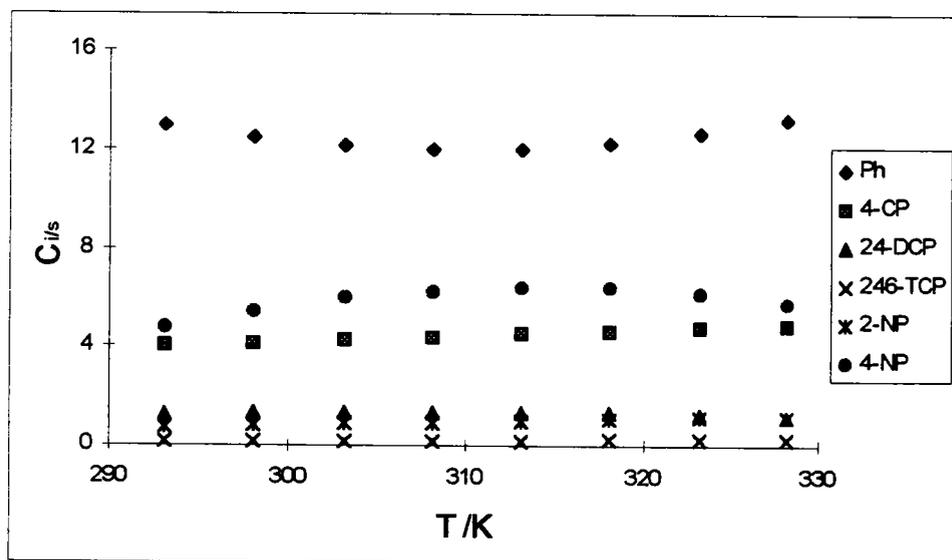


Tableau III.80 : Capacité de solubilisation $C_{i/s}$ dans le système eau (1) + soluté (2) + NP-10 (3).

T/K	Ph	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP	2-NP	4-NP
293,15	178,59	127,51	27,99	5,06	11,99	112,81
298,15	177,26	129,83	28,12	5,11	12,17	111,43
303,15	177,40	132,14	28,55	5,16	12,36	108,50
308,15	179,03	134,46	29,27	5,21	12,55	104,02
313,15	182,14	136,78	30,30	5,26	12,74	97,97
318,15	186,77	139,10	31,62	5,31	12,93	90,33
323,15	192,94	141,42	33,24	5,36	13,12	81,10
328,15	200,68	143,75	35,16	5,41	13,30	70,24

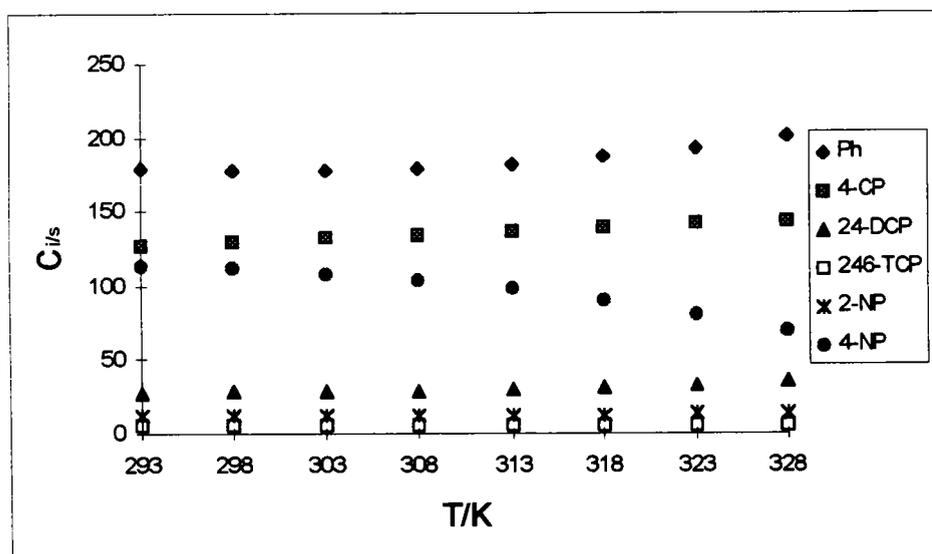


Tableau III.81 : Capacité de solubilisation $C_{i/s}$ dans le système eau (1) + soluté (2) + Brij-30 (3).

T/K	Ph	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP	2-NP	4-NP
293,15	505,51	156,24	34,30	6,20	14,69	138,22
298,15	541,12	159,08	34,46	6,27	14,92	136,53
303,15	563,88	161,92	34,98	6,33	15,15	132,94
308,15	573,81	164,76	35,87	6,39	15,38	127,46
313,15	570,86	167,60	37,12	6,45	15,61	120,05
318,15	554,94	170,44	38,74	6,51	15,84	110,71
323,15	525,85	173,29	40,73	6,57	16,07	99,40
328,15	483,36	176,14	43,08	6,63	16,30	86,11

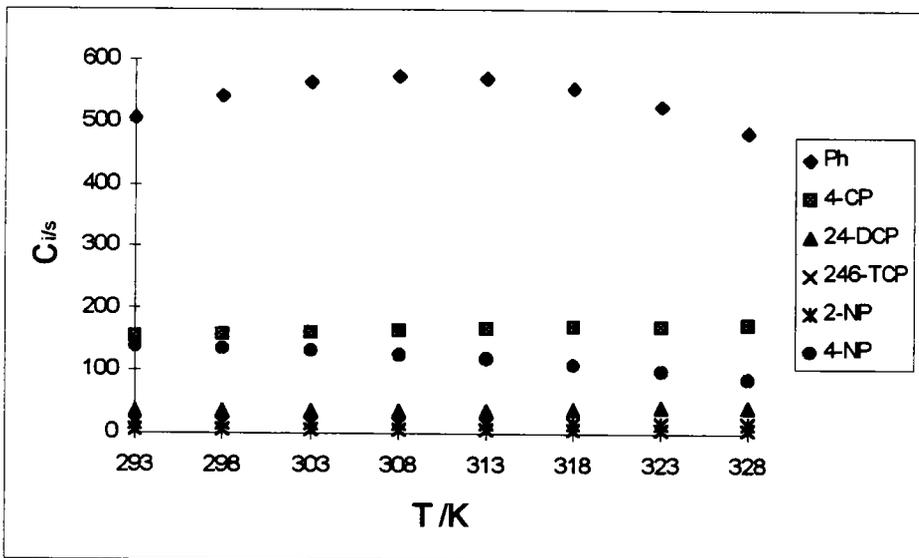
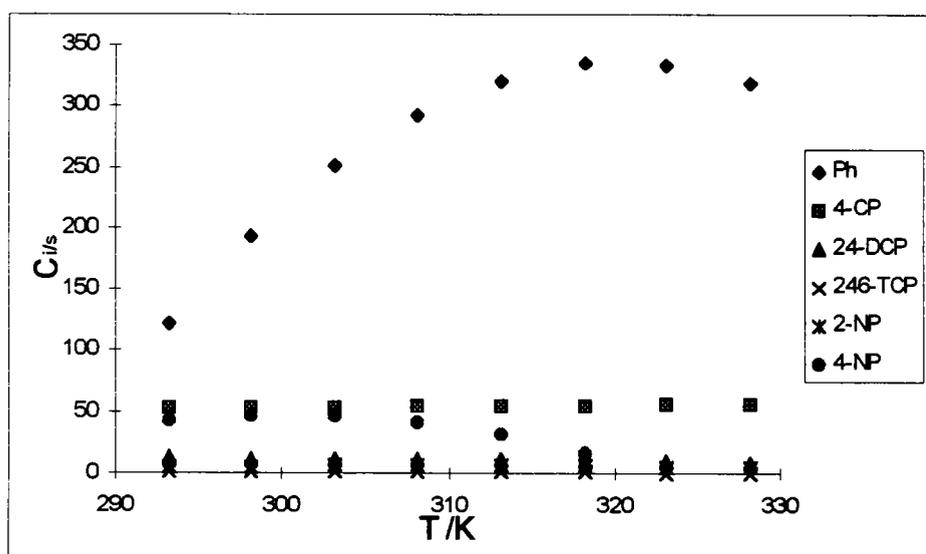


Tableau III.82 : Capacité de solubilisation $C_{i/s}$ dans le système eau (1) + soluté (2) + Sb-16 (3).

T/K	Ph	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP	2-NP	4-NP
293,15	121,89	52,51	12,42	1,97	4,79	42,11
298,15	193,31	53,07	12,37	1,77	5,61	46,88
303,15	250,25	53,63	12,17	1,57	6,15	46,65
308,15	292,79	54,18	11,82	1,38	6,42	41,40
313,15	320,96	54,74	11,31	1,18	6,42	31,09
318,15	334,69	55,30	10,65	0,98	6,15	15,70
323,15	333,86	55,86	9,83	0,79	5,60	-
328,15	318,26	56,42	8,86	0,59	4,78	-



Ces résultats montrent que :

* la capacité de solubilisation $C_{i/s}$ est importante dans les systèmes contenant le phénol et elle augmente dans le sens phénol > 4-chlorophénol > 4-nitrophénol > 2,4-dichlorophénol > 2-nitrophénol > 2,4,6-trichlorophénol.

* l'addition d'un atome de chlore ou d'un groupement NO_2 sur le noyau aromatique varie le caractère hydrophobe de la molécule de soluté et, par là-même, provoque une nette décroissance du paramètre $C_{i/s}$;

* la capacité de solubilisation C_{vs} reste constante en fonction de la température à l'exception du système eau + phénol + Sb-16.

Les valeurs de C_{vs} sont souvent très importantes (de l'ordre de plusieurs centaines de molécules de soluté solubilisées pour une molécule de surfactant). Ce phénomène peut être expliqué par la formation de micelles mixtes surfactant/soluté. Cette observation est importante pour les sciences de l'environnement. En effet, nous avons démontré que de très faibles quantités de surfactant sont capables de former avec des composés amphiphiles des micelles mixtes en augmentant considérablement leur solubilité dans l'eau. Cette augmentation de solubilité dans le cas du Brij-30 est de 29% pour le phénol et de 163% pour le 2,4,6-trichlorophénol.

Nous avons ensuite étudié les facteurs qui influencent la capacité de solubilisation C_{vs} .

Nous avons rapporté sur la figure III.38 l'évolution du logarithme népérien de la capacité de solubilisation C_{vs} des chlorophénols en fonction du pKa à 298,15 K ainsi que les équations correspondantes et le coefficient de corrélation R^2 .

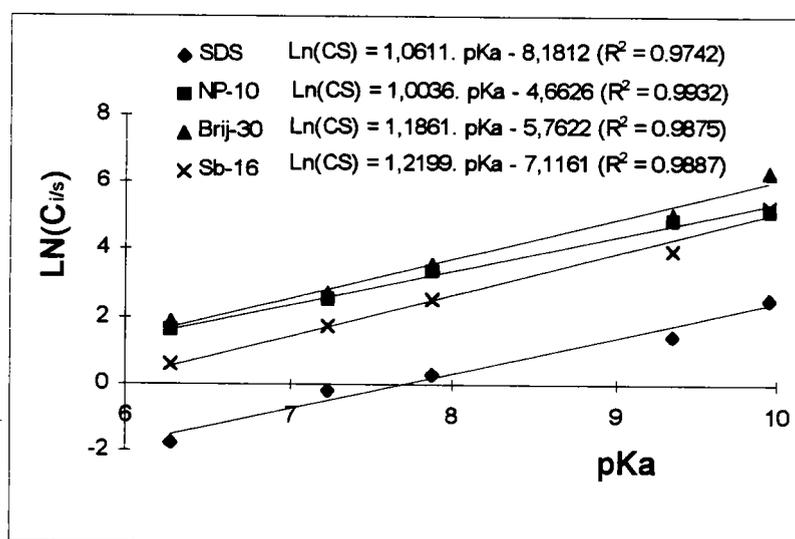


Figure III.38 : Evolution de $\ln(C_{vs})$ en fonction du pKa à 298,15 K.

Nous pouvons constater que le logarithme de C_{vs} croît de façon linéaire en fonction du pKa avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,97 pour tous les systèmes étudiés.

Enfin, les paramètres de solubilisation $C_{i/s}$ des chlorophénols et des nitrophenols (neuf composés) obtenus à 298 K ont été confrontés aux descripteurs du modèle L.S.E.R. par une procédure analogue à celle utilisée à la fin du paragraphe III.2.5.2.3. L'équation retenue est :

$$C_{i/s} = r.R_2^H + s.\pi_2^H + a.\alpha_2^H + b.\beta_2^H + v.V_x \quad (\text{III.48})$$

Nous avons rassemblé dans le tableau III.83 les coefficients r , s , a , b , et v (équation III.48) et le coefficient de corrélation R^2 obtenu en portant $C_{i/s\text{exp.}}$ en fonction de $C_{i/s\text{cal.}}$.

Tableau III.83 : Coefficients liés aux descripteurs du modèle L.S.E.R. pour la corrélation de la capacité de solubilisation $C_{i/s}$.

Coefficients liés aux descripteurs	additif			
	SDS	NP-10	Brij-30	Sb-16
r	-20,14	403	-820,67	-297,06
s	-5,85	-	-323,91	-109,59
a	21,76	317,41	942,95	334,36
b	71,16	409,09	3087,17	1097,59
v	-	-593,83	-	-
R^2	0,9974	0,9999	0,9985	0,9977

Nous pouvons constater que les coefficients de corrélation observés sont tous supérieurs à 0,99.

Malgré un faible nombre de points (neuf composés), ces résultats valident l'idée d'utiliser les descripteurs L.S.E.R. pour obtenir une information sur le processus de solubilisation des chlorophénols et des nitrophenols en présence de surfactants.

CHAPITRE IV

ISOTHERMES D'ADSORPTION

IV.1 INTRODUCTION.

Notre environnement est pour une grande part déterminé par les cycles et les processus d'échanges entre la terre, l'atmosphère, les mers, les eaux douces, les sédiments et les minéraux du sol (figure I.1).

De nombreuses réactions naturelles sont déterminées, accélérées ou ralenties par des processus de surface. Par conséquent, le devenir de tous les éléments dépend de leurs interactions avec des surfaces solides ou liquides.

Les interactions entre les molécules organiques polluantes et des surfaces solides donnent lieu aux phénomènes d'adsorption dont l'ampleur dépend de l'état énergétique du système et de la surface spécifique du solide. L'adsorption peut jouer un rôle important dans la distribution des polluants. Par conséquent, il est essentiel d'étudier les interactions entre les molécules organiques et des surfaces solides afin de mieux comprendre les processus de transfert et d'accumulation dans l'écosystème.

Dans ce travail, nous avons étudié les interactions entre le phénol, le 4-chlorophénol et des matériaux fossiles (asphaltènes; charbon). Nous avons également déterminé les propriétés adsorbantes de ces matériaux en utilisant la chromatographie liquide frontale qui permet d'établir les isothermes d'adsorption à différentes températures. Ces solides ont été sélectionnés en tant que systèmes modèles représentatifs de la matière organique dans le sol.

Il faut préciser que les interactions entre le phénol et les asphaltènes ont été utilisées par différents auteurs (Andersen, 1994; Barbour et Patersen, 1974) pour caractériser la densité des sites basiques des asphaltènes.

Plusieurs méthodes d'étude des isothermes d'adsorption ont été décrites dans la littérature. La plus connue est la méthode des ajouts, notée MA (Radke et Prausnitz, 1972; Farrier *et al.*, 1979; Itaya *et al.*, 1984; Paryjczak, 1986; Juang *et al.*, 1996). C'est une méthode statique (en batch) dans laquelle le matériau adsorbant est mis en présence de la solution contenant le soluté durant un temps suffisant pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint. L'étude analytique de la solution permet d'établir la concentration du soluté à l'équilibre et la quantité adsorbée. Dans notre étude expérimentale, nous avons utilisé une méthode dynamique, la chromatographie frontale, notée CF. Elle a été couramment utilisée pour étudier les phénomènes d'adsorption (Akgerman et Zardkoohi, 1996; Kiraly *et al.*, 1996; Miyabe et Suzuki, 1994; Thibaud *et al.*, 1992; 1993).

Nous avons étudié les systèmes suivants :

- eau + phénol + asphaltène,
- eau + 4-chlorophénol + asphaltène,
- eau + phénol + silice imprégnée par les asphaltènes,
- eau + 4-chlorophénol + silice imprégnée par les asphaltènes,
- eau + phénol + charbon brut,
- eau + phénol + charbon alkylé,
- eau + phénol + charbon oxygéné.

Les trois charbons (dont deux ont été modifiés chimiquement) proviennent d'un autre projet développé au laboratoire sur la réactivité et les propriétés des charbons (PICS 119 F-P CEI).

IV.2 METHODE EXPERIMENTALE.

IV.2.1 Principe de mesure.

La chromatographie en phase liquide permet avant tout de réaliser des analyses compositionnelles. Cependant, les phénomènes qui régissent la vitesse moyenne de cheminement des molécules introduites dans une colonne chromatographique ont pour origine des interactions avec la phase stationnaire. Il est donc possible d'utiliser cette technique pour caractériser ces interactions et pour établir les isothermes d'adsorption des solutés sur une phase stationnaire donnée.

D'une façon générale, une isotherme d'adsorption est la représentation, à une température donnée, de l'évolution de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de matériau adsorbant (q_e : mg/g) en fonction de la concentration du soluté en solution à l'équilibre (C_e : mol/l). Etablir l'isotherme revient à déterminer q_e pour diverses valeurs de C_e .

En chromatographie frontale, on détermine la quantité de soluté "i" retenue sur une phase stationnaire à partir d'une solution de concentration connue C_{i0} . La colonne est remplie de matériau adsorbant qui constitue la phase stationnaire. La granulométrie de la phase stationnaire doit être déterminée et connue.

La colonne est alimentée à partir de deux récipients, le premier contenant une solution de soluté de concentration connue C_{i0} et l'autre une solution contenant le solvant pur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur (réfractomètre, UV, etc) permettant de mesurer la concentration du soluté qui traverse la colonne. Une pompe véhicule à travers la colonne la solution jusqu'à ce qu'il y ait la saturation de la phase stationnaire, ce qui se traduit par une stabilité du signal du détecteur.

La figure IV.1 représente un chromatogramme type obtenu en CF. L'évolution du signal du détecteur observé au cours du temps doit permettre de calculer la quantité de soluté adsorbée.

Appelons V_{ieff} le voltage délivré par le détecteur. Considérons que V_{ieff} correspond à une concentration du soluté dans l'effluent C_{ieff} . Dans les conditions initiales, le soluté qui entre

dans la colonne est adsorbé totalement sur la phase stationnaire; C_{ieff} est négligeable et V_{ieff} a une valeur minimale (V_{min}). Il arrive un moment où la phase stationnaire n'adsorbe plus la totalité du soluté qui reste dans la colonne ce qui provoque une augmentation de C_{ieff} et par conséquent une augmentation de V_{ieff} .

Quand la concentration du soluté dans l'effluent devient égale à C_{io} , ceci indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Le signal du détecteur est maximal ($V_{\text{ieff}} = V_{\text{max}}$) et est noté V_{io} . La fin de la mesure correspond à une stabilisation du signal chromatographique à V_{io} .

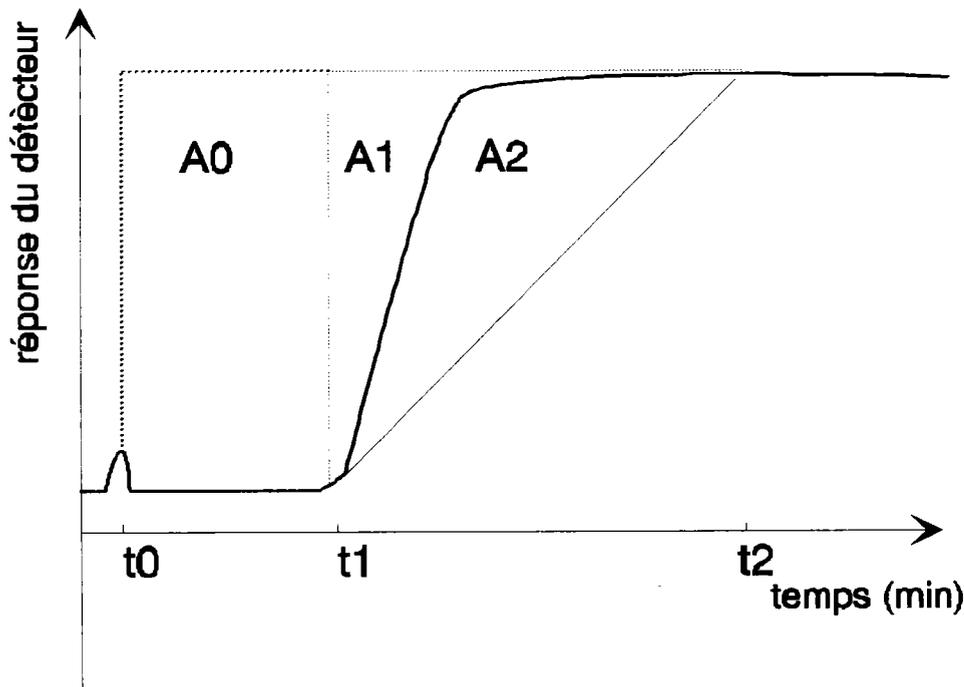


Figure IV.1 : Exemple de courbe obtenue en chromatographie frontale.

La détermination de la masse de soluté accumulée dans la colonne est réalisée à partir d'un bilan massique. La quantité totale de soluté qui entre dans la colonne au cours du temps est donnée par l'intégrale :

$$m_{\text{in}} = \int_{t_0}^t C_i v(t) dt \quad (\text{IV.1})$$

où t_0 correspond au temps de passage à travers la colonne d'un soluté non retenu (temps mort). Il est déterminé pour une colonne donnée à la température de travail.

$v(t)$ est le débit de la phase mobile [cm^3/min], supposé constant au cours du temps.

De même, la masse de soluté qui sort de la colonne au cours du temps est :

$$m_{\text{out}} = \int_{t_0}^t C_{\text{ieff}}(t)v(t)dt \quad (\text{IV.2})$$

Il vient que la masse de soluté accumulée est :

$$m_{\text{accum}} = m_{\text{in}} - m_{\text{out}} = \int_{t_0}^t [C_{\text{io}} - C_{\text{ieff}}(t)] v(t) dt \quad (\text{IV.3})$$

Il convient de remarquer que la concentration du soluté dans l'effluent, C_{ieff} , n'est pas constante au cours du temps.

En pratique, on mesure un voltage V_{ieff} avec le détecteur. Ce voltage est proportionnel à la concentration du soluté dans l'effluent C_{ieff} . Il faut donc procéder à un étalonnage et établir une relation entre V_{ieff} et C_{ieff} . La relation entre V_{ieff} et C_{ieff} est linéaire dans le domaine des concentrations étudiées (voir paragraphe IV.3.4).

$$C_{\text{ieff}} = p_{\text{cf}} V_{\text{ieff}} \quad (\text{IV.4})$$

où p_{cf} est le coefficient de proportionnalité entre C_{ieff} et V_{ieff} ; p_{cf} dépend de la température et de la nature du soluté.

La masse accumulée est donnée par :

$$m_{\text{accum}} = v(t)p_{\text{cf}} \int_{t_0}^t (V_{\text{io}} - V_{\text{ieff}})dt \quad (\text{IV.5})$$

L'intégrale $\int_{t_0}^t [V_{\text{io}} - V_{\text{ieff}}]dt$ est déterminée par l'aire au dessus de la courbe de réponse du détecteur :

$$\int_{t_0}^t (V_{io} - V_{ieff}) dt = A_0 + A_1 \quad (IV.6)$$

De plus, une partie du soluté retenu dans la colonne n'est pas adsorbée, mais simplement présente entre les grains de l'adsorbant. Pour tenir compte de ce phénomène, on introduit la porosité de la phase stationnaire ε ; finalement, la masse de soluté adsorbée est donnée par :

$$m_{ads} = m_{accum} - C_o v_o \varepsilon \quad (IV.7)$$

où v_o est le volume de la colonne.

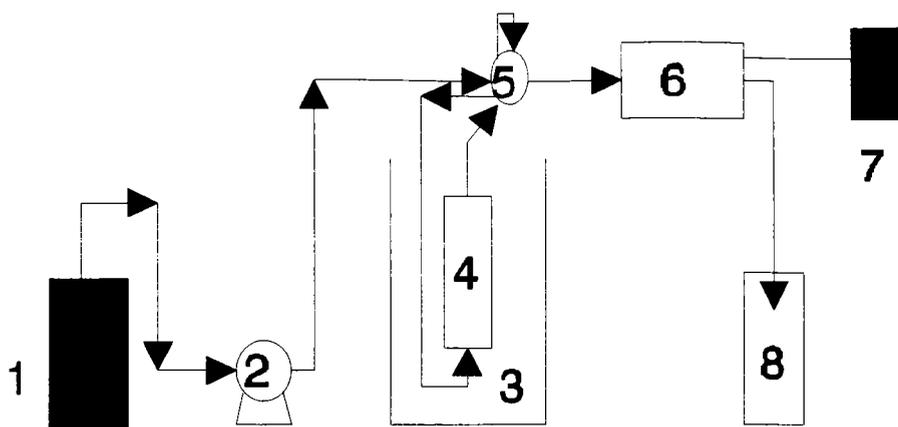
Pour établir une isotherme d'adsorption, il faut connaître la porosité ε . Dans cette étude, nous avons déterminé systématiquement la granulométrie et la porosité de la phase stationnaire.

La masse adsorbée rapportée à la masse de la phase stationnaire est donnée par la relation suivante :

$$q_e = m_{ads} / \text{masse de la phase stationnaire} \quad (IV.8)$$

IV.2.2. Description du dispositif.

Le système chromatographique (figure IV.2) est équipé d'une pompe Shimadzu LC-6A, d'un détecteur à indice de réfraction R.I.DETECTOR IOTA, d'une vanne d'injection Rhéodyne et d'une colonne de 5 cm de longueur. La colonne dans laquelle est réalisé l'équilibre d'adsorption est immergée dans un bain dont la température est réglée à $\pm 0,1$ K avec un thermostat. L'acquisition et le traitement des données chromatographiques sont réalisées avec un micro-ordinateur muni du logiciel Borwin fourni par la société JMBS DEVELOPPEMENTS.



- | | |
|----------------------------------|-------------------------------|
| 1. Réservoir de la phase mobile. | 5. Rhéodyne. |
| 2. Pompe à piston. | 6. Détecteur (réfractomètre). |
| 3. Bain thermostaté. | 7. Acquisition des données. |
| 4. Colonne. | 8. Réservoir à déchets. |

Figure IV.2 : Dispositif expérimental basé sur le principe de la chromatographie Frontale (CF).

IV.3 PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA PHASE STATIONNAIRE.

IV.3.1 Préparation de la phase stationnaire.

Nous avons étudié l'adsorption sur les matériaux suivants :

- le charbon brut de la région de Dombass (Ukraine),
- le produit d'alkylation de ce charbon,
- le produit d'oxydation de ce charbon,
- les asphaltènes de pétrole floclés,
- les asphaltènes de pétrole déposés sur de la silice.

IV.3.1.1 Charbon.

Les charbons modifiés sont obtenus à partir du charbon polyanion. Ce dernier provient de la réduction du charbon brut de la région de Donbass (Ukraine) par le potassium dans le tétrahydrofurane (THF) en présence de naphthalène utilisé comme agent de transfert d'électrons.

Le charbon alkylé est obtenu par alkylation du charbon polyanion avec l'iode d'éthyle dans le THF. Le charbon oxygéné provient de l'oxydation du charbon polyanion par l'oxygène moléculaire.

L'analyse centésimale des trois charbons est reportée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques centésimales des charbons étudiés.

	analyse élémentaire % Vol.			rapports atomiques		Surface spécifique BET (m ² /g)
	C	H	O	H/C	O/C	
Charbon brut	85,9	5,0	6,4	0,70	0,056	25
Charbon alkylé	86,0	6,9	4,2	0,96	0,037	35
Charbon oxygéné	77,8	4,8	13,8	0,74	0,133	30

Les analyses faites sur ces charbons ont été décrites par Nosyrev *et al.* (1996).

IV.3.1.2 Asphaltènes.

Le terme asphaltènes apparaît pour la première fois en 1837 lorsque Boussingault l'utilise pour caractériser des bitumes : il différencie alors les "Pétrolènes", constituants volatils et solubles dans l'éther et les "asphaltènes", solides insolubles dans l'alcool mais solubles dans l'essence de turpentine.

Dans la pratique, le terme asphaltènes désigne le dépôt soluble obtenu à partir du brut de pétrole traité à l'heptane puis au toluène. La figure IV.3 indique le procédé recommandé par la norme NF T 60-115 pour l'obtention des asphaltènes.

Les asphaltènes utilisés dans notre étude ont été obtenus suivant la norme NF T 60-115 à partir d'asphaltes provenant d'Arabie Saoudite.

Les extractions ont été effectuées sur des d'échantillons de 20 g d'asphalte broyé.

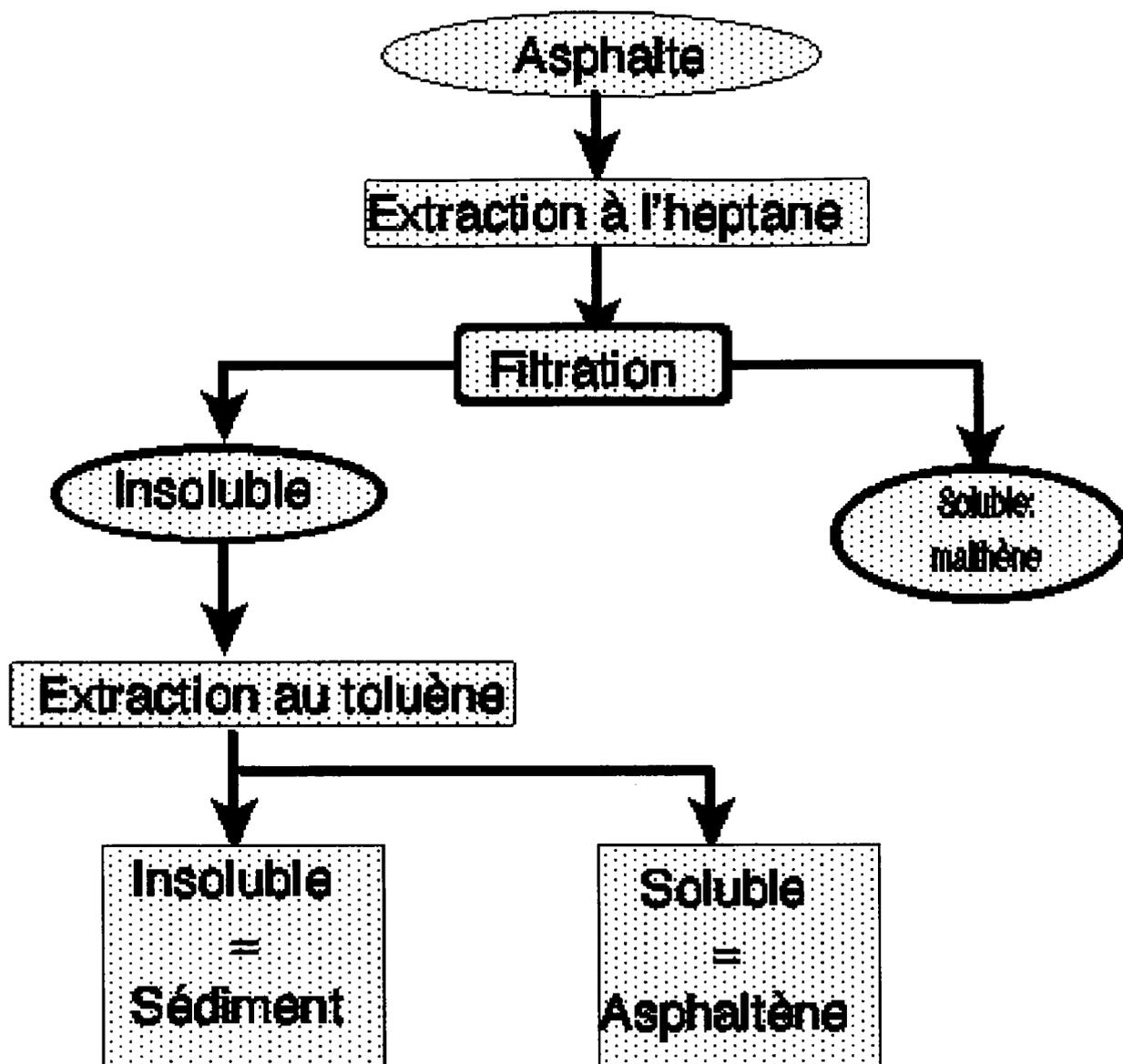


Figure IV.3 : Préparation des asphaltènes (norme NF T 60-115).

IV.3.1.3 Imprégnation de la silice avec des asphaltènes.

Pour déposer les asphaltènes sur la silice (Mesh Chromosorb 60-80 WAW-DMCS), une masse de silice de 2,8430g est mélangée avec une solution d'asphaltènes dans le tétrahydrofurane (THF) (0,4581g dans 10 ml de solvant).

L'évaporation du solvant est réalisée pendant 3 heures à 523 K, à l'aide d'un évaporateur rotatif tournant à vitesse minimale, afin de ne pas broyer les grains du support et d'obtenir un dépôt homogène d'asphaltènes sur la silice.

Nous avons constaté qu'une imprégnation de la silice par les asphaltènes à 15% était nécessaire pour obtenir le recouvrement total de la surface de la silice.

IV.3.2 Caractérisation de la phase stationnaire.

IV.3.2.1 Détermination de la granulométrie.

Les asphaltènes ou le charbon sont broyés puis sélectionnés à l'aide de tamis standard.

Les mesures des isothermes d'adsorption ont été effectuées avec une granulométrie de 0,2-0,63 mm.

IV.3.2.2 Remplissage de la colonne.

En chromatographie, la qualité d'une étude dépend beaucoup de la colonne utilisée, donc de son remplissage. L'action simultanée d'un agitateur vibrant et d'un léger vide permet d'introduire la phase stationnaire dans la colonne et de la tasser de façon homogène (Tranchant, 1982, Rosset et *al.* 1991). Cette opération est couramment utilisée dans le cas des colonnes destinées à la chromatographie en phase gazeuse. Nous avons appliqué la même méthode pour le remplissage des colonnes de chromatographie liquide, pour les motifs suivants:

- le débit avec lequel nous travaillons est très faible: 0,5 ml/min,
- la pression dans la colonne est de quelques Bars (< 3 Bars),
- la granulométrie de la phase stationnaire est importante (0,2-0,63 mm).

IV.3.2.3 Détermination de la porosité.

La porosité de la phase stationnaire est déterminée avec deux méthodes basées respectivement sur la chromatographie en phase liquide et sur la chromatographie en phase gazeuse.

Chromatographie en phase liquide :

La porosité de la phase stationnaire est définie, en chromatographie, par l'équation :

$$\varepsilon = \frac{V_M}{V_c} = \frac{V_i + V_p}{V_c} \quad (\text{IV.9})$$

où :

V_M : volume de la phase mobile contenue dans la colonne (volume mort),

V_c : volume de la colonne,

V_i : volume interstitiel,

V_p : volume des pores de la phase stationnaire.

Le volume mort V_M est déterminé en injectant un composé non retenu par la phase stationnaire. Si on appelle t_M le temps que met le soluté pour traverser la colonne (temps mort), on peut calculer V_M par la relation :

$$V_M = t_M v(t) \quad (\text{IV.10})$$

De plus, le volume de la colonne est donné par :

$$V_c = \frac{\pi d_c^2 L_c}{4} \quad (\text{IV.11})$$

où d_c et L_c sont respectivement le diamètre et la longueur de la colonne. En combinant les expressions IV.9 à IV.11, on obtient :

$$\varepsilon = \frac{V_M}{V_c} = \frac{4t_M v(t)}{\pi d_c^2 L_c} \quad (\text{IV.12})$$

Dans le cas où les asphaltènes constituent la phase stationnaire, la détermination de la porosité n'est pas évidente. En effet, leur structure est mal connue, et par là même, leurs interactions avec les solutés. Nous avons donc cherché un soluté non retenu par la phase

stationnaire en injectant différents composés de faible taille, inertes vis-à-vis des asphaltènes. Nous avons ensuite sélectionné celui qui a été le moins retenu; c'était le cas de l'acétone.

Cette première méthode a été appliquée à la détermination de la porosité de la phase stationnaire composée d'asphaltènes ou de charbon de granulométrie 0,2-0,63 mm. Trois colonnes de longueur différente ont été utilisées. Les résultats sont regroupés dans les tableaux IV.2 et IV.3.

Tableau IV.2 : Porosité des asphaltènes de granulométrie 0,2-0,63 mm.

	colonne (1)			colonne (2)			colonne (3)		
L_c (cm)	15			5			2		
d_c (mm)	4,6			4,6			4,6		
$v(t)$ (cm ³ /min)	0,5			0,5			0,5		
n° des essais	1	2	3	1	2	3	1	2	3
t_M (min)	2,16	2,15	2,16	0,75	0,74	0,74	0,28	0,29	0,29
$t_{M \text{ moyen}}$ (min)	2,16			0,74			0,28		
ε	0,43			0,45			0,44		

Tableau IV.3 : Porosité des charbons de granulométrie 0,2-0,63 mm.

	Porosité
Charbon brut	0,62
Charbon alkylé	0,63
Charbon oxygéné	0,63

Chromatographie en phase gazeuse :

Le principe de la détermination de la porosité est le même que précédemment. Les mesures ont été effectuées avec des échantillons d'asphaltènes de granulométrie différente : 0,1-0,2 mm et 0,2-0,63 mm, et des asphaltènes déposés sur de la silice (taux d'imprégnation 10 et 15%). Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Porosité des asphaltènes de granulométrie 0,1-0,2 et 0,2-0,63 mm.

	10% Asph	15% asph	Asph 0,1-0,2 mm	Asph 0,2-0,63 mm
ε	0,68	0,69	0,49	0,43

En comparant les deux méthodes, nous obtenons un écart relatif de 2,3% dans le cas des asphaltènes de granulométrie 0,2-0,63 mm. La concordance entre ces deux méthodes peut être considérée comme satisfaisante.

Avant de commencer les mesures, nous avons procédé à la vérification du fonctionnement du dispositif expérimental. Ainsi, nous avons vérifié :

- l'homogénéité du remplissage de la colonne,
- la reproductibilité des mesures en comparant les courbes de deux expériences réalisées dans les mêmes conditions,
- l'influence de la cinétique d'adsorption sur les résultats (en comparant les résultats obtenus avec des débits différents).

IV.3.3 Etalonnage - Relation $V = f(C)$.

La détermination de la quantité de soluté adsorbée sur la phase stationnaire nécessite la conversion de la réponse du détecteur V_{eff} (volts) en unité de concentration (voir paragraphe IV.2). Pour chaque soluté étudié, il convient de déterminer le facteur de proportionnalité p_{cf} entre V_{eff} et C_{eff} (équation IV.4).

On prépare tout d'abord différentes solutions de phénol ou de 4-chlorophénol de concentration connue C_{io} , comprise entre 10% et 50% de la solubilité du composé "i" dans l'eau. La composition est déterminée par des pesées environ exactes réalisées avec une balance de précision (10^{-4} g).

Chaque solution est filtrée avec des filtres en téflon ayant des pores de $0,45 \mu\text{m}$ de diamètre, puis dégazée par un barbotage avec de l'hélium. La qualité de l'eau est contrôlée avec un conductimètre (conductivité $< 0,8 \mu\text{S/cm}$).

On fait ensuite passer chaque solution étalon dans le circuit chromatographique extérieur à la colonne (colonne shuntée au niveau de la vanne Rhéodyne) à un débit de 0,4-0,5 cm³/min, puis on rapporte sur un graphe le voltage délivré par le détecteur, V_{io} , en fonction de la concentration de la solution, C_{io} . Dans le domaine de concentration étudié, la réponse du détecteur est linéaire (figure IV.4). Le coefficient de proportionnalité p_{cf} est déterminé par une régression linéaire.

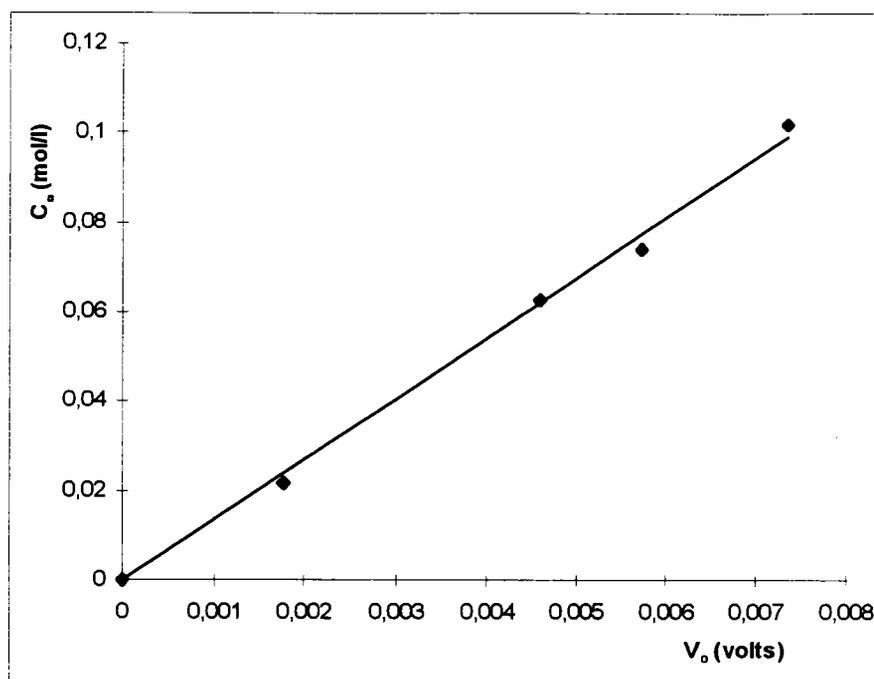


Figure IV.4 : Evolution du voltage V_o en fonction de la concentration C_o dans le cas du 4-chlorophénol à 308 K.

Nous avons réalisé l'étalonnage avec deux solutés, le phénol et le 4-chlorophénol, à 293, 298, 303 et 308 K. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Coefficient de proportionnalité p_{cf} entre V_{io} et C_{io} pour le phénol et le 4-chlorophénol à différentes températures.

T (K)	phénol	4-chlorophénol
293	21,08	39,70
298	20,07	27,83
303	19,18	19,58
308	18,86	13,51

Pour valider la méthode chromatographique, nous avons comparé l'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon brut obtenue par cette méthode avec les résultats de la méthode des ajouts (tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Adsorption à 298 K du phénol sur le charbon brut mesurée par la MA et la CF.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	$\left \frac{m_{adsMA} - m_{adsCF}}{m_{adsMA}} \right \cdot 100$
	MA	CF	
0,0224	37,25	38,04	2,12
0,0832	56,55	55,25	2,30
0,1142	83,45	87,10	4,37

Les écarts moyens que nous observons entre les valeurs de q_e obtenues avec les deux méthodes sont toujours inférieurs à 5%. Ils peuvent être considérés comme satisfaisants.

IV.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION.

IV.4.1 Résultats expérimentaux.

Nous avons établi les isothermes d'adsorption :

- du phénol et du 4-chlorophénol à 4 températures différentes (293, 298, 303 et 308 K) dans le cas des asphaltènes,
- du 4-chlorophénol à 4 températures différentes (293, 298, 303 et 308 K) dans le cas de la silice imprégnée d'asphaltènes
- du phénol à 308 K dans le cas de la silice imprégnée d'asphaltènes,
- du phénol à 298 K dans le cas des trois types de charbon étudiés; dans ce dernier cas, nous avons également établi les isothermes de désorption.

IV.4.1.1 Phase stationnaire : asphaltènes.

Nous avons effectué des mesures à 293, 298, 303 et 308 K pour cinq compositions correspondant à des molarités comprises entre 10% et 50% de la solubilité du composé phénolique.

Dans ce qui suit, nous donnons les résultats expérimentaux sous forme de tableaux (IV.7 à IV.14) et sur les figures (IV.5 à IV.12). Sur ces figures, la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant (q_e) est représentée en fonction de la concentration de l'adsorbant C_e à l'équilibre .

Tableau IV.7 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 293 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0904	28,00
0,1749	72,11
0,2582	140,18
0,3443	197,29
0,4304	291,46

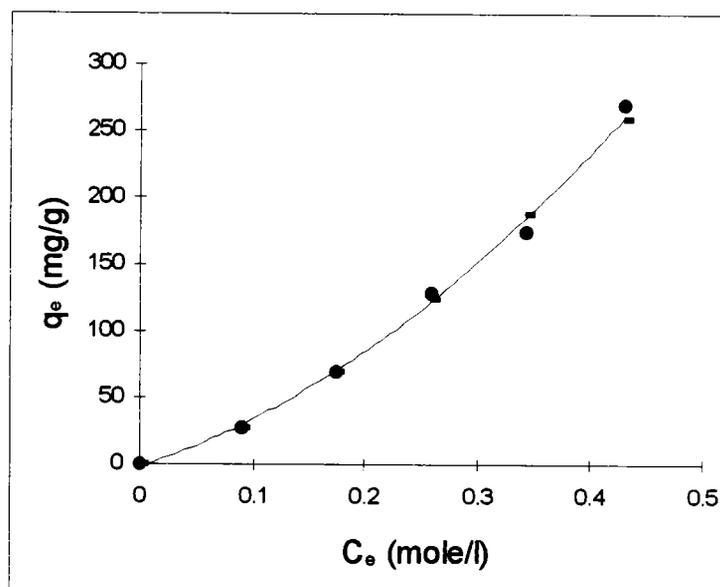


Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 293 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

Tableau IV.8 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 298 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0904	26,95
0,1749	69,08
0,2582	129,19
0,3443	174,73
0,4304	269,59

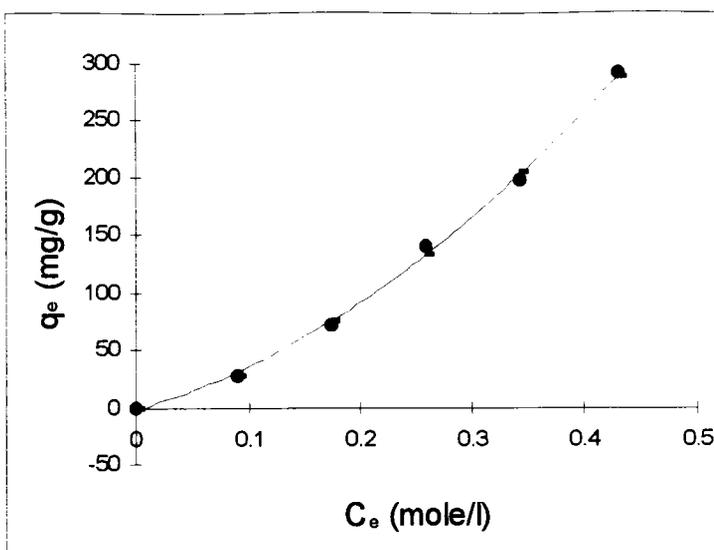


Figure IV.6: Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 298 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

Tableau IV.9 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 303 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0904	26,16
0,1749	64,14
0,2582	115,84
0,3443	153,19
0,4304	224,30

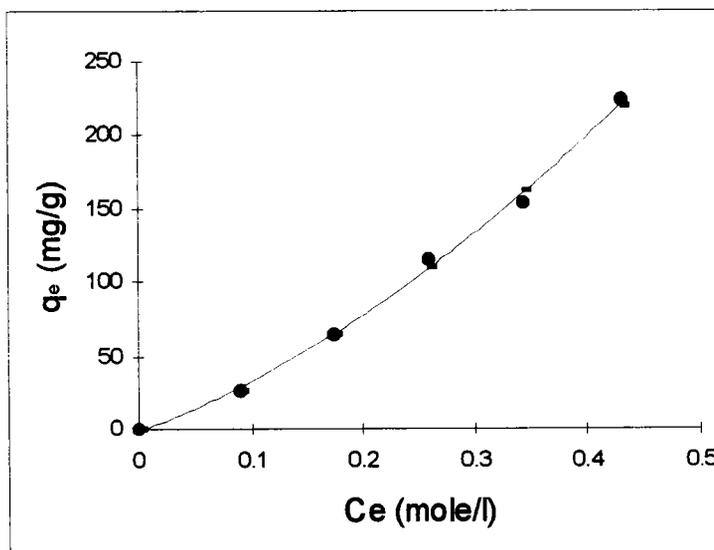


Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 303 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

Tableau IV.10 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 308 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0904	25,22
0,1749	60,27
0,2582	102,87
0,3443	143,06
0,4304	202,94

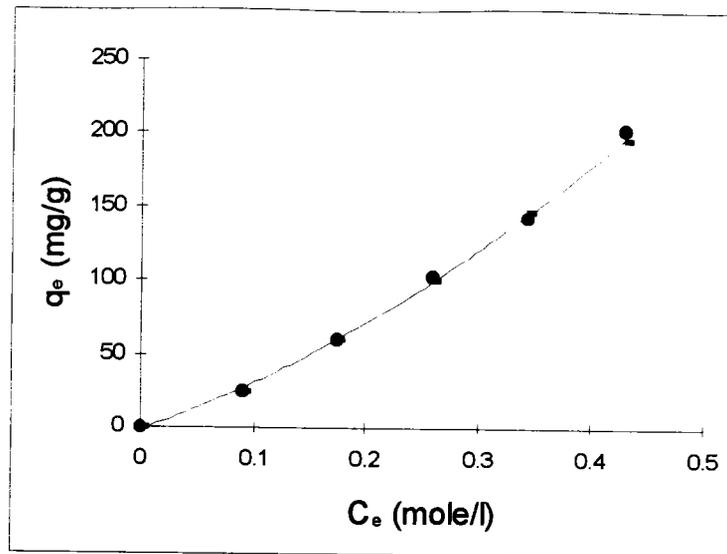


Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 308 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

Tableau IV.11 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 293 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0200	38,41
0,0621	90,80
0,1039	161,68
0,1425	243,04
0,1749	406,06

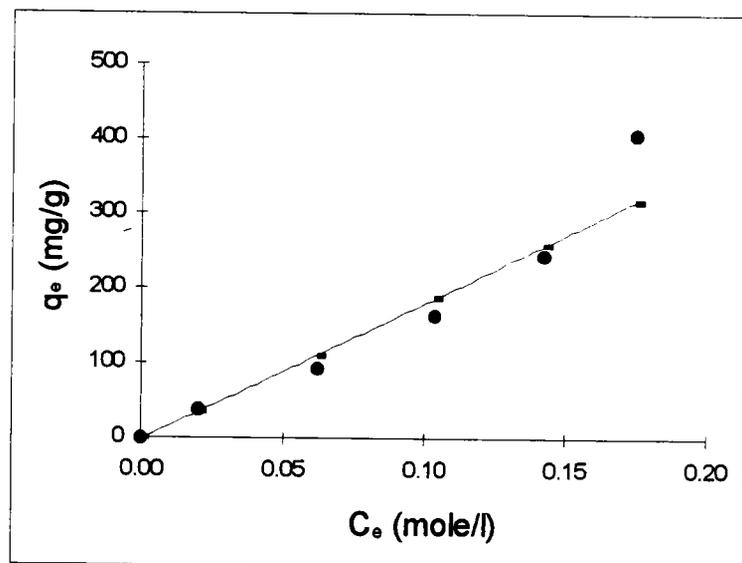


Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 293 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

Tableau IV.12 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 298 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0200	35,46
0,0621	81,46
0,1039	144,59
0,1425	209,15
0,1749	346,68

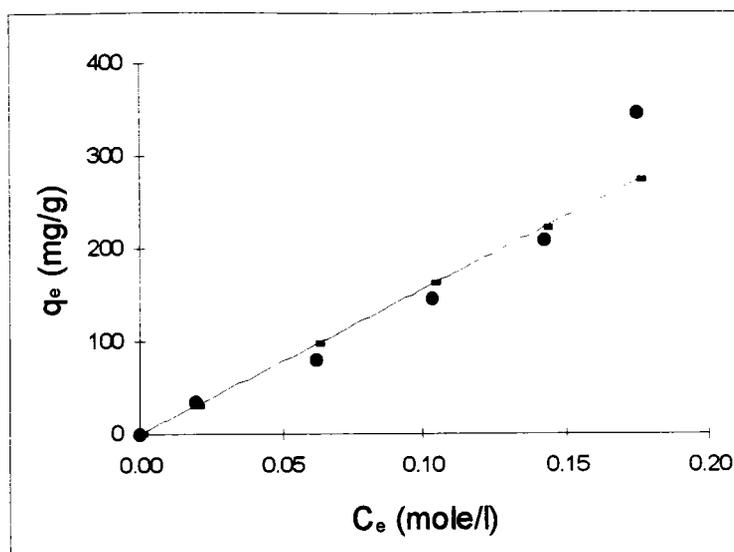


Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 298 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

Tableau IV.13 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 303 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0200	30,80
0,0621	71,17
0,1039	121,38
0,1425	186,18
0,1749	310,15

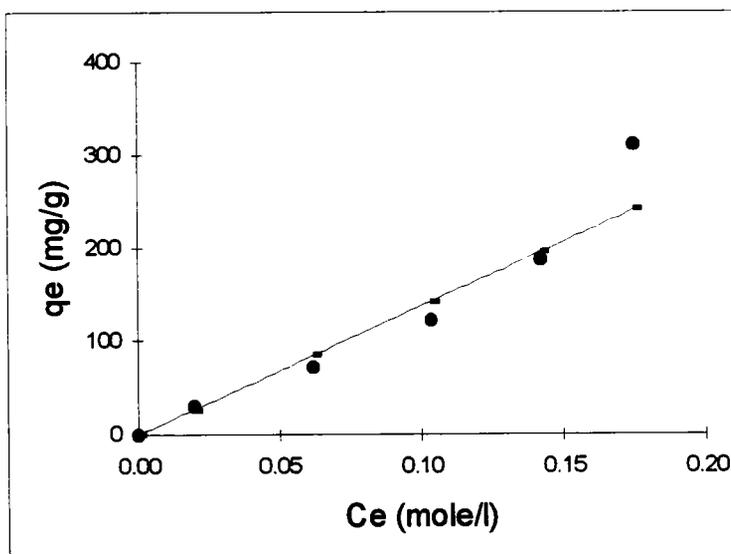


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 303 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

Tableau IV.14 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 308 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0200	27,61
0,0621	61,63
0,1039	109,27
0,1425	150,55
0,1749	246,43

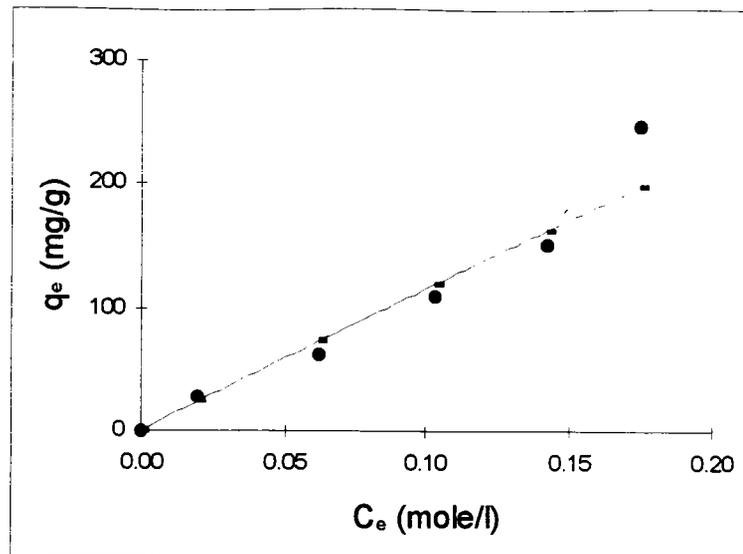


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) à 308 K. •: données expérimentales, —: modèle de Freundlich.

IV.4.1.2 Phase stationnaire : asphaltènes déposés sur la silice.

Nous avons effectué des mesures à 293, 298, 303 et 308 K dans le cas du 4-chlorophénol et à 308 K dans le cas du phénol pour cinq compositions correspondantes à des molarités comprises entre 10% et 50% de la solubilité du composé phénolique.

Dans ce qui suit, nous donnons les résultats expérimentaux sous forme de tableaux (IV.15 à IV.19) et de figures (IV.13 à IV.17). Sur ces figures, la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant q_e est représentée en fonction de la concentration de l'adsorbat C_e à l'équilibre .

Tableau IV.15 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 308 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0448	9,61
0,0832	16,28
0,1142	28,50
0,1793	47,13
0,2665	58,68

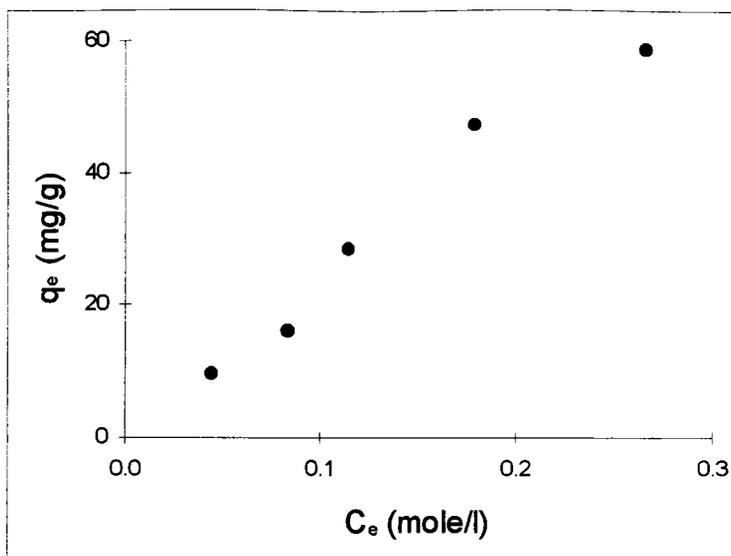


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 308 K.

Tableau IV.16 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 293 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0215	32,23
0,0625	60,57
0,0738	88,93
0,1026	151,12
0,1729	180,99

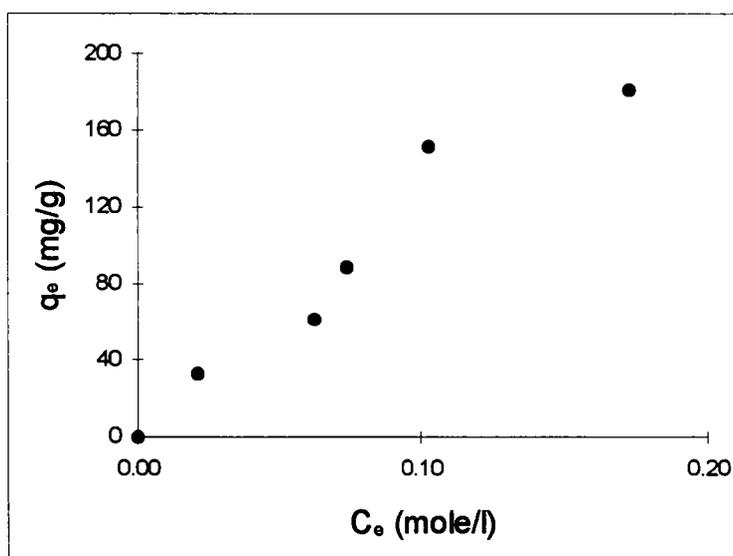


Figure IV.14 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 293 K.

Tableau IV.17 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 298 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0215	21,13
0,0625	48,17
0,0738	78,85
0,1026	107,77
0,1729	140,73

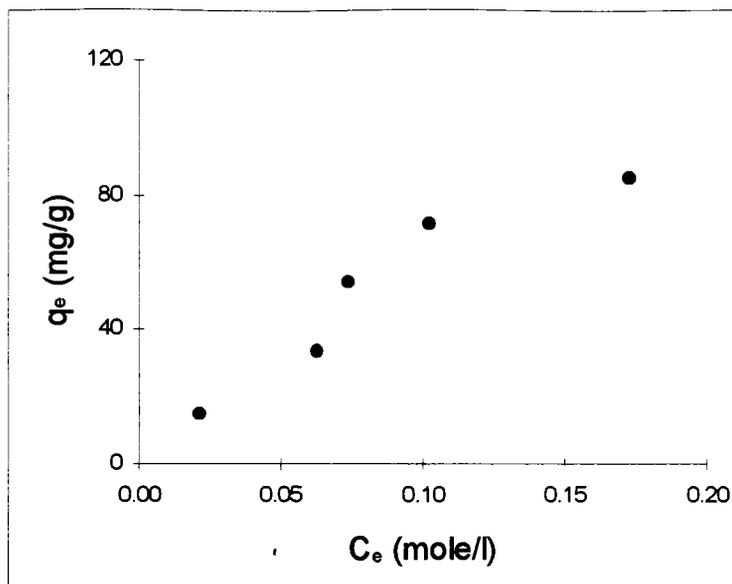


Figure IV.15 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 298 K.

Tableau IV.18 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 303 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0215	15,02
0,0625	33,60
0,0738	71,21
0,1026	53,75
0,1729	85,29

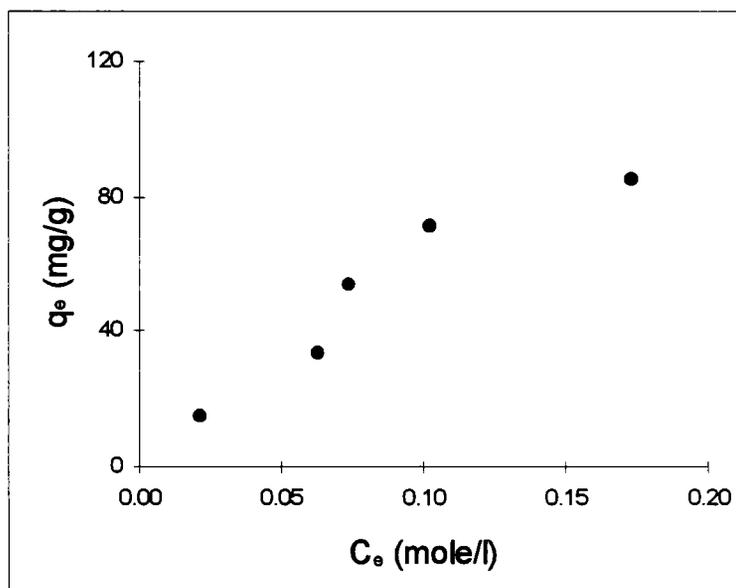


Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 303 K.

Tableau IV.19 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 308 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)
0,0215	7,74
0,0625	28,59
0,0738	39,64
0,1026	48,63
0,1729	59,71

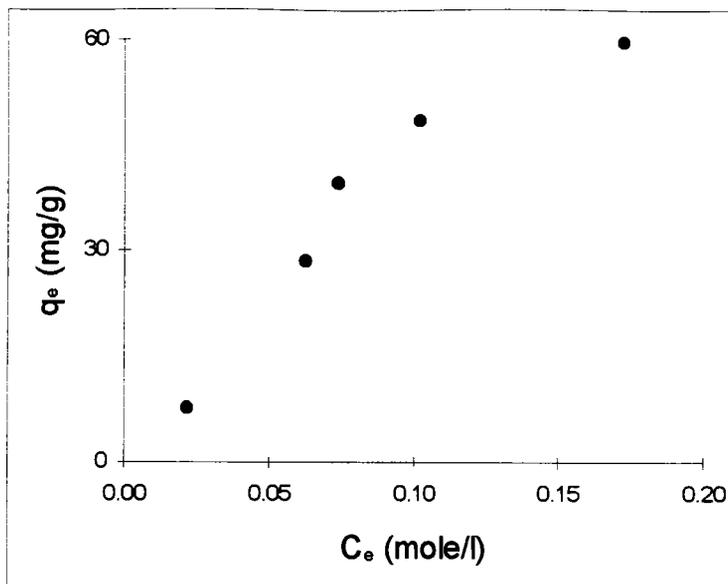


Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 308 K.

IV.4.1.3 Phase stationnaire : charbon.

Nous avons effectué des mesures à 298 K pour huit compositions correspondant à des molarités comprises entre 10% et 50% de la solubilité du phénol.

Dans ce qui suit, nous donnons les résultats expérimentaux sous forme de tableaux (IV.20 à IV.22) et de figures (IV.18 à IV.20). Sur ces figures, la quantité adsorbée q_e et la quantité désorbée q_d par unité de masse d'adsorbant sont représentées en fonction de la concentration à l'équilibre d'adsorption C_e . Dans le cas du charbon oxygéné, les résultats sont corrélés en utilisant l'équation de Langmuir.

Tableau IV.20 : Isothermes d'adsorption et de désorption du phénol sur le charbon brut à 298 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)	q_d (mg/g)
0,0022	17,17	16,72
0,00224	38,04	36,40
0,0448	37,22	35,85
0,0639	48,93	50,74
0,0832	55,25	59,98
0,1142	87,10	92,48
0,1793	135,73	133,53
0,2665	154,60	162,73

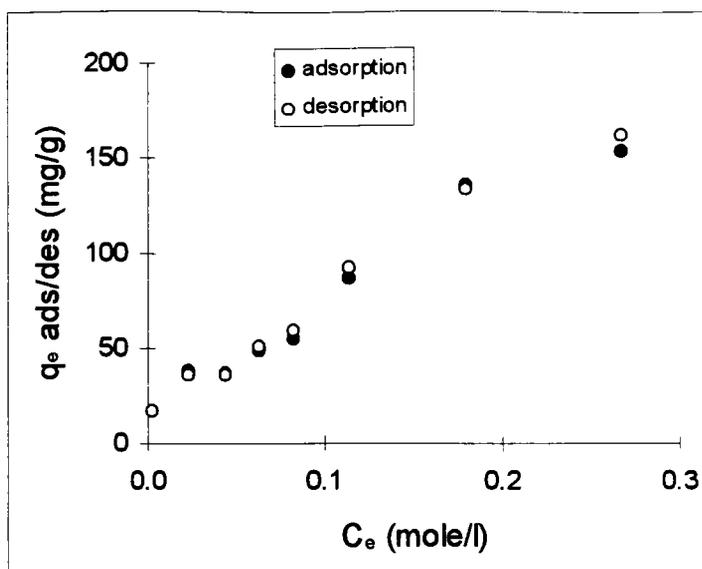


Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption et de désorption du phénol sur le charbon brut à 298 K.

Tableau IV.21 : Isothermes d'adsorption et de désorption du phénol sur le charbon alkylé à 298 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)	q_d (mg/g)
0,0022	44,88	44,68
0,00224	97,07	97,25
0,0448	104,56	104,56
0,0639	107,05	98,16
0,0832	121,36	119,73
0,1142	203,60	206,84
0,1793	275,11	274,04
0,2665	291,55	298,39

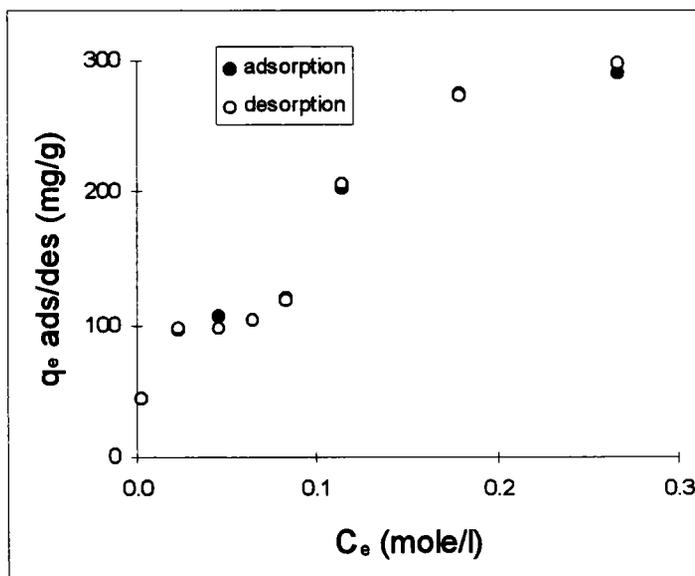


Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption et de désorption du phénol sur le charbon alkylé à 298 K.

Tableau IV.22 : Isothermes d'adsorption et de désorption du phénol sur le charbon oxygéné à 298 K.

C_e (mole/l)	q_e (mg/g)	q_d (mg/g)
0,0125	30,21	28,31
0,0250	58,71	56,10
0,0500	94,45	93,35
0,0770	129,19	128,54
0,1000	141,35	138,90
0,2000	157,51	154,91
0,2600	163,91	161,73

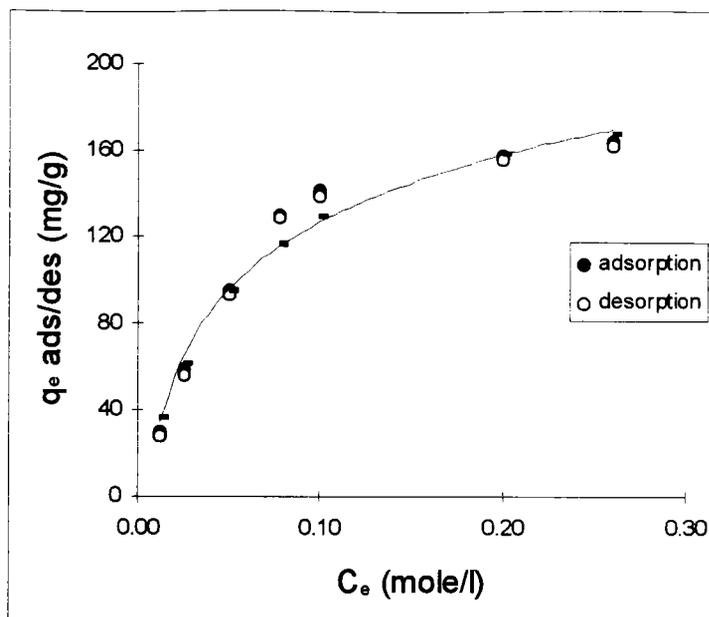


Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption et de désorption du phénol sur le charbon oxygéné à 298 K ●: adsorption, ○: désorption, —: modèle de Langmuir I.

On peut constater que, d'une façon générale, l'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol est d'autant moins importante que la température est élevée. En chauffant, on favorise la désorption du soluté.

IV.4.2 Discussion.

IV.4.2.1 : Phase stationnaire : Asphaltènes.

Dans le cas où la phase stationnaire est constituée d'asphaltènes, la forme des courbes obtenues avec le phénol et le 4-chlorophénol suggère des isothermes conformes au modèle de Freundlich (évolution exponentielle de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre).

Les phénols possèdent un caractère acide et se fixent sur la surface ou dans les pores de la phase stationnaire en fonction des sites basiques disponibles. Il est fort possible que les

phénols pénètrent dans la structure asphalténique. Le pKa du 4-chlorophénol est plus faible que celui du phénol, ce qui confirme le rôle des interactions acide-base dans les phénomènes d'adsorption des phénols sur les asphaltènes.

L'augmentation de la concentration permet d'activer une adsorption coopérative (Giles *et al.*, 1960).

La quantité de soluté adsorbé sur les asphaltènes est beaucoup plus grande dans le cas du 4-chlorophénol que du phénol (pour une concentration de 0,2 mole/l, q_e est de l'ordre de 450 mg/g pour le 4-chlorophénol contre environ 70 mg/g pour le phénol).

IV.4.2.2 : Phase stationnaire : Silice imprégnée à 15% d'asphaltènes.

Lorsque les asphaltènes sont déposés sur de la silice, les quantités adsorbées sont plus faibles et la forme des isothermes obtenues est différente. On distingue nettement deux étapes d'adsorption. La transition entre ces deux étapes est observée pour des concentrations de l'ordre de 0,1 mole/l. Cette modification de la forme de l'isotherme suivant la concentration est probablement due à un changement de l'organisation des molécules de phénol ou de 4-chlorophénol à la surface.

Les asphaltènes déposés sur la silice ont probablement une structure plus compacte que les asphaltènes floculés. Par conséquent, la pénétration des phénols est limitée et nous observons essentiellement une adsorption à la surface. Le fait que l'adsorption soit plus faible dans ce cas, confirme l'hypothèse de la pénétration (absorption) des phénols à l'intérieur de la structure asphalténique. D'ailleurs, nous avons observé un gonflement des asphaltènes quand ils sont mis en contact avec les chlorophénols.

Là encore, on constate que l'adsorption du 4-chlorophénol est plus importante que celle du phénol (pour une concentration de 0,2 mole/l, q_e est de l'ordre de 200 mg/g pour le 4-chlorophénol contre environ 40 mg/g pour le phénol).

IV.4.2.3 : Phase stationnaire : charbon.

Les quantités de phénol adsorbées sur le charbon brut sont voisines de celles observées dans le cas des asphaltènes déposés sur la silice.

L'alkylation du charbon brut augmente considérablement la quantité adsorbée (pour une concentration de 0,3 mole/l, q_e est de 300 mg/g pour le charbon alkylé comparé à 160 mg/g pour le charbon non modifié).

* Dans le cas du charbon oxygéné, la quantité de phénol adsorbée est semblable à celle obtenue avec de charbon brut. L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir. Cela laisse penser qu'il s'agit d'une physisorption en monocouche des molécules de phénol sur la surface de la phase stationnaire.

* Dans le cas du charbon alkylé, on observe une forte augmentation de la quantité adsorbée, ce qui est probablement dû à l'augmentation de la surface adsorbante.

* L'oxydation du charbon brut se traduit par une augmentation de la polarité de la surface ce qui conduit à une adsorption plus importante vers les faibles concentrations ($< 0,1$ mole/l). Pour des concentrations plus importantes, l'adsorption est pratiquement identique à celle observée avec le charbon brut.

Dans les trois cas, on n'observe pas de phénomène d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption du phénol, ce qui prouve qu'il n'y a pas d'absorption du phénol durant l'expérience.

Si on compare maintenant les quantités de phénol et de 4-chlorophénol adsorbées sur chacune des phases stationnaires, il apparaît que l'adsorption est beaucoup plus importante dans le cas des asphaltènes. Ces résultats suggèrent la possibilité d'une migration (absorption) des molécules de soluté à l'intérieur de la structure asphalténique. Lorsque les asphaltènes sont déposés sur de la silice, ils possèdent alors probablement une structure beaucoup plus compacte, ce qui rend négligeable le phénomène de migration.

IV.5 MODELISATION.

L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption obtenues nous a conduits à utiliser deux modèles proposés dans la littérature.

IV.5.1 Modèle de Freundlich.

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique adapté à la représentation de l'adsorption des molécules organiques sur des surfaces hétérogènes (Akgerman et Zardkouhi, 1996; Cal, 1994; Fritz et Schlunder, 1981; Jossens *et al.*, 1978). Il est donné par l'équation suivante :

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (\text{IV.13})$$

où K_F et n sont des paramètres empiriques.

Les valeurs des paramètres K_F et $1/n$, ainsi que les écarts standard obtenus pour certains systèmes, sont rassemblés dans les tableaux IV.23 à IV.27.

Tableau IV.23 : Paramètres du modèle de Freundlich (équation IV.13) correspondant à l'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm), et écart standard Sd.

Température (K)	$\text{Ln}K_F$	$1/n$	Sd (%)
293	6,9214	1,4971	0,05
298	6,7859	1,4545	0,09
303	6,5435	1,3624	0,07
308	6,4003	1,3245	0,97

Tableau IV.24 : Paramètres du modèle de Freundlich (équation IV.13) correspondant à l'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm), et écart standard Sd.

Température (K)	$\text{Ln}K_F$	$1/n$	Sd (%)
293	7,5583	1,0318	1,29
298	7,3489	0,9972	1,17
303	7,2359	1,0062	1,36
308	6,9536	0,9536	1,02

Tableau IV.25 : Paramètres du modèle de Freundlich (équation IV.13) correspondant à l'adsorption du phénol sur les asphaltènes déposés sur la silice à 308 K, et écart standard Sd.

	308 K
$\text{Ln}K_F$	5,5854
$1/n$	1,0734
Sd (%)	7,2

Tableau IV.26 : Paramètres du modèle de Freundlich (équation IV.13) correspondant à l'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice, et écart standard Sd.

Température (K)	$\text{Ln}K_F$	$1/n$	Sd (%)
293	6,7896	0,8806	11,84
298	6,7113	0,9538	9,94
303	6,1220	0,8824	10,13
308	6,1219	1,0232	12,88

Tableau IV.27 : Paramètres du modèle de Freundlich (équation IV.13) correspondant à l'adsorption du phénol sur le charbon oxygéné à 298 K, et écart standard Sd.

	$\text{Ln}K_F$	$1/n$	Sd (%)
adsorption	6,0533	0,5491	1,96
désorption	6,0717	0,5652	4,40

IV.5.2 Modèle de Langmuir.

Le modèle de Langmuir correspond à une adsorption physique sur une surface homogène. Le modèle conduit à l'expression suivante :

$$\Theta = \frac{q_c}{q_{\text{mon}}} = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{IV.14})$$

où Θ est le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant par les molécules adsorbées, q_{mon} la quantité adsorbée quand la surface de l'adsorbant est totalement recouverte par les molécules adsorbées et K_L la constante de Langmuir.

L'équation IV.14 peut se mettre sous deux formes :

a) Langmuir I

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\text{mon}}} + \frac{1}{q_{\text{mon}}} (C_e) \quad (\text{IV.15})$$

b) Langmuir II

C'est une forme alternative de l'équation I suggérée par McKay (1982). Elle est de la forme :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{mon}}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\text{mon}}} \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{IV.16})$$

Les valeurs des paramètres K_L , q_{mon} et l'écart standard correspondant obtenus pour certains systèmes sont données dans les tableaux IV.28 et IV.29.

Tableau IV.28 : Paramètres du modèle de Langmuir (II) correspondant à l'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice, et écart standard Sd.

Température (K)	q_{mon} (mg/g)	K_L (l/mole)	Sd (%)
293	362,57	4,4184	10,83
298	959,28	1,0379	8,45
303	346,93	2,09	8,41
308	177,34	3,39	11,43

Tableau IV.29 : Paramètres du modèle de Langmuir I et II correspondant à l'adsorption du phénol sur le charbon oxygéné à 298 K, et écart standard Sd.

	Langmuir I		Langmuir II	
	adsorption	désorption	adsorption	désorption
q_{mon} (mg/g)	204,76	204,41	264,58	279,76
K_L (l/mole)	17,1493	16,4128	10,59	9,2418
Sd (%)	1,23	3,43	1,54	1,54

Il faut noter que l'application d'un tel modèle dépend du type d'isotherme d'adsorption. Cependant, dans les cas où on a pu appliquer les deux modèles (Freundlich et Langmuir), c'est-à-dire pour l'adsorption du 4-chlorophénol sur la silice imprégnée par les asphaltènes et pour l'adsorption du phénol sur le charbon oxygéné, nous avons constaté un net avantage pour le modèle de Langmuir (I ou II).

IV.6 EFFET DE LA TEMPERATURE (ENTHALPIE D'ADSORPTION).

A partir des isothermes d'adsorption déterminées à plusieurs températures, il est possible de déterminer l'enthalpie d'adsorption. L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et la solution peut être représenté par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ad} = \Delta H_{ad} - T \Delta S_{ad} \quad (IV.17)$$

avec :

ΔG_{ad} : énergie de Gibbs de transfert,

ΔH_{ad} : enthalpie de transfert,

ΔS_{ad} : entropie de transfert,

T : température de transfert en K.

La constante d'équilibre K_{ad} est donnée par :

$$K_{ad} = q_e / C_e \quad (IV.18)$$

La relation entre K_{ad} et l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ad} est donnée par l'équation de Van't Hoff :

$$K_{ad} = K_{VH} \cdot \exp(-\Delta H_{ad}/RT) \quad (IV.19)$$

avec :

R : constante des gaz parfaits,

K_{VH} : constante de Van't Hoff.

L'équation IV.19 permet de calculer les enthalpies d'adsorption du composé phénolique, en portant $\ln(K_{ad})$ en fonction de $1/T$. Les résultats sont donnés dans les tableaux IV.30 à IV.32.

Tableau IV.30 : Enthalpie d'adsorption du phénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) obtenue à partir de l'équation IV.19.

C_e (mole/l)	$-\Delta H_{ad}$ (kJ/mole)
0,0904	6,2443
0,1749	7,4816
0,2582	9,4773
0,3443	10,9183
0,4303	10,0897

Tableau IV.31 : Enthalpie d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes (0,2-0,63 mm) obtenue à partir de l'équation IV.19.

C_e (mole/l)	$-\Delta H_{ad}$ (kJ/mole)
0,0200	18,5721
0,0621	18,1859
0,1039	18,9996
0,1425	18,7533
0,1749	18,6426

Tableau IV.32 : Enthalpie d'adsorption du 4-chlorophénol sur les asphaltènes déposés sur la silice obtenue à partir de l'équation IV.19.

C_e (mole/l)	$-\Delta H_{ad}$ (kJ/mole)
0,0215	9,0322
0,0625	7,8961
0,0738	10,5805
0,1026	10,5348
0,1738	11,5165

IV.7 CONCLUSION.

En conclusion, on peut considérer que la chromatographie liquide frontale est une méthode fiable pour étudier l'adsorption de solutés sur les asphaltènes et sur le charbon. Il apparaît que les quantités de phénol et de 4-chlorophénol adsorbées sont importantes.

De plus, la comparaison des isothermes permet d'étudier l'organisation des asphaltènes dans la phase stationnaire et de mieux comprendre les interactions qui s'établissent avec d'autres composés.

Les résultats obtenus avec les différents matériaux carbonés illustrent la diversité des phénomènes d'adsorption observés avec les chlorophénols et la matière organique. En effet, l'adsorption dépend du caractère chimique (degré d'oxydation) et de la structure de l'adsorbant.

Pour le même matériau (asphaltènes), l'adsorption est très différente en fonction de l'état de l'échantillon. Dans ce dernier cas, l'état de l'échantillon change le mécanisme de l'adsorption. Ces observations ont une importance pour les études sur le partage des polluants par voie de sorption.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques des chlorophénols et des nitrophénols en solution aqueuse. Ces composés constituent actuellement une préoccupation majeure en écotoxicologie en raison de leurs effets toxiques sur la vie aquatique et terrestre (précurseurs de cancers, dérèglement des systèmes respiratoire et cardio-vasculaire, etc). Leur rejet dans l'environnement provient principalement de leur emploi comme pesticides, bactéricides, fongicides et insecticides dans l'industrie et l'agriculture. La connaissance de leurs propriétés physico-chimiques est indispensable pour comprendre et prévoir les mécanismes de migration et d'accumulation de ces molécules dans les différents compartiments de la biosphère.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la mesure de la solubilité et à la détermination des conditions de transfert de ces composés de la phase aqueuse vers :

- * la phase organique (coefficient de partage octanol/eau),
- * la surface d'un solide (isothermes d'adsorption),
- * la phase micellaire.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence d'additifs tels que des électrolytes forts (NaCl, NaOH et HCl) et des surfactants (N-hexadécyl-N,N-diméthyl-3-amino-1-propane-sulfonate, dodécyle sulfate de sodium, polyoxyéthylène,4-lauryléther et tergitol) sur la solubilité aqueuse et les coefficients de partage octanol/eau de ces composés.

Pour mener à bien ce travail, nous avons mis au point plusieurs méthodes expérimentales qui ont permis d'effectuer les mesures suivantes :

- l'établissement des diagrammes de phases des systèmes eau + phénol, eau + 4-chlorophénol, eau + 2,4-dichlorophénol, eau + 2,4,6-trichlorophénol et eau + pentachlorophénol a été réalisé à l'aide de trois méthodes :

- * une méthode conductimétrique (développement original),
- * l'analyse thermique simple,
- * une méthode statique visuelle;

- la conductivité équivalente limite des chlorophénols et des nitrophenols a été déterminée par la méthode conductimétrique;

- le coefficient de partage octanol/eau des chlorophénols et des nitrophenols en présence d'additifs tels que NaCl, NaOH, HCl, N-hexadécyl-N,N-diméthyl-3-amino-1-propane-sulfonate, dodécyle sulfate de sodium, polyoxyéthylène, 4-lauryléther et le tergitol a été mesuré par une méthode chromatographique basée sur le partage du soluté entre la phase stationnaire et la phase mobile (chromatographie H.P.L.C.);

- l'influence de ces additifs sur la solubilité a été étudiée en utilisant une méthode permettant d'établir le point d'équilibre à partir de l'analyse de l'intensité de la lumière transmise;

- les isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sur les asphaltènes et les charbons ont été établies à différentes températures en utilisant la chromatographie liquide à front du solvant.

Tous les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail ont été analysés en utilisant des modèles physico-chimiques ou thermodynamiques appropriés.

La solubilité des chlorophénols et des nitrophenols dans l'eau est faible à la température ambiante et correspond à des équilibres liquide-solide ou liquide-liquide suivant la température du système et la nature du soluté. La transition entre ces deux types d'équilibres est observée à une température d'autant plus grande que le nombre d'atomes de chlore sur le noyau aromatique est important. La solubilité augmente avec la température, mais les concentrations critiques des chlorophénols et des nitrophenols sont faibles et s'échelonnent de $x_c = 0,0714$

pour le 3-chlorophénol à $x_c = 0,2787$ pour le 2,4,6-trichlorophénol (valeur estimée). Les chlorophénols et les nitrophénols sont faiblement ionisés dans l'eau, ce qui leur confère des propriétés d'électrolytes; leur comportement en solution aqueuse peut être ainsi caractérisé par des mesures conductimétriques. Celles-ci ont permis de suivre la formation d'émulsions stables dans des solutions aqueuses saturées en équilibre avec une phase organique liquide riche en chlorophénol et d'établir la solubilité entre 288 et 322 K. Les coefficients d'activité à dilution infinie des chlorophénols ont été calculés à partir de l'équilibre liquide-solide. Les constantes de Henry des chlorophénols calculées montrent que la volatilité de ces composés est augmentée en solution aqueuse. La pollution de l'air, même à partir de solutions très faiblement concentrées, ne peut donc pas être négligée.

Les valeurs expérimentales de la solubilité ont été corrélées avec le modèle polynomial de Cuevas *et al.* (1995) et avec une modification du modèle de Wegner (1972). Ces résultats ont permis d'estimer les paramètres critiques de solubilité des chlorophénols et des nitrophénols. Nous avons mis en évidence que ces paramètres dépendaient en général de l'hydrophobicité de la molécule de polluant et de la constante de dissociation (pKa). Ensuite, nous avons déterminé, à partir de nos résultats et de ceux de la littérature, les paramètres des modèles UNIQUAC et NRTL des systèmes eau + phénol, eau + 2-chlorophénol, eau + 3-chlorophénol, eau + 4-chlorophénol, eau + 2,4-dichlorophénol et eau + 2,4,6-trichlorophénol. Ces paramètres ont permis d'estimer les fonctions thermodynamiques d'excès des mélanges étudiés.

Nous avons constaté que le coefficient d'activité à dilution infinie des chlorophénols dans l'eau dépendaient du pKa ou de la conductivité équivalente limite Λ^∞ . Nous avons établi une corrélation permettant d'estimer les coefficients d'activité des chlorophénols en termes de Λ^∞ et de V_x (Abraham et McGowanun, 1987).

La présence d'un sel ou d'un acide (pH<7) dans la phase aqueuse diminue la solubilité des chlorophénols et des nitrophénols et favorise leur passage dans la phase organique.

La présence de NaOH favorise la formation des ions phénolates en augmentant la solubilité dans l'eau et en diminuant la concentration de ces composés dans la phase organique.

La quantité de surfactant utilisée dans notre travail est faible (concentration inférieure à la CMC). Les résultats obtenus montrent une forte augmentation de la solubilité des chlorophénols et des nitrophénols dans l'eau provoquée par la présence de ces substances; on peut supposer l'existence de micelles mixtes surfactant/chlorophénol (ou nitrophénol).

Nous avons utilisé avec succès le modèle L.S.E.R. pour représenter le coefficient de partage des chlorophénols. Les descripteurs de ce modèle sont porteurs d'informations sur la répartition de ces composés entre l'eau et l'octanol.

Nous avons étudié les isothermes d'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol sur des matériaux carbonés (asphaltènes floculés ou déposés sur une surface de silice, charbons). Dans tous les cas, nous avons observé une forte adsorption due à l'affinité entre les chlorophénols et les sites basiques des solides étudiés. Le type d'adsorption dépend de la structure du solide. Par exemple, l'adsorption sur les asphaltènes déposés sur la silice est moins importante que sur les asphaltènes floculés et s'effectue selon un mécanisme différent mis en évidence avec la forme de l'isotherme d'adsorption.

Les mélanges formés par les chlorophénols (ou les nitrophénols), l'eau et l'octanol présentent des interactions moléculaires qui donnent lieu à des phénomènes de dissociation, d'association et de coassociation de ces composés, sans parler des liaisons hydrophiles. Tous ces phénomènes, ajoutés aux problèmes expérimentaux rencontrés (systèmes peu solubles), conduisent à des difficultés importantes pour la modélisation thermodynamique des systèmes étudiés. Néanmoins, en utilisant les modèles NRTL et UNIQUAC pour représenter la variation des paramètres avec la température, nous avons réussi à obtenir une représentation globale de plusieurs systèmes en conciliant avec une précision acceptable différents types de données thermodynamiques.

BIBLIOGRAPHIE**A**

- Abraham, M. H.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J. et Taft, R. W., 1986, *Chemistry in Britain*, 551.
- Abraham, M. H. et McGowanun, J. C. 1987. *Chromatographia*. 23, 243.
- Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Prior, D. V.; Morris, J. J.; Taylor, P. J. et Duce, P. P., 1989, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 699.
- Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M. et Shuely, W. J., 1990(1). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1471.
- Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Prior, D. V.; Morris, J. J. et Taylor, P. J., 1990(2). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 521.
- Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M. et Shuely, W. J., 1990(3). *J. Chromatogr.*, 518, 329.
- Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M. et Shuely, W. J., 1991(1). *J. Chromatog.*, 587, 213.
- Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M. et Shuely, W. J., 1991(2). *J. Chromatogr.*, 587, 229.
- Abraham, M. H. 1993. *Chem. Soc. Rev.*, 73-83.
- Abrams, D. S. et Pausnitz, J. M., 1975. *Statisticalthermodynamics of liquid mixtures : a new expression for the Exces Gibbs Energy of partly of completely miscible systems*, *A.I.Ch.E. Journal*, 21, 116-128.
- Achard C.; Jaoui M.; Schwing, M. et Rogalski M., 1996. *J. Chem. Eng. Data*, 504-507.

Akgerman, A. et Zardkoohi, M., 1996. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 185-187.

Ambrose, D., 1979. *NPL Rep. Chem.* 98.

Ambrose, D., 1980. *NPL Rep. Chem.* 107.

Anchel, M., 1952. *J. Am. chem. Soc.* , 74, 2943.

Andersen, S.I., 1994. Private communication.

Andrews, L. J.; Keefer, et R. M., 1949. *J. Am. Soc.*, 71, 3644-3677.

Attwood, D. et Florence, A. T., 1983. *Surfactant Systems "Their chemistry, pharmacy and biology"*, Ed. Chapman et Hall, London-New York.

B

Barbour, R.V. et Petersen, J.C., 1974. *Anal. Chem.*, 46, 273.

Becher, P., 1966. *Emulsions : Theory and Practice*, Ed. Reinhold, N.Y.

Begona, G.; Domingo, I.; Domingo, P. L. et Leal, J. M. 1991. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 56, 1184-1192.

Bernouilli, A. L. et Veillon, E. A., 1932, *Helvi. Chim. Acta*, 15, 810.

Berthet, J. et Counioux J. J., 1992. *Thermochemica Acta*, 194, 137-147.

Berthod, A. 1983. *J. Chem. Phys.*, 80, 407-424.

Bevington, P. R. 1969. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences.*
McGraw-Hill, N. Y.

Bjerrum, N. 1926. *Kgl. Danske. Videnskab. Selskab.*, 7.

Blackman, G. E.; Parke, M. H.; Garton, G., 1955. *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 55-71.

Bondi, A., 1968. *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*. Wiley, N. Y..

Boussingault, M. 1937. *Ann. Chim. Phys.*, 64, 141.

Buchholtz, K. D. et Pawliszyn, J; 1994. *Anal. Chem.*, 66, 160-167, (1994).

C

Cal, M. P.; Larson, S. M. et Rood, M. J., 1994. *Environ.Prog.* 13, 26-30.

Campbell, A. N. et Campbell, J. R., 1937. *J. Am. Soc.*, 59, 2481.

Chlorinated Phenols: Critiria for Environmental Quality. National Research Council of Canada, NRC Associate Committee on Scientific Cretiria for Environmental Quality, NRCC No. 18578; NRCC Publications: Canada, 1982.

Cuevas, R. M.; Rafael Eustaquio-Rincon, Ascencion Romero-Martinez, Arturo, Trejo, 1995. *Fluid Phase Equilibrium.* 107, 201-212.

D

Dallas, A. J. et Carr, P. W., 1992. *Trans. Farad. Sci.*.

Danielson, I. et Lindman, B., 1981. *Colloids & Surface*, 3, 391.

David, E. Leahy , 1986. *J. Pharmac. Sci.*, 75, 7, 629-636.

Davis, G. D. 1964. "Conductometric Titration" et Burkhalter, T. S. "High Frequency Conductometric (Impedimetric) Titrations", in Wilson, C. L.; Wilson, D. W., with C. R. N. Strouts, Eds, *Comprehensive Analytical Chemistry, IIA, Elecrical Methods*, Elsevier, Amsterdam. 174 et 215.

Daubert, T. E. et Danner, R. P., 1995. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation*; Taylor et Francis; New York.

Dawson, D. R.; Offen, H. W. et Nicoli, D. F., 1981. *J. Colloid Interface Sci.*, 81, 396.

Debye, F. et Hückel, E. 1923. *Physik Z.*, 24, 185.

Dennis, E. A.; Ribeiro, A. A.; Roberts, M. F. et Robson, R. J. 1979. *Solution chemistry of Surfactants*, Ed. Mittal, K. L., Plenum Press, N. Y., 1, 175.

E

Efremov, N. N., 1940. *IZV. AKAD. NAUK. SSSR.* 651.

Eganhouse, R. P et Calder, 1976. *J. A. Geochim. Cosmochim. acta*, 40, 555-561.

Elworthy, P. H. et Mysels, K. J., 1966. *J. Colloid Sci.* 21, 331.

F

Farelo, F., Von Brachel, G., Offermann, H., 1993. *The Canadian J. Chem. Eng.*, 71, 141-146.

Farrier, D. S.; Hines, A. L. et Wang, S. W., 1979. *J. Colloid Interface Sci.* 69, 233-237.

Fendler, J. H. et Fendler, E. J., 1975. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Ed. Academic Press, N.Y.

Fernandez-Prini, R.; Justice, J. C., 1984. *Pure and Appli. Chem.* 56, 4, 541-547.

Fowden, L., 1968. *Proc. R. Soc. B.*, 5, 171.

Friberg, S. E., 1982. *Colloids & Surface*, 4, 201.

Fritz, W.; Schlunder, E. U., 1981. *Chem. Eng. Sci.* 36, 721-730.

Fuoss, R. M. et Kraus, C. A. 1933. *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2387.

Fuoss, R. M. et Shedlovsky, T. 1949. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1496.

G

- Giles, C. H.; MacEwan, T.H.; Nakwa, S. M. K. et Smith, D., 1960. *J. Chem. Soc.*, 3973.
- Glasby, G., P., 1988. Entropy, pollution and environmental degradation. *Ambio*, 17, 330-335.
- Guggenheim, E. A., 1944. Nature, Number of configurations of molecules occupying several sites. 153. N° 3883.
- Guggenheim, E. A., 1952. *Mixtures. The theory of equilibrium properties for simple classes of mixtures solutions and alloys.* Oxford, Clarendon Press.

H

- Hague, B. et Fourd, T. R., 1971. *Alternating current bridge methods*, 6th ed., Pitman, Bath, U.K.
- Handbook of Chemistry and Physics* 61ST ed., 1980, CRC.
- Hansch, and Leo, A. 1979. "Substituent Constants for Correlation in Chemistry and Biology", Wiley, New York.
- Harned, H. S. et Owen, B. B. 1958. *The physical chemistry of electrolytic solutions.* 3^{eme} édition.
- Hatcher, W. H. et Skirrow, F. W., 1939. *J. Am. Chem. Soc.*, 39.
- Hilpetn S., 1916. *Angrew. Chem.*, 29, 57-59.
- Himmelblau. D. M., 1970. *Process Analysis by Statistical Methods.* John Wiley and Sons, Inc., N. Y. London. Sydney. Toronto.

I

- Itaya, A.; Kato, N. et Yamamoto, J., 1984. *J. Chem. Eng. Jpn.* 17, 389-395.

J

Jaoui, M.; Achard, C.; Hasnaoui, N. et Rogalski, M., 1997. *Entropie* n° 202/203.

Jonson, J. A.; Vejrosta, J. et Novak, J., 1982. *Fluid Phase Equilibria*, 9, 279-286.

Jossens, L.; Prausnitz, J. M.; Fritz, W.; Schlunder, E. U. et Myers, A. L., 1978. *Chem. Eng. Sci.* 33, 1097-1106.

Juang, R. S.; Wu, F. C. et Tseng, R. L., 1996. *J. Chem. Eng. Data*, 41, 487-492.

K

Kaliszan, R., 1992. *Anal. Chem.*, 64, 619.

Kamiya, M. et Tanaka, M., 1995. *Chemosphere*, 31(8), 3909-3917.

Kamlet, M. J. et Taft, R. W., 1976(1). *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 377.

Kamlet, M. J. et Taft, R. W., 1976(2). *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2886.

Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M. et Taft, R. W.; 1977. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6027.

Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M. et Taft, R. W., 1981. *Prog. Phys. Org. Chem.*, 13, 485.

Kamlet, M. J.; Doherty, R. M.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H. et Taft, R. W., 1986. *Chem. Tech.*, 566-576.

Karickhoff, S. E. et Grown, D. S. 1979 US Environmental Protection Agency report, No, EPA-600/4-79-032.

Kiraly, Z.; Dekany, I.; Klumpp, E.; Lewandowski, H.; Narres, H.D. et Schwuger, M.J., 1996. *Langmuir*, 12, 423-430.

Krafft, F. et Wiglow, H., 1895. *Chem. Berichte*, 28, 2566.

Krasnoshkova, P. Ya. et Gubergrits, M. Ya., 1973. *neftekhimiya*, 13.

Kraus, C. A. et Parker, M. C. 1922. *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 2429.

Krupatkin, I. L. et Basanov, A. N., 1971. *ZH. FIZ. KHIM.*, 45, 674.

L

Lee, D. H. K.; Faith, H. L.; Murphey, S. D. et Griger, S. R., "Handbook of physiology", 1977. American Physiology Society, Bethesda, Md.

Lewis, G. N. et Randall, M., 1923. *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, Ed. Mc Graw-Hill Book Compagny, Inc., New York.

Lien, E. J., 1981. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 21, 31.

Little, P. J. et Ryan, A. J., 1982. *I. Med. Chem.*, 25, 622.

Luszczuk, M., 1988. *J. Chem. Thermod.*, 20, 29-38.

M

Ma, K. C., Shiu, W. Y. et Mackay, D., 1993. *J. Chem. Eng. Data*, 38, 364-366.

Mackay, D. et Shiu W. Y., 1977. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 399-402.

Mackay, D.; Bobra, A. et Shui, W. Y., 1980. *Chemosphere*, 12, 1459.

MacKay, G., 1982. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 32, 759-772.

Mameli, E. et Mannessier-Mameli, A., 1933. *Gazz. Chim. Ital.*, 63,12.

Massart, B. G. M.; Vandeginste, S. N. D., Michotte, Y. et Kaufman, L., 1988. Elsevier, Amsterdam, 89.

Maurer, G.; Ritter, S. et Hauthal, W. H., 1994. *J. Chem. Eng. Data*, 39, 414-417.

- May, W. E.; Wasik, S. P.; Freeman, D. H., 1978. *Anal. Chem.*, 50, 997-1000.
- Mazer, N. A.; Carey, M. C. et Benedek, G. B., 1977. *Micellization, Solubilization and Micriemulsions*, Ed. Mittal, K. L., Plenum Press, N. Y., 1, 359.
- McKay, G., 1982. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 32, 759-772.
- Merck Index, 1996. 12^{ème} ed. Merck et CO. INC.
- Meylan, W. et Howard, P. H., 1991. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1283-1293.
- Migliacci, D. et Gariulo, R., 1927. *Annali. di. Chim. Appl.*, 17, 402.
- Mirrlees, M. S.; Moulton, J. J.; Murphy, C. T. et Taylor, P. J., 1976. *J. Med. Chem.*, 19, 615.
- Missel, P. J.; Mazer, N. A.; Carey, M. C. et Benedek, G. B., 1982.- *Ref. D*, 1, 373.
- Miyabe, K. et Suzuki, M., 1994. *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 785-789.
- Miyake, K. et Terada, H., 1978. *J. Chromatog.*, 157, 386.
- Mokbel, L.; Pauchon, V. et Jose, J., 1994. *International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, I, 53-58.
- Moore, J. W. et Pearson, R. G., 1981. *Kinetics and Mechanism*, 3e édition, Wiley-Interscience, N. Y. chap. 3.
- Morrison, T. J. et Bollet, F., 1952. *J. Chem. Soc.*, 3819-3822.
- Mortimer, F. S., 1923. *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 633.
- Mortimer, F. S., 1929. *Intern. Crit. Tables*, 4, 181.
- Mukerjee, P., 1967. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1, 241.

Muller, S. C. et Pottel, R., 1982., *Solution Behavior of Surfactants*, Ed. Mittal, K. L. et Fendler, E. J., Plenum Press, N. Y., 1, 485.

N

Nishikido, N.; Tanaka, M. et coll., 1980. *J. Colloid Interface Sci.*, 78, 338.

Nosyrev, I. E., Gruber, R., Cagiant, D., Krzton, A., Pajak, J., Stefanova, M. D. et Grishchuk, S., 1996. *Fuel*, 75, 1549-1556.

O

Ochi, K.; Momose, M.; Kojima, K., 1993. *The Canad. J. of Chem. Eng.*, 71, 982-985.

O'Connell, J. P.; Prausnitz, J. M., 1967. *Ind. Eng. Chem. Proc. des. Dev. Quarterly*, 6, 246.

Othmer, K., "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., 1987, vol. 1.

P

Papafil, E. et Beldie, C., 1961. *An. Stiint. Univ. Al. I; Cuza IASI*, 7, 147.

Paryjczak, T., 1986. *Gas chromatography in adsorption and catalysis*.

Pierotti, R. A. et Liabastre, A. A. 1972, *U. S. Nat. Tech. Inform. Serv. PB Rep.*, n° 21163, 113.

Poisson, A; Perie, M.; Perie, J. et Chemla, N. 1979. *J. Solution Chem.* 8, 377.

Polak, J. et Lu, F., 1973. *Can. J. Chem.*, 51, 4018-4023.

Poole, C. F.; Kollie, T. O. et Poole, S. K., 1992. *Chromatographia*, 34, 281.

Price, L. C., 1976. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull*, 60, 213-244.

R

Radke, C. J. et Prausnitz, J. M., 1972. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 445-451.

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. et Poling, B. E. 1986. *The Properties of Gases and Liquids*, 4^e édition, Mc Graw-Hill, N. Y.

Renon, H. et Prausnitz, J. M., 1968(1). *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. Quarterly*, 7, 210.

Renon, H. et Prausnitz, J. M., 1968(2). *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 14, 135.

Robinson, R. A. et Stokes, R. H. 1959. *Electrolyte Solutions*, 2^{ème} édition.

Rosen, M. J.; Cohen, A. W.; Dahanayake, M. et Hua, X. Y., 1982. *J.Phys. Chem.*, 86, 541.

Rosset, R.; Caude, M. et Jardy, A., 1991. *Chromatographies en phases Liquide et Supercritique*. Ed. Masson.

Ruckenstein, E. et Nagarajan, R., 1975. *J. Phys. Chem.*, 79, 2622.

Ruckenstein, E. et Nagarajan, R., 1976. *J. Colloid Interface Sci.*, 57, 388.

Ruckenstein, E. et Nagarajan, R., 1977(1). *J. Colloid Interface Sci.*, 60, 221.

Ruckenstein, E. et Nagarajan, R., 1977(2). *Micellization, Solubilization and Micriemulsions*, Ed. Mittal, K. L., Plenum Press, N. Y., 1, 133.

Ruckenstein, E. et Nagarajan, R., 1979. *J. Colloid Interface Sci.*, 71, 580.

S

Safonova, L. P. et Kolker, A. M. 1992. *Russian Chem. Rev.*, 61, 959-973.

Salomon, M. 1990. *J. Solution Chem.*, 19(12), 1225-1236.

Santesson, J., 1969. Ph. D. Thèse, Uppsala.

Savage, H., 1986. *Water Science Reviews* (Cambridg University Press), 2.

- Schwarzenbach, R. P.; Stierli, R.; Folsom, B. R. et Zeyer, J., 1988. Environ. Sci. Technol., 22, 83-92.
- Seidel, A., 1941. Solubility of organic compounds, Van Nostrand Co., New York, vol. 2.
- Shinoda, K., 1978. Principles of Solution and Solubility, Dekker, N. Y. 173.
- Shiu, W.Y.; Ma, K.C.; Varhanickova, D. et Mackay, D., 1994. Chemosphere, 29(6), 1155-1224.
- Shedlovsky, T. 1938. Franklin Inst., 255, 739.
- Sidgwick, N. V. et Turner, J. L., 1922. J. Chem. Soc., 2256.
- Sidgwick, N. V.; Spurrell, W., J. et Davies, T. E., 1915. J. Chem. Soc., 107, 1202.
- Sigma, Sigma-Aldrich, CO., 1994.
- Spiro, M. 1985. Physical Methods of Chemistry (Vol. 2), Electrochemical Methods, Ed. Wiley, New York.
- Spivey, H. O. et Shedlovsky, T. 1967. J. Phys. Chem., 71(7), 2165-2170.
- Stavermann, A. J., 1950. The entropy of polymer solutions Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 69, 163.
- Stephenson, R. et Malanowski, S., 1987. Handbook of the Thermodynamics of organoc Compounds, Elsevier, New York.
- Stock, J. T., 1984. Anal. Chem., 56, 561A.
- T**
- Tabai, S., 1997. thèse d'Université, Metz, France.

Thibaud, C.; Erkey, C. et Akgerman, A., 1992. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1159.

Thibaud, C.; Erkey, C. et Akgerman, A., 1993. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2373-2380.

Timmermans, J., 1907. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 58, 129.

Tranchant, J., 1982. *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*. Ed. Masson.

U

Unger, S.; Cook J. R. et Hollenberg, J. S., 1978. *J. Pharm. Sci.*, 67, 1364.

Unger, S. H.; Cook, J. R. et Hollenberg, J. S., 1979. *J. Pharm. Sci.*, 67, 683.

Unger, S. et Chiang, G. H., 1981. *J. Med. Chem.*, 24, 262.

V

Valsaraj, K.T. et Thibodeaux, L.J., 1990. *Separation Sci. Tech.*, 25, 369-395.

W

Wegner, F. J., 1972. *J. Phys. Rev.*, 5, 4529.

Wilson, G. M., 1964. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127-130.

Womack, M. D., 1983. *Biochim.Biophys.Acta*, 733, 210.

Woolf, L. A. et Harris, K. R., 1978. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 74, 933.

Annexe I.1

**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
1	Acénaphthène	+	+	
2	Acroléine	+	+	
3	Acrylonitrile	+	+	
4	Benzène	+	+	+
5	Benzidine	+		
6	Tétrachlorure de carbone (tétrachlorométhane)	+	+	+
7	Chlorobenzène	+	+	+
8	1,2,4-Trichlorobenzène	+	+	
9	Hexachlorobenzène	+	+	
10	1,2-Dichloroéthane		+	+
11	1,1,1-Trichloroéthane		+	
12	Hexachloroéthane		+	
13	1,1-Dichloroéthane		+	
14	1,1,2-Trichloroéthane		+	
15	1,1,2,2-Tétrachloroéthane		+	
16	Chloroéthane		+	
17	Bis (2-chloroéthyl) éther		+	
18	2-Chloroéthyl vinyl éther (mixed)			
19	2-Chloronaphthalène		+	
20	2,4,6-Trichlorophénol	+	+	
21	Parachlorométhacrésol		+	
22	Chloroformé (Trichlorométhane)		+	+
23	2-Chlorophénol	+	+	
24	1,2-Dichlorobenzène	+	+	
25	1,3-Dichlorobenzène	+	+	
26	1,4-Dichlorobenzène	+	+	

		Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Coefficient d'activité
27	3,3-Dichlorobenzidine			
28	1,1-Dichloroéthylène		+	
29	1,2-trans-Dichloroéthylène		+	
30	2,4-Dichlorophénol	+	+	
31	1,2-Dichloropropane		+	
32	1,3-Dichloropropylène (1,3-Dichloropropène)			
33	2,4-Diméthylphénol	+	+	
34	2,4-Dinitrotoluène		+	
35	2,6-Dinitrotoluène		+	
36	1,2-Diphénylhydrazine			
37	Ethylbenzène	+	+	
38	Fluoranthène	+	+	
39	4-Chlorophényl phényl éther			
40	4-Bromophényl phényl éther		+	
41	Bis (2-chloroisopropyl) éther		+	
42	Bis (2-chloroéthoxy) méthane		+	
43	Chlorure de méthylène (Dichlorométhane)		+	+
44	Chlorure de méthyle (Chlorométhane)		+	
45	Bromure de méthyle (Bromométhane)		+	
46	Bromoforme (Tribromométhane)		+	
47	Dichlorobromométhane			
48	Chlorodibromométhane			
49	Hexachlorobutadiène		+	
50	Hexachlorocyclopentadiène			
51	Isophorène		+	
52	Naphthalène	+	+	
53	Nitrobenzène	+	+	
54	2-Nitrophénol	+	+	
55	4-Nitrophénol	+	+	

		Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Coefficient d'activité
56	2,4-Dinitrophénol	+	+	
57	2,4-Dinitro-o-crésol		+	
58	N-Nitrosodiméthylamine		+	
59	N-Nitrosodiphénylamine	+		
60	N-Nitrosodi-n-propylamine			
61	Pentachlorophénol	+	+	
62	phénol	+	+	
63	Bis (2-éthylhexyl) phthalate	+	+	
64	Butyl benzyl phthalate	+	+	
65	Di-n-butyl phthalate	+	+	
66	Di-n-octyl phthalate		+	
67	Diéthyl phthalate	+	+	
68	Diméthyl phthalate	+	+	
69	1,2-Benzanthracène (Benzo (a) anthracène)		+	
70	Benzo (a) pyrène (3,4-benzopyrène)		+	
71	Benzofluoranthène (Benzo (b) fluoranthène)			
72	11,12- Benzofluoranthène (Benzo (b) fluoranthène)		+	
73	Chrysène	+	+	
74	Acénaphthylène		+	
75	Anthracène		+	
76	11,12-Benzopérylène (Benzo (ghi) pérylène)	+	+	
77	Fluorone	+	+	
78	Phénanthrène	+	+	
79	1,2,5,6-Dibenzanthracène (Dibenzo ? anthracène)	+	+	
80	Indéno (.1,2,3-cd) pyrène (2,3-o-phénylène pyrène)			
81	Pyrène	+	+	
82	Tétrachloroéthylène			
83	Toluène	+	+	+

		Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Coefficient d'activité
84	Trichloroéthylène		+	
85	Chlorure de vinyle (Chloroéthylène)		+	
86	Aldrine			
87	Dieldrine			
88	Chlordane (technical mixture and metabolites)			
89	4,4-DDT		+	
90	4,4-DDE (p, p-DDX)			
91	4,4-DDD (p, p-TDE)			
92	'-Endosulfane			
93	a-Endosulfane			
94	Endosulfansulfate			
95	Endrine			
96	Endrine aldéhyde			
97	Heptachlore		+	
98	Heptachlore époxyde d'(BHC- hexachlorocyclohexane)			
99	'-BHC		+	
100	a-BHC		+	
101	gamma-BHC (Indane)		+	
102	delta-BHC (PCB-polychlorinated biphenyls)		+	
103	PCB-1252 (Arochlore 1242)			
104	PCB-1242 (Arochlore1252)			
105	PCB-1221 (Arochlore 1221)			
106	PCB-1232 (Arochlore 1232)			
107	PCB-1248 (Arochlore 1248)			
108	PCB-1260 (Arochlore 1260)			
109	PCB-1016 (Arochlore 1016)			
110	Toxaphène			
111	Antimoine			
112	Arsenic			

		Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Coefficient d'activité
113	Asbestos			
114	Béryllium			
115	Cadmium			
116	Chromium			
117	Cuivre			
118	Cyanure, total			
119	Plomb			
120	Mercure			
121	Nickel			
122	Sélénium			
123	Argent			
124	Thallium			
125	Zinc			
126	2,3,7,8-Tétrachloro-dibenzo-p-dioxine (TCDD)			

+ Données disponibles dans la littérature.

Il faut noter, que pour les chlorophénols et les nitrophénols, une étude importante a été faite, soit dans le cadre de ce travail, soit par Tabai (1997).

Annexe II.1

Les données de corps purs qui sont utilisées pour déterminer les paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC sont :

* les paramètres critiques :

- T_c : température critique,
- P_c : pression critique,
- V_c : volume critique;

* la densité;

* le moment dipolaire;

* le facteur acentrique ω du soluté et de son homomorphe ω^h ;

* les fractions surfacique et volumique du soluté.

Les paramètres critiques T_c , P_c et V_c des chlorophénols ont été estimés par la méthode de contribution de groupes proposée par Ambrose (1979, 1980). Ils sont donnés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Données thermodynamiques des corps purs utilisés dans cette étude.

composé	T_b /K ^a	T_c /K ^c	P_c /atm ^c	V_c (cm ³ /mole) ^c	Densité
phénol	455,02	698,60	58,55	268,5	1,45b
2-chlorophénol	448	682,02	54,66	304,0	1,241
3-chlorophénol	488	730,32	51,57	304,0	1,218
4-chlorophénol	493	741,29	53,08	304,0	1,306
2,4-dichlorophénol	483	717,26	43,48	348,1	-
2,4,6-trichlorophénol	519	758,46	41,20	392,1	-
pentachlorophénol	582	831,54	33,45	480,2	1,978
eau	373,15	647,4	218,3	55,2	

a : Stephenson et Malanowski, 1987. ^b : Handbook, 1980, C : Ambrose, (1979; 1980).

Les fractions surfaciques θ_i et volumiques ϕ_i sont calculées à partir des paramètres de volume R_i et de surface q_i des molécules. R_i et q_i sont obtenus, pour chaque composé, avec une méthode de contribution de groupes (Bondi, 1968).

Le coefficient de fugacité en phase vapeur a été obtenue en utilisant l'équation du Viriel (Reid et *al.*). Le calcul des seconds coefficients du Viriel a été utilisée par une méthode proposée par O'Connell et Prausnitz (1967). Cette approche nécessite la connaissance du facteur acentrique ω du soluté et celui de son homomorphe ω^H .

Tableau 2 : Données moléculaires utilisées dans les modèles NRTL et UNIQUAC.

composé	Moment dipolaire (Debye)	ω	ω^H	R_i	Q_i
phénol	1,45	0,3779	0,176	3,55	2,68
2-chlorophénol	-	0,4501	0,291	4,18	3,12
3-chlorophénol	-	0,4731	0,291	4,18	3,124
4-chlorophénol	2,11	0,4699	0,291	4,18	3,12
2,4-dichlorophénol	1,45*	0,433	0,176	4,80	3,57
2,4,6-trichlorophénol	1,45*	0,372	0,176	5,43	4,01
pentachlorophénol	-	0,521	0,433	6,68	4,90
eau	1,83	0,344	0,01	0,92	1,40

Annexe II.2

Nous avons appliqué les modèles NRTL et UNIQUAC pour obtenir un seul jeu de paramètres pour la représentation des différents types de données expérimentales.

Il faut noter que, dans le cas des données relatives aux équilibres liquide-liquide, nous nous sommes limités à une température inférieure à $0,7 T^R$ (T^R est la température réduite).

* X_{11} est la fraction molaire du soluté dans la phase organique calculée à partir du modèle de Wegner modifié,

* $\Delta X_{11} = X_{11} - X_{11cal}$,

* X_{12} est la fraction molaire du soluté dans la phase aqueuse calculée à partir du modèle de Wegner modifié,

* $\Delta X_{12} = X_{12} - X_{12cal}$,

* P_{exp} est la pression expérimentale en kPa,

* $\Delta P = P_{exp} - P_{cal}$,

* gE_{cal} est l'énergie de Gibbs d'excès calculée,

* hE_{cal} est l'enthalpie d'excès calculée,

* hE_{exp} est l'enthalpie d'excès expérimentale,

* $\Delta hE = hE_{exp} - hE_{cal}$,

* hE_1 est l'enthalpie calculée dans la phase organique (chlorophénol),

* hE_2 est l'enthalpie calculée dans la phase aqueuse,

* γ_{12} est le coefficient d'activité (obtenu à partir de l'équilibre liquide-solide) du soluté dans la phase riche en eau,

* γ_{11} est le coefficient d'activité du soluté dans la phase riche en chlorophénol,

* $\gamma_{\infty 12}$ est le coefficient d'activité à dilution infinie du soluté dans la phase riche en eau,

* $\Delta \gamma_{\infty} = \gamma_{\infty 12 exp} - \gamma_{\infty 12 cal}$,

* $\Delta \gamma = \gamma_{12 exp} - \gamma_{12 cal}$.

Système : phénol (1) + eau (2)

	Paramètres						Déviations quadratiques relatives			
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	RMSD(P)	RMSD(X)	RMSD(hE)	RMSD(yc)
NRTL	8219,84	-5775,71	0,50818	35,6584	405,42	-1,11E-03	0,22	14,68	52,3	35,81
UNIQUAC	3805,71	-1378,95	96,4659	-52,7481	-1,64594	0,689295	0,77	14,16	52,3	35,85

Equilibre liquide-vapeur

T/K	X12	Pexp/(kPa)	NRTL			UNIQUAC		
			ΔP /(KPa)	gEcal/(J/mole)	hEcal (J/mole)	ΔP /(KPa)	gEcal/(J/mole)	hEcal (J/mole)
313,24	0,0000	7,382	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0010	7,387	0,010	46,9	49,2	0,070	10,0	24,6
	0,0030	7,387	-0,080	139,3	146,3	0,080	29,6	73,6
	0,0051	7,394	-0,050	234,6	246,4	0,200	49,7	124,9
	0,0071	7,401	0,000	323,5	340,2	0,330	68,3	173,5
	0,0112	7,405	0,020	500,8	528,1	0,470	105,0	272,0
0,0159	7,413	0,140	695,9	736,9	0,680	144,9	383,1	
323,15	0,0000	13,334	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0010	12,346	0,030	46,9	44,3	0,100	9,6	22,5
	0,0030	12,358	0,010	139,2	131,6	0,220	28,6	66,8
	0,0051	12,373	0,050	234,4	221,6	0,370	48,0	112,6
	0,0071	12,385	0,090	323,2	305,7	0,510	66,2	155,3
	0,0112	12,391	0,080	500,3	473,7	0,640	102,1	240,7
0,0159	12,420	0,300	695,2	659,8	0,980	141,5	334,8	
333,15	0,0000	19,924	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0010	19,958	0,090	47,1	33,0	0,190	9,1	21,5
	0,0030	19,977	0,050	140,0	97,6	0,320	27,1	63,8
	0,0051	20,006	0,080	235,7	163,6	0,510	45,6	107,3
	0,0071	20,014	0,040	325,0	224,9	0,590	62,9	147,7
	0,0112	20,048	0,120	503,1	345,9	0,870	97,6	227,7
0,0159	20,105	0,450	699,1	477,9	1,360	135,8	315,1	
343,13	0,0000	31,213	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0010	31,228	-0,040	47,7	22,8	0,090	8,2	23,1
	0,0030	31,263	-0,100	141,7	66,9	0,270	24,4	68,6
	0,0051	31,307	-0,100	238,6	111,4	0,490	41,2	115,5
	0,0071	31,337	-0,100	329,1	152,0	0,660	57,0	159,4
	0,0112	31,410	-0,010	509,6	230,5	1,040	88,5	246,8
0,0159	31,487	0,160	708,2	313,3	1,460	123,6	343,1	
353,12	0,0000	47,501	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0010	47,541	-0,060	48,5	15,0	0,120	6,7	27,7
	0,0030	47,610	-0,120	144,3	43,4	0,380	19,9	82,7
	0,0051	47,644	-0,220	242,9	71,3	0,580	33,6	139,8
	0,0071	47,717	-0,200	335,1	96,0	0,840	46,4	193,7
	0,0112	47,828	-0,150	519,0	141,6	1,300	72,2	302,2
0,0159	47,959	0,000	721,6	186,3	1,820	100,9	423,8	
363,14	0,0000	70,412	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0010	70,488	0,530	49,6	9,3	0,760	4,3	35,4
	0,0030	70,588	0,420	147,4	26,2	1,050	12,8	106,0
	0,0051	70,616	0,240	248,2	41,9	1,250	21,6	179,7
	0,0071	70,748	0,260	342,5	54,9	1,590	29,8	249,6
	0,0112	70,913	0,250	530,7	76,2	2,110	46,1	391,9
0,0159	70,112	-1,060	738,2	92,5	1,320	64,1	553,4	

Enthalpie d'excès hE en J/mole

T/K	X12	hEexp	NRTL	UNIQUAC
			ΔhE	ΔhE
317,45	0,0043	24,6	53,3	2,1
	0,0075	42,2	91,2	2,3
	0,0094	52,7	114,2	3,1
	0,0138	72,9	151,7	-10,0
323,45	0,0024	13,0	29,5	1,1
	0,0042	22,3	49,7	0,4
	0,0061	31,5	69,2	-1,8
	0,0082	42,5	94,4	-0,2
	0,0100	51,1	112,9	-1,5
	0,0103	52,1	114,4	-3,3
0,0201	97,3	212,5	-6,9	

Equilibre liquide-liquide

NRTL								
T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2
288,2	0,3416	0,0837	0,0164	-0,0032	24,6	1,2	-925,5	-12,0
293,2	0,3307	-0,0185	0,0161	0,0004	37,4	1,8	-652,1	-20,6
298,2	0,3192	-0,0444	0,0159	0,0001	45,2	2,3	-176,3	30,3
303,2	0,3069	-0,0327	0,0158	-0,0012	48,1	2,5	-681,7	53,0
308,2	0,2937	-0,0242	0,0161	-0,0019	46,6	2,6	1636,3	164,4
311,2	0,2852	-0,0243	0,0164	-0,0021	44,7	2,6	2259,5	195,8
313,2	0,2793	-0,0264	0,0167	-0,0021	43,1	2,6	2482,2	206,6
316,2	0,2699	-0,0320	0,0173	-0,0019	40,5	2,6	2624,8	211,7
318,2	0,2633	-0,0372	0,0178	-0,0016	38,5	2,6	2631,4	209,7
321,2	0,2528	-0,0469	0,0188	-0,0008	35,3	2,6	2555,1	201,2
323,2	0,2453	-0,0546	0,0197	0,0000	33,1	2,7	2465,4	193,0
326,2	0,2332	-0,0677	0,0214	0,0016	29,6	2,7	2294,7	178,6
328,2	0,2243	-0,0778	0,0230	0,0031	27,1	2,8	2165,9	168,1
329,2	0,2195	-0,0833	0,0239	0,0040	25,9	2,8	2098,8	162,8
311,2	0,2852	-0,0243	0,0164	-0,0021	44,7	2,6	2259,5	195,8
316,2	0,2699	-0,0320	0,0173	-0,0019	40,5	2,6	2624,8	211,7
321,2	0,2528	-0,0469	0,0188	-0,0008	35,3	2,6	2555,1	201,2
301,2	0,3119	-0,0384	0,0159	-0,0006	47,3	2,4	-20,7	190,2

299,2	0,3168	-0,0432	0,0158	-0,0002	46,4	2,3	-117,3	150,2
306,2	0,2991	-0,0263	0,0160	-0,0016	47,4	2,5	947,3	130,3
296,2	0,3239	-0,0418	0,0160	0,0004	42,7	2,1	-322,6	100,6

UNIQUAC									
T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2	
288,2	0,3416	-0,0228	0,0164	0,0042	29,2	1,4	1779,2	-2,4	
293,2	0,3307	-0,0140	0,0161	0,0037	28,9	1,4	1827,5	23,6	
298,2	0,3192	-0,0063	0,0159	0,0029	28,3	1,4	1825,6	48,3	
303,2	0,3069	-0,0002	0,0158	0,0017	27,7	1,4	1785,1	73,7	
308,2	0,2937	0,0039	0,0161	0,0005	26,4	1,5	1716,1	101,6	
311,2	0,2852	0,0053	0,0164	-0,0004	25,6	1,5	1664,7	120,2	
313,2	0,2793	0,0058	0,0167	-0,0010	25,0	1,5	1627,4	133,8	
316,2	0,2699	0,0058	0,0173	-0,0021	23,8	1,5	1568,1	156,1	
318,2	0,2633	0,0053	0,0178	-0,0029	23,0	1,6	1527,0	172,7	
321,2	0,2528	0,0040	0,0188	-0,0043	21,5	1,6	1463,9	200,6	
323,2	0,2453	0,0027	0,0197	-0,0052	20,4	1,6	1421,6	221,6	
326,2	0,2332	0,0001	0,0214	-0,0067	18,6	1,7	1358,3	257,6	
328,2	0,2243	-0,0021	0,0230	-0,0078	17,2	1,8	1316,7	285,2	
329,2	0,2195	-0,0035	0,0239	-0,0084	16,5	1,8	1296,1	300,3	
311,2	0,2852	0,0053	0,0164	-0,0004	25,6	1,5	1664,7	120,2	
316,2	0,2699	0,0058	0,0173	-0,0021	23,8	1,5	1568,1	156,1	
321,2	0,2528	0,0040	0,0188	-0,0043	21,5	1,6	1463,9	200,6	
301,2	0,3119	-0,0024	0,0159	0,0023	27,9	1,4	1805,2	63,4	
299,2	0,3168	-0,0049	0,0158	0,0026	28,3	1,4	1820,2	53,3	
306,2	0,2991	0,0025	0,0160	0,0011	26,9	1,4	1746,5	90,0	
296,2	0,3239	-0,0092	0,0160	0,0032	28,6	1,4	1831,6	38,5	

Coefficients d'activité à dilution infinie

T/K	$\gamma_{\infty 12}^{exp}$	NRTL		UNIQUAC	
		$\Delta \gamma_{\infty}$	$\Delta \gamma_{\infty}$	$\Delta \gamma_{\infty}$	$\Delta \gamma_{\infty}$
313,2	54,8	9,3	-75,8		
323,2	50,4	12,7	-66,2		
333,2	46,1	16,5	-59,6		
343,1	41,1	19,0	-55,6		
353,1	36,9	21,3	-53,1		
363,1	33,2	22,6	-51,7		

Système : 2-chlorophénol (1) + eau (2)

	Paramètres						Déviations quadratiques relatives			
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	RMSD(X)	RMSD(P)	RMSD(hE)	RMSD(g _u)
NRTL	20580,2	-6795,75	9,03E-02	-152,034	119,689	3,43E-03	23,26	0,69	67,17	53,09
UNIQUAC	3140,88	-1441,47	-48,7605	41,8221	9,94E-02	2,62E-02	38,12	0,25	60,77	14,09

Equilibre liquide-vapeur

T/K	X12	Pexp(KPa)	NRTL			UNIQUAC		
			ΔP (KPa)	gEcal(J/mole)	hEcal(J/mole)	ΔP (KPa)	gEcal(J/mole)	hEcal(J/mole)
323,19	0,0000	12,335	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0003	12,341	-0,730	35,3	47,3	-0,910	9,2	45,1
	0,0007	12,412	0,170	70,4	93,7	-0,180	18,3	89,9
	0,0014	12,424	0,200	110,4	143,8	-0,330	28,7	140,5
	0,0022	12,466	0,530	145,1	190,5	-0,150	37,8	184,4
	0,0029	12,539	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
333,16	0,0000	19,952	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0003	20,017	0,100	34,5	75,1	-0,110	9,2	55,4
	0,0007	20,020	0,200	68,9	149,2	-0,220	18,4	110,4
	0,0014	20,090	0,540	108,0	232,6	-0,100	28,9	172,9
	0,0022	20,213	0,740	142,0	304,5	-0,090	38,0	227,2
	0,0029	20,298	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
343,15	0,0000	31,066	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0003	31,136	0,380	32,9	105,1	0,120	9,3	63,4
	0,0007	31,214	0,390	65,6	209,0	-0,130	18,5	126,5
	0,0014	31,301	0,900	102,9	326,5	0,110	29,0	198,2
	0,0022	31,526	1,010	135,3	428,0	0,000	38,1	260,5
	0,0029	31,616	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
353,12	0,0000	47,306	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0003	47,319	0,350	30,3	134,1	0,040	9,3	69,6
	0,0007	47,435	0,680	60,6	267,0	0,070	18,5	139,0
	0,0014	47,647	1,020	95,0	417,6	0,100	28,9	217,8
	0,0022	47,876	1,920	125,0	548,2	0,750	38,1	286,5
	0,0029	48,102	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
363,11	0,0000	70,004	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0007	70,101	0,420	27,0	159,9	0,070	9,2	74,5
	0,0014	70,274	0,820	54,0	318,8	0,140	18,4	148,6
	0,0022	70,597	1,240	84,7	499,2	0,210	28,9	233,1
	0,0029	70,942	1,650	111,5	655,9	0,340	38,0	306,7
	1,0000	71,282	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0

Enthalpies d'excès hE en J/mole

T/K	X12	hEexp	NRTL		UNIQUAC	
			ΔhE	ΔhE	ΔhE	ΔhE
323,45	0,0002	0,9	0,4	0,6		
	0,0006	2,1	-1,2	-0,7		
	0,0008	3,1	0,0	0,7		
	0,0012	4,2	-1,9	-1,0		
	0,0014	5,2	-1,0	0,1		
	0,0017	6,5	-0,2	1,1		
	0,0020	7,4	-1,4	0,1		

	0,0029	10,7	-1,3	0,5
	0,0042	15,1	-2,8	-0,7
298,75	0,0010	0,4	-2,4	-0,3
	0,0019	0,9	-4,5	-0,2
	0,0030	1,3	-7,5	0,2

Equilibre liquide-liquide

NRTL								
T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2
353,1	0,4885	-0,1192	0,0069	0,0020	111,5	1,6	1618,6	55,2
343,2	0,5073	-0,0931	0,0064	0,0013	112,8	1,4	723,6	48,6
333,2	0,5248	-0,0504	0,0059	0,0010	114,7	1,3	326,0	46,3
323,2	0,5411	-0,0056	0,0052	0,0003	118,8	1,1	144,4	18,6
307,7	0,5641	0,0480	0,0038	-0,0006	139,2	0,9	40,6	12,5
297,8	0,5775	0,0611	0,0029	-0,0007	179,5	0,9	-481,8	5,6
288,6	0,5893	0,0488	0,0018	-0,0035	290,0	0,9	-276,8	1,5
323,5	0,5406	-0,0069	0,0052	-0,0048	118,7	1,1	148,0	45,2

UNIQUAC								
T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2
353,1	0,4885	0,0019	0,0069	0,0028	111,2	1,6	1012,9	5,3
343,2	0,5073	0,0049	0,0064	0,0009	118,8	1,5	989,9	5,6
333,2	0,5248	-0,0034	0,0059	0,0001	129,7	1,4	968,0	5,9
323,2	0,5411	-0,0061	0,0052	0,0003	146,1	1,4	947,6	6,3
307,7	0,5641	-0,0030	0,0038	-0,0006	194,4	1,3	929,1	6,7
297,8	0,5775	0,0005	0,0029	-0,0007	259,9	1,3	912,7	7,1
288,6	0,5893	-0,0119	0,0018	0,0003	406,2	1,2	898,8	7,6
323,5	0,5406	-0,0297	0,0052	-0,0048	141,2	1,4	887,6	8,0

Coefficients d'activité à dilution infinie

T/K	$\gamma_{\infty 12}^{exp}$	NRTL	UNIQUAC
		$\Delta \gamma_{\infty}$	$\Delta \gamma_{\infty}$
323,15	106,5	-27,2	21,7
333,16	101,4	-14,5	37,0
343,15	97,6	-6,8	48,4
353,12	93,1	1,8	59,9
363,11	88,7	8,8	67,7

Système : 3-chlorophénol (1) + eau (2)

	Paramètres						Ecart quadratique relatif			
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	RMSD(X)	RMSD(P)	RMSD(hE)	RMSD(γ_{∞})
NRTL	19557,3	-5326,37	0,143905	-36,2597	46,6279	2,46E-03	29,82	0,85	51,99	18,2
UNIQUAC	3979,39	-1596,55	3,40905	-11,7138	0,146756	-5,31E-04	19,62	0,70	19,62	32,14

Equilibre liquide-vapeur

T/K	NRTL					UNIQUAC		
	X12	P_{exp} (KPa)	ΔP (KPa)	gE_{cal} (J/mole)	hE_{cal} (J/mole)	ΔP (KPa)	gE_{cal} (J/mole)	hE_{cal} (J/mole)
323,15	0,0000	12,356	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	12,357	0,050	5,3	2,9	0,050	4,9	6,1
	0,0004	12,360	0,040	21,2	11,6	0,060	19,7	24,3
	0,0006	12,362	0,050	31,8	17,4	0,080	29,5	36,4
	0,0012	12,367	0,050	63,3	34,7	0,110	58,8	72,5
333,15	0,0000	19,924	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0004	19,928	-0,020	21,5	12,6	0,000	20,0	22,6
	0,0006	19,973	0,010	32,2	18,8	0,040	30,0	33,9
	0,0012	19,943	0,000	64,1	37,5	0,060	59,7	67,5
343,15	0,0000	31,140	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	31,144	0,010	5,4	3,6	0,010	5,1	5,2
	0,0004	31,150	0,000	21,7	14,3	0,020	20,4	20,9
	0,0006	31,159	0,010	32,5	21,5	0,040	30,6	31,3
	0,0012	31,174	0,020	64,8	42,6	0,070	61,0	62,3
353,12	0,0000	47,306	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	47,314	0,010	5,5	4,2	0,010	5,3	4,8
	0,0009	47,346	0,000	49,1	37,4	0,030	47,1	42,9
	0,0012	47,367	0,020	65,4	49,7	0,060	62,7	57,1
363,11	0,0000	70,002	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	70,009	0,010	5,5	4,9	0,010	5,5	4,3
	0,0004	70,035	0,020	22,0	19,6	0,020	21,8	17,4
	0,0009	70,074	0,030	49,4	43,9	0,040	48,8	39,0
	0,0012	70,095	0,030	65,7	58,2	0,040	64,9	52,0

Enthalpie d'excès hE en J/mole

T/K	X12	hE_{exp}	NRTL	UNIQUAC
			ΔhE	ΔhE
323,45	0,0010	3,5	7,7	0,1
	0,0020	7,0	15,5	0,6
	0,0030	10,2	22,1	0,0
	0,0040	13,5	28,8	-0,4

Equilibre liquide-liquide

T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2
385,0	0,3316	0,0009	0,0061	-0,0057	70,6	1,3	164,1	57,8
360,0	0,3272	-0,0196	0,0070	0,0002	55,5	1,2	68,6	94,3
365,0	0,3272	-0,0172	0,0089	0,0014	44,6	1,2	81,4	87,6
368,0	0,3077	-0,0351	0,0100	0,0020	40,3	1,3	90,2	81,4
370,0	0,3023	-0,0394	0,0107	0,0024	37,8	1,3	96,7	80,5
375,0	0,2876	-0,0511	0,0124	0,0031	33,4	1,4	115,2	72,3
380,0	0,2710	-0,0641	0,0141	0,0036	30,1	1,6	137,5	66,0

UNIQUAC								
T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2
385,0	0,3316	0,0269	0,0061	-0,0013	65,2	1,2	940,6	59,8
360,0	0,3272	0,0155	0,0070	-0,0023	59,0	1,3	1042,3	95,3
365,0	0,3272	0,0179	0,0089	-0,0001	46,0	1,2	1019,6	88,6
368,0	0,3077	-0,0004	0,0100	0,0012	40,8	1,3	1006,4	84,4
370,0	0,3023	-0,0051	0,0107	0,0020	37,9	1,3	997,9	81,5
375,0	0,2876	-0,0185	0,0124	0,0041	32,5	1,4	977,5	74,3
380,0	0,2710	-0,0342	0,0141	0,0062	28,5	1,5	958,3	67,0

Coefficients d'activité à dilution infinie

T/K	$\gamma_{\infty 12 \text{exp}}$	NRTL		UNIQUAC
		$\Delta \gamma_{\infty}$	$\Delta \gamma_{\infty}$	$\Delta \gamma_{\infty}$
323,19	108,9	76,6	-4,5	
333,15	104,5	75,9	-0,2	
343,13	99,6	73,5	3,5	
353,12	94,9	73,4	6,9	
363,11	91,6	75,4	12,4	

Système : 4-chlorophénol (1) + eau (2)

	Paramètres					Ecart quadratiques relatifs					
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(6)	RMSD(P)	RMSD(X)	RMSD(hE)	RMSD(γ_{∞})	RMSD(γ)	
NRTL	20583,9	-6187,93	7,03E-02	-70,0439	58,2297	3,36E-03	0,26	34,34	43,37	12,36	21,17
UNIQUAC	3709,21	-1248,84	-10,9315	-6,5342	0,52423	-0,144919	0,26	35,21	3,19	61,69	-

Equilibre liquide-vapeur

T/K	X12	$P_{\text{exp}}(\text{kPa})$	$\Delta P(\text{kPa})$	$g_{\text{Ecal}}(\text{J/mole})$	$h_{\text{Ecal}}(\text{J/mole})$	$\Delta P(\text{kPa})$	$g_{\text{Ecal}}(\text{J/mole})$	$h_{\text{E}}(\text{J/mole})$
323,15	0,0000	12,339	0,030	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0004	12,339	-0,030	21,2	12,4	-0,050	22,2	24,5
	0,0009	12,339	-0,030	47,5	28,2	-0,070	49,8	55,1
	0,0018	12,339	-0,030	94,6	57,3	-0,100	99,1	109,8
	0,0024	12,340	-0,050	125,7	77,2	-0,120	131,7	146,0
	0,0031	12,340	-0,050	161,7	100,8	-0,130	169,4	188,1
	1,0000	0,137	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
333,16	0,0000	19,939	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0004	19,935	0,000	21,5	12,0	-0,020	22,8	23,2
	0,0009	19,936	0,000	48,2	27,1	-0,040	51,1	52,3
	0,0018	19,938	-0,020	95,8	54,7	-0,080	101,6	104,4
	0,0024	19,940	-0,010	127,3	73,4	-0,090	134,9	139,1
	0,0031	19,972	-0,010	163,7	95,3	-0,120	173,5	179,5
	1,0000	0,137	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
343,15	0,0000	31,166	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0004	31,169	-0,010	21,7	13,4	-0,030	23,5	22,9
	0,0009	31,171	-0,020	48,8	30,2	-0,070	52,6	51,6
	0,0018	31,178	-0,020	97,0	60,4	-0,110	104,4	103,4
	0,0024	31,182	-0,020	128,8	80,5	-0,130	138,6	138,0
	0,0031	31,185	-0,020	165,7	104,1	-0,150	178,1	178,5
	1,0000	0,137	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
353,12	0,0000	47,306	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0004	47,311	0,010	21,9	16,4	-0,020	24,1	23,7
	0,0009	47,318	0,010	49,2	36,7	-0,060	54,1	53,4
	0,0018	47,329	0,010	97,9	73,1	-0,110	107,3	107,6
	0,0024	47,339	0,020	130,0	97,1	-0,130	142,3	144,0
	0,0031	47,345	0,020	167,2	124,8	-0,160	182,7	186,8
	1,0000	0,137	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
363,11	0,0000	70,004	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0004	70,014	0,000	22,0	20,6	-0,030	24,8	25,8
	0,0009	70,024	0,000	49,4	46,1	-0,080	55,4	58,4
	0,0018	70,032	0,020	98,3	91,4	-0,120	109,8	118,2
	0,0024	70,061	0,020	130,6	121,2	-0,160	145,5	158,8
	0,0031	70,079	0,030	168,0	155,4	-0,170	186,6	206,7
	1,0000	0,137	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0

Enthalpie d'excès hE en J/mole

T/K	X12	h_{Eexp}	NRTL	UNIQUAC
			Δh_{E}	Δh_{E}
323,5	0,0005	1,6	3,1	-0,5
	0,0010	3,5	7,0	-0,1
	0,0020	7,0	14,3	0,4
	0,0040	13,8	26,5	0,2
	0,0061	21,8	42,1	4,0
	0,0081	27,1	46,4	-1,5
	0,0100	33,7	56,0	-0,1
	0,0200	65,3	86,0	2,0

Equilibre liquide-liquide

NRTL								
T	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	γ_{12}	γ_{11}	hE1	hE2
293,2	0,4530	-0,1237	0,0010	-0,0008	546,7	1,2	8649,6	62,4
298,2	0,4447	-0,0878	0,0017	-0,0021	289,6	1,1	7222,1	55,1
303,2	0,4361	-0,0608	0,0024	-0,0015	190,6	1,1	5850,0	48,4
308,2	0,4272	-0,0409	0,0031	-0,0009	140,0	1,0	4595,3	42,7
313,2	0,4181	-0,0266	0,0037	-0,0003	110,2	1,0	3478,1	38,2
318,2	0,4086	-0,0170	0,0043	0,0002	91,1	1,0	2499,3	35,1
323,2	0,3989	-0,0110	0,0049	0,0007	78,2	1,0	1651,5	33,3
328,2	0,3888	-0,0083	0,0054	0,0011	69,1	1,0	924,4	32,9
333,2	0,3783	-0,0081	0,0060	0,0014	62,5	1,0	307,0	34,0
338,2	0,3674	-0,0101	0,0065	0,0016	57,6	1,0	-210,6	36,8
343,2	0,3560	-0,0140	0,0070	0,0018	53,8	1,1	-637,4	41,3
348,2	0,3441	-0,0193	0,0075	0,0019	50,7	1,1	-981,1	47,9
353,2	0,3316	-0,0260	0,0080	0,0020	48,2	1,2	56,9	52,9
358,2	0,3252	0,0337	0,0031	0,0007	46,2	1,2	100,8	55,5
363,2	0,3125	-0,0281	0,0028	0,0013	44,5	1,3	142,3	60,3
368,2	0,2986	-0,0217	0,0025	0,0019	42,5	1,3	150,4	62,4
373,2	0,2835	-0,0151	0,0024	0,0025	38,2	1,4	160,4	63,1
378,2	0,2668	0,0092	0,0025	0,0031	35,4	1,4	189,9	64,2
381,2	0,2557	0,0003	0,0027	0,0037	33,6	1,4	200,2	65,2

UNIQUAC								
T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	γ_{12}	γ_{11}	hE1	hE2
293,2	0,4530	-0,0596	0,0010	-0,0005	561,8	1,3	1256,5	66,6
298,2	0,4447	-0,0555	0,0017	-0,0021	322,6	1,3	1292,7	69,3
303,2	0,4361	-0,0517	0,0024	-0,0017	226,8	1,3	1325,5	70,8
308,2	0,4272	-0,0482	0,0031	-0,0013	175,2	1,3	1358,1	71,2
313,2	0,4181	-0,0447	0,0037	-0,0008	142,8	1,3	1393,7	70,8
318,2	0,4086	-0,0414	0,0043	-0,0004	120,5	1,3	1435,3	69,7
323,2	0,3989	-0,0377	0,0049	0,0002	104,1	1,3	1485,6	68,2
328,2	0,3888	-0,0337	0,0054	0,0007	91,3	1,3	1546,9	66,4
333,2	0,3783	-0,0291	0,0060	0,0013	81,1	1,3	1621,0	64,8
338,2	0,3674	-0,0237	0,0065	0,0019	72,4	1,3	1709,1	63,3
343,2	0,3560	-0,0171	0,0070	0,0025	64,9	1,3	1811,9	62,2
348,2	0,3441	-0,0092	0,0075	0,0031	58,2	1,3	1929,0	61,6
353,2	0,3316	0,0003	0,0080	0,0037	52,0	1,3	2058,9	61,6
358,2	0,3252	0,0337	0,0031	0,0007	46,2	1,3	2245,4	60,1
363,2	0,3125	-0,0281	0,0028	0,0013	41,5	1,3	2301,4	60,0
368,2	0,2986	-0,0217	0,0025	0,0019	35,2	1,3	2345,6	58,9
373,2	0,2835	-0,0151	0,0024	0,0025	32,1	1,3	2420,6	58,8
378,2	0,2668	0,0092	0,0025	0,0031	25,4	1,3	2500,1	58,4
381,2	0,2557	0,0003	0,0027	0,0037	20,4	1,3	2560,2	58,1

Coefficients d'activité à dilution infinie

T/K	$\gamma_{\infty 12 \text{exp}}$	NRTL	UNIQUAC
		$\Delta \gamma_{\infty}$	$\Delta \gamma_{\infty}$
323,2	94,1	-48,3	-18,9
333,2	91,6	-47,6	-12,7
343,2	86,5	-52,3	-9,9
353,1	83,0	-56,3	-5,3
363,1	79,8	-58,5	0,2

Coefficients d'activité (équilibre liquide-solide)

T/K	X12	$\gamma_{21 \text{exp}}$	$\Delta \gamma$
281,15	0,00254	277,8	60,4
283,15	0,00285	253,2	52,1

Système : 2,4-dichlorophénol (1) + eau (2)

NRTL	Paramètres						Ecart quadratique relatives		
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	RMSD(X)	RMSD(P)	RMSD(γ_{∞})
NRTL	16945,2	-856,356	0,168847	11,5743	24,0064	1,44E-03	36,15	0,75	66,67
UNIQUAC	1761,17	605,767	22,0959	-1,32E-02	-1,32E-02	-1,46E-02	13,04	0,37	99,85

Equilibre liquide-vapeur

T/K	X12	$P_{\text{exp}}(\text{kPa})$	$\Delta P(\text{kPa})$	$g_{\text{Ecal}}(\text{J/mole})$	$h_{\text{Ecal}}(\text{J/mole})$	$\Delta P(\text{kPa})$	$g_{\text{Ecal}}(\text{J/mole})$	$h_{\text{Ecal}}(\text{J/mole})$
323,15	0,0000	12,338	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	12,342	-0,060	32,2	7,1	-0,060	7,7	1,7
	0,0002	12,347	-0,120	64,4	14,2	-0,120	15,4	3,5
	0,0003	12,352	-0,200	96,6	21,3	-0,190	23,0	5,2
	0,0004	12,358	-0,240	128,7	28,4	-0,230	30,7	6,9
	0,0005	12,363	-0,330	157,6	37,1	-0,340	37,5	9,7
333,16	0,0000	19,933	-0,010	0,0	0,0	-0,010	0,0	0,0
	0,0001	19,943	-0,390	131,4	38,1	-0,380	31,3	9,3
	0,0002	19,948	-0,840	294,8	86,1	-0,810	70,3	21,0
	0,0003	19,960	-1,580	587,1	173,6	-1,540	139,9	42,3
	0,0004	19,967	-2,020	780,5	232,8	-1,960	186,0	56,7
	0,0005	19,984	-2,490	1004,7	302,7	-2,420	239,5	73,7
343,15	0,0000	31,166	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	31,178	-0,060	33,4	12,0	-0,060	8,0	2,9
	0,0002	31,196	-0,120	66,9	24,0	-0,120	15,9	5,8
	0,0003	31,210	-0,200	100,2	36,0	-0,190	23,9	8,8
	0,0004	31,235	-0,240	133,6	48,0	-0,220	31,8	11,7
	0,0005	31,251	-0,070	1632,1	619,4	-3,940	388,7	150,6

353,12	0,0000	47,306	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	47,333	-0,060	33,9	14,5	-0,060	8,1	3,5
	0,0002	47,349	-0,150	67,8	29,1	-0,140	16,1	7,1
	0,0003	47,385	-0,200	101,6	43,6	-0,180	24,2	10,6
	0,0004	47,425	-0,230	135,4	58,2	-0,210	32,2	14,2
0,0005	47,454	-0,170	1653,6	745,2	-0,100	393,4	180,9	
363,11	0,0000	70,004	0,000	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	0,0001	70,038	-0,080	34,3	17,2	-0,070	8,1	4,2
	0,0002	70,082	-0,140	68,5	34,3	-0,130	16,3	8,3
	0,0003	70,143	-0,180	102,7	51,5	-0,160	24,4	12,5
	0,0004	70,194	-0,220	136,9	68,7	-0,200	32,5	16,7
0,0005	70,246	-0,140	1670,3	875,3	-0,950	397,0	212,1	

Equilibre liquide-liquide

NRTL								
T /K	X11	ΔX11	X12	ΔX12	γ12	γ11	hE1	hE2
298,2	0,7452	0,1295	0,0006	0,0000	1220,6	0,9	6,2	31,5
303,2	0,7368	0,1030	0,0006	0,0001	1075,5	0,9	25,3	50,2
308,2	0,7283	0,0799	0,0007	0,0002	975,7	1,0	43,7	70,5
313,2	0,7197	0,0596	0,0008	0,0002	901,8	1,0	62,1	72,3
318,2	0,7110	0,0419	0,0009	0,0002	845,7	1,0	-823,4	81,3
323,2	0,7022	0,0265	0,0009	0,0002	803,2	1,0	-508,8	101,5
328,2	0,6933	0,0130	0,0010	-0,0004	769,6	1,1	-204,7	123,2
333,2	0,6842	0,0012	0,0010	-0,0008	743,0	1,1	92,3	146,6
338,2	0,6751	-0,0089	0,0010	-0,0008	721,4	1,1	385,1	172,1
343,2	0,6657	-0,0176	0,0011	-0,0009	704,3	1,1	676,2	199,7
348,2	0,6563	-0,0248	0,0011	0,0000	689,8	1,1	967,7	229,6
353,2	0,6467	-0,0307	0,0011	0,0000	677,6	1,2	1261,4	262,0
358,2	0,6369	-0,0353	0,0011	-0,0001	667,0	1,2	1558,7	297,1
363,2	0,6270	-0,0386	0,0011	-0,0002	656,7	1,2	1860,8	334,7
368,2	0,6169	-0,0406	0,0012	0,0000	646,3	1,2	2168,1	375,1
373,2	0,6066	-0,0413	0,0012	0,0000	634,6	1,2	2481,0	418,1
378,2	0,5962	-0,0407	0,0012	-0,0006	621,5	1,3	2799,0	463,7
383,2	0,5855	-0,0389	0,0012	-0,0007	605,0	1,3	3120,9	511,9
388,2	0,5746	-0,0357	0,0013	-0,0008	585,8	1,3	3444,5	562,3
393,2	0,5635	-0,0313	0,0013	-0,0009	562,3	1,3	3766,7	614,9
398,2	0,5522	-0,0258	0,0014	-0,0011	534,8	1,3	4082,9	669,1
403,2	0,5406	-0,0193	0,0015	-0,0012	503,0	1,4	4387,1	724,7
408,2	0,5288	-0,0121	0,0016	-0,0013	467,2	1,4	4672,8	781,0
413,2	0,5167	-0,0046	0,0017	-0,0013	428,5	1,4	4932,8	837,4
418,2	0,5042	0,0026	0,0019	-0,0014	388,1	1,4	5161,0	893,3
423,2	0,4914	0,0092	0,0021	-0,0013	346,8	1,5	5353,0	947,9
428,2	0,4782	0,0146	0,0023	-0,0013	306,2	1,5	5506,8	1000,4
433,2	0,4647	0,0185	0,0027	-0,0011	267,3	1,5	5623,3	1050,1
438,2	0,4506	0,0204	0,0031	-0,0009	231,0	1,6	5705,8	1096,3
443,2	0,4361	0,0201	0,0036	-0,0005	197,8	1,6	5758,9	1138,2
436,2	0,4363	-0,0001	0,0029	-0,0010	245,1	1,6	5676,6	1078,3

UNIQUAC								
T /K	X11	ΔX11	X12	ΔX12	γ12	γ11	hE1	hE2
298,2	0,7452	0,0022	0,0006	-0,0002	1398,4	1,0	942,0	0,6
303,2	0,7368	0,0013	0,0006	-0,0001	1190,7	1,0	993,1	1,1
308,2	0,7283	0,0006	0,0007	-0,0001	1048,4	1,0	1044,9	1,6
313,2	0,7197	0,0000	0,0008	0,0000	943,7	1,0	1097,6	2,2
318,2	0,7110	-0,0005	0,0009	0,0001	864,2	1,0	1151,2	2,8
323,2	0,7022	-0,0008	0,0009	0,0001	803,5	1,0	1205,5	3,4
328,2	0,6933	-0,0011	0,0010	0,0001	754,9	1,0	1260,8	4,1
333,2	0,6842	-0,0013	0,0010	0,0001	715,8	1,0	1316,8	4,8
338,2	0,6751	-0,0013	0,0010	0,0001	683,5	1,0	1373,8	5,7
343,2	0,6657	-0,0014	0,0011	0,0001	656,8	1,0	1431,6	6,5
348,2	0,6563	-0,0013	0,0011	0,0001	633,7	1,1	1490,2	7,5
353,2	0,6467	-0,0012	0,0011	0,0001	613,7	1,1	1549,7	8,6
358,2	0,6369	-0,0011	0,0011	0,0001	595,9	1,1	1610,1	9,9
363,2	0,6270	-0,0008	0,0011	0,0000	579,0	1,1	1671,2	11,2
368,2	0,6169	-0,0006	0,0012	0,0000	562,4	1,1	1733,2	12,8
373,2	0,6066	-0,0003	0,0012	-0,0001	545,2	1,1	1795,9	14,5
378,2	0,5962	0,0001	0,0012	-0,0001	527,1	1,1	1859,4	16,5
383,2	0,5855	0,0004	0,0012	-0,0002	506,6	1,1	1923,6	18,7
388,2	0,5746	0,0007	0,0013	-0,0003	484,2	1,1	1988,5	21,2
393,2	0,5635	0,0011	0,0013	-0,0003	458,7	1,1	2054,0	24,0
398,2	0,5522	0,0015	0,0014	-0,0004	430,4	1,1	2120,0	27,3
403,2	0,5406	0,0018	0,0015	-0,0004	399,2	1,1	2186,6	31,0
408,2	0,5288	0,0022	0,0016	-0,0005	365,5	1,1	2253,6	35,2
413,2	0,5167	0,0025	0,0017	-0,0005	330,1	1,1	2320,9	40,1
418,2	0,5042	0,0027	0,0019	-0,0005	294,3	1,1	2388,5	45,6
423,2	0,4914	0,0029	0,0021	-0,0005	258,5	1,1	2456,2	52,0
428,2	0,4782	0,0029	0,0023	-0,0005	224,1	1,1	2523,8	59,4
433,2	0,4647	0,0030	0,0027	-0,0005	191,8	1,1	2591,3	67,9
438,2	0,4506	0,0028	0,0031	-0,0004	162,2	1,1	2658,3	77,8
443,2	0,4361	0,0025	0,0036	-0,0002	135,7	1,1	2724,8	89,3
436,2	0,4363	-0,0171	0,0029	-0,0004	173,7	1,2	2631,6	73,7

Coefficients d'activité à dilution infinie

T /K	NRTL		UNIQUAC	
	γ _{exp} 12	Δγ _{exp}	Δγ _{exp}	Δγ _{exp}
323,2	398,0	-527,3		-356,4
333,2	394,6	-463,9		-303,0
343,2	389,2	-396,9		-258,4
353,1	387,9	-322,1		-214,4
363,1	380,5	-251,9		-179,8

Système : 2,4,6-trichlorophénol (1) + eau (2)

	Paramètres						Ecart quadratique relative	
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	RMSD(X)	RMSD(Y)
NRTL	22888	-520	0,128977	3,58215	9,334	8,62E-04	40,41	31,98
UNIQUAC	1474,23	2464,34	6,30801	-14,6995	-7,10E-03	-5,03E-03	47,76	-

Equilibre liquide-liquide

NRTL	T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2
	333,2	0,8272	0,0128	0,0002	-0,0001	4944,5	1,0	1225,5	3,7
	341,2	0,8141	0,0126	0,0001	-0,0003	8038,6	1,0	1257,2	4,3
	345,2	0,8073	0,0122	0,0001	0,0003	10862,0	1,0	1272,0	4,7
	349,2	0,8005	0,0118	0,0001	-0,0001	14989,2	1,0	1286,3	5,0
	355,2	0,7900	0,0109	0,0000	0,0004	24293,0	1,0	1306,8	5,6
	359,2	0,7828	0,0101	0,0000	-0,0002	27468,0	1,0	1319,8	6,0
	363,2	0,7755	0,0091	0,0000	0,0004	23280,3	1,0	1332,3	6,4
	367,2	0,7681	0,0080	0,0001	0,0002	15422,4	1,0	1344,5	6,8
	371,2	0,7605	0,0067	0,0001	-0,0001	9893,8	1,0	1356,4	7,2
	375,2	0,7528	0,0053	0,0001	0,0001	6314,9	1,0	1367,9	7,7
	379,2	0,7449	0,0037	0,0002	-0,0002	4241,2	1,0	1379,1	8,2
	383,2	0,7369	0,0019	0,0003	-0,0002	2939,2	1,0	1390,0	8,7
	387,2	0,7287	0,0000	0,0004	-0,0001	2117,8	1,0	1400,7	9,2
	391,2	0,7204	-0,0021	0,0005	0,0000	1565,6	1,1	1411,2	9,8
	395,2	0,7118	-0,0045	0,0006	0,0001	1186,0	1,1	1421,5	10,3
	399,2	0,7031	-0,0070	0,0008	0,0002	917,3	1,1	1431,7	10,9
	403,2	0,6941	-0,0099	0,0010	0,0004	720,3	1,1	1441,7	11,6
	407,2	0,6849	-0,0129	0,0013	0,0007	574,2	1,1	1451,7	12,2
	409,2	0,6802	-0,0146	0,0014	0,0008	514,9	1,1	1456,6	12,5
	411,2	0,6755	-0,0162	0,0016	0,0009	462,9	1,1	1461,5	12,8
	413,2	0,6707	-0,0179	0,0018	0,0011	417,1	1,1	1466,4	13,2
	416,2	0,6634	-0,0207	0,0020	0,0013	358,4	1,1	1473,7	13,7
	419,2	0,6559	-0,0236	0,0023	0,0016	309,5	1,1	1480,9	14,2
	422,2	0,6483	-0,0266	0,0027	0,0019	268,2	1,1	1488,2	14,8
	424,2	0,6431	-0,0288	0,0030	0,0022	244,3	1,1	1493,0	15,2
	428,2	0,6325	-0,0333	0,0035	0,0027	203,7	1,1	1502,6	15,9
	433,2	0,6188	-0,0394	0,0044	0,0035	163,3	1,1	1514,6	16,9
	438,2	0,6044	-0,0538	0,0054	0,0045	556,2	4,9	1494,0	103,3

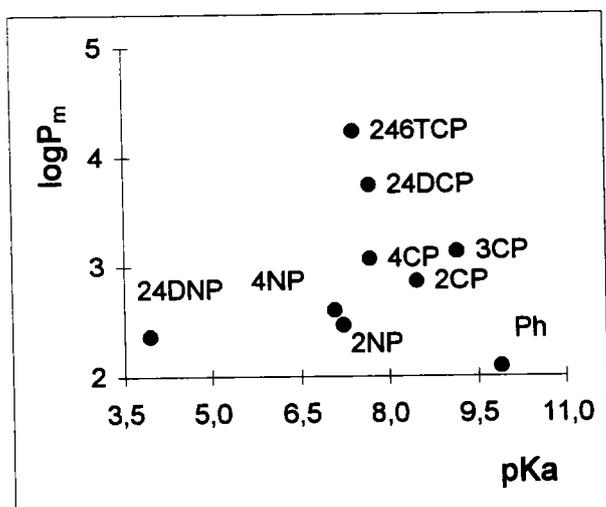
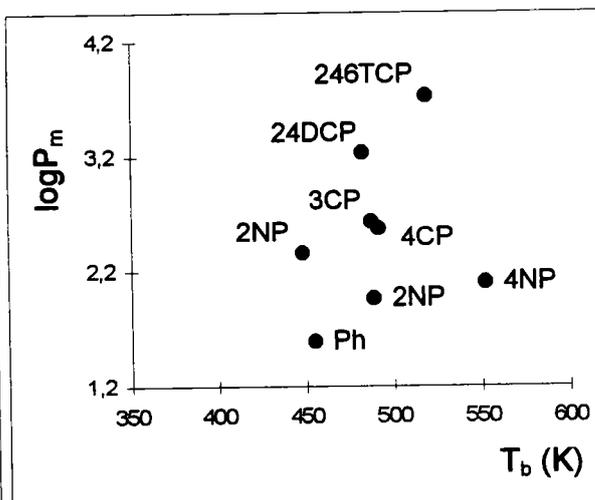
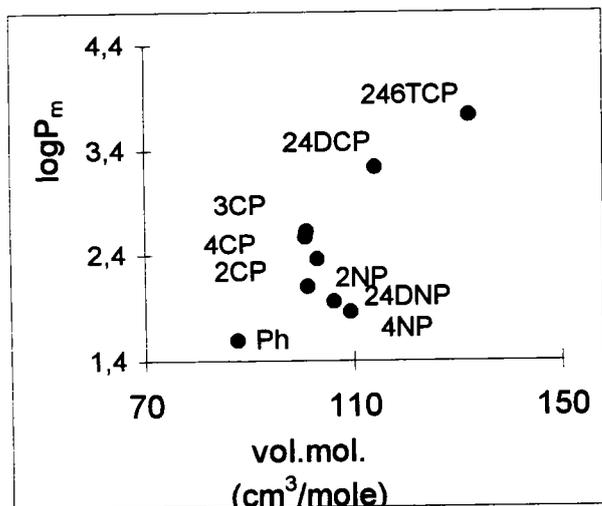
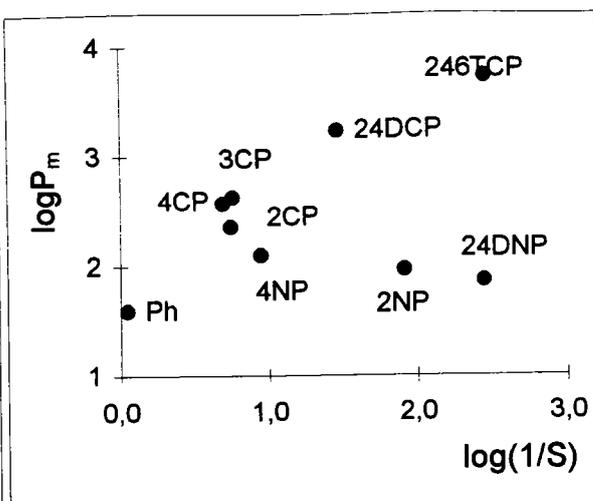
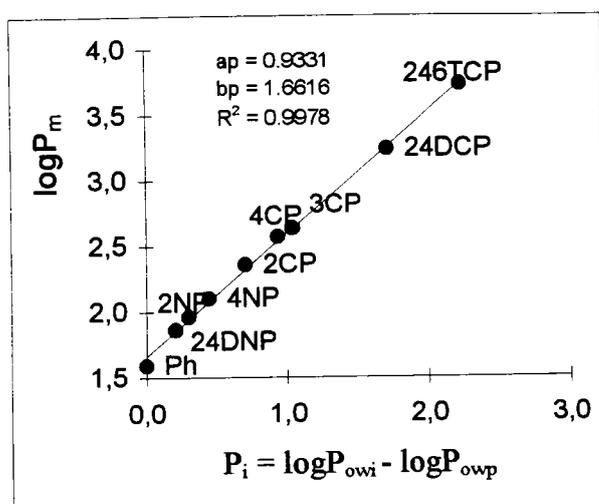
UNIQUAC	T/K	X11	$\Delta X11$	X12	$\Delta X12$	$\gamma12$	$\gamma11$	hE1	hE2
	333,2	0,8272	-0,0041	0,0002	-0,0001	5045,3	1,0	1362,7	4,2
	341,2	0,8141	-0,0031	0,0001	-0,0001	8186,2	1,0	1474,0	5,0
	345,2	0,8073	-0,0027	0,0001	0,0000	11046,9	1,0	1530,9	5,5
	349,2	0,8005	-0,0021	0,0001	0,0000	15220,7	1,0	1588,8	6,1
	355,2	0,7900	-0,0014	0,0000	0,0000	24600,4	1,0	1677,0	6,9
	359,2	0,7828	-0,0009	0,0000	0,0000	27756,5	1,0	1736,8	7,6
	363,2	0,7755	-0,0005	0,0000	0,0000	23469,2	1,0	1797,4	8,3
	367,2	0,7681	0,0000	0,0001	0,0000	15507,1	1,0	1858,6	9,1
	371,2	0,7605	0,0005	0,0001	0,0000	9919,7	1,0	1920,6	10,0
	375,2	0,7528	0,0009	0,0001	0,0000	6311,8	1,0	1983,2	11,0
	379,2	0,7449	0,0012	-0,0002	-0,0004	4225,0	1,0	2046,5	12,0
	383,2	0,7369	0,0016	0,0003	-0,0004	2917,4	1,0	2110,3	13,2
	387,2	0,7287	0,0018	0,0004	-0,0003	2093,9	1,0	2174,7	14,4
	391,2	0,7204	0,0021	0,0005	-0,0002	1541,5	1,0	2239,6	15,8
	395,2	0,7118	0,0022	0,0006	-0,0001	1162,7	1,0	2305,0	17,3
	399,2	0,7031	0,0023	0,0008	0,0000	895,1	1,0	2370,8	19,0
	403,2	0,6941	0,0022	0,0010	0,0001	699,3	1,0	2437,1	20,8
	407,2	0,6849	0,0020	0,0013	0,0003	554,6	1,0	2503,7	22,8
	409,2	0,6802	0,0018	0,0014	0,0004	496,0	1,0	2537,2	23,8
	411,2	0,6755	0,0017	0,0016	0,0006	444,6	1,0	2570,7	24,9
	413,2	0,6707	0,0015	0,0018	0,0007	399,5	1,0	2604,3	26,1
	416,2	0,6634	0,0011	0,0020	0,0009	341,7	1,0	2654,8	27,9
	419,2	0,6559	0,0006	0,0023	0,0012	293,8	1,1	2705,4	29,9
	422,2	0,6483	0,0000	0,0027	0,0015	253,4	1,1	2756,2	32,0
	424,2	0,6431	-0,0005	0,0030	0,0017	230,0	1,1	2790,1	33,4
	428,2	0,6325	-0,0015	0,0035	0,0021	190,5	1,1	2857,9	36,6
	433,2	0,6188	-0,0032	0,0044	0,0028	151,4	1,1	2942,9	41,0
	438,2	0,6044	-0,0054	0,0054	0,0037	121,1	1,1	3027,9	45,9

Coefficient d'activité (équilibre liquide-solide)

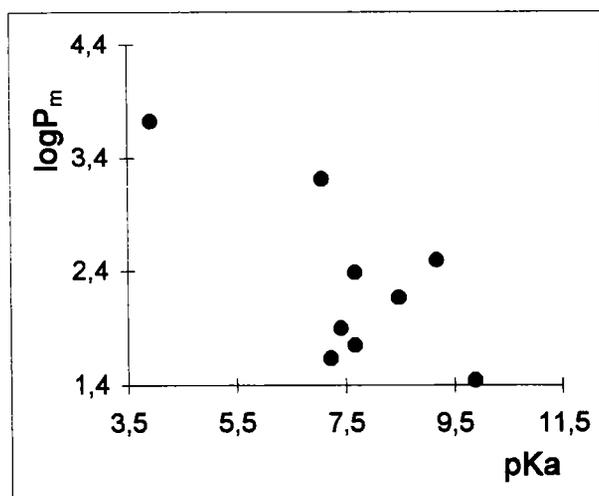
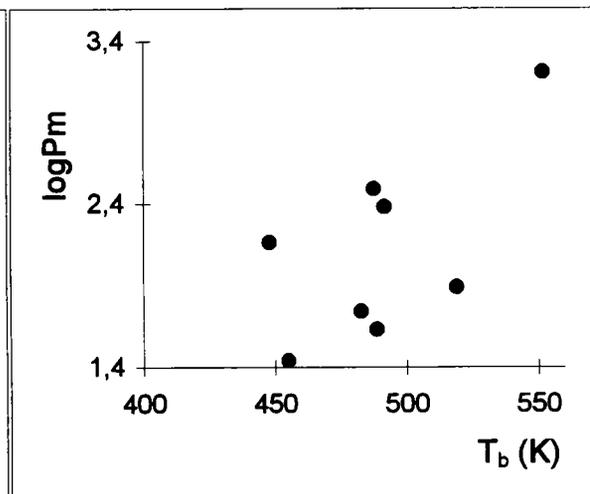
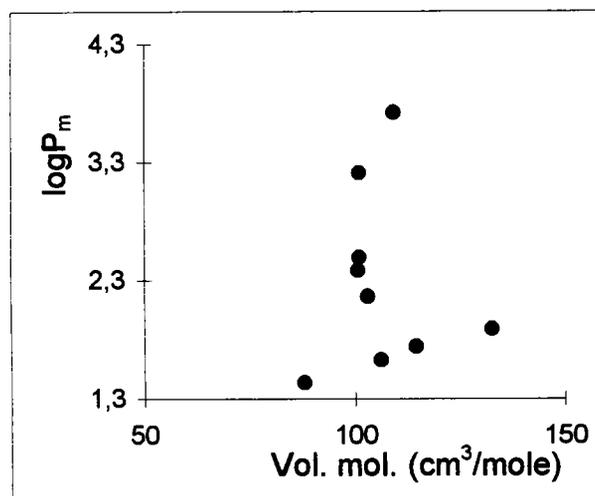
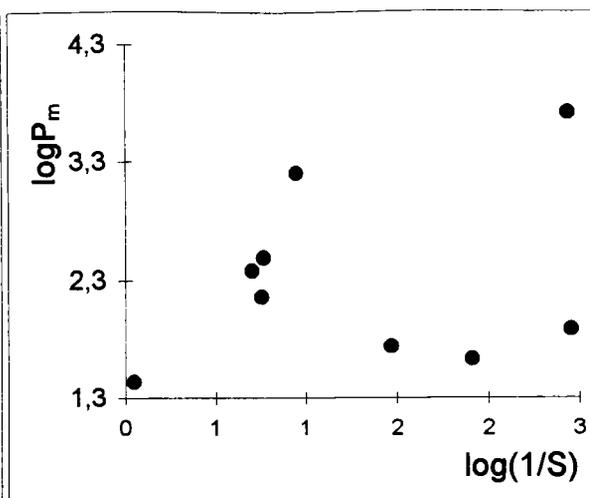
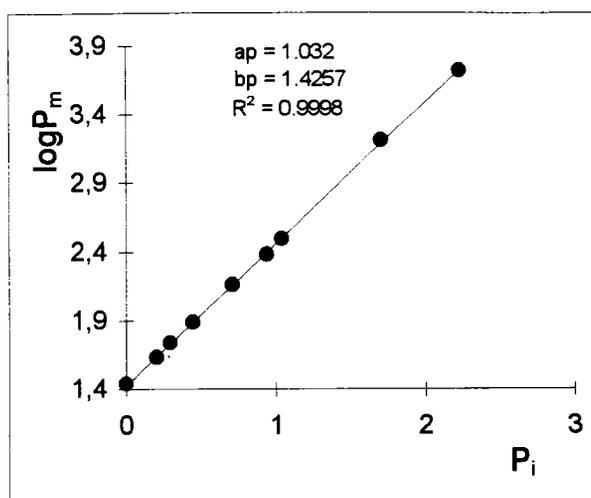
T/K	X12	$\gamma12_{exp}$	UNIQUAC
			$\Delta\gamma$
292,8	0,00004	9583,9	-1225,8
293,3	0,00004	9062,1	-1604,7
298,1	0,00006	6346,6	-3061,7
303,2	0,00008	5362,2	-2908,3
305,2	0,00009	5578,5	-2297,8
314,2	0,00010	5666,1	-696,5

Annexe III.1

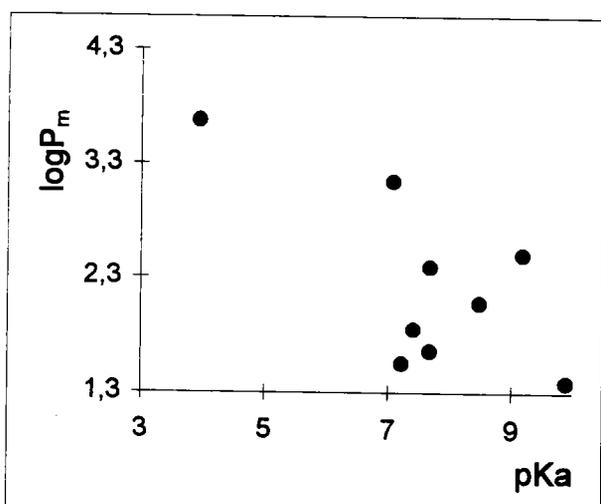
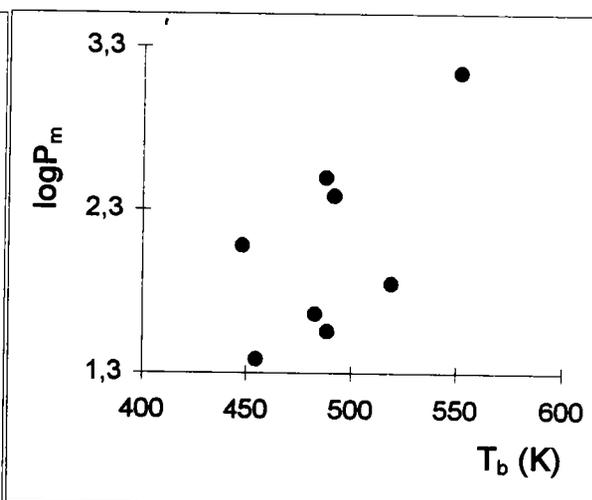
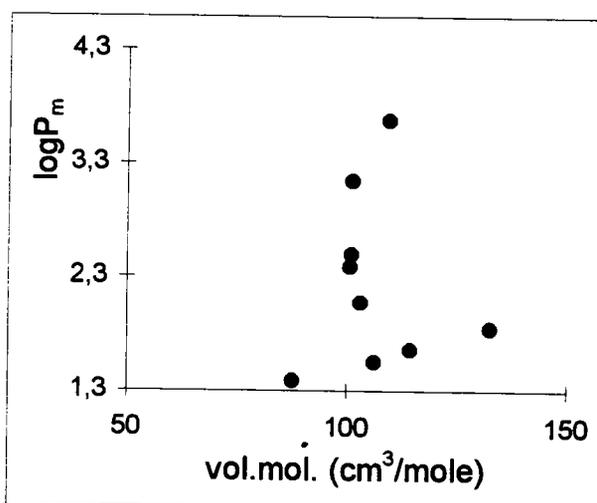
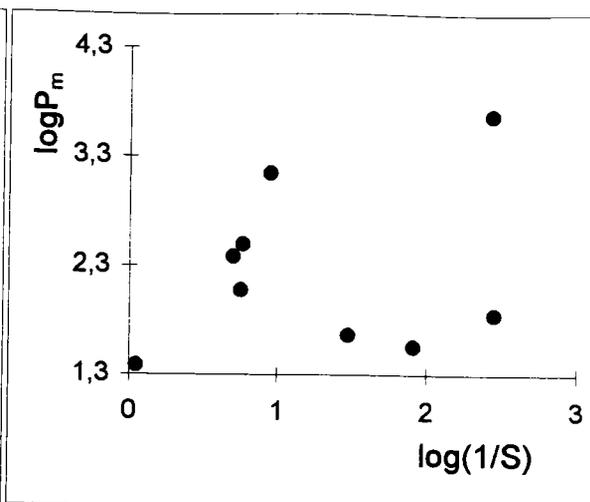
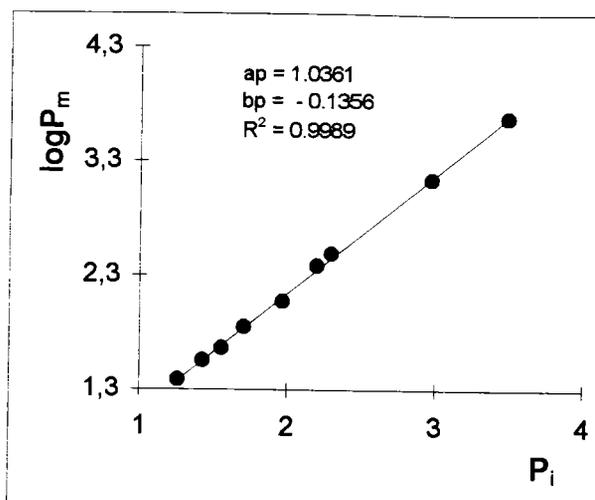
Système : octanol + eau + soluté + NaCl à 0,34 mole/l



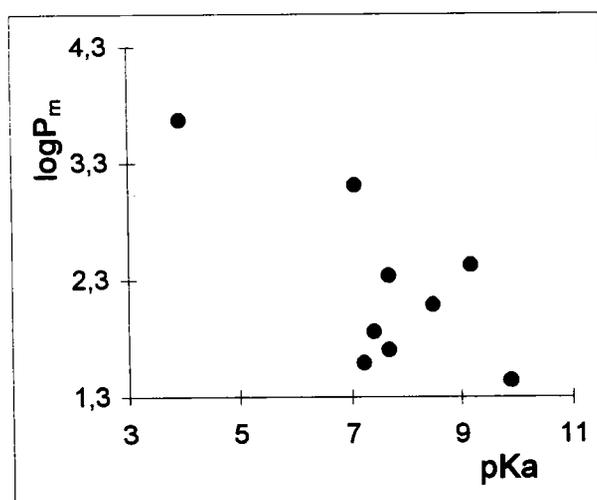
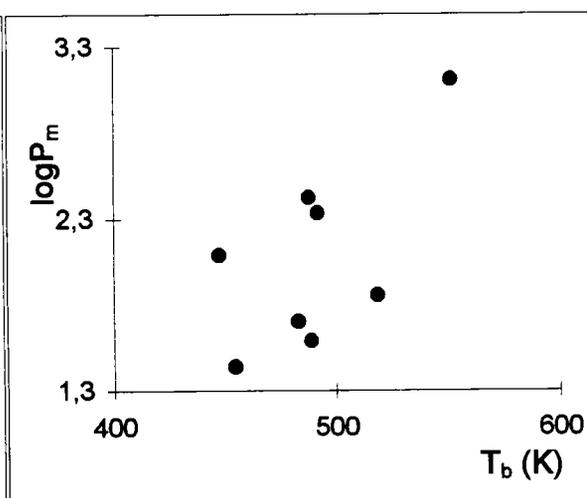
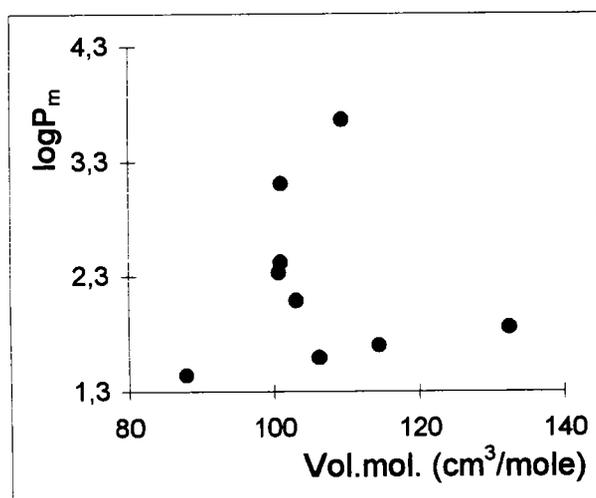
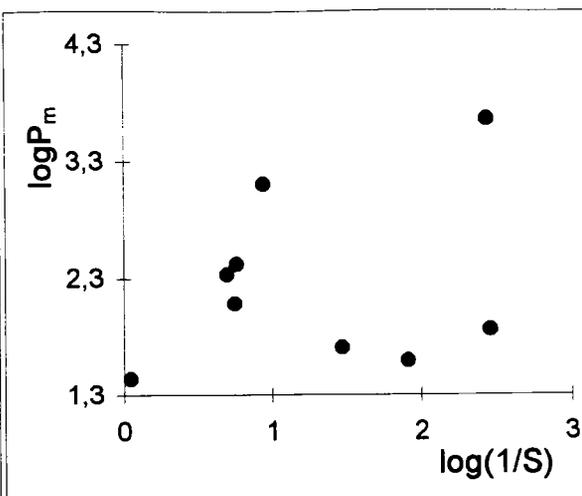
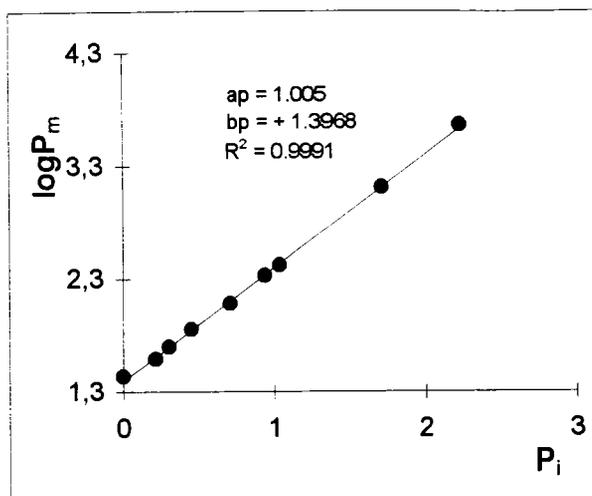
Système : octanol + eau + soluté + HCl, pH = 2,59



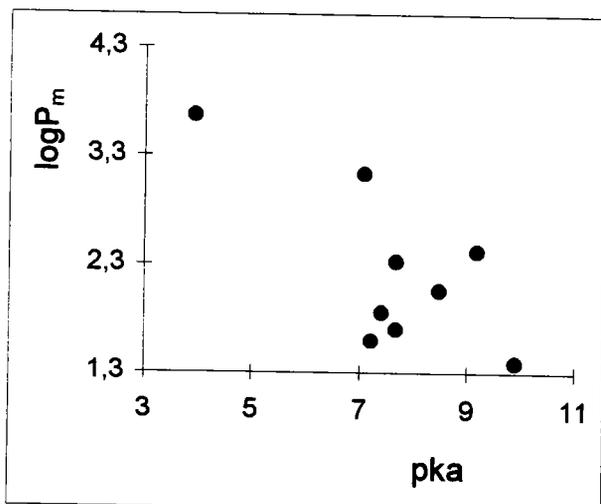
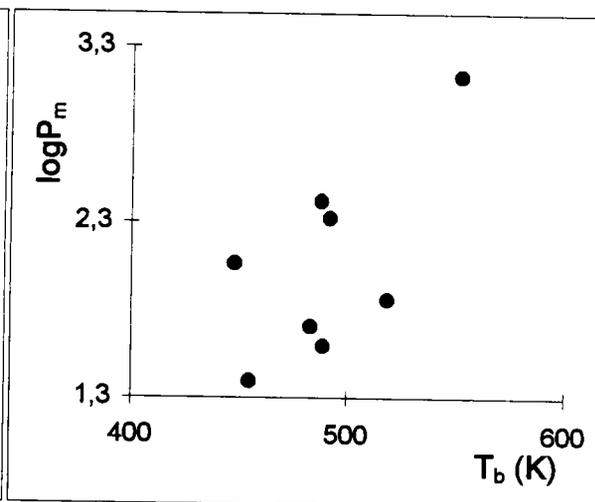
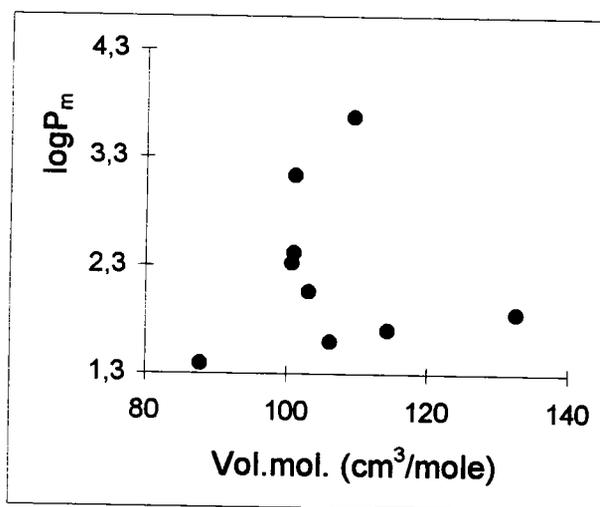
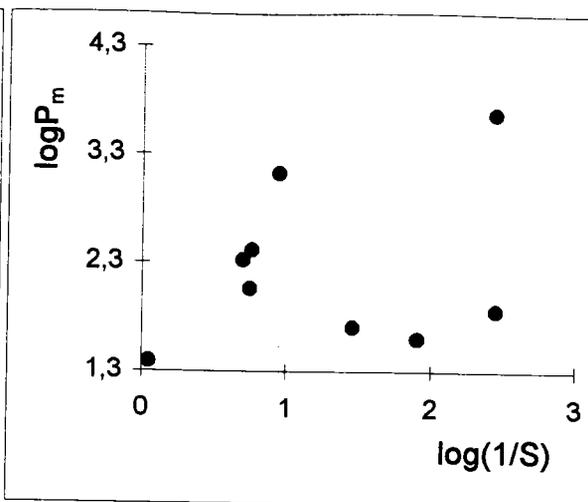
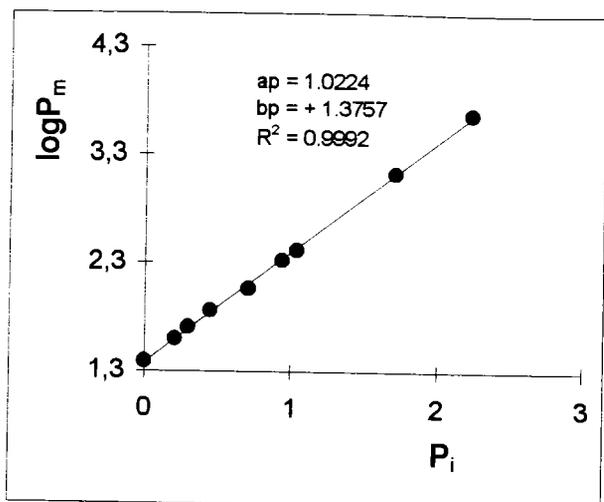
Système : octanol + eau + soluté + NaOH, pH = 9,04



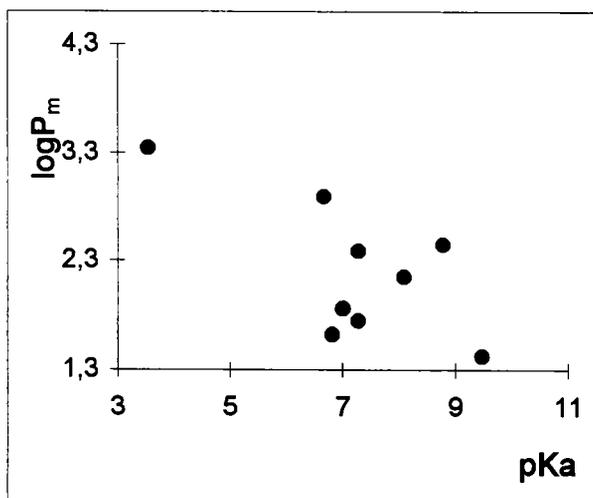
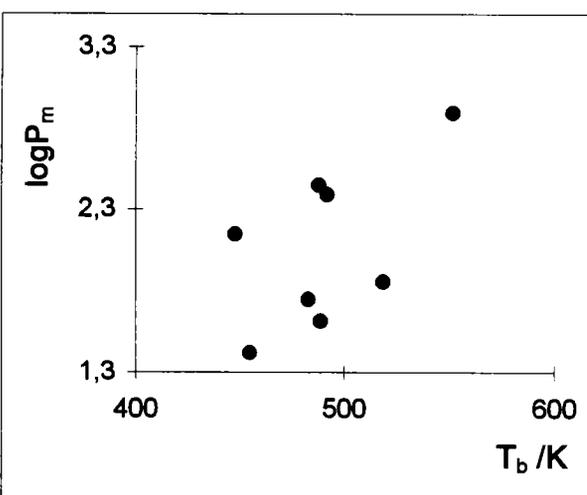
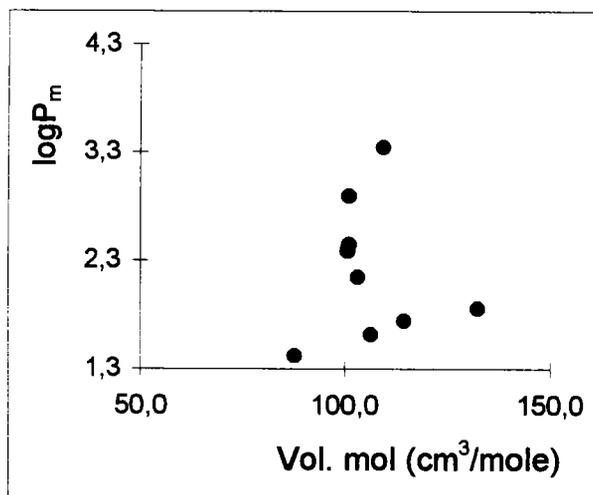
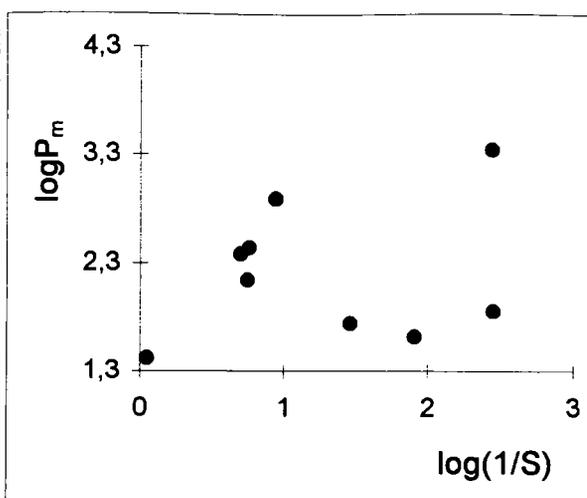
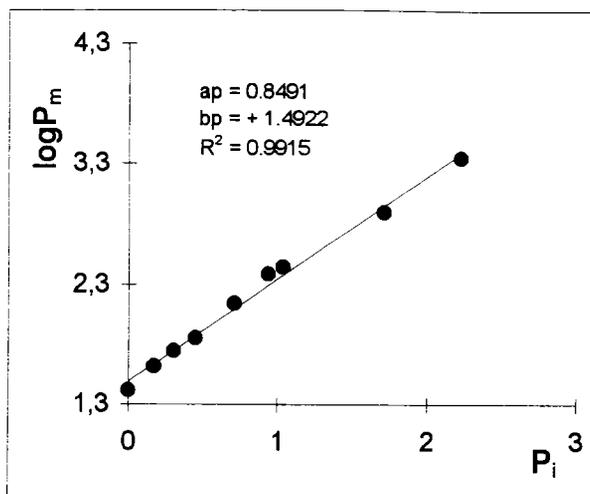
Système : octanol + eau + soluté + SDS, x1



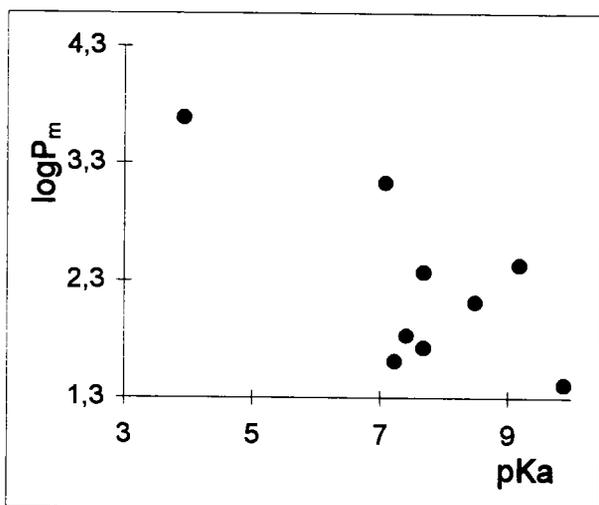
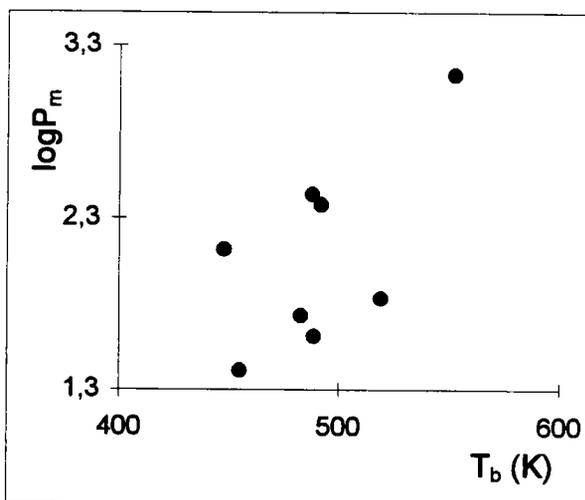
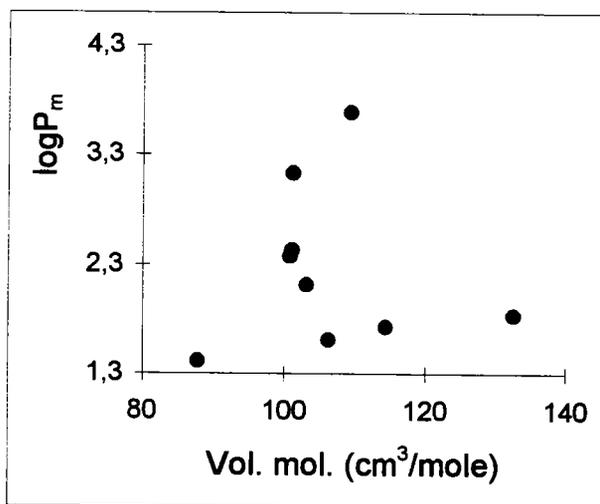
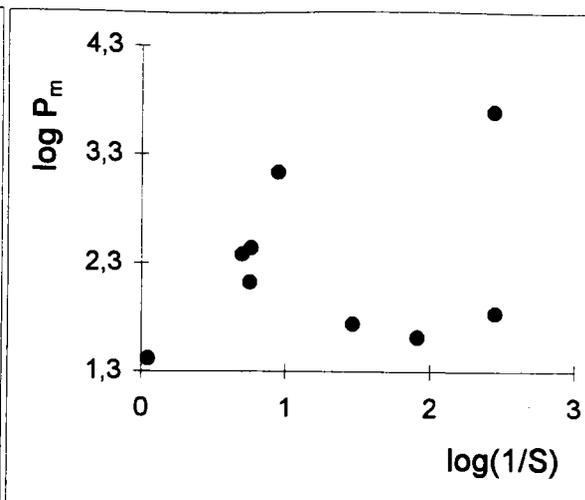
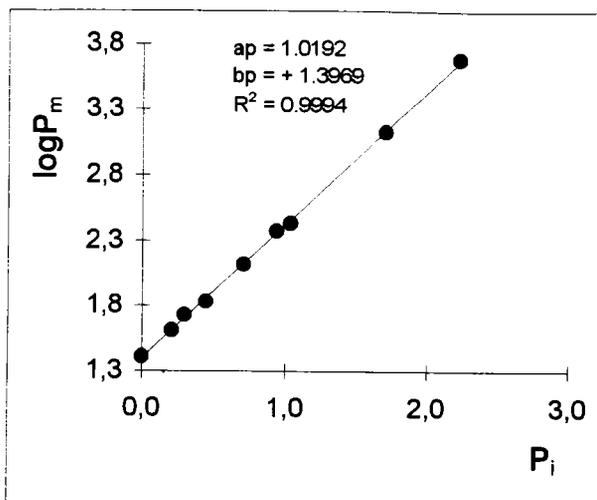
Système : octanol + eau + soluté + SDS, x2



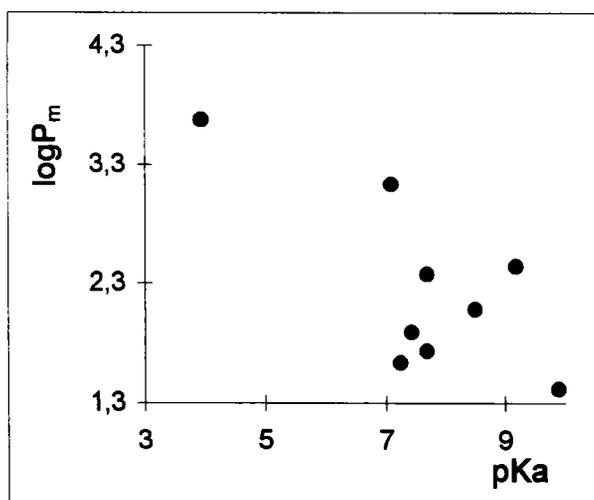
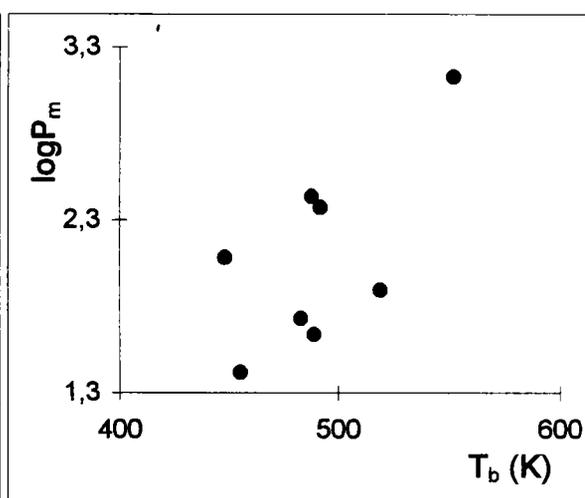
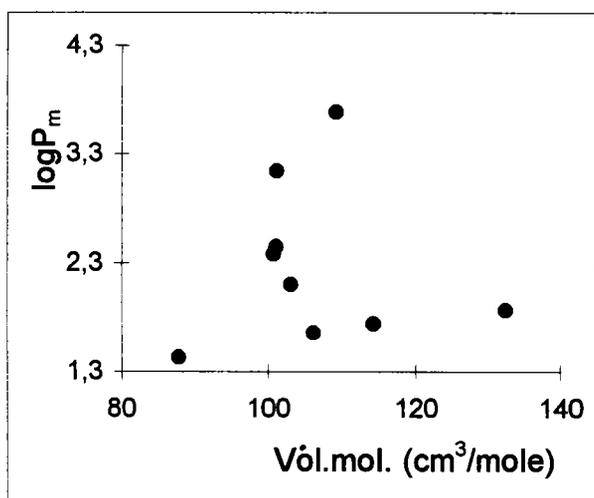
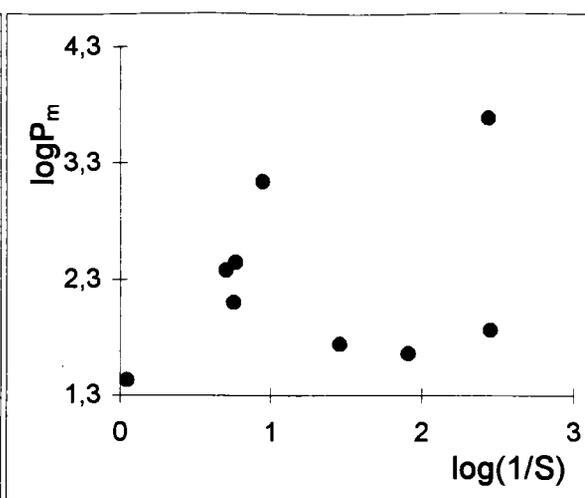
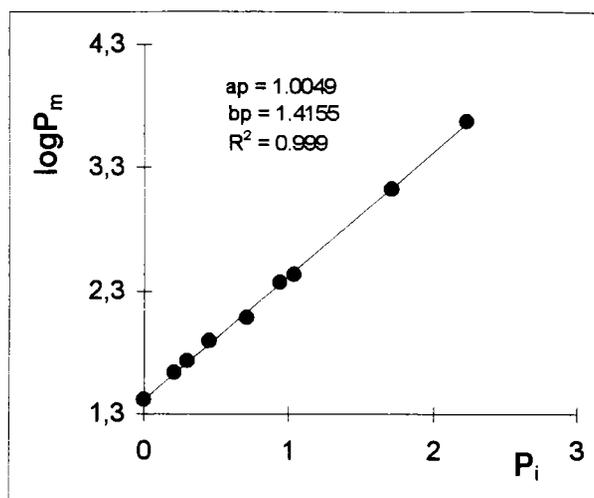
Système : octanol + eau + soluté + NP-10, x1



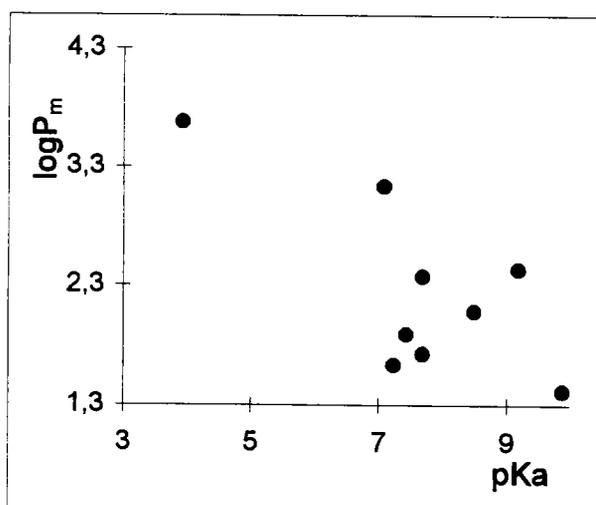
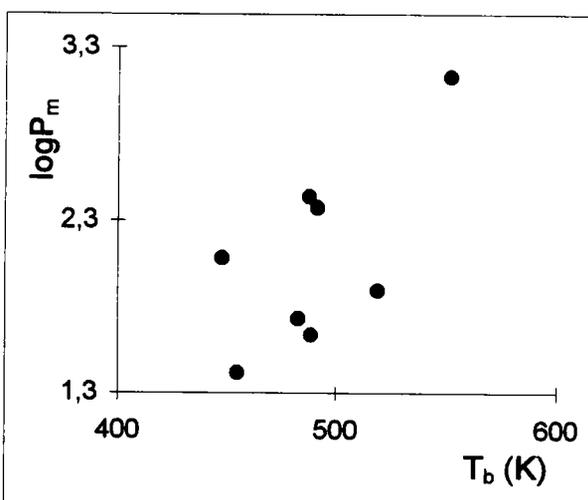
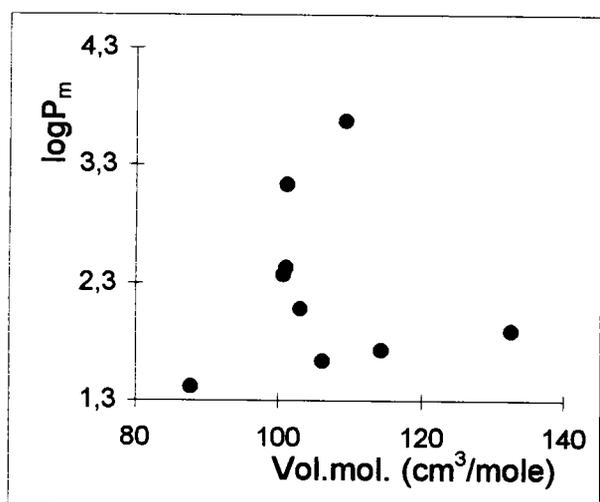
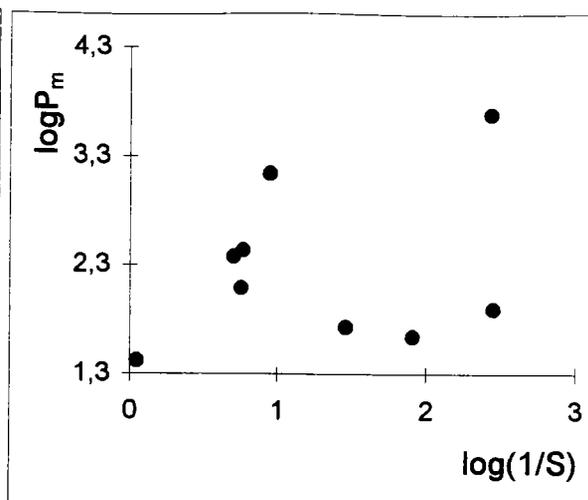
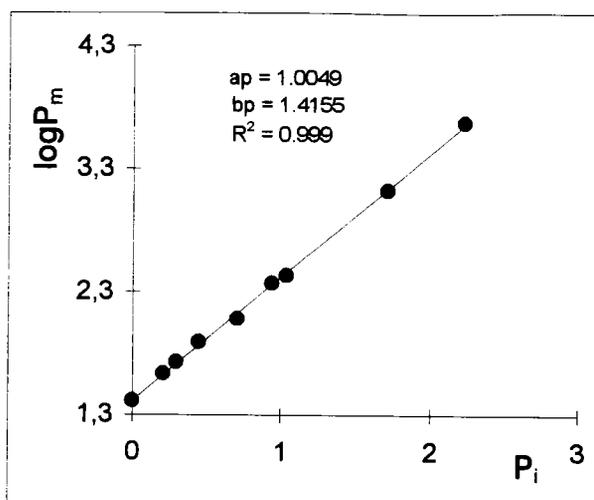
Système : octanol + eau + soluté + NP-10, x2



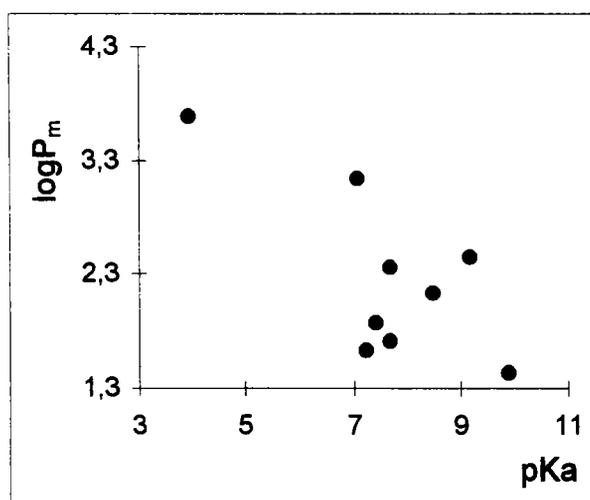
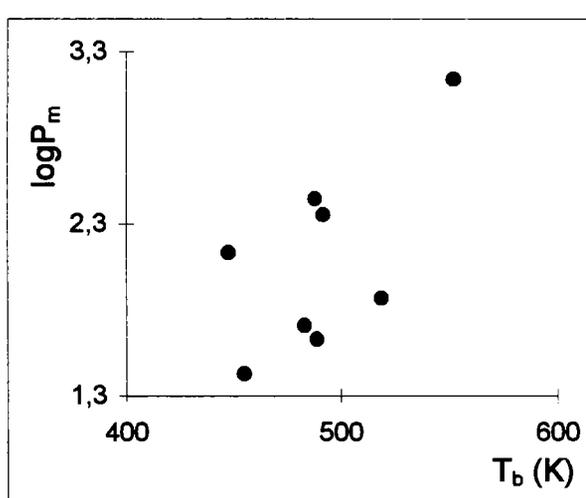
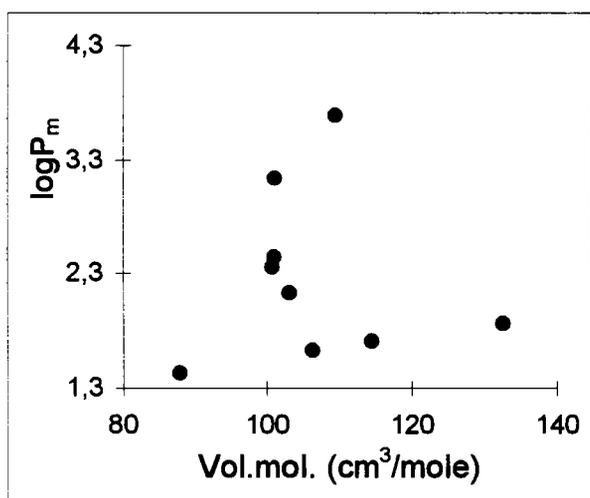
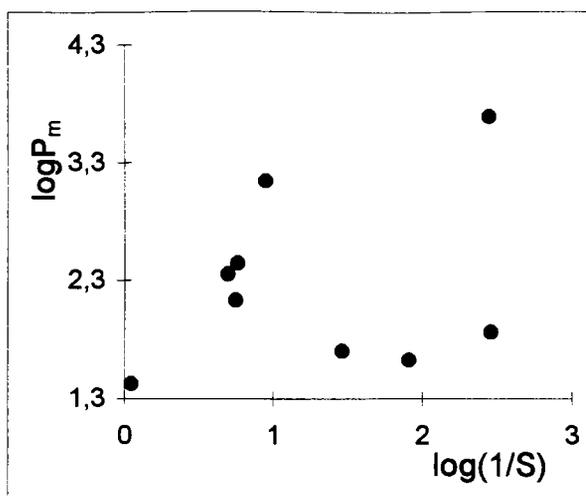
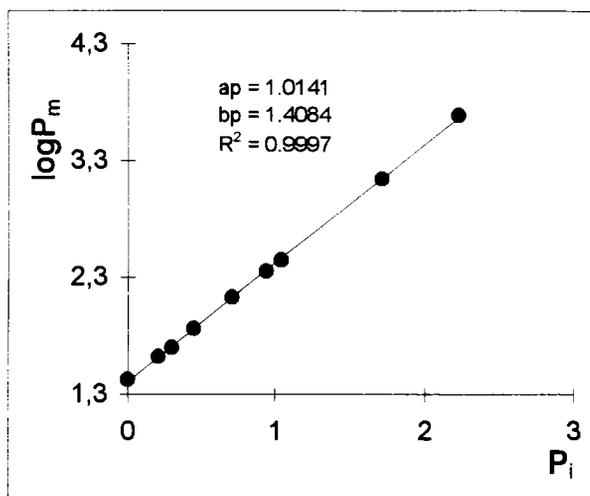
Système : octanol + eau + soluté + Brij-30, x1



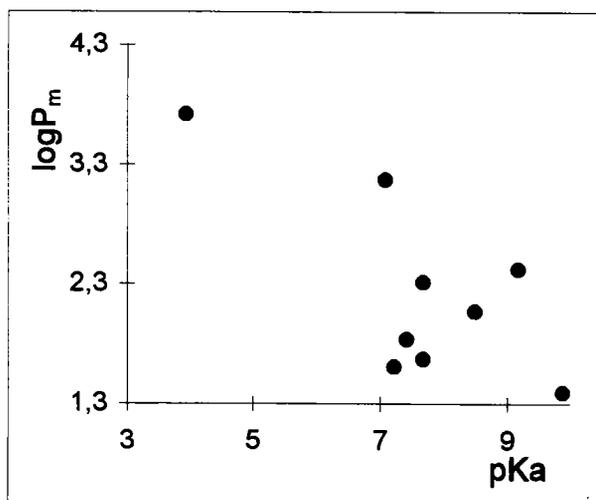
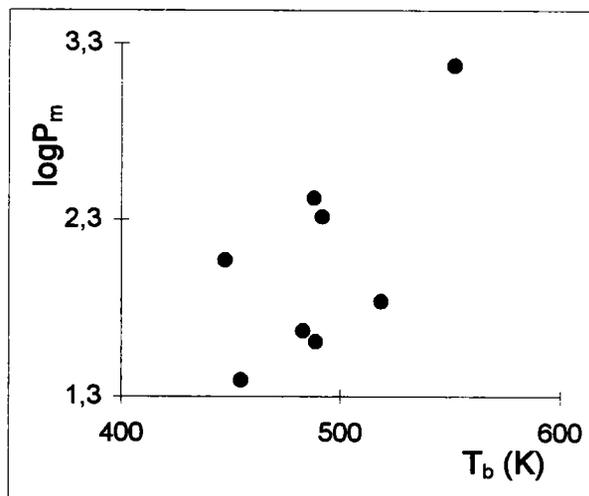
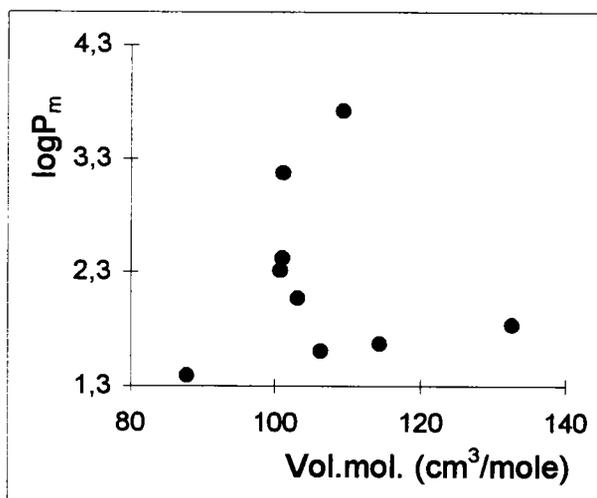
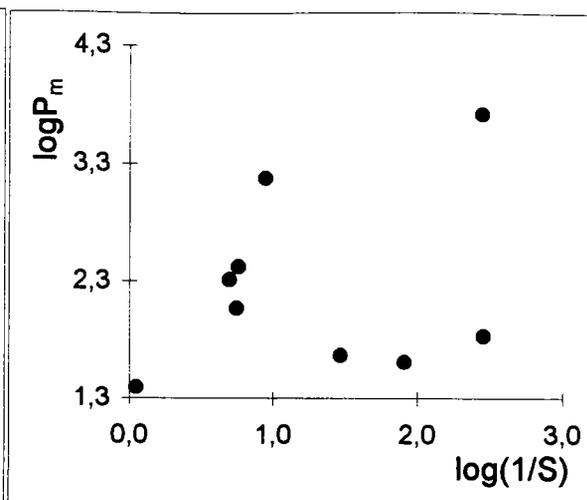
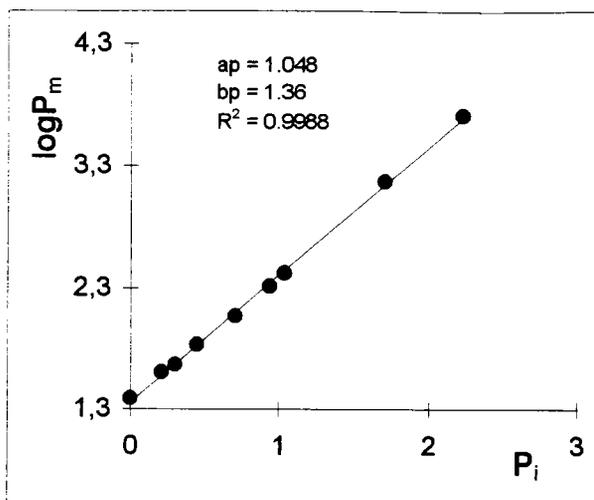
Système : octanol + eau + soluté + Brij-30, x2



Système : octanol + eau + soluté + Sb-16, x1



Système : octanol + eau + soluté + Sb-16, x2



Annexe III.2

Energie de Gibbs calculée à partir de l'équation III.25 dans le cas de NaCl, NaOH et HCl.

Composé	NaCl	NaOH	HCl
phénol	-14,478	-13,294	-13,613
2-chlorophénol	-18,857	-17,252	-17,736
3-chlorophénol	-20,426	-19,650	-19,632
4-chlorophénol	-20,072	-19,017	-18,996
2,4-dichlorophénol	-23,879	-14,876	-15,340
2,4,6-trichlorophénol	-26,691	-15,950	-16,187
2-nitrophénol	-16,598	-14,265	-14,698
4-nitrophénol	-17,377	-23,329	-23,728
2,4-dinitrophénol	-16,041	-26,386	-26,648

Energie de Gibbs calculée à partir de l'équation III.25 dans le cas de Np-10 et SDS à deux compositions différentes.

Composés	Np-10 x_1	NP-10 x_2	SDS x_1	SDS x_2
Phénol	-13,491	-13,448	-13,338	-13,613
2-chlorophénol	-17,644	-17,478	-17,165	-17,308
3-chlorophénol	-19,354	-19,285	-19,194	-19,228
4-chlorophénol	-19,015	-18,952	-18,654	-18,719
2,4-dichlorophénol	-15,358	-15,254	-15,115	-15,115**
2,4,6-trichlorophénol	-15,978	-15,840	-15,992	-15,992**
2-nitrophénol	-14,623	-14,572	-14,478	-14,478**
4-nitrophénol	-21,916	-23,268	-23,267	-23,145
2,4-dinitrophénol	-24,493	-26,447	-26,386	-23,324

Energie de Gibbs de transfert ΔG_{tr} en kJ/mole entre la solution aqueuse et le 1-octanol calculée à partir de l'équation III.25 dans le cas de Brij-30 et Sb-16 aux deux compositions étudiées x_1 et x_2 .

Composé	Brij-30 x_1	Brij-30 x_2	Sb-16 x_1	Sb-16 x_2
phénol	-13,490	-13,552	-13,339	-13,553
2-chlorophénol	-17,404	-17,403	-17,207	-17,550
3-chlorophénol	-19,297	-19,360	-19,216	-19,357
4-chlorophénol	-18,937	-18,983	-18,608	-18,820
2,4-dichlorophénol	-15,274	-15,331	-14,933	-15,135
2,4,6-trichlorophénol	-16,206	-16,034	-15,877	-16,034
2-nitrophénol	-14,735	-14,854	-14,572	-14,686
4-nitrophénol	-23,268	-23,329	-23,513	-23,329
2,4-dinitrophénol	-26,386	-26,447	-26,631	-26,447

Annexe III.3

Dans cette annexe, nous expliquons le but et la démarche suivie dans l'utilisation de la régression linéaire multiple (R.L.M.) pour le calcul de la validation des coefficients de la régression.

A. But de la R.L.M.

Etant donnés n facteurs X quantitatifs (ici, ce sont les paramètres caractéristiques d'un soluté) et une réponse Y quantitative (ici, ce peut être une donnée de rétention d'un soluté, l'énergie de Gibbs, etc.). le but de l'analyse par R.L.M. est de chercher si les variations de X_1, X_2, \dots, X_n ont une influence significative sur la réponse Y . Autrement dit, existe-t-il entre les X_1, X_2, \dots, X_n et Y une relation de la forme :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n$$

a_0 est la constante de la régression; c'est l'ordonnée ou la valeur prévue quand tous les X_1, X_2, \dots, X_n sont nuls.

a_n est la variation de Y résultant d'une variation de X_n d'une unité.

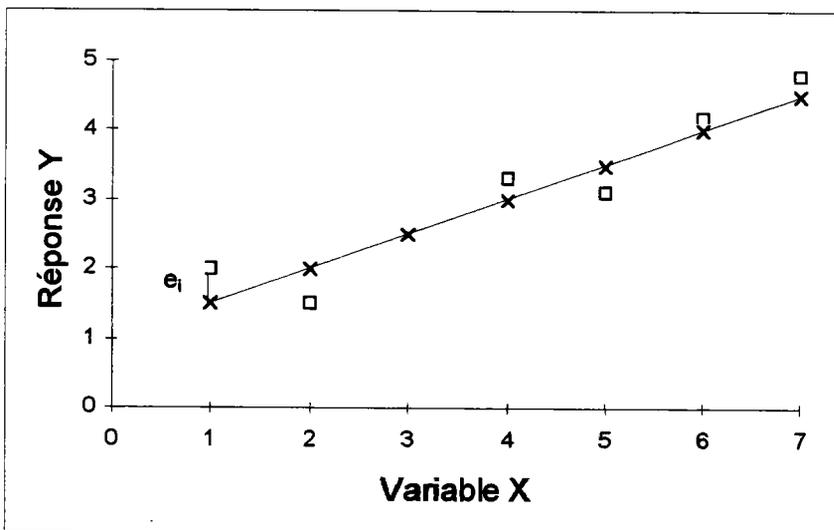
B. Données expérimentales.

Il faut disposer, de données où les paramètres X_1, X_2, \dots, X_n varient d'un nombre m de réponses Y (avec m supérieur ou égal à $n+1$) et de k répétitions pour chaque réponse Y (k supérieur ou égal à 2), ceci afin de déterminer un écart-type pour chaque réponse. Les données expérimentales sont sous la forme du tableau suivant.

Nom des individus	Y	X ₁	X ₂	X _n
(1 ^{ère} répétition)	Y ₁	X _{1,1}	X _{2,1}	X _{n,1}
(2 ^{ème} répétition)	Y ₁	X _{1,1}	X _{2,1}	X _{n,1}
(k ^{ème} répétition)	Y ₁	X _{1,1}	X _{2,1}	X _{n,1}
(1 ^{ère} répétition)	Y ₂	X _{1,2}	X _{2,2}	X _{n,2}
(2 ^{ème} répétition)	Y ₂	X _{1,2}	X _{2,2}	X _{n,2}
(k ^{ème} répétition)	Y ₂	X _{1,2}	X _{2,2}	X _{n,2}
(1 ^{ère} répétition)	Y _m	X _{1,m}	X _{2,m}	X _{n,m}
(2 ^{ème} répétition)	Y _m	X _{1,m}	X _{2,m}	X _{n,m}
(k ^{ème} répétition)	Y _m	X _{1,m}	X _{2,m}	X _{n,m}

C. Principe de la démarche.

Pour chaque régression, le calcul des coefficients a_0, \dots, a_n constitue la première étape. On recherche la droite qui passe "le plus près" possible de tous les points expérimentaux. Le sens de "le plus près" est que l'on prend la distance (notées e_i), parallèlement à l'axe o_y , entre un point expérimental et sa valeur prévue par la régression, ceci afin ce que la somme des e_i^2 soit minimale comme le montre la figure suivante :



□ points expérimentaux d'abscisse x_i et d'ordonnée y_i .

× points calculés par la régression d'abscisse x_i et d'ordonnée \hat{y}_i .

avec $e_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - a_0 - a_1 \cdot x_i$

Dans la détermination d'un modèle par régression linéaire multiple trois étapes succèdent :

- 1) calcul des coefficients de la régression,
- 2) test de validité globale de la régression,
- 3) test de signification individuel des coefficients de la régression.

1) Le calcul des coefficients de la régression.

Les coefficients de la régression sont obtenus de façon à ce que :

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 \cdot x_i)^2 \text{ soit minimum.}$$

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \cdot \bar{x}_i$$

$$a_1 = \frac{\text{COV}(X, Y)}{\text{VAR}(X)} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

avec

$$\text{VAR}(X) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \text{ et } \text{COV}(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{n}$$

2) Test de validité globale de la régression.

Il existe deux tests pour décider si une régression est significative; ils sont basés sur l'analyse de la variance :

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (e_i)^2$$

Variance totale = Variance expliquée + Variance résiduelle

\hat{y}_i = Valeur prévue par le modèle au $i^{\text{ème}}$ point,

$e_i = y_i - \hat{y}_i$ = erreur de prévision au $i^{\text{ème}}$ point.

Le premier test, que l'on qualifie d'intrinsèque, permet de vérifier si la variance expliquée est significativement plus grande que la variance résiduelle; autrement dit, on vérifie si la régression explique une partie significative des variations de Y. Ce test est basé sur la comparaison de deux écart-types. Pour cela, on réalise un test dit de Fisher où l'on compare la valeur du Fisher observée (F_{OBS}) à un Fisher critique (F_{CRIT}).

$$F_{\text{OBS}} = \frac{\frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{k}}{\frac{\sum (e_i)^2}{n - k - 1}} \text{ et } F_{\text{CRIT}} = (k, n-k-1)$$

Si $F_{\text{OBS}} < F_{\text{CRIT}}$, la régression n'est pas significative.

Si $F_{\text{OBS}} > F_{\text{CRIT}}$, la régression est significative.

Le deuxième test, que l'on qualifie d'extrinsèque, compare l'écart-type résiduel de la régression (S_r) défini avec v_r degré de liberté (d.d.l) à l'écart-type de mesure (S_m) défini avec v_m d.d.l. Cela revient à se demander si le résidu de la régression est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure ou, autrement dit, si la régression explique totalement les variations de la réponse Y.

$$S_r^2 = \frac{\sum e_i^2}{n - k - 1} \text{ avec } v_r = n-k-1 \text{ d.d.l}$$

S_m est défini avec v_m d.d.l

$$F_{\text{OBS}} = \frac{S_r^2}{S_m^2}$$

Si $F_{OBS} < F_{CRIT}(v_r, v_m)$, le modèle explique totalement la réponse Y.

Si $F_{OBS} > F_{CRIT}(v_r, v_m)$, le modèle n'explique pas totalement la réponse Y.

3) Test individuel des coefficients.

Ce test revient à se demander si les coefficients du modèle sont significativement différents de 0 et est basé sur le test de Student. Un coefficient de Student observé (t_{OBS}) est comparé à un coefficient de Student critique (t_{CRIT}).

L'écart-type d'un coefficient a_i est calculé de la manière suivante :

$$S(a_i) = \frac{S_r}{\sqrt{(\text{VAR}(X)) \cdot n}} \text{ et } S(a_o) = S(a_i) \cdot \sqrt{(\text{VAR}(X)) + x^2}$$

Ceci revient à calculer la part d'erreur sur la détermination du modèle contenue dans le calcul du coefficient a_i .

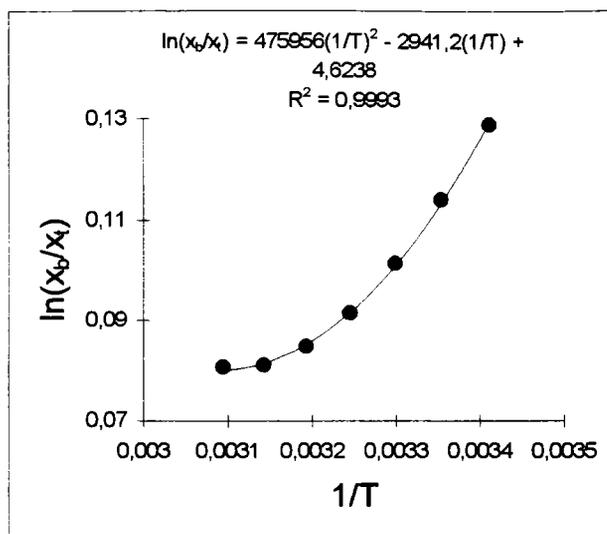
Le Student observé (t_{OBS}) pour un coefficient est le rapport entre celui-ci et son écart-type $t_{OBS} = \frac{a_i}{S(a_i)}$; cette valeur est comparée à la valeur d'un coefficient de Student critique (t_{CRIT}) défini avec $n-k-1$ d.d.l.

On considère un coefficient significatif si $|t_{OBS}| > |t_{CRIT}|(n-k-1)$.

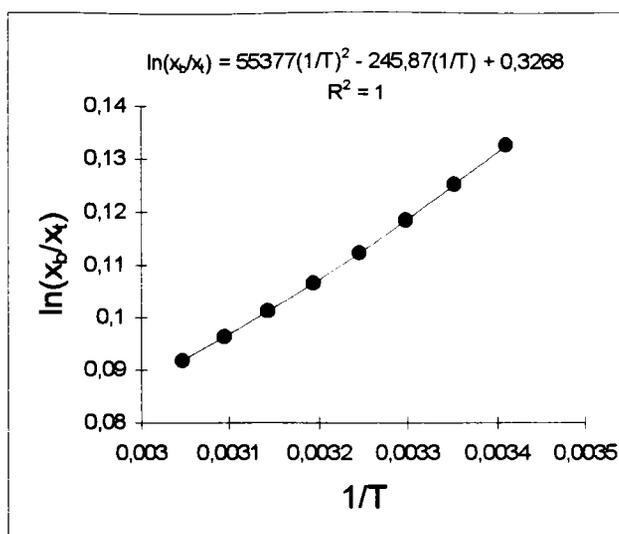
On peut calculer la confiance dans l'hypothèse $|t_{OBS}| > |t_{CRIT}|(n-k-1)$. Nous ne conservons que les coefficients pour lesquels le pourcentage de confiance est supérieur ou égal à 95%, ce qui veut dire que l'on a 95 chances sur 100 pour que le coefficient soit différent de 0.

Annexe III.4

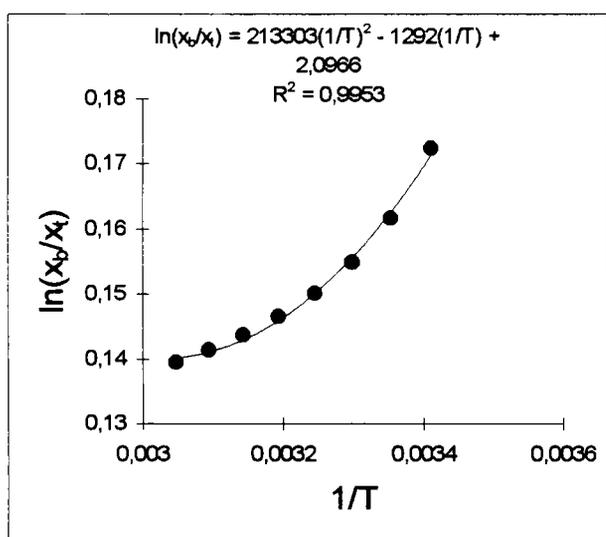
Système : eau (1) + phénol (2) + NaCl (3)



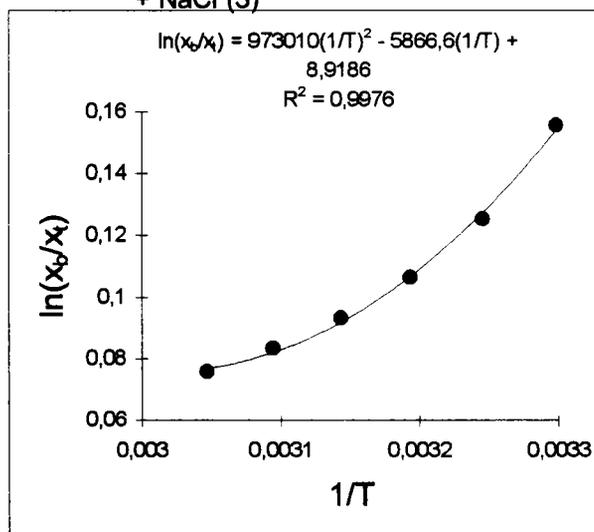
Système : eau (1) + 4-chlorophénol (2) + NaCl (3)



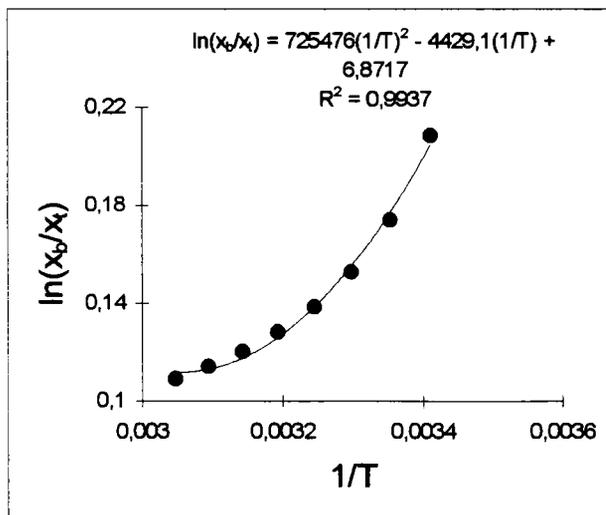
Système : eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + NaCl (3)



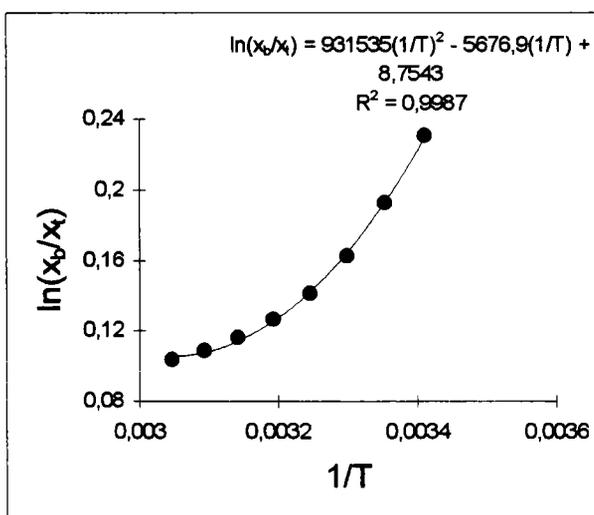
Système : eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + NaCl (3)



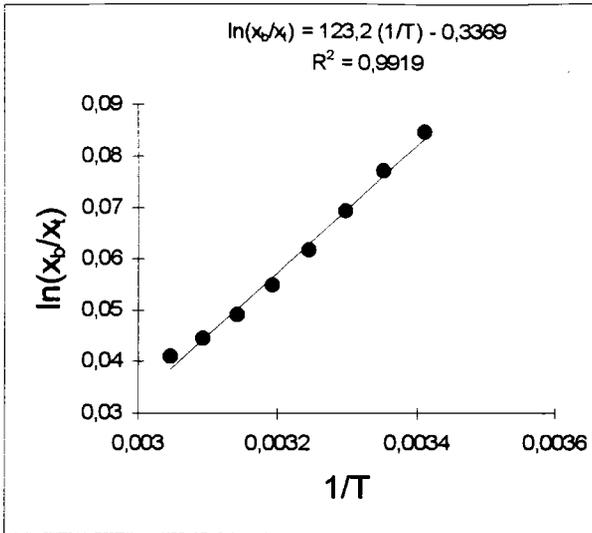
Système : eau (1) + 2-nitrophénol (2) + NaCl (3)



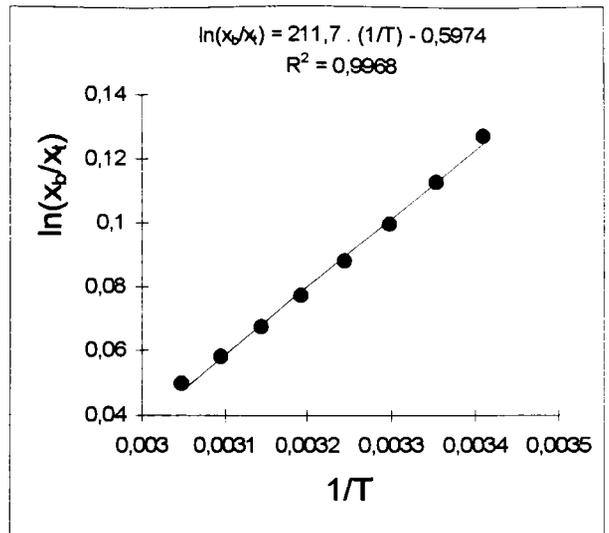
Système : eau (1) + 4-nitrophénol (2) + NaCl (3)



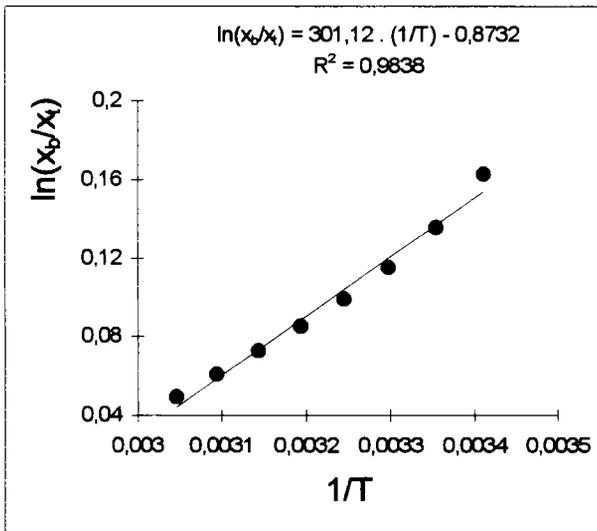
Système : eau (1) + phénol (2) + HCl (3)



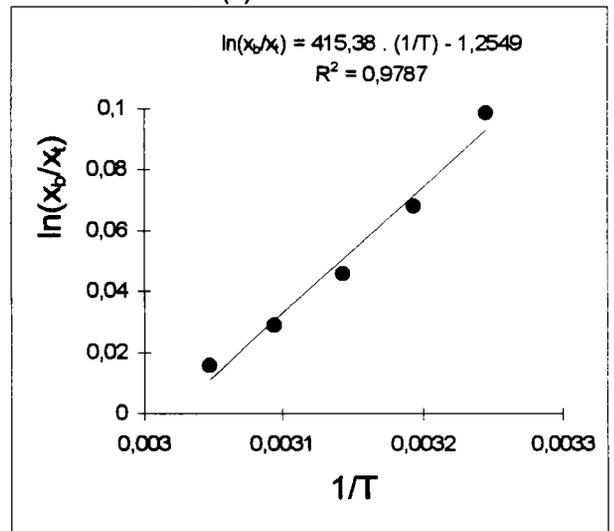
Système : eau (1) + 4-chlorophénol (2) + HCl (3)



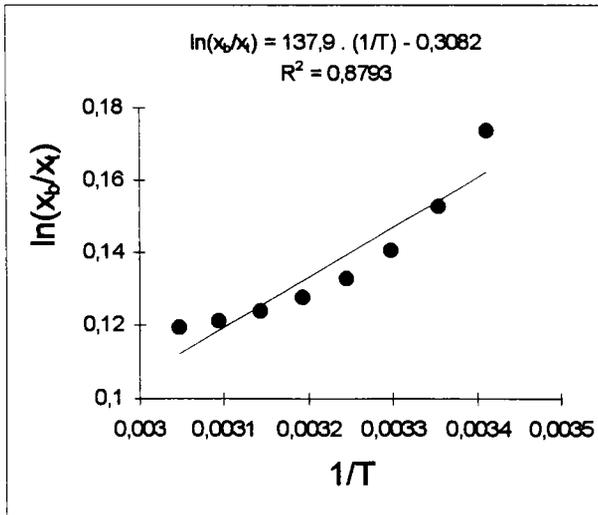
Système : eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + HCl (3)



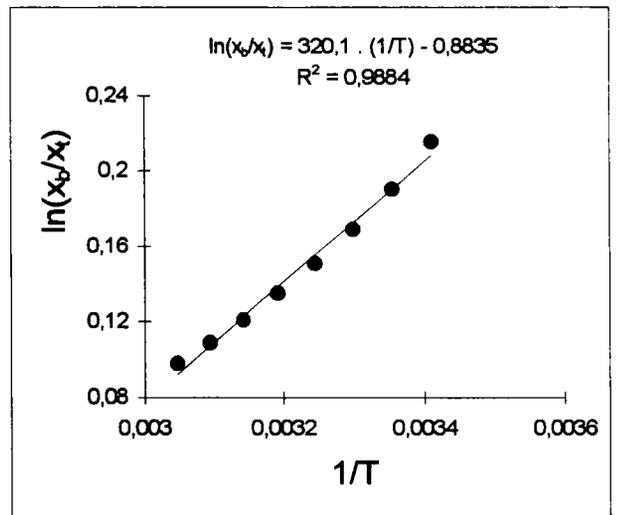
Système : eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + HCl (3)



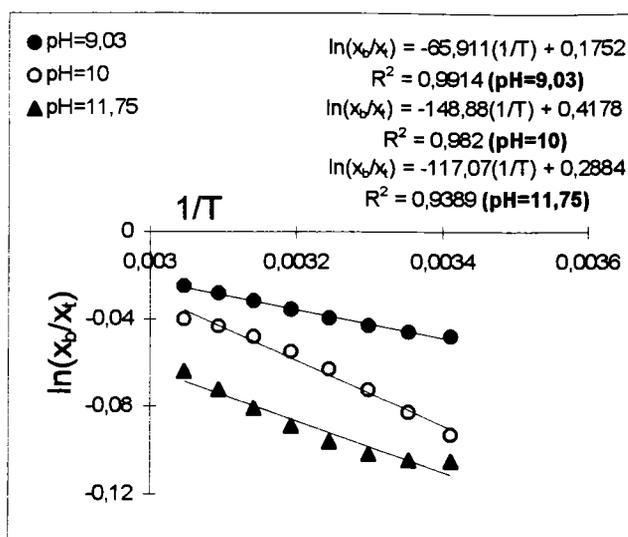
Système : eau (1) + 2-nitrophénol (2) + HCl (3)



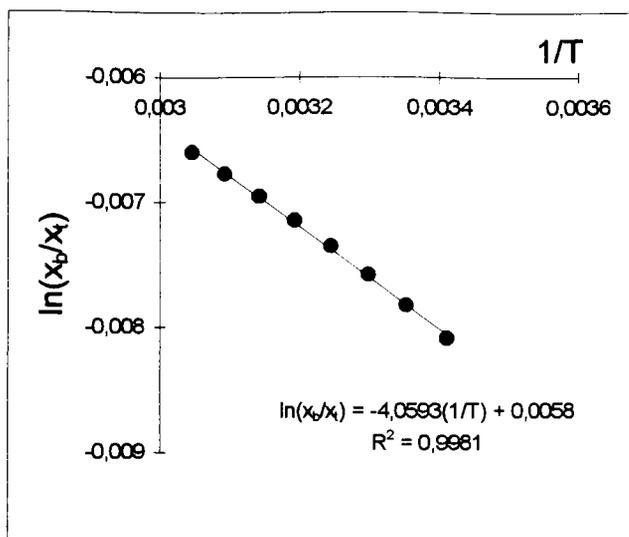
Système : eau (1) + 4-nitrophénol (2) + HCl (3)



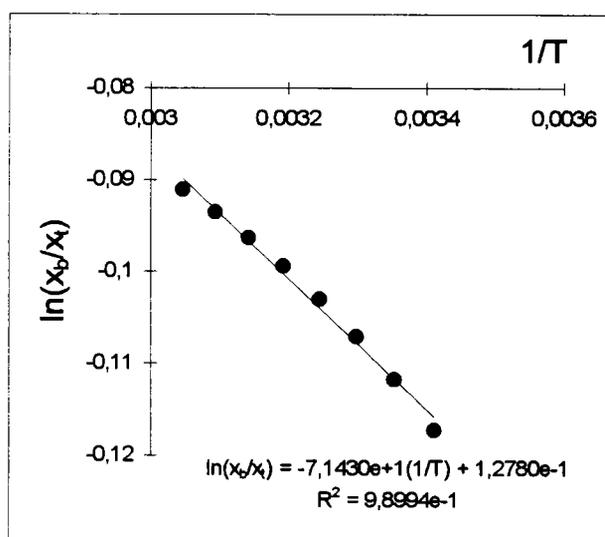
Système : eau (1) + phénol (2) + NaOH (3)



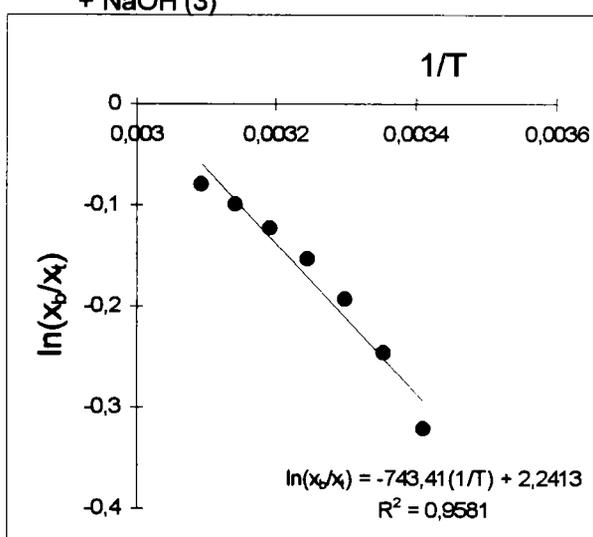
Système : eau (1) + 4-chlorophénol(2) + NaOH (3)



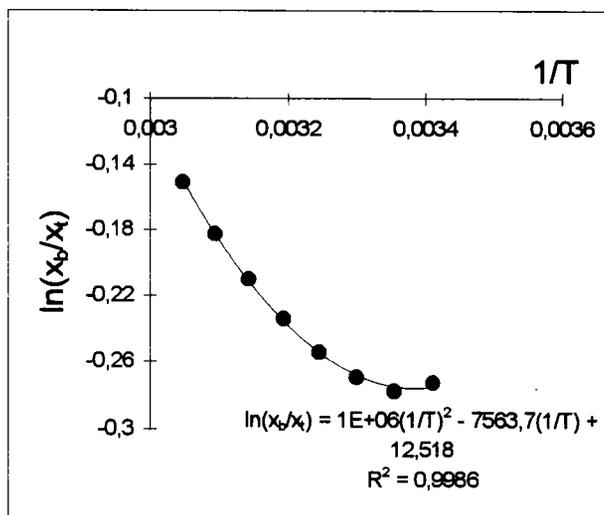
Système : eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + NaOH (3)



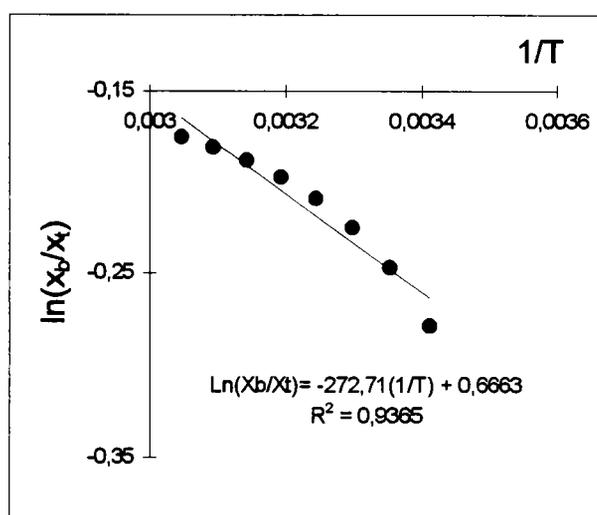
Système : eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + NaOH (3)



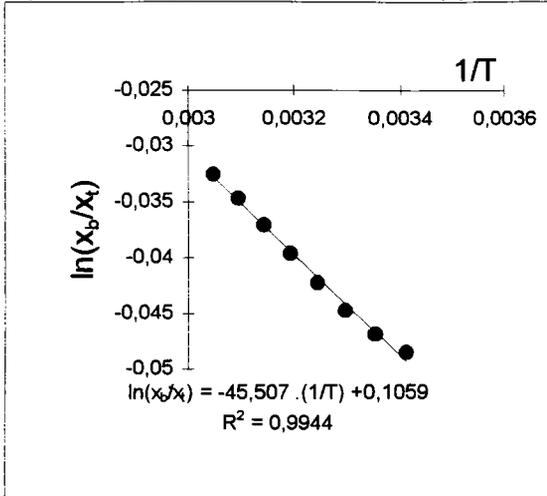
Système : eau (1) + 2-nitrophénol (2) + NaOH (3)



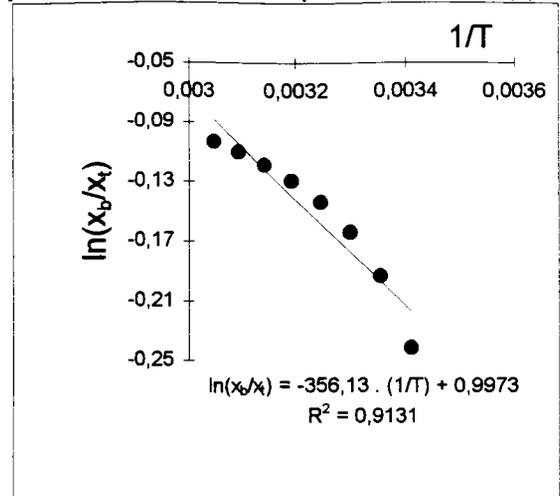
Système : eau (1) + 4-nitrophénol (2) + NaOH (3)



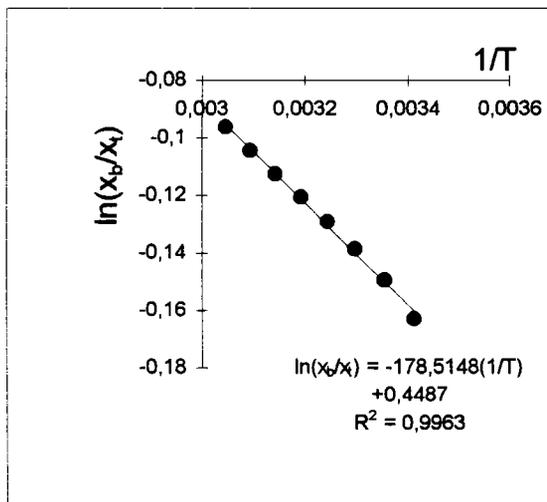
Système : eau(1) + phénol (2) + SDS (3)



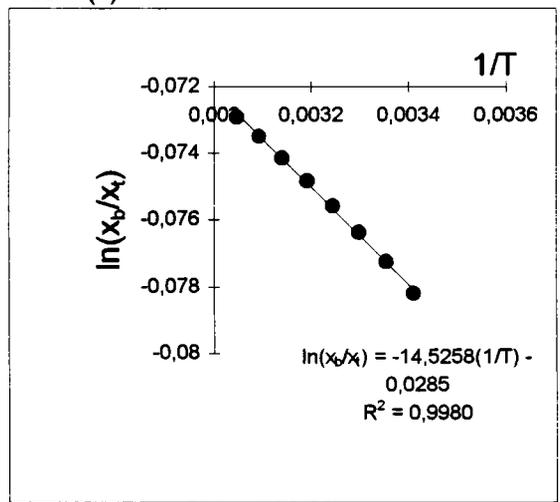
Système : eau(1) + 4-chlorophénol (2) + SDS (3)



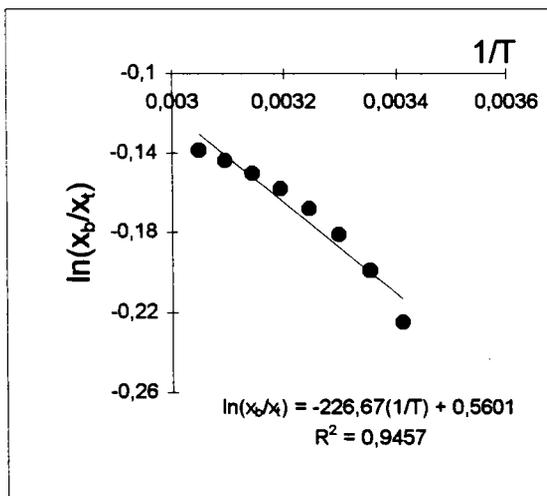
Système : eau(1) + 2,4-dichlorophénol (2) + SDS (3)



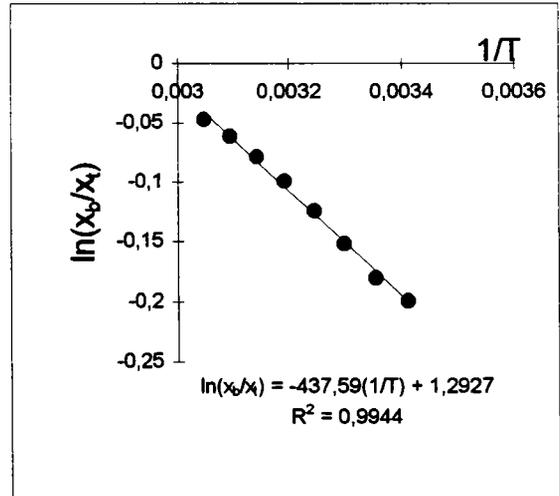
Système : eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + SDS (3)



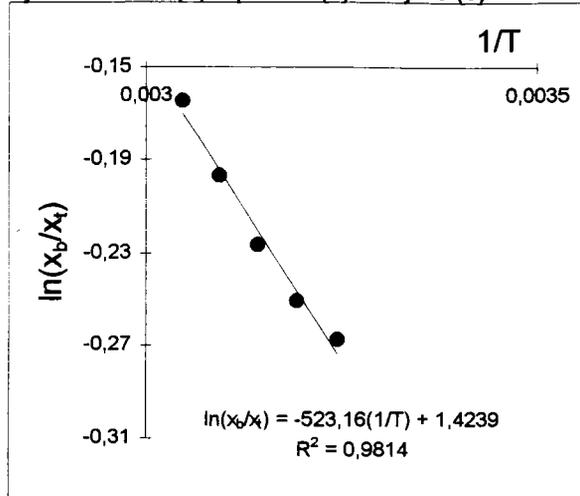
Système : eau (1) + 2-nitrophénol (2) + SDS (3)



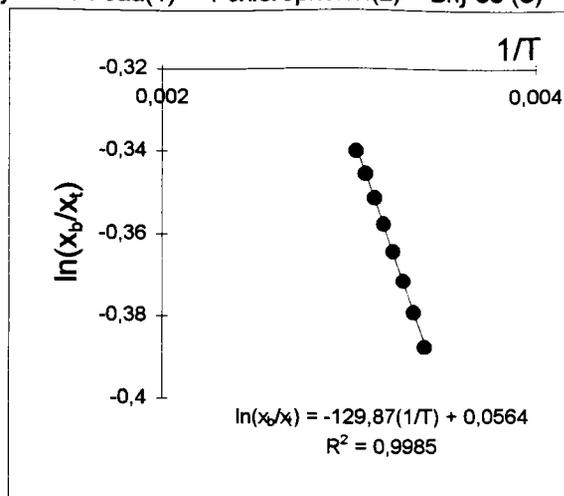
Système : eau(1) + 4-nitrophénol (2) + SDS (3)



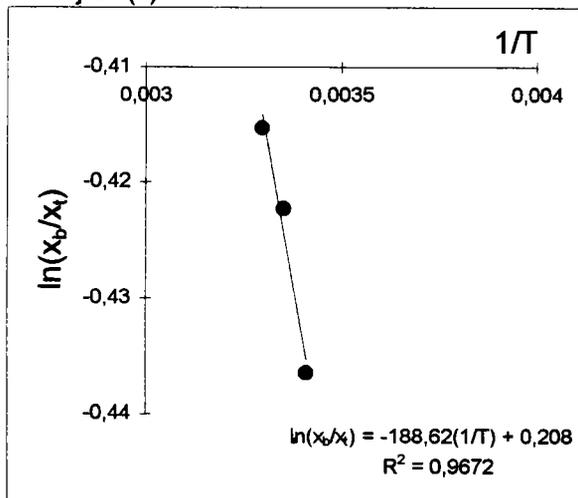
Système : eau (1) + phénol (2) + Brij-30 (3)



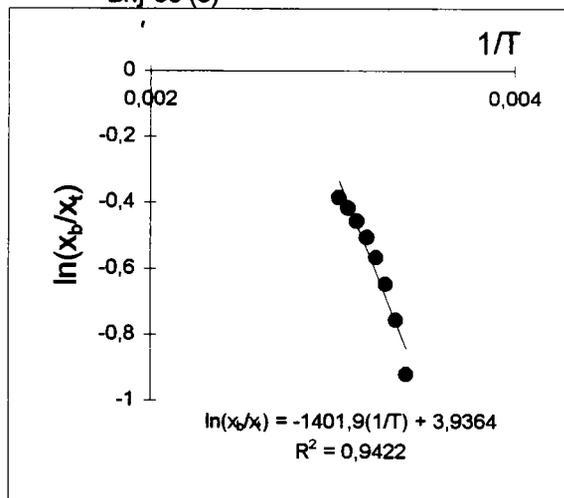
Système : eau(1) + 4-chlorophénol(2) + Brij-30 (3)



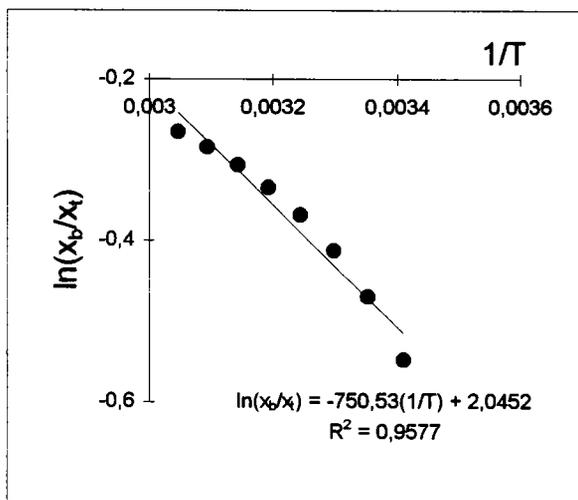
Système : eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + Brij-30 (3)



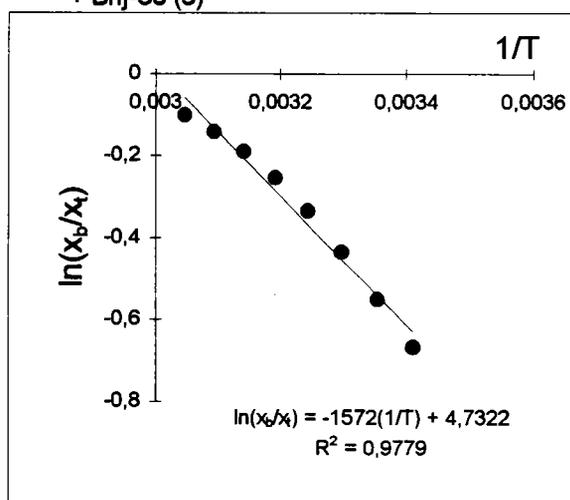
Système : eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + Brij-30 (3)



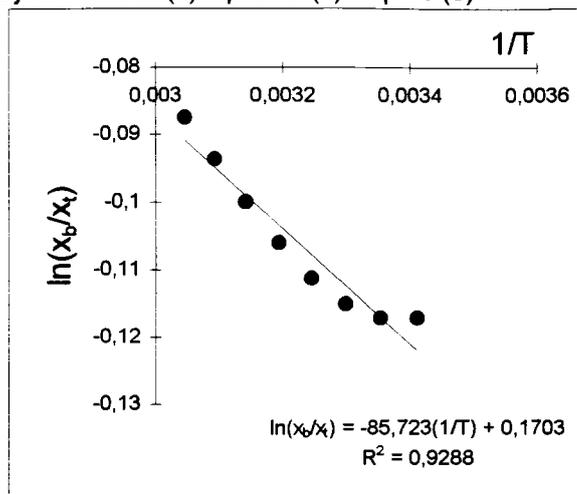
Système : eau(1) + 2-nitrophénol (2) + Brij-30 (3)



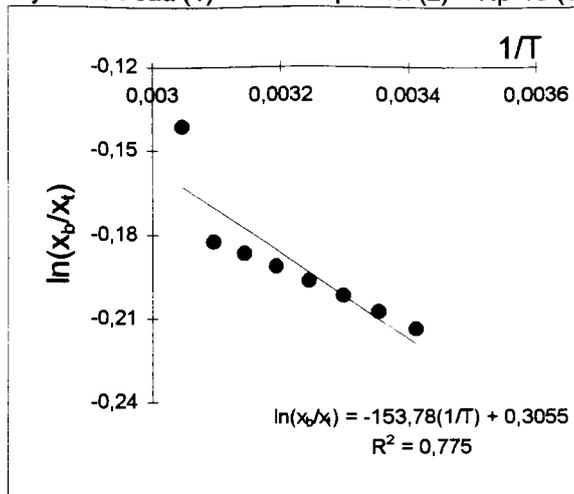
Système : eau (1) + 4-nitrophénol (2) + Brij-30 (3)



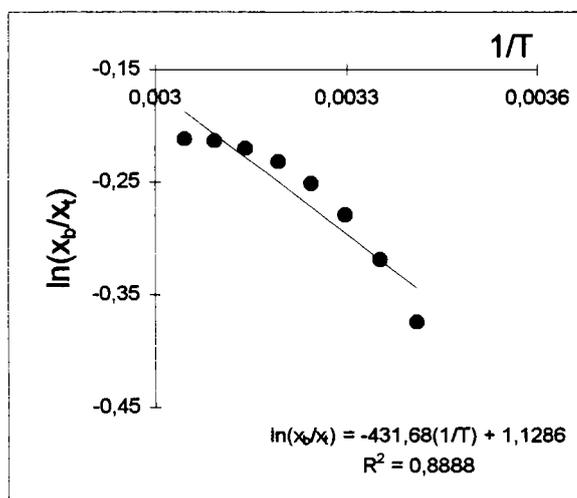
Système : eau (1) + phénol (2) + Np-10 (3)



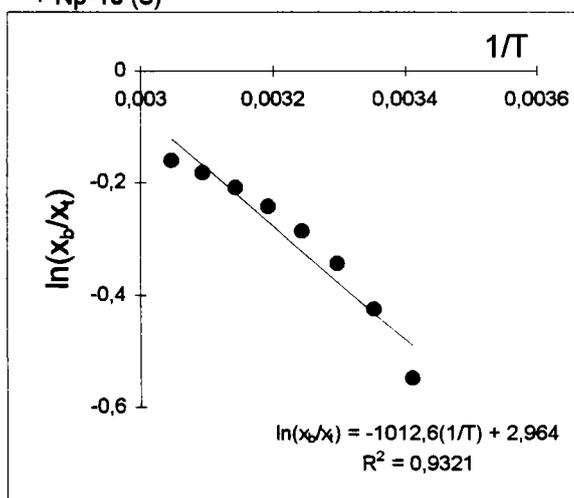
Système : eau (1) + 4-chlorophénol (2) + Np-10 (3)



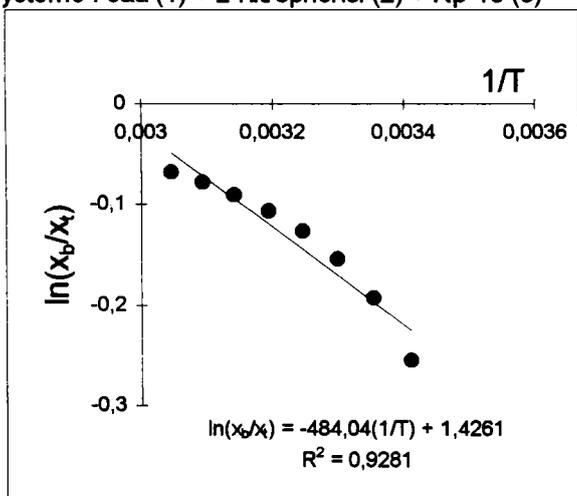
Système : eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + Np-10 (3)



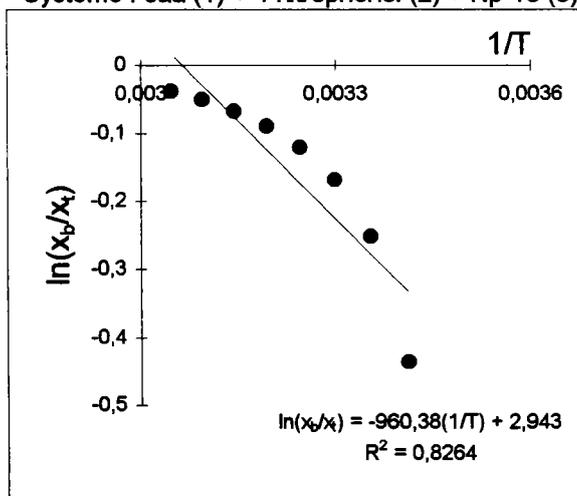
Système : eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + Np-10 (3)



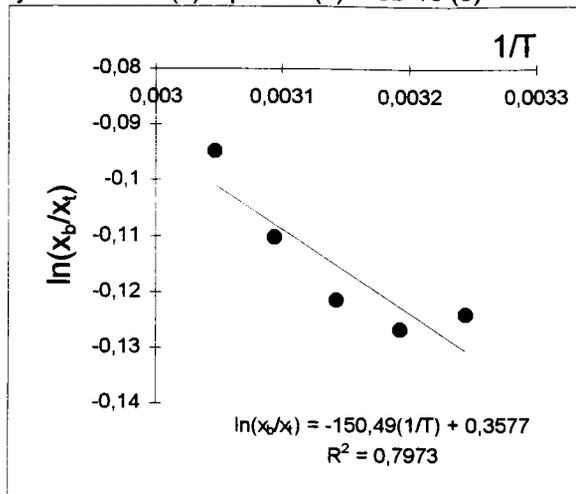
Système : eau (1) + 2-nitrophénol (2) + Np-10 (3)



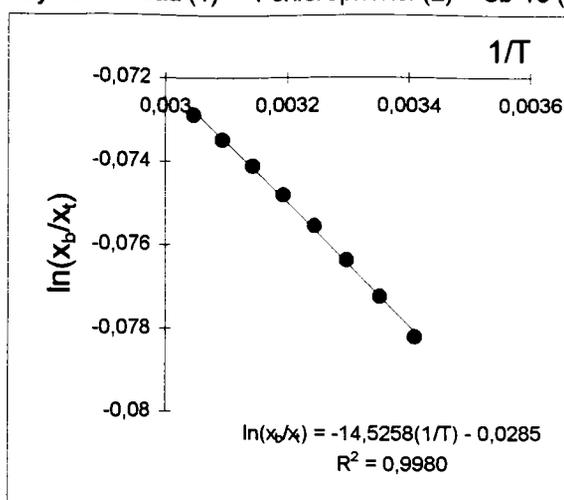
Système : eau (1) + 4-nitrophénol (2) + Np-10 (3)



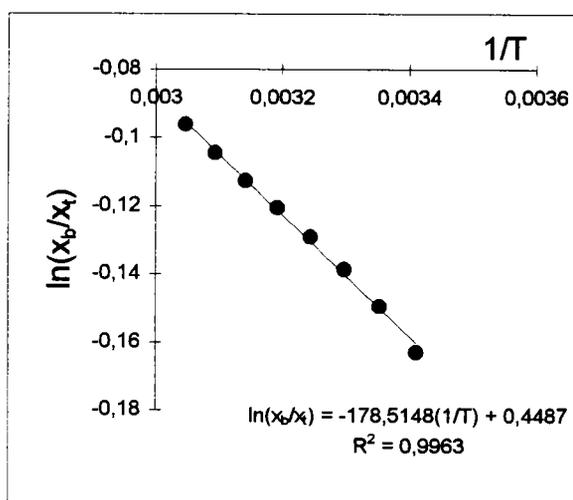
Système : eau (1) + phénol (2) + Sb-16 (3)



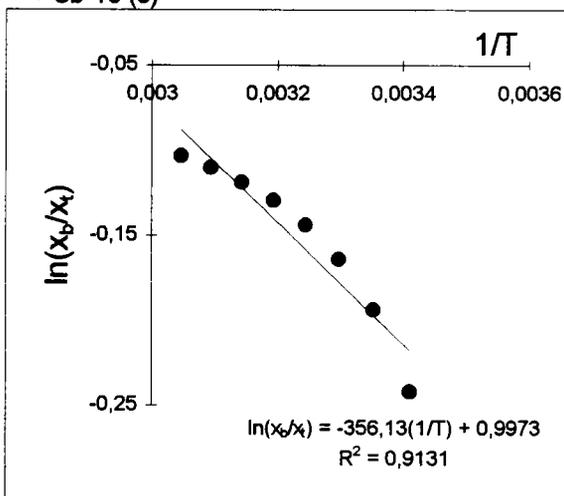
Système : eau (1) + 4-chlorophénol (2) + Sb-16 (3)



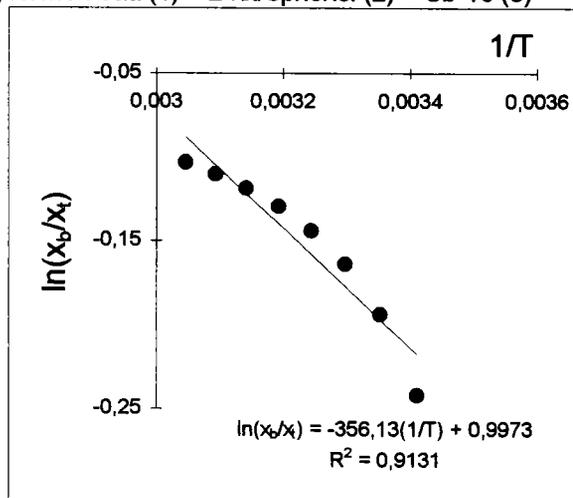
Système : eau (1) + 2,4-dichlorophénol (2) + Sb-16 (3)



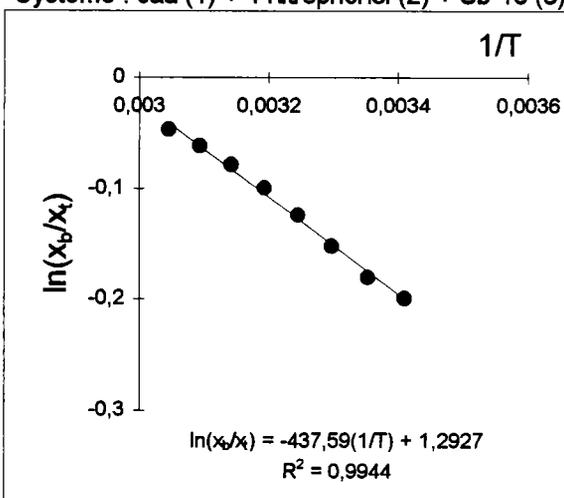
Système : eau (1) + 2,4,6-trichlorophénol (2) + Sb-16 (3)



Système : eau (1) + 2-nitrophénol (2) + Sb-16 (3)



Système : eau (1) + 4-nitrophénol (2) + Sb-16 (3)



Annexe III.5

Paramètres thermodynamiques ΔG_m (en J/mole), ΔH_m en (KJ/mole) et ΔS_m (en J/mole) à 298,15 K.

additifs		solutés					
		Ph	4-CP	2,4-DCP	2,4,6-TCP	2-NP	4-NP
NaCl	ΔG_m	282,76	310,32	431,66	524,60	431,66	477,42
	ΔH_m	0,8504	0,9293	0,9704	11,2703	3,0111	3,9775
	ΔS_m	-0,9455	-1,0377	-1,4446	-1,7217	-1,4377	-1,5879
HCl	ΔG_m	191,29	279,58	335,57	533,12	378,82	471,86
	ΔH_m	1,0250	1,7613	2,5053	3,4528	2,0322	2,6632
	ΔS_m	2,7964	4,9699	7,2774	9,7927	5,5456	7,3499
NaOH	ΔG_m^a	-114,24	-85,72	-277,28	-797,66	-688,51	-612,99
	ΔG_m^b	-204,99					
	ΔG_m^c	-258,96					
	ΔH_m^a	-0,5484	-0,1807	-0,5943	-4,2452	-4,3272	-3,0906
	ΔH_m^b	-1,2387					
	ΔH_m^c	-1,4079					
	ΔS_m^a	0,3814	0,2869	0,9280	2,6611	2,2948	2,0456
	ΔS_m^b	0,6834					
	ΔS_m^c	0,8639					
SDS	ΔG_m	-116,46	-191,63	-370,64	-480,51	-493,88	-447,26
	ΔH_m	-0,3867	-0,1209	-1,4852	-2,9630	-1,8814	-3,6405
	ΔS_m	-1,0680	0,2374	-3,7384	-8,3263	-4,6538	-10,7102
NP-10	ΔG_m	-290,85	-514,53	-791,32	-1055,18	-479,22	-626,55
	ΔH_m	0,7132	1,2795	3,5916	8,4248	4,0272	7,9904
	ΔS_m	19,7332	16,5010	20,1901	33,5368	26,3697	37,1756
Brij-30	ΔG_m	-667,66	-940,77	-1190,37	-1879,78	-1165,11	-1366,76
	ΔH_m	-4,3527	-1,0805	-1,5693	-11,6638	-1,1692	-13,079
	ΔS_m	-12,3597	-0,4687	-1,2710	-32,8158	-0,0137	-39,2832
Sb-16	ΔG_m	-221,00	-302,04	-419,51	-591,31	-421,56	-477,76
	ΔH_m	-0,3867	-0,1209	-1,4852	-2,9630	-1,8814	-3,6405
	ΔS_m	-0,5559	0,6077	-3,5745	-7,9547	-4,8963	-10,6079

^a pH = 9,04, ^b pH = 10,00 ^c pH = 11,75

- ABSTRACT -

The objective of the present work was to measure and to analyze thermodynamics properties of chlorophenols and nitrophenols in aqueous solutions. We were particularly interested in measurements of the aqueous solubility and the partition coefficients between an aqueous phase and:

- * a organic phase (liquid-liquid),
- * a solid phase (adsorption isotherms),
- * a micellar phase.

We also investigated the influence of additives like NaCl, NaOH, HCl, N-hexadecyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propane-sulfonate, sodium dodecyl sulfate, polyoxy-ethylene-4-lauryl ether and tergitol on the solubility and the partition coefficients.

During this work several experimental methods were developed:

- solubility measurements by:
 - * a conductimetric method (original development),
 - * a simple thermal analysis,
 - * a visual static method.
- determination of the octanol/water partition coefficient with a method based on the partitioning of the solute between stationary phase and mobile phase in the high performance liquid chromatography process.
- measurement of the solubility and partition in presence of additives:
In this case we used a method based on phase transition detection with light transmission technique.
- determination of adsorption isotherms by the frontal analysis chromatography.

All our results were analyzed in terms of the appropriate physico-chemical and thermodynamic models.

All experimental data measured in this work and some complementary data from the literature were used to obtain the NRTL and UNIQUAC parameters of binary systems water + phenol, water + 2-chlorophenol, water + 3-chlorophenol, water + 4-chlorophenol, water + 2,4-dichlorophenol and water + 2,4,6-trichlorophenol.

We also established significant correlations to modeling the partition coefficients of the investigated compounds.