



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

THÈSE

Présentée à la :

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT LMD

Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Par :

Mr MAKHLOUF Hamdi

Sur le thème

***Prédiction et détermination expérimentale des propriétés
thermodynamiques et thermophysiques : solubilité, coefficient de
partage, densité, vitesse du son et indice de réfraction***

Soutenue publiquement le 15/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BELHACHEMI Boucif	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	Université d'Oran USTO-MB	Examinateur
Mr DAHMANI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^{me} El BERRICHI Fatima Zohra	Professeur	Université de Guelma	Examinatrice
M ^{lle} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Invitée
M ^{me} CHIALI-BABA-AHMED Nouria	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Invitée

*Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LSPS)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

THÈSE

Présentée à la :

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT LMD

Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Par :

Mr MAKHLOUF Hamdi

Sur le thème

***Prédiction et détermination expérimentale des propriétés
thermodynamiques et thermophysiques : solubilité, coefficient de
partage, densité, vitesse du son et indice de réfraction***

Soutenue publiquement le 15/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BELHACHEMI Boucif	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	Université d'Oran USTO-MB	Examineur
Mr DAHMANI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M ^{me} El BERRICHI Fatima Zohra	Professeur	Université de Guelma	Examinatrice
M ^{lle} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Invitée
M ^{me} CHIALI-BABA-AHMED Nouria	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Invitée

*Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LSPS)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Ce mémoire de thèse est le fruit des travaux réalisés au sein de deux Laboratoires : le Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LSPS) et le Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M) sous la direction respective de Monsieur DAHMANI Benamar et Mademoiselle NEGADI Latifa Professeurs à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.

Avant tout, je dois remercier ALLAH Le tout PUISSANT de nous avoir donné la force, le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.

J'adresse au début, mes profonds remerciements à mon directeur de thèse Monsieur BELHACHEMI Boucif, Docteur à l'université Abou Bekr BELKAID- Tlemcen. Merci pour votre encadrement, vos conseils avisés, vos remarques constructives ainsi qu'à la confiance que vous m'avez accordé tout au long de ma thèse. J'ai vraiment apprécié travailler avec vous.

Je remercie également Monsieur DAHMANI Benamar, Directeur du laboratoire de recherche Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LSPS), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je tiens aussi, à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance à Mademoiselle NEGADI Latifa, Directrice du laboratoire de recherche de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M), pour m'avoir accordé toute sa confiance en me permettant d'utiliser le DSA5000 et le Réfractomètre (Anton Paar) afin d'effectuer des mesures de densité, de vitesse du son et d'indice de réfraction. Ainsi, d'avoir accepté d'assister à ma soutenance comme une invitée d'honneur.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Professeur BEDJAOUI Lamia, Directrice du laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM) et à Monsieur le défunt Professeur MANSRI Ali (qu'ALLAH le reçoit dans SON vaste paradis), Directeur du laboratoire de recherche Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) pour m'avoir effectué les analyses concernant la DSC.

Un immense merci à Madame Docteur CHIALI-BABA-AHMED Nouria pour sa disponibilité quotidienne, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée et d'avoir accepté d'assister à ma soutenance de thèse comme une invitée d'honneur.

Je tiens à remercier Monsieur TABTI Boufeldja, Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur BENDRAOUA Abdelaziz Professeur à l'Université d'Oran USTO-MB et Madame El Berrichi Fatima Zohra, Professeur à l'Université 08 MAI 1945 Guelma pour leur participation à ce jury de thèse en tant qu'examineurs.

Bonne chance, bonne continuation et toute mon amitié à tous mes collègues doctorants que j'ai côtoyés durant ces années, certains ont soutenu, d'autres vont soutenir, mais quoi qu'il arrive, dans cette aventure, nous ne sommes jamais vraiment tout seul : Ahmed SLAMI, Oussama, Rida, Wissam, Khalida, Faiza, Badra, Dounya, et tous ceux que j'ai oublié.

Mes chaleureux remerciements à ceux que personne ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon éducation et mon bien être : mes très chers parents qui m'ont soutenu et épaulé du mieux possible et sans relâche pendant toutes ces années, tant sur le plan personnel que professionnel ; à qui je voudrais exprimer mon affection et ma gratitude. Merci à vous deux encore mille fois.

L'expression de ma gratitude va également à toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin au bon déroulement de mon travail et pour leurs encouragements qu'ils m'ont sans relâche témoigné.

Dédicaces

A mes chers Parents
ma sœur
mes chers frères, surtout mon petit frère "Mouaàd"
tous ceux qui me sont chers et proches
tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail

“Supprimez les laboratoires, les sciences physiques deviendront l’image de la stérilité et de la mort. Elles ne seront plus que des sciences d’enseignement limitées et impuissantes, et non des sciences de progrès et d’avenir. Rendez-leur les laboratoires et avec eux réapparaîtra la vie, sa fécondité et sa puissance”

Louis Pasteur (1868)

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I	
I.A. Notions sur la Solubilité.....	4
I.A.1. Définition	4
I.A.2. Solution : système soluté-solvant	4
I.A.3. Equilibre Liquide-Solide : Solubilité du soluté dans le solvant	4
I.A.4. Température de fusion et Enthalpie de fusion des corps purs.....	5
I.A.4.1. DSC à flux de chaleur	5
I.A.4.2. La méthode à compensation de puissance.....	6
I.A.5. Facteurs influençant sur les mesures de DSC.....	6
I.A.6. Méthodes expérimentales de détermination de la solubilit	6
I.A.6.1. Méthode analytique	7
I.A.6.2. Méthode synthétique	8
I.A.6.3. Méthode cinétique	8
I.A.7. Modélisation	9
I.A.7.1. Modèle NRTL (Non-Random Two Liquid).....	9
I.A.7.2. Modèle UNIQUAC	10
I.A.7.3. Modèle UNIFAC (Universal Functionnal Activity Coefficient).....	12
• La Contribution Combinatoire	12
• La Contribution résiduelle	13
I.A.7.3.2. UNIFAC modifiée (Dortmund).....	15
I.A.7.3.2. UNIFAC Modifiée (Lyngby)	15
I.B. Notions sur le Coefficient de Partage	17
I.B.1. Méthodes de détermination du coefficient de partage	18
I.B.1.1. Méthode expérimentale	18
• Agitation en flacon	18
• La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	18
I.B.1.2. Méthodes prédictives.....	19
• Fiabilité des valeurs calculées	20
I.B.2.Variation du coefficient de partage K_{ow}	20
I.C. Notions sur les Propriétés Thermophysiques et Optique	21
I.C.1. Densité, vitesse du son et indice de réfraction	21
I.C.2. Propriétés dérivées.....	22
I.C.2.1. Volume molaire d'excès.....	22
I.C.2.2. Compressibilité isentropique et déviation en compressibilité isentropique.....	22

I.C.2.3. déviation en indice de réfraction :	22
Chapitre II	
PARTIE A : Prédiction et Détermination Empirique de la Solubilité	23
Introduction	23
II.A. Appareillage et procédure	23
II.A.1. Produits utilisés.....	23
II.A.2. Appareillage.....	25
II.A.2.1. Calorimétrie Différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC)	25
II.A.2.2. Dispositif de mesure de la solubilité	25
II.A.3. Résultats et discussion.....	27
II.A.3.1. Résultats expérimentaux.	27
• Solubilité dans l'eau.....	34
• Solubilité dans le 1-octanol	34
II.A.3.2. Corrélation	36
II.A.3.2. Résultats de la modélisation.....	40
Conclusions	42
PARTIE B : Prédiction et Détermination Empirique du Coefficient de Partage.....	44
Introduction	44
II.B.1. Expérimentation	44
II.B.1.1. Matériels.....	44
II.B.1.2. Les produits.....	45
II.B.2. MODE OPERATOIRE.....	45
II.B.2.1. Préparation des courbes d'étalonnage.....	45
II.B.2.2. Détermination du coefficient de partage	45
II.B.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	46
II.B.3.1. Longueurs d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max}$	46
II.B.3.2. Courbes d'étalonnage.....	48
• Première méthode.....	48
• deuxième méthode.....	51
II.B.4. METHODES PREDICTIVES.....	52
II.B.4.1. Méthode Fujita-Hansch π	52
II.B.4.2. Méthode de Rekker	52
II.B.4.3. Méthode Hansch-Leo	54
II.B.5. RESULTATS ET DISCUSSION.....	55
CONCLUSION.....	58
Chapitre III	
PARTIE A : Propriétés Volumétriques, Acoustiques et Optiques.....	60

Introduction	60
III.A.1. APPAREILLAGE ET PROCEDURE	60
III.A.2. PRODUITS UTILISES	61
III.A.3. RESULTATS ET DISCUSSION	62
III.A.3.1. Propriétés thermophysiques.....	62
• Densité.....	62
• Vitesse du son.....	62
• Indice de réfraction.....	63
III.A.3.2. Propriétés dérivés	63
• Volumes molaires d'excès.....	63
• La compressibilité isentropique et la déviation en compression isentropique.....	64
• Déviation en indice de réfraction.....	64
III.A.3.3. Corrélation des propriétés dérivées	65
Conclusion.....	66
PARTIE B : Étude des Propriétés Thermophysiques	87
Introduction	87
III.B.1. Paramètres acoustiques et thermodynamiques	87
III.B.2. Modèles d'estimation	89
III.B.2.1.Relation de NOMOTO[151].....	89
III.B.2.2. Relation de Van Deal	90
III.B.2.3. Relation de l'impédance (IR).....	90
III.B.2.4. Relation de Rao (R):	90
III.B.3. Résultats et Discussion.....	90
III.B.3.1. Propriétés dérivés.....	90
• Déviation en longueur libre intermoléculaire (ΔL_f).....	91
• Déviation en l'impédance acoustique spécifique (ΔZ)	92
III.B.3.2. Corrélation des propriétés dérivées.....	92
III.B.3.3. Les modèles d'estimation	93
Conclusion.....	93
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	110
Bibliographie.....	113

Liste des Tableaux

Tableau II.A.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, structure, pureté, CAS #, masse molaire et provenance.	24
Tableau II.A.2. Températures de fusion T_m et enthalpie de fusion molaire $\Delta_{fus}H$ de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, le résorcinol et de l'hydroquinone avec plusieurs valeurs de la littérature.....	27
Tableau II.A.3. La Solubilité expérimentale (fraction molaire x_e en fonction de T) de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, le résorcinol et l'hydroquinone dans l'eau avec les valeurs de la littérature (x_l).	28
Tableau II.A.4. La Solubilité expérimentale (fraction molaire x_e en fonction de T) de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, le résorcinol et l'hydroquinone dans le 1-octanol avec les valeurs de la littérature (x_l).	29
Tableau II.A.5. Résultats de régression des solubilités de l'acide benzoïque (BA), de l'acide salicylique (SA), du résorcinol (RS) et de l'hydroquinone (HQ) dans l'eau et dans le 1-octanol selon les équations (1) et (2).	39
Tableau II.A.6. : Découpage des molécules selon le modèle UNIFAC	40
Tableau II.A.7. Les paramètres de NRTL et UNIQUAC	40
Tableau II.B.1. Absorbance en fonction de la concentration $A=f[RES]$	49
Tableau II.B.2. Absorbance en fonction de la concentration $A=f[HQ]$	50
Tableau II.B.3. Absorbance en fonction de concentration $A=f[SA]$	51
Tableau II.B.4. les valeurs du paramètre π (lipophilies) pour différents fragments(HADJ SEYD 2007, Mannhold and Rekker 2000)	53
Tableau II.B.5. Termes correctifs de la formule de Rekker(Mannhold et al. 1995).....	54
Tableau II.B.6. Résultats expérimentaux du résorcinol	55
Tableau II.B.8. Résultats expérimentaux de l'acide salicylique.	57
Tableau II.B.9. Valeurs prédictives et expérimentales comparées à celles de la littérature	58
Tableau III.A.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, leur pureté, CAS #, et provenance.....	61
Tableau III.A.2. Comparaison par rapport à la littérature des valeurs expérimentales (densité ρ , vitesse du son u et indice de réfraction) des corps purs à différentes températures (293.15, 298.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K et à la pression $p=1\times 10^5$ Pa.....	67
Tableau III.A.3. Les valeurs expérimentales de densités ρ , de vitesse du son u , du facteur de compressibilité isentropique κ_s , et de l'indice de réfraction pour les quatre systèmes binaires 2PhEE (1) + 1-propanol (2), ou 2-propanol (2), ou 1-butanol (2), ou 2-butanol (2) aux différentes températures (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15)K et à la pression $p=0.1$ MPa.....	73
Tableau III.A.4 Le volume molaire d'excès V_m^E , la déviation en indice de réfraction Δn_D et la déviation en compression isentropique $\Delta \kappa_s$ pour les systèmes binaires (2-Phenoxyethanol (1) + 1-	

Propanol (2), + 2-Propanol (2), + 1-Butanol(2), ou + 2-Butanol(2)) à (293.15, 303.15, 313.15, 323.15) K et à $p = 1 \times 10^5$ Pa.....	80
Tableau III.A.5. Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires (2-Phenoxyethanol (1) + 1-Propanol (2), + 2-Propanol (2), + 1-Butanol(2), or + 2-Butanol(2)) à différentes températures et à $p = 0.1$ MPa.	82
Tableau III.B.1 Les paramètres expérimentaux (ρ , u) et les paramètres dérivés (L_f , Z , R_A , a , σ , χ) pour les systèmes binaires (2PhEE +1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) à (293.15,303.15, 313.15 et 323.15) K.....	95
Tableau III.B.2 Résultats expérimentaux des paramètres A_i et les déviations standard pour les systèmes binaires étudiés à différentes températures et à une pression $p = 0,1$ MPa selon l'équation de Redlich-Kister.	100
Tableau III.B.3 Valeurs expérimentales et calculées de la vitesse du son ainsi que le pourcentage moyen d'erreur et les valeurs de χ^2 des systèmes binaires (2PhEE + 1-propanol ou 2-propanol ou 1-butanol ou 2-butanol) sur toute la gamme des fractions molaires à(293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K.....	102

Liste des figures

Figure I.A.1. DSC à flux de chaleur, 1.disque, 2.four, 3.thermocouple différentiels, 4. contrôleur/programmeur, flux de chaleur mesuré, flux de chaleur du four à l'échantillon de référence, flux de chaleur de four à l'échantillon, K facteur de calibration(Bouillot 2011).	5
Figure I.A.2 DSC à compensation de puissance (Bouillot 2011).....	6
Figure I.A.3. Schéma du montage de mesure de la solubilité par la méthode analytique (Bouillot 2011).....	7
Figure I.A.3. Schéma du montage de la solubilité par la méthode synthétique(Bouillot 2011).....	8
Figure I.A.4. Schéma du montage de mesure de la solubilité par la méthode cinétique (Bouillot 2011).	9
Figure I.B.1. Les éléments principaux d'un chromatogramme HPLC.	19
Figure II.A.1 Montage de mesure de solubilité en fonction de température.....	25
1. Stabilisateur de courant, 2.Régulateur de tension, 3. Thermomètre numérique, 4. Statif, 5. Agitateur électromagnétique, 6. Résistance immergée, 7. Cellule d'essai, 8. Lampe de test, 9. Bain d'eau, 10. Barreau magnétique, 11. Lampe, 12. Œil, 13. Loupe, 14. Thermomètre à mercure.	25
Figure II.A.2. Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans l'eau comparée aux données de la littérature.	26
Figure II.A.3. Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans le 1-octanol comparée aux données de la littérature.....	27
Figure II.A. 4. Comparaison des valeurs expérimentales de solubilité de l'acide salicylique dans l'eau avec la littérature.	30
Figure II.A.5. Les valeurs expérimentales de solubilité de de résorcinol dans l'eau.	31
Figure II.A.6. Comparaison des valeurs expérimentales de solubilité de l'hydroquinone dans l'eau avec la littérature.	31
Figure II.A.7. Les valeurs expérimentales de solubilité de l'acide salicylique dans le 1-octanol.....	32
Figure II.A.8. La solubilité expérimentale de résorcinol dans 1-octanol.....	32
Figure II.A.9. La solubilité expérimentale de l'hydroquinone dans le 1-octanol	33
En observant le tableau II.A.2., on peut constater que nos données sont très proches, le plus souvent, entre les valeurs de la littérature.....	34
Figure II.A.10. Comparaison entre les solubilités expérimentales de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique dans l'eau.	35
Figure II.A.12. La courbe de corrélation selon l'équation (1) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans l'eau.....	36
Figure II.A.13. La courbe de corrélation selon l'équation (2) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans l'eau.	37

Figure II.A.14. La courbe de corrélation selon l'équation (1) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans le 1-octanol	37
Figure II.A.15. La courbe de corrélation selon l'équation (2) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans le 1-octanol.	38
Figure II.A.16. Acide salicylique dans l'eau, Exp (■) UNIFAC-NIST (- - -).	41
Figure II.A.17. : Résorcinol dans l'eau, Exp(●). UNIFAC-DO93 (-.-).	41
Figure II.A.18. : hydroquinone dans le 1-Octanol, Exp (◆), NRTL (---), UNIFAC-NIST (— —), UNIFAC-DO93 (-.-), UNIQUAC(-♦♦).....	42
Figure II.A.19. Résorcinol dans le 1-octanol, Exp (●). UNIQUAC (-♦♦).....	42
Figure II.B.1. Diagramme représentant les différentes étapes de la détermination du coefficient de partage.	46
Figure II.B.2. : Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) pour le résorcinol.	46
Figure II.B.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) pour l'hydroquinone	47
Figure II.B.4. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) pour l'acide Salicylique	47
Figure II.B.5. Courbe d'étalonnage de résorcinol.....	49
A = 1661.8 C ($R^2 = 0.9961$). Linéaire dans la gamme de 1.00E-04 à 10.00E-04 mol/L.....	49
Figure II.B.6. Courbe d'étalonnage d'hydroquinone.	50
A = 2472.5 C ($R^2 = 0.9921$). Linéaire dans la gamme de 1.00E-04 à 10.00E-04 mol/L.....	50
Figure II.B.7. Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.....	51
A = 2836.5 C ($R^2 = 0.9989$). Linéaire dans la gamme de 0.10E-04 à 9.00E-04 mol/L.....	51
Figure II.B.8. Coefficient de partage expérimental du résorcinol selon l'équation 2	55
Figure II.B.9. Coefficient de partage expérimental du résorcinol selon l'équation 3	56
Figure II.B.10. Coefficient de partage expérimental de l'hydroquinone selon l'équation 2.....	56
Figure II.B.11. Coefficient de partage expérimental de l'hydroquinone selon l'équation 3.....	57
Figure II.B.12. Coefficient de partage expérimental de l'acide salicylique selon l'équation 2	57
Figure II.B.13. Coefficient de partage expérimental de l'acide salicylique selon l'équation 3	58
Figure III.A.1. Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} et (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (--) Les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.....	84
Figure III.A.2. Variation de la déviation en compression isentropique, $\Delta\kappa_s$, du système binaire :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)}	

and (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (---) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister. 85

Figure III.A.3. Variation de la déviation en l'indice de réfraction, Δn_D , du système binaire :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (--) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister. 86

Figure III.B.1. Comparaison des valeurs expérimentales de la vitesse du son u_{exp} (--◇--) avec les valeurs calculées u_{cal} selon les relations de NOMOTO (*), Van Deal ideal mixing (■), Rao (◆) Impedance dependence (○) pour les systèmes binaires :(a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}. (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}. (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} à 293.15 K. 107

Figure III.B.2. La variation du paramètre d'interaction (χ) des systèmes binaires :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■),..... 108 313.15 K (▲) et 323.15 K (●)..... 108

Figure III.B.3. Variation de la déviation en longueur libre intermoléculaire ΔLf des systèmes binaires :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (---) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister. 109

Figure III.B.4. Variation de la déviation en impédance ΔZ des systèmes binaires :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} et (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■),..... 110 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (--) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister... 110

Nomenclature

Lettres Romanes

EDC	Composés perturbateurs endocriniens.
EPA	Environmental Protection Agency.
CEs	Contaminants émergents.
FBC	Le facteur de bioconcentration.
APE	Pourcentage moyen d'erreur.
Comb	Combinatoire.
Rés	Résiduelle.
NOC	Nombre de constituants.
NOG	Nombre de groupes.
K _{OW}	Le coefficient de partage 1-octanol-eau.
NRTL	Non-Random Two Liquid.
NOM	La théorie de Nomoto.
IMR	Idéal de Van Deal.
R	La théorie de Rao.
IR	L'impédance dépendance.
Z	Impédance acoustique.
RA	Association Relative.
A	Le degré d'attraction intermoléculaire.
L_f	La longueur libre intermoléculaire.
T _{fus}	Température de fusion.
ΔH_{fus}	Enthalpie de fusion.
V^E	Le volume molaire d'excès.
r_i	Volume de Van der Waals de la molécule (i).
q_i	Aire de Van der Waals de la molécule (i).
κ_s	La compressibilité isentropique.
u _{mix} (obs) :	Les valeurs expérimentales des vitesses du son.
u _{mix} (cal)	Les valeurs calculées théoriquement des vitesses du son.
$U_{n,m}$	Représentent les énergies d'interaction entre les groupes (n, m).
$U_{m,n}$	Représentent les énergies d'interaction entre les groupes (m, n).
g_{ij}	Représente le paramètre d'enthalpie libre lié à l'interaction intermoléculaire.

Lettres Grecques

Γ_k	Étant le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange
Γ_k^i	Est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i.
ν_k^i	Le nombre de groupe k dans le constituant i.
ϕ_i'	La fraction de volume modifiée
τ_{ij}	Paramètre d'interaction du mélange binaire
α_{ij}	Facteur de dispersion entre i et j de NRTL
γ_i^{Comb}	Contribution combinatoire du coefficient d'activité du composé i
$\gamma_i^{Rés}$	Contribution résiduelle du coefficient d'activité du composé i
(σ)	La tension superficielle,
$(\chi),$	Le paramètre d'interaction
θ_i	Fraction surfacique de la molécule i
Φ_i	Fraction volumique de la molécule i
λ_{max}	Prend la longueur d'onde maximale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les activités de thèse présentées dans ce manuscrit ont été réalisées dans deux Laboratoires: Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LSPS) et Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M) de l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen.

L'acide benzoïque et l'acide benzoïque substitué, le phénol et le phénol substitué ainsi que le 2-Phénoxyéthanol (2PhEE) sont des composés organiques importants et largement utilisés dans les domaines médical, pharmaceutique, cosmétique, chimique et agricole (Li et al. 2006, Shalmashi and Eliassi 2007, Pires and Franco 2012, Sunsandee et al. 2013, Lim et al. 2013).

L'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'hydroquinone et le résorcinol sont des composés solide ; leur solubilité représente des informations de base pour les procédés de séparation comme la recristallisation ou la purification (Li et al. 2006, Shalmashi and Eliassi 2007, Ali, Al-Mutairi and Fahim 2005b, Apelblat, Manzurola and Balal 2006). Le choix des solvants n'est pas aléatoire car l'eau est le solvant polaire le plus couramment utilisé dans la vie quotidienne, et l'octanol est un solvant organique qui représente bien le transfert membranaire à la masse lipidique du site de bioaccumulation (le corps humain) (Sunsandee et al. 2013, Weber Jr, Chin and Rice 1986, Qingzhu et al. 2008). Au meilleur de nos connaissances et sur la base de notre recherche bibliographique, il semble que les données de solubilité de ces composés dans l'octanol sont limitées ; ce qui nous a poussé à déterminer la solubilité et le coefficient de partage de ces composés dans la première partie de cette thèse. Aussi, un autre argument justifiant la recherche entamée dans la première partie est la dispersion des valeurs du coefficient de partage dans un intervalle relativement large. A titre d'exemple, le log K_{ow} varie de 0.80 (Leo, Hansch and Elkins 1971) à 0.211 (Zapór 2004) pour le résorcinol, et de 0.55 (Leo et al. 1971) à 1.475 (Zapór 2004) pour l'hydroquinone.

Avec cette première partie, nous voulons contribuer à l'enrichissement de la banque de données par l'apport de nouvelles valeurs expérimentales et prédictives selon différents modèles en utilisant le logiciel PROSIM.

Le second volet de la thèse traite de l'étude des systèmes binaires suivants :

2-phenoxethanol + 1-propanol

2-phenoxethanol + 2-propanol

2-phenoxethanol + 1-butanol

2-phenoxethanol + 2-butanol

Le 2-Phénoxyéthanol (2PhEE) est un liquide incolore avec une odeur légèrement rosée qui fait partie de la famille des éthers du glycol. Il est largement utilisé dans l'industrie comme conservateur et comme un agent antimicrobien pour les produits de soins personnels (shampooings, parfums, savons de toilette, etc.) (Vogt, Landthaler and Stolz 1998, Johnsson et al. 2011). Dans les parfums, il est aussi utilisé comme agent de fixation, comme insectifuge et comme solvant (Vogt et al. 1998, Scognamiglio et al. 2012). Aussi, il est également utilisé dans des produits non-cosmétiques (nettoyants ménagers et détergents) (Johnsson et al. 2011) et comme un ingrédient dans les vaccins (Lee et al. 2007, Real et al. 2015).

Récemment, le 2PhEE a été classé comme l'un des composés perturbateurs endocriniens (EDC)(June 2015) selon EPA (Environnemental Protection Agency); c'est à dire comme l'un des contaminants émergents (CEs) qui sont des produits chimiques ayant des effets écologiques et sur l'Homme (Scognamiglio et al. 2012). Les produits chimiques dans les CEs ne sont pas très bien documentés à cause de leurs disponibilités en petites quantités (Scognamiglio et al. 2012).

Le composé 2PhEE introduit de multiples effets sur les espèces, soit en les affectant par une toxicité rénale ou soit par une hépato-toxicité ou une hémolyse, selon différentes études subchroniques et chroniques (Troutman et al. 2015). Le 2-phénoxyéthanol fait augmenter non seulement la contamination superficielle et souterraine mais aussi le risque de bioaccumulation dans la chaîne trophique (Auriol et al. 2006). A travers les études des mélanges binaires (le Phenoxyethanol et 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol) disponibles dans les littératures(Troutman et al. 2015, Auriol et al. 2006), nous avons constaté un manque de plusieurs caractéristiques thermophysiques, telles que la densité, la vitesse du son et l'indice de réfraction. C'est la raison pour laquelle ce volet a été l'objet de notre thèse.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres, incluant une introduction et une conclusion.

Le premier chapitre est dédié à une recherche bibliographique sur les différentes propriétés thermodynamiques et thermophysiques des composés organiques purs et des systèmes binaires considérés.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties A et B

🚦 La partie A porte sur la détermination de la température de fusion, l'enthalpie de fusion ainsi que la solubilité expérimentale de plusieurs molécules organiques aromatiques, d'intérêt pharmaceutique, qui disposent de groupements fonctionnels variés (l'acide salicylique, l'acide benzoïque, l'hydroquinone et le résorcinol) dans deux solvants différents l'eau et le 1-octanol. Le montage expérimental pour la détermination de la solubilité dans un large domaine de température avec une pente de chauffage très petite (inférieure à 2°C/heure a été décrit. Aussi,

nous avons modélisé les équilibres liquide-solide par plusieurs méthodes et modèles (UNIFAC et ces modifications, NRTL, UNIQUAQ).

- ✚ La partie B s'intéresse à la détermination du coefficient de partage K_{ow} entre les deux phases (octanol et eau) des composés considérés par la méthode d'agitation en flacon.

Le troisième chapitre divisé aussi en deux parties A et B

- ✚ La partie A est axé sur les propriétés thermophysiques regroupant les études de densité, vitesse du son et d'indice de réfraction pour les quatre systèmes binaires: (2-phénoxyéthanol+1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol) à $T = (293.15, 303.15, 313.15 \text{ et } 323.15) \text{ K}$ avec une pression $P = 0,1 \text{ MPa}$.

A partir des résultats obtenus expérimentalement, nous avons calculé le volume molaire d'excès, la compressibilité isentropique et sa déviation ainsi que la déviation en indice de réfraction, sur toute la gamme de composition et à chaque température fixée.

Les propriétés dérivées (Volume molaire d'excès, déviation de la compressibilité isentropique et la déviation en indice de réfraction) ont été corrélées par l'équation polynomiale de Redlich-Kister. L'interprétation du signe et de la grandeur des propriétés précédentes en termes d'interactions moléculaires nous a donné une bonne description des systèmes étudiés.

- ✚ La partie B de ce chapitre est basée sur la comparaison des résultats expérimentaux de la vitesse du son avec ceux obtenus par les modèles théoriques des mélanges liquides Nomoto (NOM), la relation de mélange idéal de Van Deaal (IMR), la méthode de vitesse spécifique de Rao (R) et l'impédance dépendance (IR)), pour les mélanges binaires étudiés.

Ensuite, nous avons calculé les différents paramètres acoustiques tels que l'impédance acoustique spécifique (Z), l'association relative (RA), la tension superficielle (σ), le paramètre d'interaction (χ), le degré d'attraction intermoléculaire (a), la déviation de l'impédance acoustique (Z) et la longueur libre intermoléculaire (L_f) afin de corréliser les résultats par l'équation de Redlich Kister.

Le test de Khi-carré a été calculé pour avoir l'ajustement et les pourcentages moyens d'erreurs pour les différentes théories citées précédemment. Nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS

I.A. Notions sur la Solubilité

Cette première partie porte sur quelques notions théoriques relatives aux équilibres liquide-solide : solubilité du soluté dans le solvant en fonction de la température. Aussi sont présentées quelques méthodes expérimentales et modèles prédictifs respectivement permettant la détermination empirique et la prédiction de la solubilité. Les modèles considérés sont UNIFAC et ses modifications, UNIQUAC et NRTL.

I.A.1. Définition

Généralement, La solubilité est une propriété qui traduit l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide de la molécule active qui est le soluté, et les solvants dans lesquels elle se trouve. C'est une information essentielle pour l'établissement des diagrammes de phases : comprendre le phénomène de solubilité d'un soluté dans un solvant correspond à comprendre au plus profond la nature des interactions entre les molécules et la physico-chimie des équilibres de phases.

Afin de concevoir n'importe quelle opération telles que séparation, cristallisation, il est primordial de disposer des données thermodynamiques de solubilité du système étudié.

I.A.2. Solution : système soluté-solvant

Une solution (gazeuse, liquide ou solide) est un mélange homogène (une seule phase) constituée d'une seule ou plusieurs substances (Mullin 2004). Dans ce travail, nous utilisons le terme de solution pour solution liquide. Généralement, les constituants d'une solution liquide sont appelés solvant et soluté : nous indiquons par le terme solvant la substance liquide constituant la phase continue et par le terme soluté la substance dissoute au sein du solvant (Mullin 2004).

Dans cette partie, nous nous intéressons à la solubilité des composés chimiques (organiques) d'intérêt pharmaceutique : acide salicylique, acide benzoïque, hydroquinone et résorcinol. Les solvants choisis sont le 1-octanol et l'eau car ils représentent bien le corps humain qui est constitué de la masse lipidique (1-octanol) et le liquide majoritaire (l'eau).

I.A.3. Equilibre Liquide-Solide : Solubilité du soluté dans le solvant

La solubilité du soluté dans le solvant, ou la concentration de saturation du soluté dans le solvant à une température et une pression données, est une grandeur thermodynamique caractérisant le système soluté-solvant étudié et traduisant son équilibre liquide-solide (Mullin 2004).

Généralement, la solubilité du soluté dans le solvant augmente avec l'augmentation de température, mais il existe quelques cas exceptionnels (Mullin 2004, Veessler et al. 2004). Le calcul de solubilité nécessite la connaissance des caractéristiques : la température de fusion et l'enthalpie de fusion.

I.A.4. Température de fusion et Enthalpie de fusion des corps purs

La température de fusion et l'enthalpie de fusion (respectivement T_{fus} , ΔH_{fus}) de la forme solide du produit sont des paramètres très importants pour le calcul de la solubilité. Leur détermination a été faite au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage connue sous l'abréviation DSC (Differential Scanning Calorimetry).

La DSC est une technique d'analyse utilisée pour étudier le comportement thermique des matériaux. Elle est basée sur la différence de propriétés physiques entre deux échantillons (l'échantillon à analyser et l'échantillon de référence). Il y a deux types de DSC (Höhne, Hemminger and Flammersheim 1996):

I.A.4.1. DSC à flux de chaleur

Cette technique mesure les différences de flux ou échange de chaleur entre l'échantillon et la référence dans un milieu fermé en contact avec une résistance thermique. Le signal mesuré est la différence de température (ΔT), qui décrit l'intensité de l'échange énergétique exprimée sous la forme d'un flux de chaleur (Φ , proportionnel à ΔT). La figure suivante représente le principe de la méthode DSC de flux de chaleur :

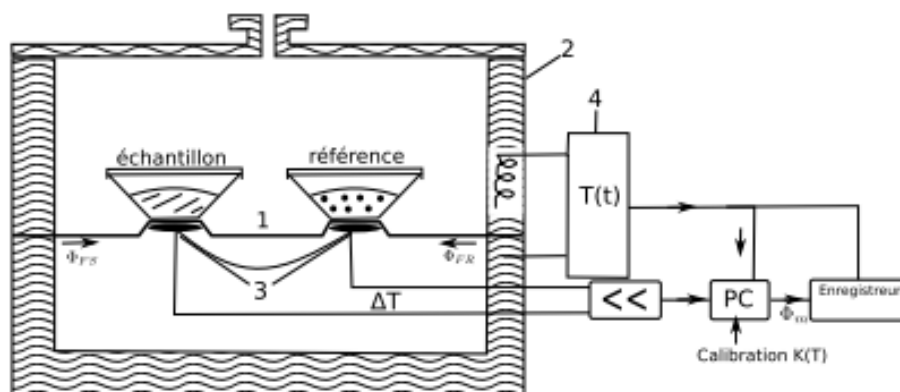


Figure I.A.1. DSC à flux de chaleur, 1.disque, 2.four, 3.thermocouple différentiels, 4. contrôleur/programmeur, flux de chaleur mesuré, flux de chaleur du four à l'échantillon de référence, flux de chaleur de four à l'échantillon, K facteur de calibration(Bouillot 2011).

I.A.4.2. La méthode à compensation de puissance

Pour la DSC à flux de chaleur les deux creusets sont dans le même four tandis que pour la DSC à compensation de puissance l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. Ils ne sont donc pas entièrement liés pendant l'expérience, et la mesure n'est pas centrée sur la différence de température entre les deux (Bouillot 2011).

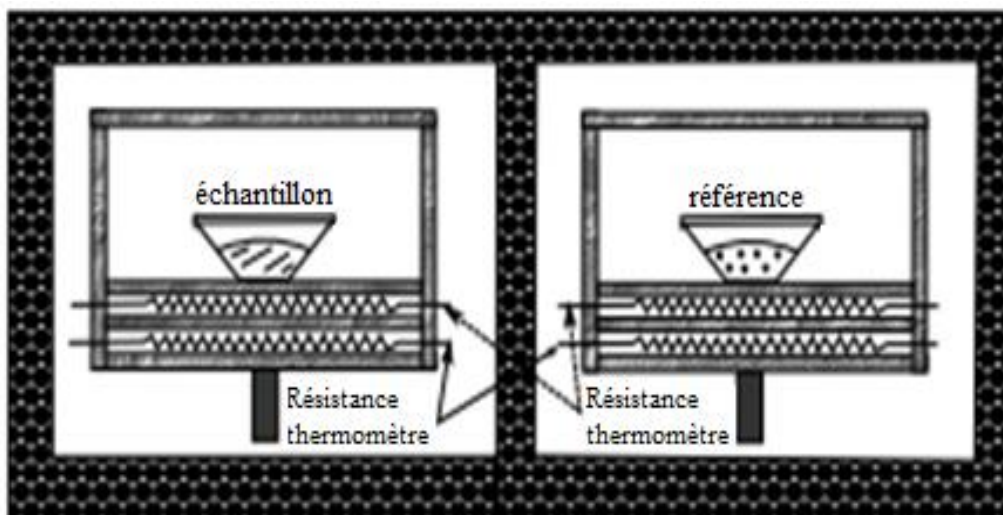


Figure I.A.2 DSC à compensation de puissance (Bouillot 2011).

I.A.5. Facteurs influençant les mesures de DSC

L'utilisation de la DSC nécessite une attention particulière de plusieurs facteurs qui sont :

1. L'influence de la calibration de l'appareil.
2. L'influence des conditions opératoires (à titre d'exemple la vitesse de chauffe influe directement sur la cinétique des événements thermiques).
3. L'influence de l'échantillon de référence.
4. L'influence de la masse et de la pureté des échantillons (les impuretés modifient la forme des pics et diminuent la température de fusion d'un cristal).

I.A.6. Méthodes expérimentales de détermination de la solubilité

Il existe un grand nombre de méthodes pour mesurer la solubilité. On peut citer quelques méthodes classiques comme la méthode analytique, la méthode synthétique et la méthode cinétique décrites par Mullin (Mullin 1993).

Il y a certains points importants pour chaque méthode qui méritent toute l'attention de l'expérimentateur :

- Contrôle précis de la température : en général, une précision de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ au minimum, est recommandée.
- L'agitation de la solution : l'accès rapide à l'équilibre.
- L'échantillonnage : l'échantillon à analyser pour la mesure de la solubilité doit représenter l'intégralité de la solution, être vide de toute particule solide, et ne doit pas supporter de modification de l'équilibre (conservation de la température).

I.A.6.1. Méthode analytique

La méthode analytique est une méthode basée sur le prélèvement d'un échantillon de la solution à l'équilibre pour en déterminer la composition (Figure I.A.3). Dans cette méthode, on ajoute dans le solvant choisi (pur) un excès de solide. Après une longue attente (environ 24h), la phase liquide du mélange se trouve donc à la composition d'équilibre. La mesure de la solubilité se fait par une analyse du surnageant de la solution. Cette analyse peut se faire par l'intermédiaire de la spectroscopie IR, UV-Visible ou encore RAMAN). Concernant la méthode gravimétrique, la mesure de la solubilité est déduite à partir des masses du soluté avant et après équilibre.

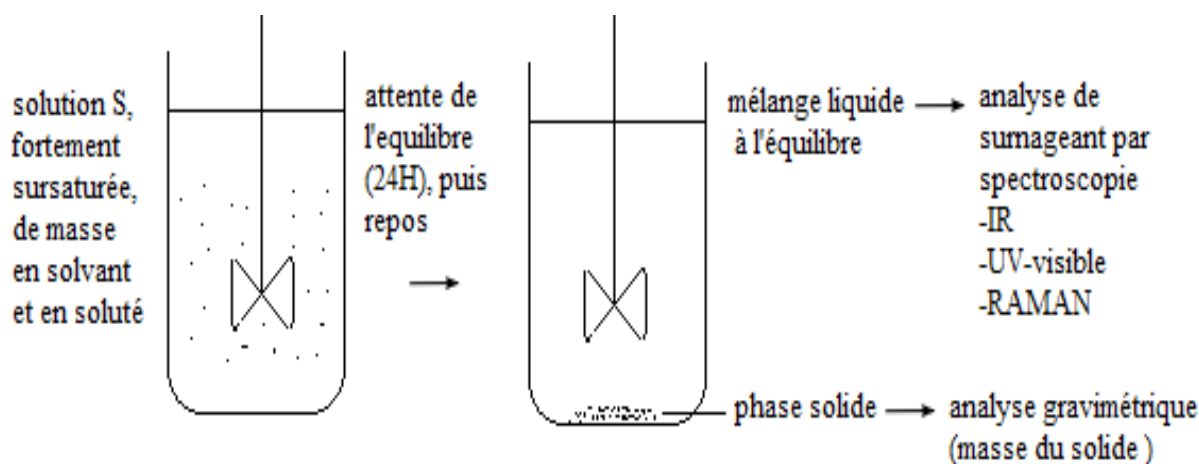


Figure I.A.3. Schéma du montage de mesure de la solubilité par la méthode analytique (Bouillot 2011).

I.A.6.2. Méthode synthétique

La méthode synthétique implique la préparation d'une solution de composition connue. Le contrôle de l'augmentation de température est très important. Initialement, la solution est chauffée avec un balayage rapide de sorte que seule la phase liquide subsiste. Puis on effectue une série de cycles refroidissement-chauffage de telle sorte à déterminer avec précision la température de l'équilibre liquide-solide. Le suivi de la dissolution peut être oculaire (œil nu) ou assisté (turbidimètre, spectroscopie en absorption ou transmission, ou éventuellement RAMAN).

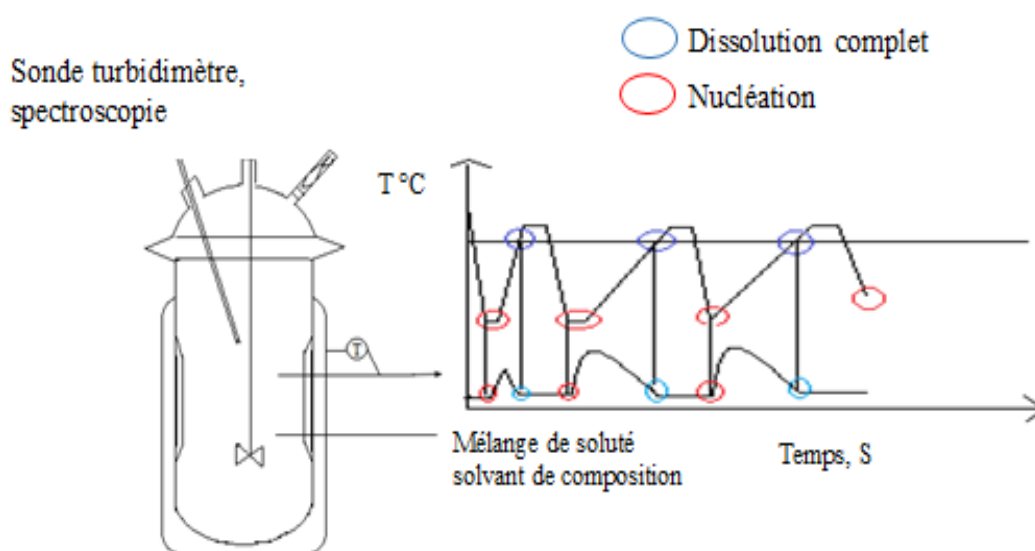


Figure I.A.3. Schéma du montage de la solubilité par la méthode synthétique(Bouillot 2011).

I.A.6.3. Méthode cinétique

L'objectif de la méthode cinétique est la détermination de la quantité maximale de solide qui peut être dissoute dans le solvant à température fixe. Elle consiste en l'ajout de petite quantité contrôlée dans une solution de masse connue et la dissolution de la phase solide pouvant être visiblement observée par l'œil nu, ou par assistance technique comme un spectromètre ou turbidimètre. Le principe de cette méthode est illustré sur la figure I.A.4.

A noter qu'il est également possible de procéder par l'ajout d'une quantité de solvant contrôlée.

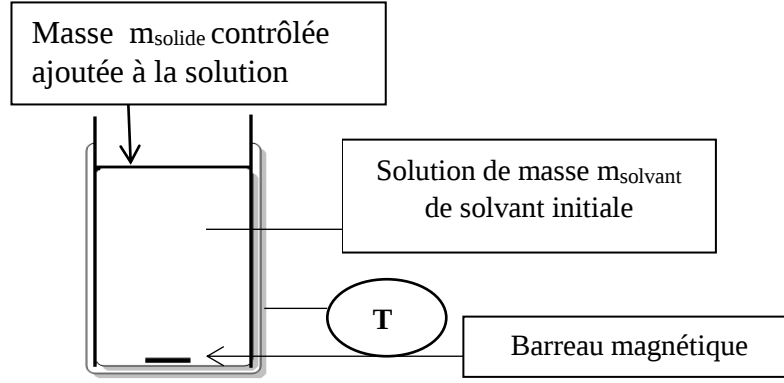


Figure I.A.4. Schéma du montage de mesure de la solubilité par la méthode cinétique (Bouillot 2011).

I.A.7. Modélisation

I.A.7.1. Modèle NRTL (Non-Random Two Liquid)

NRTL (Non-Random Two Liquid), est un modèle thermodynamique développé par Renon et Prausnitz (Renon and Prausnitz 1968). Ce modèle se base sur deux concepts importants : le concept de composition locale et le concept de dispersion non aléatoire (les deux concepts existent dans le modèle de Wilson). On peut appliquer ce modèle au coefficient d'activité des systèmes miscibles et partiellement miscibles. Le calcul du coefficient d'activité est donné par l'équation (I.1) :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ij} X_j}{\sum_K^n G_{Ki} X_j} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_K^n G_{Kj} X_k} \left(\frac{\sum_j^n x_K \tau_{Kj} G_{Kj}}{\sum_K^n G_{Kj} X_k} \right) \quad (\text{I.1})$$

τ_{ij} : Paramètre d'interaction du mélange binaire (i, j), est définie par la relation suivante :

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad R = 1.98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{I.2})$$

Où,

g_{ij} : Représente le paramètre d'enthalpie libre lié à l'interaction intermoléculaire (i et j).

Avec :

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (\text{I.3})$$

$$\alpha_{jj} = \alpha_i \quad (\text{I.4})$$

$$g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273.15) \quad (I.5)$$

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^T (T - 273.15) \quad (I.6)$$

C_{ij}^0 C_{ij}^T a_{ij}^0 a_{ij}^T Étant des paramètres d'interaction binaires.

L'expression de G_{ij} s'écrit comme suivant :

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij}\tau_{ij}) \quad (I.7)$$

Avec :

$$G_{ii} = G_{jj} = 1 \quad (I.8)$$

Généralement, les paramètres α_{ij} sont fixés entre 0.2 et 0.3, même 0.5 pour certaines familles de mélanges. Il y a une possibilité d'optimisation pour chaque système binaire et à différente température selon les conditions choisies.

I.A.7.2. Modèle UNIQUAC

UNIQUAC, UNIversal QUAsi-Chemical est un autre modèle thermodynamique bien connu. Il est basé sur le concept de composition locale de Flory-Huggins (1942) (Nouria 2014, Negadi 2001). Et a été développé par Abrams, Prausnitz et Anderson (Abrams and Prausnitz 1975, Anderson and Prausnitz 1978). Les paramètres contenus dans le modèle sont ajustés à l'aide des valeurs expérimentales.

Le modèle UNIQUAC considère que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre de volume r_i) et que les interactions dépendent de la surface externe de ces composés ou segments (paramètre de surface q_i). L'expression (I.9) du coefficient d'activité fait apparaître deux termes : le terme combinatoire représenté par l'équation (III.10) et l'autre résiduel (Eq. III.11).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{comb} + \ln \gamma_{R\acute{e}s} \quad (I.9)$$

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (I.10)$$

$$\ln \gamma_i^{R\acute{e}s} = q'_i - q'_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_i \tau_{ij} \right) - q'_i \frac{\sum_{j=1}^n \theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \theta'_j \tau_{kj}} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{I.12})$$

Z : est le nombre de coordination et il est fixé à 10,

x_i : la fraction molaire du constituant (i), ϕ_i : la fraction de volume du constituant « i »,

θ_i : la fraction de surface du constituant « i ».

L'expression de τ_{ij} s'écrit comme suit:

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{U_{ij} - U_{jj}}{RT} \right) \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad (\text{I.14})$$

$$\phi_i = \left(\frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \right) \quad (\text{I.15})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (\text{I.16})$$

r_i et q_i sont respectivement des paramètres de volume et de surface de l'espèce « i », la formulation étant :

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T \cdot T \quad (\text{I.17})$$

r_i : volume de Van der Waals de la molécule (i).

q_i : aire de Van der Waals de la molécule (i).

I.A.7.3. Modèle UNIFAC (Universal Functionnal Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC (UNIQuac Functional group ACTivity Coefficients) est une méthode utilisant le concept de contribution de groupes. Il a été proposé par Fredenslund (Fredenslund, Jones and Prausnitz 1975) et utilisé pour la prédiction des coefficients d'activité des non-électrolytes en phase liquide. Il est issu du modèle semi-empirique UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) basé sur le concept de composition locale (Tabai 1997, Bouillot 2011). UNIFAC est donc utilisé pour prédire des coefficients d'activité d'une part, et d'autre part elle permet la détermination des propriétés thermodynamiques des solutions liquides.

I.A.7.3.1. Modèle UNIFAC (original)

Est un modèle de prédiction, basé sur la somme de deux contributions (une contribution combinatoire $\ln\gamma_i^{Comb}$ et une contribution résiduelle $\ln\gamma_i^{Rés}$) calculée par l'expression suivante :

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{Comb} + \ln\gamma_i^{Rés} \quad (I.18)$$

- **La Contribution Combinatoire** : prend en considération les différences de taille et de forme de la molécule. Elle est calculée selon (Abrams and Prausnitz 1975).

$$\ln\gamma_i^{Comb} = \ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^{NOC} x_j l_j \quad (I.19)$$

Avec,

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (I.20)$$

Z : représente le nombre de coordination, il est égal à 10.

x_i : est la fraction molaire du constituant i .

θ_i : est la fraction de surface.

ϕ_i : La fraction de volume du constituant i dans le mélange.

$$\phi_i = (r_i x_i) / \left(\sum_{j=1}^{NOC} x_j r_j \right) \quad (I.21)$$

$$\theta_i = (q_i x_i) / \left(\sum_{j=1}^{NOC} x_j q_j \right) \quad (I.22)$$

r_i : Le volume relatif de la molécule « i ».

q_j : La surface relative de la molécule « i ».

$$r_i = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i R_k \quad (I.23)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i Q_k \quad (I.24)$$

v_k^i : est le nombre de groupements du type k dans la molécule i.

NOC : nombre de constituants.

NOG : nombre de groupes.

R_k Et Q_k représentent les paramètres de volume et de surface du groupe k, ils sont obtenus à partir du volume V_k et de la surface A_k de VAN DER WAALS du groupe k, ces derniers sont donnés par BONDI(Bondi 1968).

$$R_k = \frac{V_k}{V_{CH_4}} = \frac{V_k}{15,17} \quad (I.25)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{A_{CH_4}} = \frac{A_k}{2,5 \cdot 10^9} \quad (I.26)$$

Les valeurs $15,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ sont des facteurs de normalisation calculés par Abrams en 1975 (Abrams and Prausnitz 1975) par rapport au polyméthylène.

• La Contribution résiduelle

La contribution résiduelle est calculée en considérant le mélange, ainsi que ses constituants, comme un ensemble de groupe ; à chaque groupe (k) correspond un coefficient d'activité et elle repose sur l'équation de Wilson (Wilson 1964) en terme de surfaces locales.

$$\ln \gamma_i^{R\acute{e}s} = \sum_k^{NOC} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (I.27)$$

Γ_k : étant le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange. Son expression est donnée par l'équation (I.28).

Γ_k^i : est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i.

v_k^i : Est le nombre de groupe k dans le constituant i.

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NOG} \theta_m \tau_{m,k} \right) \right] - \sum_{m=1}^{NOG} \frac{\theta_m \tau_{m,k}}{\sum_{n=1}^{NOG} \theta_n \tau_{n,m}} \quad (I.28)$$

La même relation est obtenue pour Γ_k^i .

Avec, $i, j = 1, 2, \dots, c$ constituants.

$n, m, k = 1, 2, 3, \dots, N$ groupes.

θ_m : représente la fraction de surface du groupe m, son expression est la suivante :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NOG} Q_n X_n} \quad (I.29)$$

Avec X_m la fraction molaire du groupe m dans la solution liquide ; Son expression est la suivante :

$$X_m = \left(\sum_{j=1}^{NOC} v_m^j x_j \right) / \left(\sum_{j=1}^{NOG} x_j \left(\sum_{n=1}^{NOG} v_n \right) \right) \quad (I.30)$$

Avec :

NOC : nombre de constituants.

NOG : nombre de groupes

Les expressions des paramètres d'interaction $\tau_{n,m}$ et $\tau_{m,n}$ sont les suivantes :

$$\tau_{n,m} = \exp - \left[\frac{U_{n,m} - U_{m,m}}{T} \right] = \exp - \left[\frac{a_{n,m}}{T} \right] \quad (I.31)$$

$$\tau_{m,n} = \exp - \left[\frac{U_{m,n} - U_{n,n}}{T} \right] = \exp - \left[\frac{a_{m,n}}{T} \right] \quad (I.32)$$

$U_{n,m}$ et $U_{m,n}$ représentent, respectivement; les énergies d'interaction entre les groupes (n,m) et (m,n).

Les paramètres d'interactions $a_{n,m}$ et $a_{m,n}$ sont indépendants de la température.

I.A.7.3.2. UNIFAC modifiée (Dortmund)

La méthode Unifac modifiée (Dortmund) est le résultat des modifications apportées à Unifac originale par Weidlich (Weidlich and Gmehling 1987), Larsen (Larsen, Rasmussen and Fredenslund 1987) et Gmehling (Gmehling, Li and Schiller 1993).

Dans la première modification, le terme combinatoire a été estimé comme suivant.

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi'_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (I.33)$$

Avec

$$\phi'_i = (r_i^{3/4} x_i) / \sum_{j=1}^{NOC} r_j^{3/4} x_j \quad (I.34)$$

ϕ'_i Étant la fraction de volume modifiée.

Dans la deuxième modification, la dépendance des coefficients d'interaction binaire avec la température est prise en considération comme suit :

$$\tau_{m,n} = \exp - \left[\frac{a_{n,m} + b_{n,m}T + c_{n,m}T}{T} \right] \quad (I.35)$$

$a_{n,m}$, $b_{n,m}$ et $c_{n,m}$ représentent les coefficients d'interaction entre les groupes.

I.A.7.3.2. UNIFAC Modifiée (Lyngby)

Dans le cas d' UNIFAC Modifiée (Lyngby), les deux modifications développées par Larsen (Larsen et al. 1987) concernent le terme combinatoire pour la première et la seconde est relative au terme résiduel.

L'expression de la partie combinatoire devient alors :

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\Psi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Psi_i}{x_i} \quad (I.36)$$

Ψ_i : représente le paramètre de fraction de volume de groupe modifié (Kikic et al. 1980, Muzenda 2013).

Avec

$$\phi'_i = (r_i^{2/3} x_i) / \sum_{j=1}^{NOC} r_j^{2/3} x_j \quad (I.37)$$

Afin de donner une meilleure description pour les équilibres liquide-vapeur des mélanges d'alcanes. A été ajouté l'exposant 2/3. Surtout si la différence de taille entre les composés est importante (Maximo, Meirelles and Batista 2010). L'expression de la partie résiduelle est donnée par l'équation (I.38):

$$\ln \gamma_i^{R\acute{e}s} = \sum_k^{NOC} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (I.38)$$

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NOG} \theta_m \tau_{m,k} \right) \right] - \sum_{m=1}^{NOG} \frac{\theta_m \tau_{m,k}}{\sum_{n=1}^{NOG} \theta_n \tau_{n,m}} \quad (I.39)$$

Avec : NOC, le nombre de constituants, et NOG, le nombre de groupes

Le paramètre d'interaction $\tau_{n,m}$ est dépendant de la température et son expression s'écrit comme suit

$$\tau_{n,m} = \exp \left[-\frac{A_{n,m}}{T} \right] \quad (I.40)$$

$$A_{m,n} = a_{m,n} + b_{m,n}(T - T_0) + c_{m,n}(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0) \quad (I.41)$$

La température de référence étant, $T_0 = 298.15K$, et $a_{m,n}$, $b_{m,n}$ et c_{mn} les paramètres d'interactions.

I.B. Notions sur le Coefficient de Partage

Le coefficient de partage 1-octanol-eau (K_{OW}) est un facteur très important qui détermine le mouvement et la distribution des produits chimiques dans l'environnement (Toropov, Toropova and Raska Jr 2008). Il est défini comme le rapport des concentrations à l'équilibre de la substance d'essai dans l'octanol-1 saturé par l'eau (C_o) et dans l'eau saturée par le 1-octanol (C_w) (OECD 2006.).

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \quad (I.18)$$

Le 1-octanol est un solvant organique qui contient une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et un groupe fonctionnel hydrophile partiellement miscible à l'eau. Par conséquent, il va nous fournir une représentation plus réaliste de l'environnement physico-chimique dans les tissus vivants qu'un solvant purement non polaire, tel que l'hexane (Sangster 1997).

K_{OW} est couramment utilisé comme indicateur de la lipophilie d'un produit chimique, basé sur le partage d'un produit chimique entre deux phases, la phase lipide (représentée par l'octanol) et la phase aqueuse (représentée par l'eau). Il joue un rôle important dans la division en bicouches lipidiques de biomembranes (Lee and Lee 2009).

En tant que propriété mesurable, le coefficient de partage K_{OW} d'une substance chimique peut être utilisé pour estimer beaucoup des propriétés plus difficiles à mesurer qui contrôlent le mouvement et le devenir de la substance, telles que le coefficient de sorption dans le sol et le facteur de bioconcentration (FBC) (Sangster 1997).

Le coefficient de partage est largement utilisé dans les premières étapes d'une évaluation des risques pour l'environnement d'un produit chimique (Quantitative structure–activity relationship)(Danielsson and Zhang 1996).

I.B.1. Méthodes de détermination du coefficient de partage

I.B.1.1. Méthode expérimentale

- **Agitation en flacon**

Principe de l'analyse

Typiquement, la technique de l'agitation en flacon consiste à mélanger un volume d'eau et une quantité connue d'un composé en solution dans l'octanol. Une agitation manuelle est réalisée pendant 15 minutes afin de faciliter l'obtention de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases (n-octanol-eau). La séparation des deux phases s'obtient par simple décantation pendant 4 heures. A l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, on mesure les absorbances (A) révélant les concentrations correspondantes via la loi de Beer-Lambert.

$$A = \xi \cdot l \cdot c \quad (\text{I.19})$$

A : absorbance, ξ : coefficient d'extinction molaire, l : longueur de la cuve (cm),

C : la concentration (mol/l).

- **Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)**

La chromatographie liquide à haute performance en phase inverse est parmi les méthodes développées ; elle permet d'estimer les coefficients de partage K_{ow} dans une gamme très importante : de 0 à 6 unité de $\log K_{ow}$. Et pour certains cas exceptionnels, cet intervalle peut être étendu entre la gamme de 6 à 10 mais avec la modification de la phase mobile (Eadsforth 1986).

Malgré que la méthode HPLC est efficace et rapide mais elle n'est pas applicable aux complexes métalliques, aux acides forts, bases, substances qui réagissent avec l'éluant et aussi aux agents tensio-actifs.

La valeur de K_{ow} est déterminée de la relation suivante :

$$K_{ow} = \frac{t_r - t_m}{t_m} \quad (\text{I.20})$$

t_r : Le temps de rétention de la substance.

t_m : Le temps mort.

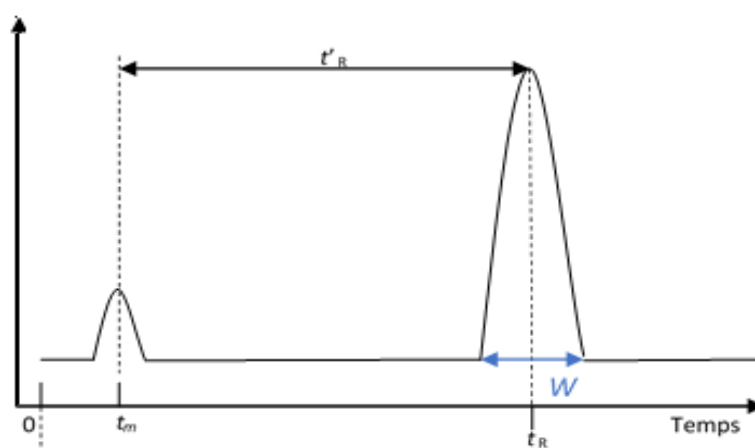


Figure I.B.1. Les éléments principaux d'un chromatogramme HPLC.

W : Largeur du pic.

t'_R : Temps de rétention réduit

I.B.1.2. Méthodes prédictives

Le domaine de détermination de K_{ow} expérimentalement est relativement étroit, surtout pour les molécules de la nature intrinsèque. Leurs $\log K_{ow}$ sont inaccessibles à l'expérience. Avec le développement des moyens d'informatiques, nous pouvons calculer la valeur de K_{ow} avant même que les molécules aient été synthétisées. Ce processus est basé sur les méthodes prédictives.

Les méthodes d'estimation de K_{ow} les plus utilisées sont les méthodes de substitution et les méthodes fragmentales. La valeur de $\log K_{ow}$ est obtenue par addition des valeurs fragmentales et des termes correctifs relatifs aux interactions intramoléculaires. Les méthodes de Fujita-hansch, Rekker et Hansch-Leo ont été utilisées dans de ce travail et qui seront développées dans le chapitre II (partie B).

La méthode de Fujita-hansch est une méthode de calcul simple et facile et avant tout intéressante pour les substances aromatiques. Pour les valeurs des lipophilies (Π) un grand nombre de substituants sont disponibles dans la littérature (Hansch and Leo 1979, Leo et al. 1971) : on peut facilement en déduire le $\log K_{ow}$ de la molécule (R-X, X : les substituants) en utilisant la formule suivante (Carpy 1999):

$$\pi X = \log K_{ow} (\text{PhX}) - \log K_{ow} (\text{PhH}) \quad (\text{I.21})$$

La méthode de Rekker est basée essentiellement sur la sommation des valeurs des lipophilies des atomes ou fragments dont les valeurs sont connues et déterminées expérimentalement. La valeur de $\log K_{ow}$ est calculée de la façon suivante (HADJ SEYD 2007, Mannhold, Dross and Rekker 1990) :

$$\log K_{ow} = \sum a_i F_i + \sum k_i.C_M \quad (I.22)$$

Pour la méthode de Hansch et Leo (Bodor, Gabanyi and Wong 1989, Hansch, Leo and Nikaitani 1972), la valeur de $\log K_{ow}$ est calculée à partir de la relation suivante (Hansch et al. 1972):

$$\log K_{ow} = \sum a_i f_i + \sum b_j F_j \quad (I.23)$$

- **Fiabilité des valeurs calculées**

La fiabilité des méthodes de calcul augmente à mesure que la complexité de la substance étudiée diminue. Pour une molécule avec une simple structure et un poids faible, on peut trouver une déviation de 0,1 à 0,3 unités de $\log K_{ow}$ entre les résultats obtenus par les différents modèles et les résultats expérimentaux.

La connaissance exacte de la nature de l'interaction entre les molécules, du degré d'ionisation, des charges et l'utilisation appropriée des termes correctifs nous donne une fiabilité très grande et une marge d'erreur très faible (Scherrer 1984).

I.B.2.Variation du coefficient de partage K_{ow}

Comme le coefficient de partage K_{ow} est une grandeur thermodynamique, on déduit automatiquement qu'il y a des paramètres qui influencent sur son augmentation ou sa diminution.

La structure de la molécule étudiée joue un rôle très important sur la valeur du coefficient de partage. Ce dernier est bien élevé lorsque la molécule étudiée est ramifiée, notamment si la molécule contient des halogènes, en particulier le chlore qui lui confère une très grande valeur. Ainsi, l'augmentation du K_{ow} pour une substance donnée dépend de la longueur, de la linéarité, de la saturation de la chaîne et de la présence en chlorure et l'appauvrissement du contenu en O_2 ou N_2 .

I.C. Notions sur les Propriétés Thermophysiques et Optiques

Les propriétés thermophysiques des corps purs ainsi que celles des mélanges sont extrêmement importantes pour les applications industrielles. Parmi ces propriétés, on peut citer les propriétés volumétriques qui ont une très grande importance dans les procédés chimiques de séparation (extraction liquide-liquide, distillation,). En particulier, les mesures de densité, vitesse du son et d'indice de réfraction des systèmes binaires considérés nous donnent des informations cruciales sur le comportement thermodynamique, et leur optimisation fait appel à ces dernières. Les densités peuvent également être utilisées pour calculer les caractéristiques de transport telles que la viscosité et la conductivité thermique.

Vu l'indisponibilité de données concernant le corps pur 2-phénoxyethanol (2PhEE) et des mélanges binaires 2-phenoxethanol + alcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol) à différentes températures, nous nous sommes concentrés sur la détermination expérimentales de leurs propriétés thermophysiques dans le but d'ajouter de nouvelles valeurs à la banque de données.

I.C.1. Densité, vitesse du son et indice de réfraction

Les mesures de densité et vitesse du son ont été effectuées au moyen d'un densimètre à tube vibrant en U (DSA5000 M, Anton Paar) tandis que les mesures d'indice de réfraction ont été faites en utilisant un réfractomètre digital (Model Abbemat 300, Anton Paar). Les résultats empiriques ont été corrélés à l'aide de l'équation de Redlich-Kister.

Densité $d = \rho/\rho_{\text{eau}}$

* ρ : Masse volumique de composé étudié.

* ρ_{eau} : Masse volumique d'eau.

* Masse volumique $\rho = m/V$

L'indice de réfraction des mélanges liquides a attiré l'attention pour son importance ainsi que par sa simplicité relative dans la réalisation des mesures. Et relié à la densité, ρ , selon plusieurs expressions théoriques et empiriques (Lorenz 1880, Lorentz 1880, Dale and Gladstone 1858, Gladstone and Dale 1863, Vogel, Cresswell and Leicester 1954, A.Vogel (1951) , Francesconi and Ottani 2007) et de plus c'est est une propriété intrinsèque. Sa connaissance représente une information importante pour les domaines de la recherche pharmaceutique (formulation de préparations oculaires) et dans les applications optoélectroniques et photoniques de systèmes polymères car les propriétés optiques pour les corps purs et les mélanges binaires ont été largement étudiées pour obtenir des informations sur leurs propriétés physiques, chimiques et moléculaires (Francesconi and Ottani 2007). C'est dans ce contexte que nous avons envisagé de déterminer les interactions moléculaires entre le 2-phénoxyethanol et les quatre alcools (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol).

I.C.2. Propriétés dérivées

I.C.2.1. Volume molaire d'excès : Il est défini comme étant la différence entre le volume molaire du mélange et le volume molaire idéal. On se base essentiellement sur cette propriété pour décrire les différentes interactions mises en jeu dans un mélange (BENDIAF , Z 10 Juillet 2016). Les valeurs du volume molaire d'excès sont calculées à partir des données des densités des mélanges et des corps purs

I.C.2.2. Compressibilité isentropique et déviation en compressibilité isentropique

L'identification de la compressibilité et de sa déviation représente une manière permettant l'investigation des structures des mélanges de solution car cette caractéristique est directement liée à la structure du liquide (BENDIAF , Z 10 Juillet 2016).

I.C.2.3. Déviation en indice de réfraction :

La déviation en indice de réfraction, Δn_D , comme toutes autres déviations, est une propriété physique du mélange liquide et elle est définie comme étant la différence entre l'indice de réfraction du mélange n_D et l'indice de réfraction «idéal» pour le même mélange (Vercher et al. 2011).

À partir des données expérimentales, la déviation en indices de réfraction, est définis sur la base des fractions volumiques, ont été calculés et ajustés à une version étendue de l'équation de Redlich-Kister(Vercher et al. 2011).

Remarque : Les équations de calculs pour les paramètres et les déviations sont mentionnées en détail dans la partie A de chapitre III.

CHAPITRE II : PRÉDICTION ET DÉTERMINATION EMPIRIQUE DE LA SOLUBILITÉ ET DU COEFFICIENT DE PARTAGE

PARTIE A : Prédiction et Détermination Empirique de la Solubilité

Introduction

L'acide benzoïque ainsi que le phénol et leurs constituants dérivés sont des composés organiques importants largement utilisés dans les domaines suivants : médical, pharmaceutique, cosmétique, chimique et agricole (Li et al. 2006, Shalmashi and Eliassi 2007, Pires and Franco 2012, Sunsandee et al. 2013, Lim et al. 2013). Leur solubilité représente une information de base pour les procédés de séparation comme la recristallisation ou la purification (Li et al. 2006, Shalmashi and Eliassi 2007, Ali et al. 2005b, Apelblat et al. 2006).

Le choix des solvants n'est pas aléatoire car l'eau est le solvant polaire le plus couramment utilisé dans la vie quotidienne, et l'octanol est un solvant organique qui représente bien le transfert membranaire à une masse lipidique du site de bioaccumulation (le corps humain) (Sunsandee et al. 2013, Weber Jr et al. 1986, Qingzhu et al. 2008).

Au meilleur de nos connaissances et sur la base de la recherche bibliographique, il semble que les données de solubilité de ces composés surtout dans l'octanol sont limitées. A cet effet, cette partie traite de la détermination expérimentale des solubilités de ces solutés dans l'eau et l'octanol.

Auparavant et à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC Q2000 et SDT Q600), nous avons déterminé les paramètres de température et enthalpie de fusion.

Les solubilités de ces composés dans l'eau et le 1-octanol ont été mesurées par la méthode synthétique (Domańska 1996, Hahnenkamp, Graubner and Gmehling 2010) entre 293 K et 333 K.

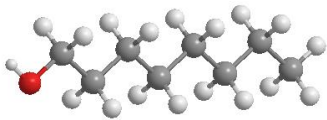
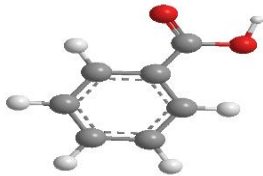
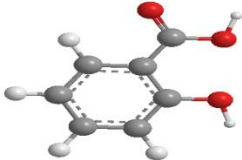
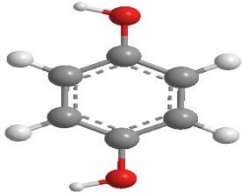
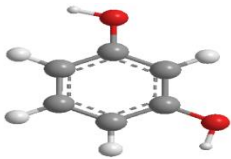
Le bon fonctionnement du dispositif expérimental ainsi que la validité du mode opératoire ont été vérifiés en se référant à la littérature (solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau et dans le 1-octanol).

II.A. Appareillage et procédure

II.A.1. Produits utilisés

La provenance et la pureté des produits utilisés sans autre purification sont mentionnées dans le tableau II.A.1. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée avec une conductivité comprise entre 0,90 et 1,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et $\text{pH} = 7,5$.

Tableau II.A.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, structure, pureté, CAS #, masse molaire et provenance.

Produit	Structure	CAS #	Provenance	Masse molaire g/mol	Pureté
1-octanol		111-87-5	Sigma-Aldrich	130,20	Pur
Acide benzoïque		65-85-0	Sigma-Aldrich	122,12	≥ 99,5%
Acide salicylique		69-72-7	Sigma-Aldrich	138,12	≥99 ,5%
Hydroquinone		123-31-9	Gerhard Buchman (Tuttlingen, Germany)	110,11	Pur
Résorcinol		108-46-3	Labosi (Paris, France)	110,11	Pur

II.A.2. Appareillage

II.A.2.1. Calorimétrie Différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC)

Les températures et enthalpies de fusion ont été déterminées en utilisant le Calorimétrie Différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC Q2000 et SDT Q600) avec une pente de chauffage de 1°C/min sur une plage allant de 50 à 200°C pour l'acide benzoïque, l'acide salicylique et le résorcinol, et jusqu'à 230°C pour l'hydroquinone.

II.A.2.2. Dispositif de mesure de la solubilité

Le schéma du dispositif expérimental pour la mesure de la solubilité est représenté sur la figure II.A.1 suivante :

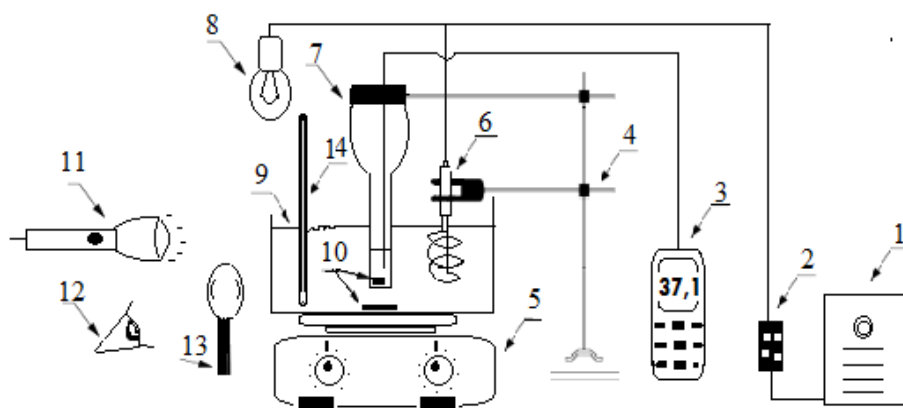


Figure II.A.1 Montage de mesure de solubilité en fonction de température.

1. Stabilisateur de courant, 2. Régulateur de tension, 3. Thermomètre numérique, 4. Statif, 5. Agitateur électromagnétique, 6. Résistance immergée, 7. Cellule d'essai, 8. Lampe de test, 9. Bain d'eau, 10. Barreau magnétique, 11. Lampe, 12. Observateur, 13. Loupe, 14. Thermomètre à mercure.

La cellule d'expérimentation, munie d'une fermeture étanche afin d'éviter la perte de vapeur du solvant, contient un barreau magnétique pour assurer l'homogénéisation et le système soluté-solvant de composition bien déterminée : la pesée de la masse du soluté a été effectuée par une balance analytique (OHAUS) avec une précision de $\pm 10^{-4}$ g tandis que le volume du solvant a été mesuré à l'aide de fiole de classe A. L'ensemble étant ensuite immergé dans un bain thermostatique ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) contrôlé par un thermomètre à mercure et un thermomètre numérique. Après établissement de l'équilibre thermique, on procède au chauffage du bain au moyen d'une résistance immergée connectée à un variateur de tension. La vitesse de chauffage maximale adoptée est de 2 °C/heure (Domańska 1996). La température de dissolution ou la température d'équilibre liquide-solide est déterminée par observation visuelle (Domańska 1996, Hahnenkamp et al. 2010); cela correspond à la disparition du dernier cristal.

Pour valider la technique de mesure de la solubilité de ces solutés dans l'eau d'une part et dans le 1-octanol d'autre part, nous avons comparé les résultats expérimentaux de solubilité avec ceux de la littérature : les deux systèmes sont : l'acide benzoïque dans l'eau (Delgado 2007, Qing-Zhu et al. 2006) et l'acide benzoïque dans le 1-octanol (Qingzhu et al. 2008).

L'examen des figures II.A.2. et II.A.3. Révèle que les solubilités de l'acide benzoïque dans l'eau et dans le 1-octanol déterminées dans le cadre de ce travail sont en accord avec les valeurs de la littérature. Cette constatation, qui confirme la fidélité de la technique utilisée et par suite la confiance à accorder aux résultats expérimentaux obtenus, nous permet d'augmenter et d'enrichir la banque des données de la solubilité par l'ajout de nouvelles valeurs.

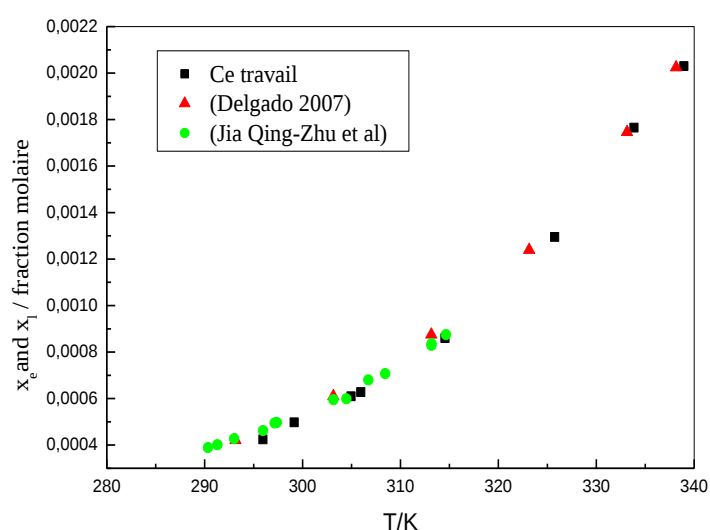


Figure II.A.2. Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans l'eau comparée aux données de la littérature.

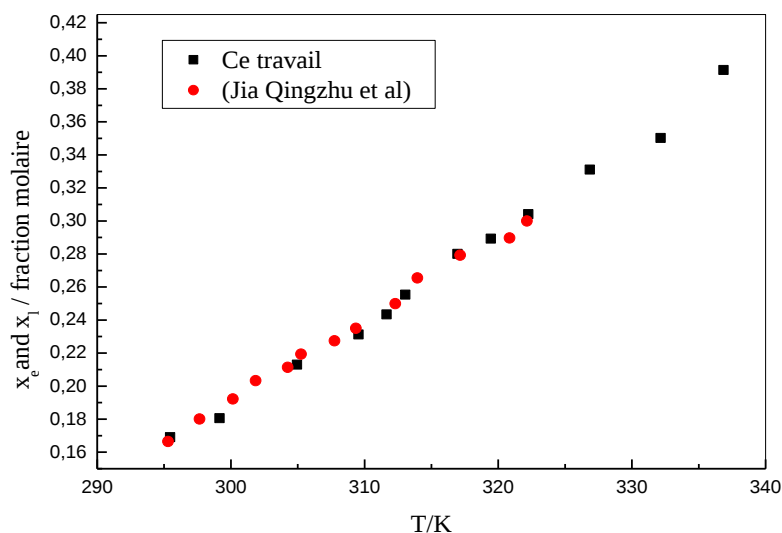


Figure II.A.3. Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans le 1-octanol comparée aux données de la littérature.

II.A.3. Résultats et discussion

II.A.3.1. Résultats expérimentaux.

Les températures de fusion et les valeurs d'enthalpie molaire de fusion de ces composés trouvées dans la littérature et celles déterminées dans ce travail sont présentées dans le tableau II.A.2.

Tableau II.A.2. Températures de fusion T_m et enthalpie de fusion molaire $\Delta_{fus}H$ de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, le résorcinol et de l'hydroquinone avec plusieurs valeurs de la littérature.

Composés	Ce travail		Littérature	
	T_m / K	$\Delta_{fus}H / (kJ mol^{-1})$	T_m / K	$\Delta_{fus}H / (kJ mol^{-1})$
Acide Benzoïque	395,60	17,57	395,50 ¹	17,50 ¹
			395,50 ²	18,02 ²
			395,55 ³	17,31 ³
Acide Salicylique	432,05	24,04	431,80 ⁴	24,60 ⁴
			432,00 ¹	24,60 ¹
			432,65 ⁵	27,09 ⁵
Résorcinol	383,69	19,84	382,00 ⁶	18,90 ⁶
			383,15 ³	21,29 ²
Hydroquinone	445,83	25,76	444,65 ⁶	26,50 ⁶
			445,50 ¹	27,10 ¹

1.(Mota et al. 2012), 2.(Tamura, Kasuga and Nakagawa 2016), 3.(Acree Jr 1991), 4.(Lim et al. 2013), 5.(Nordström and Rasmuson 2006), 6.(Yaws and Lin 2009).

Les solubilités (fraction molaire x en fonction de la température T) expérimentales x_e et celles trouvées dans la littérature x_l de ces solutés (acide benzoïque, acide salicylique, résorcinol et hydroquinone) dans les solvants (eau et 1-octanol) sont regroupées dans les tableaux II.A.3 et II.A.4 d'une part, et représentées par les figures II.A.4 à II.A.9.

Tableau II.A.3. La Solubilité expérimentale (fraction molaire x_e en fonction de T) de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, le résorcinol et l'hydroquinone dans l'Eau avec les valeurs de la littérature (x_l).

Produit	Ce travail		Littérature			
			Delgado ¹		Jia Qing-Zhu ²	
	T/K	Fraction molaire, $10^4 x_e$	T/K	Fraction molaire, $10^4 x_l$	T/K	Fraction molaire, $10^4 x_l$
Acide Benzoïque	295,95	4,243	293,15	4,210	290,35	3,889
	299,15	4,979	303,15	6,100	291,30	4,011
	304,95	6,098	313,15	8,750	293,01	4,272
	305,95	6,275	323,15	12,39	295,97	4,623
	314,55	8,600	333,15	17,46	297,15	4,951
	325,75	12,95	338,15	20,24	297,38	4,972
	333,85	17,65			303,16	5,948
	338,95	20,30			304,48	5,988
					306,72	6,801
					308,44	7,071
					313,16	8,285
					313,18	8,354
					314,65	8,752
Acide Salicylique			Delgado ¹		F.L. Nordström ³	
	294,05	2,084	293,15	1,955	283,15	1,560
	297,65	2,449	303,15	3,127	288,15	1,780
	302,85	2,918	313,15	4,950	293,15	2,080
	308,15	3,908	323,15	7,554	298,15	2,470
	311,45	4,507	333,15	11,33	303,15	3,040
	316,65	5,574			308,15	3,680
	321,15	6,615			313,15	4,520
	326,35	7,891			318,15	5,530
	331,15	9,165			323,15	6,820
	336,05	11,32				
Résorcinol		Fraction molaire, $10^1 x_e$				
	296,15	1,971				
	301,15	2,197				
	304,55	2,408				
	316,45	2,846				
	327,95	3,424				
	328,95	3,460				

	332,65	3,605		
	336,15	3,833		
	Xiaona ⁴			
		Fraction molaire, $10^3 x_e$		Fraction molaire, $10^3 x_l$
Hydroquinone	296,15	9,760	280,50	6,630
	302,15	12,95	286,00	7,950
	307,05	16,31	291,05	9,650
	311,65	19,25	296,95	11,63
	315,35	22,63	303,45	15,15
	318,65	25,51	310,85	20,00
	326,15	36,23	316,85	25,16
	330,55	43,80	323,50	34,65
	331,85	46,76	332,00	49,81
	333,85	49,93	337,70	66,49
	336,35	55,59	342,10	83,10
	340,65	67,13		

1.(Delgado 2007), 2.(Qing-Zhu et al. 2006), 3.(Nordström and Rasmuson 2006), 4.(Li et al. 2006).

Tableau II.A.4. La Solubilité expérimentale (fraction molaire x_e en fonction de T) de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, le résorcinol et l'hydroquinone dans le 1-octanol avec les valeurs de la littérature (x_l).

Produit	Ce travail		Littérature Jia Qingzhu ¹	
	T/K	Fraction molaire, $10^1 x_e$	T/K	Fraction molaire, $10^1 x_l$
Acide Benzoïque	295,45	1,691	295,30	1,665
	299,15	1,806	297,65	1,801
	304,95	2,130	300,15	1,922
	309,55	2,313	301,85	2,033
	311,65	2,434	304,25	2,114
	313,05	2,555	305,25	2,194
	316,95	2,801	307,75	2,274
	319,45	2,893	309,35	2,350
	322,25	3,041	312,30	2,499
	326,85	3,311	313,95	2,655
	332,15	3,503	317,15	2,793
	336,85	3,914	320,85	2,897
			322,15	3,000
Acide Salicylique	297,25	1,545		
	302,65	1,682		
	308,65	1,901		

	312,65	1,992
	315,15	2,100
	320,75	2,332
	326,15	2,435
	329,15	2,575
	334,45	2,749
Résorcinol	292,65	2,784
	299,95	3,307
	306,65	3,494
	310,15	3,672
	315,65	3,958
	322,45	4,077
	329,85	4,309
	338,45	4,547
Hydroquinone	293,35	0,8834
	297,65	1,066
	302,55	1,254
	309,85	1,369
	315,15	1,432
	323,45	1,532
	335,15	1,630

1.(Qingzhu et al. 2008)

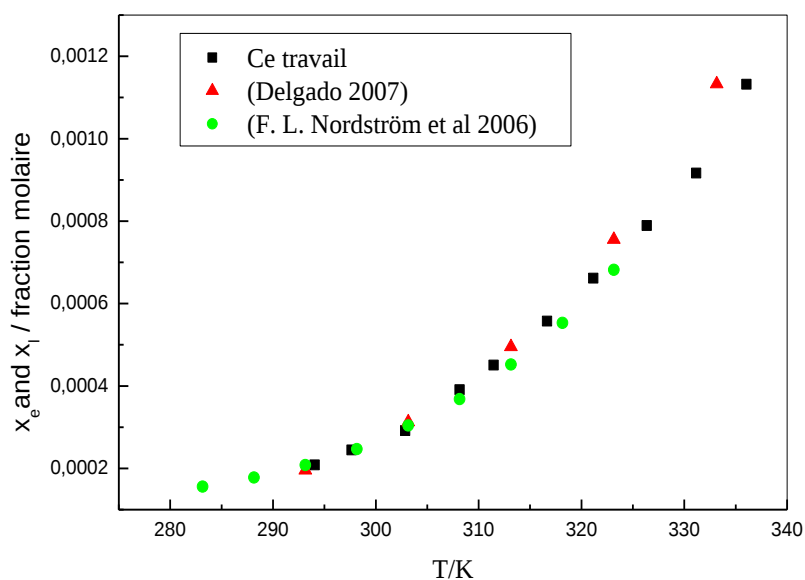


Figure II.A. 4. Comparaison des valeurs expérimentales de solubilité de l'acide salicylique dans l'eau avec la littérature.

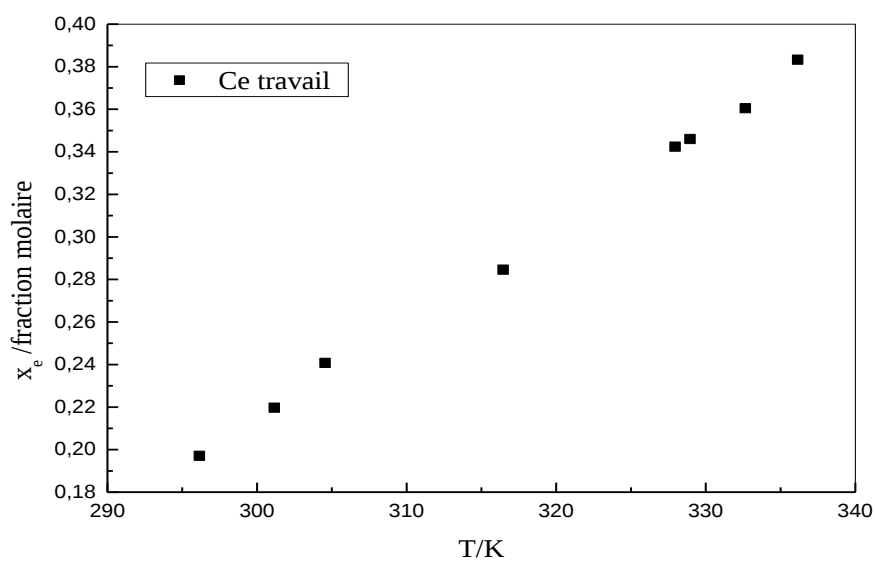


Figure II.A.5. Les valeurs expérimentales de solubilité du résorcinol dans l'eau.

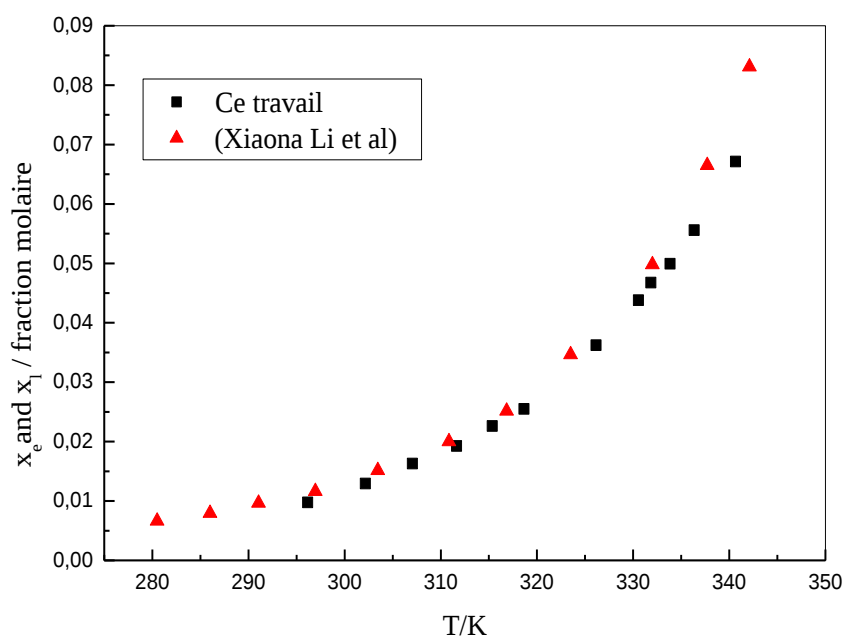


Figure II.A.6. Comparaison des valeurs expérimentales de solubilité de l'hydroquinone dans l'eau avec la littérature.

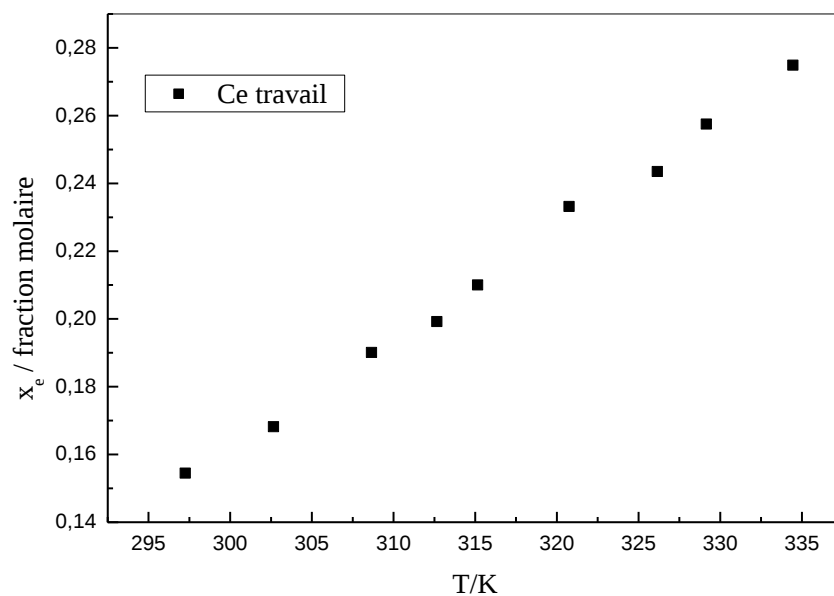


Figure II.A.7. Les valeurs expérimentales de solubilité de l'acide salicylique dans le 1-octanol.

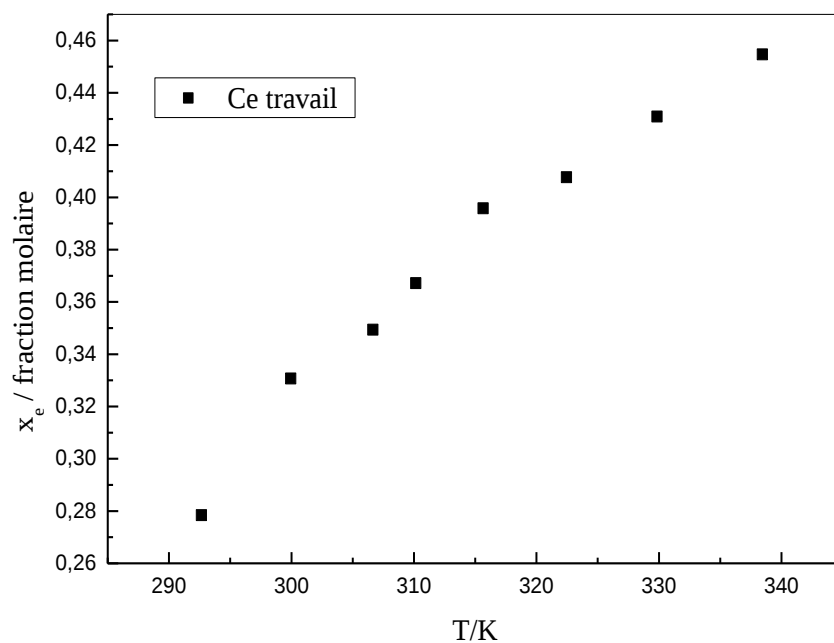


Figure II.A.8. La solubilité expérimentale de résorcinol dans 1-octanol

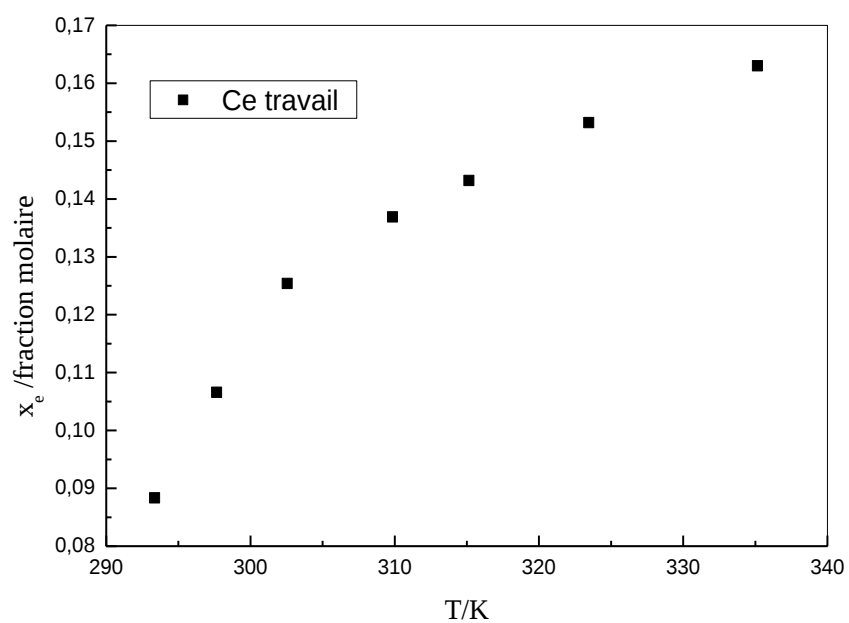


Figure II.A.9. La solubilité expérimentale de l'hydroquinone dans le 1-octanol

En observant le tableau II.A.2., on peut constater que nos données sont très proches, le plus souvent, entre les valeurs de la littérature.

Concernant les solubilités, mis à part le résorcinol dont sa solubilité dans le 1-octanol diffère légèrement de celle dans l'eau tout en gardant la solubilité dans le 1-octanol supérieure à celle dans l'eau, les autres composés ont une solubilité dans le 1-octanol (fraction molaire de l'ordre de 10^{-1}) considérablement plus grande que celle dans l'eau (environ multipliée par 100).

Une partie de nos résultats concernant les solubilités de l'acide benzoïque dans l'eau et dans le 1-octanol, de l'acide salicylique dans l'eau et de l'hydroquinone dans l'eau sont en bon accord avec celles de (Li et al. 2006), (Qing-Zhu et al. 2006), (Delgado 2007), et (Nordström and Rasmuson 2006). Pour l'autre partie, aucune valeur de référence n'a été trouvée.

- **Solubilité dans l'eau**

La solubilité de l'acide benzoïque est plus élevée que celle de l'acide salicylique parce que l'addition du groupe hydroxyle (-OH) à l'acide salicylique réduit sa solubilité : ceci est dû à l'effet mésomère donneur de ce groupe qui renforce la liaison O-H du groupe carboxylique et diminue par conséquent son acidité. Ces résultats sont illustrés sur la figure II.A.10.

Le résorcinol et l'hydroquinone, qui sont deux isomères du dihydroxybenzène, ont une solubilité dans l'eau très différente. A titre d'exemple, comme le montre le tableau II.A.3, à la température de 296,15 K, la solubilité du résorcinol est égale à $1,971 \cdot 10^{-1}$, ce qui est environ 100 fois supérieure à celle de l'hydroquinone dans l'eau à la même température. Ainsi, la position du groupe hydroxyle (-OH) en position méta favorise nettement la solubilité.

- **Solubilité dans le 1-octanol**

L'ordre décroissant de la solubilité de ces composés dans le 1-octanol est le suivant :

$x_{RS} > x_{BA} > x_{SA} > x_{HQ}$ où x est la solubilité et RS, BA, SA et HQ représentent respectivement les composés : résorcinol, acide benzoïque, acide salicylique et l'hydroquinone. Ces résultats sont montrés sur la figure II.A.11.

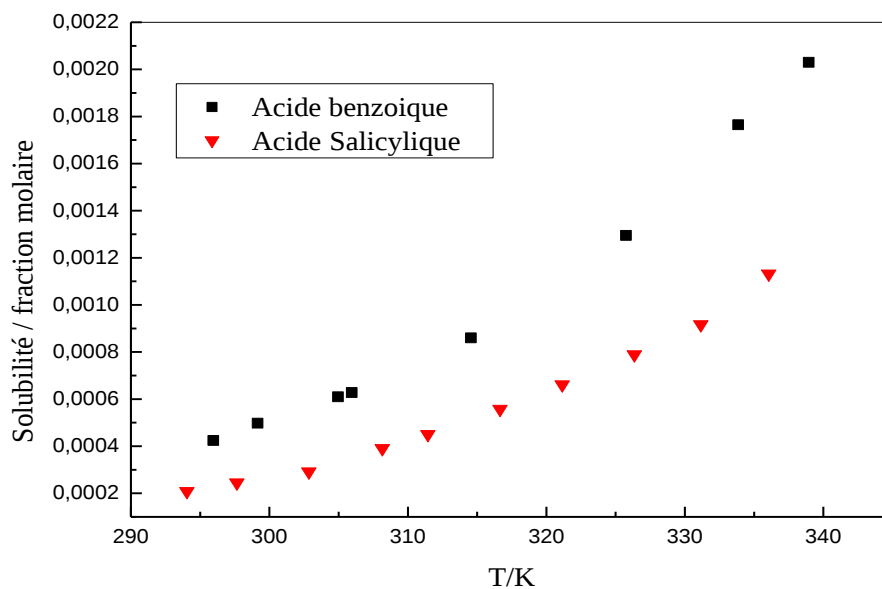


Figure II.A.10. Comparaison entre les solubilités expérimentales de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique dans l'eau.

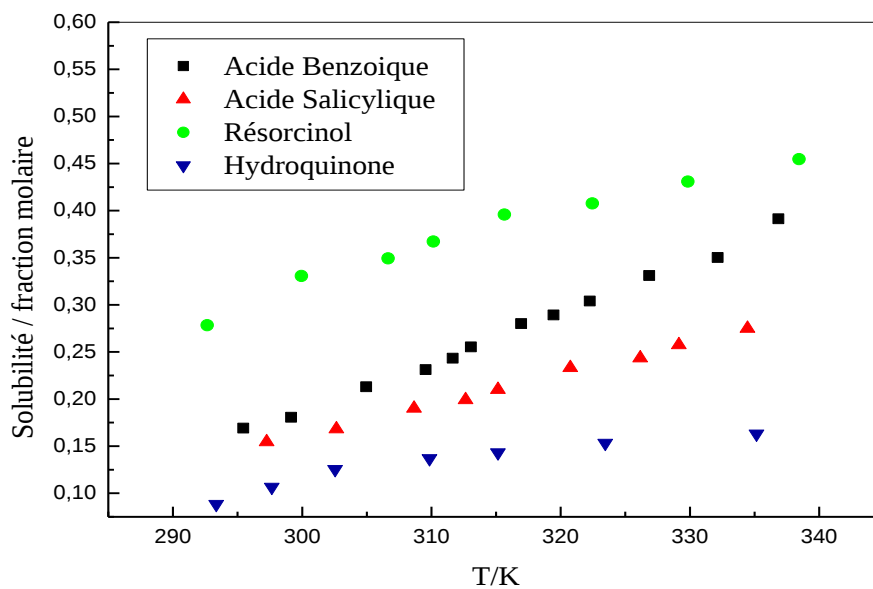


Figure II.A.11. Comparaison entre les solubilités expérimentales de l'acide benzoïque, de l'acide salicylique, du résorcinol et de l'hydroquinone dans le 1-octanol

II.A.3.2. Corrélation

Dans ce travail, deux formules empiriques (Qing-Zhu et al. 2006, Esina and Korchuganova 2015) représentées par les équations 1 et 2 ont été utilisées pour corréler les solubilités du soluté (acide benzoïque, acide salicylique, résorcinol et hydroquinone) dans l'eau et dans le 1-octanol à différentes températures.

$$x_e = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{II.1})$$

Et

$$\ln x_e = E + F/T + G/T^2 \quad (\text{II.2})$$

Où x_e est la fraction molaire du soluté, T (K) est la température et A , B , C , D , E , F et G sont des paramètres obtenus en ajustant les données expérimentales de solubilité. Par exemple, les figures II.A.12, II.A.13 et II.A.14, II.A.15 représentent les solubilités expérimentales de l'acide benzoïque dans l'eau et dans le 1-octanol corréllées par l'équation (1) et (2) respectivement.

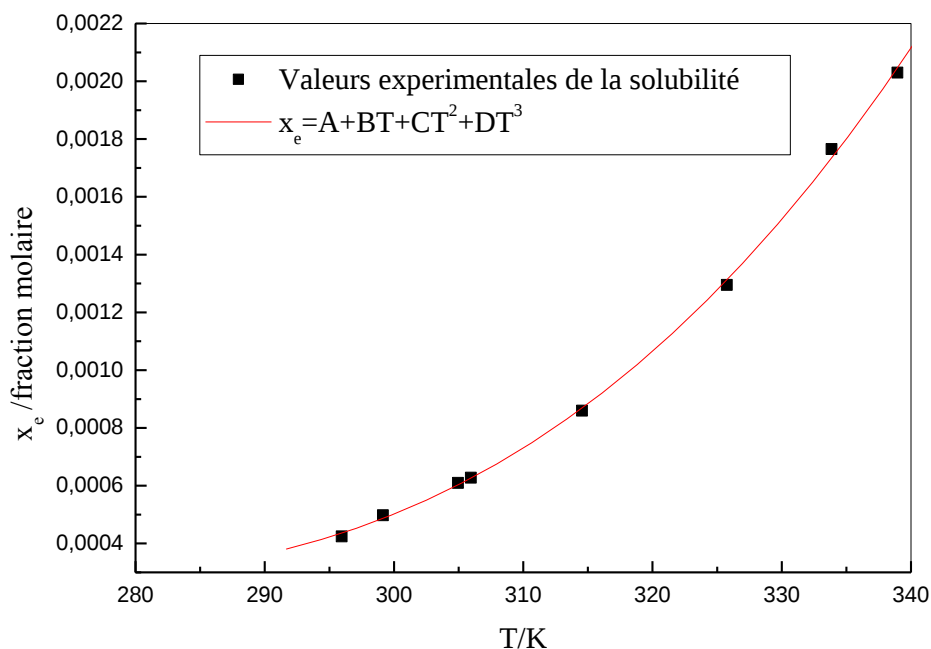


Figure II.A.12. La courbe de corrélation selon l'équation (1) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans l'eau.

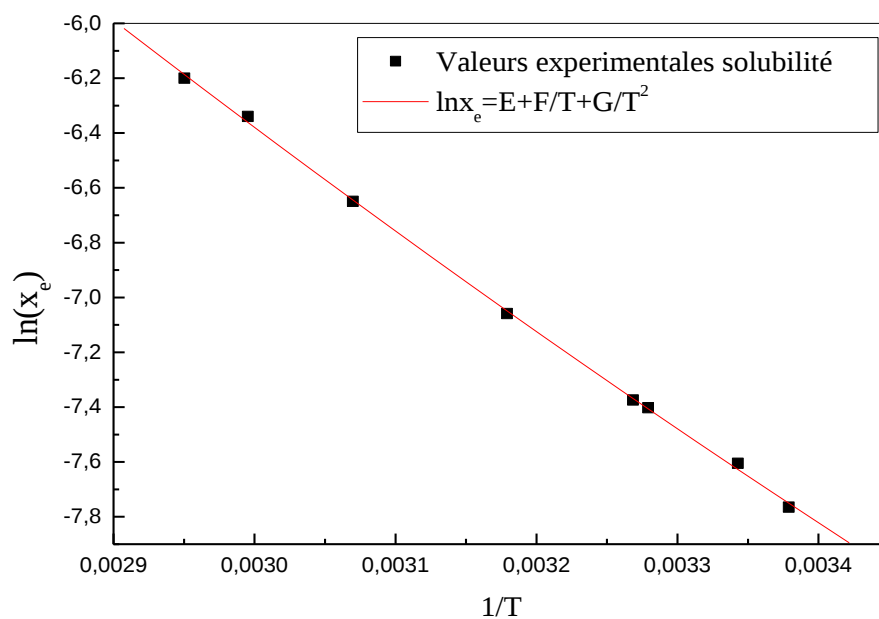


Figure II.A.13. La courbe de corrélation selon l'équation (2) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans l'eau.

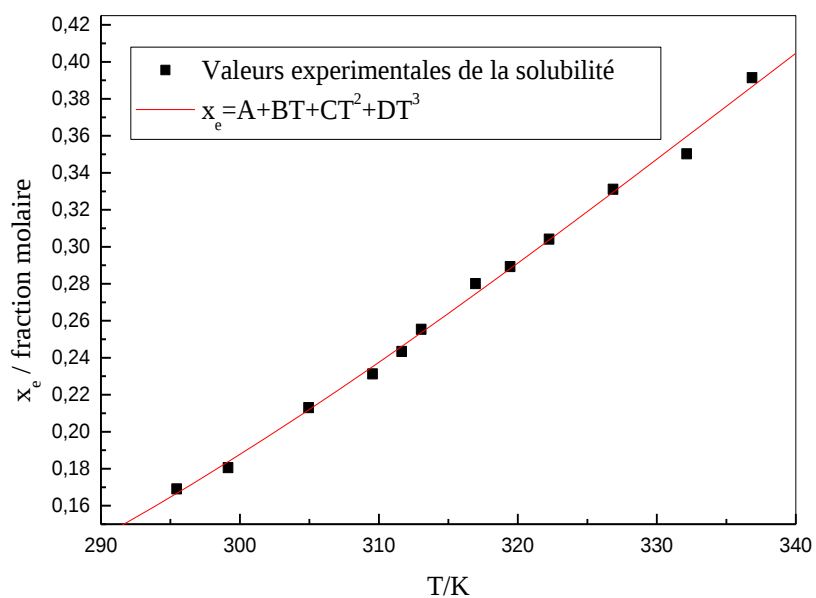


Figure II.A.14. La courbe de corrélation selon l'équation (1) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans le 1-octanol.

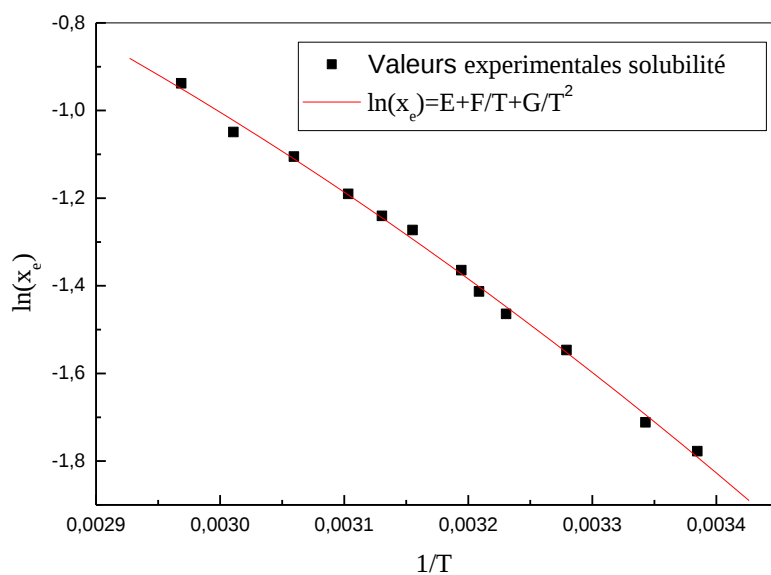


Figure II.A.15. La courbe de corrélation selon l'équation (2) de la Solubilité expérimentale de l'acide benzoïque dans le 1-octanol.

Les valeurs des paramètres des deux équations (1) et (2) obtenues en ajustant les solubilités empiriques de tous les systèmes étudiés sont reportées dans le tableau II.A.5. Dans l'eau, les résultats de régression avec les équations (1) et (2) montrent que tous les coefficients de régression (R^2) sont supérieurs à 0,99. D'autre part, dans le 1-octanol, seule l'équation (1) qui donne un coefficient de corrélation (R^2) supérieur à 0,99; il est d'environ 0,97 l'équation (2).

Tableau II.A.5. Résultats de régression des solubilités de l'acide benzoïque (BA), de l'acide salicylique (SA), du résorcinol (RS) et de l'hydroquinone (HQ) dans l'eau et dans le 1-octanol selon les équations (1) et (2).

Parameters									
Systems	Equation (1)					Equation (2)			
	10 ¹ A	10 ³ B	10 ⁴ C	10 ⁷ D	R ²	E	F	10 ⁻⁶ G	R ²
BA + Water	- 0,3477	0,4520	- 0,01898	0,02611	0,9993	10,4970	- 7407,39	0,5940	0,9994
SA + Water	- 0,7755	0,8067	- 0,02826	0,03339	0,9984	1,5418	- 1769,33	- 0,3472	0,9984
RS + Water	- 313,888	294,70	- 9,2718	9,8640	0,9986	- 2,1153	2142,12	- 0,5905	0,9977
HQ + Water	- 92,774	93,58	- 3,1600	3,5758	0,9997	22,3766	- 12202,42	1,2464	0,9995
BA + 1-Octanol	71,959	- 71,79	2,2917	- 2,2579	0,9963	- 2,8214	2956,83	- 0,7836	0,9969
SA + 1-Octanol	131,665	- 128,19	4,1144	- 4,2881	0,9968	- 0,9702	1180,95	- 0,4309	0,9969
RS + 1-Octanol	- 376,047	341,73	- 10,30	10,4636	0,9937	- 11,6501	7721,07	- 1,3699	0,9897
HQ + 1-Octanol	- 541,953	503,75	- 15,60	16,1006	0,9969	- 35,4707	22282,66	- 3,6898	0,9764

II.A.3.2. Résultats de la modélisation

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats de la modélisation effectuée sur les mélanges étudiés.

Tableau II.A.6. : Découpage des molécules selon le modèle UNIFAC

Composé	Groupes	R _K	Q _K
1-octanol	[OH] 1 [CH ₃]1 [CH ₂] 7	6,151	5,212
Acide salicylique	[ACOH]1 [COOH]1 [ACH]4 [AC]1	4,686	3,648
Acide benzoïque	COOH]1 [ACH]5 [AC]1	4,323	3,344
Hydroquinone	[ACOH]2 [ACH]4	3,915	3,008
Résorcinol	[ACOH]2 [ACH] 4	3,915	3,008

Dans le tableau suivant, nous avons regroupé les valeurs des paramètres ajustés selon NRTL et UNIQUAC

Tableau II.A.7. Les paramètres de NRTL et UNIQUAC

Système	Modèle	Aij0	Aji0	AijT	AjiT
HQ+ 1-Octanol	NRTL	-110	-110	0.2	0
	UNIQUAC	-30	-30	0	0
RES + 1-Octanol	UNIQUAC	-300	-300	-0.192	0.171

En outre, la prédiction de la solubilité des systèmes étudiés a été réalisée par différents modèles, tels que UNIFAC (Do), NRTL (Renon and Prausnitz 1968), UNIQUAC et UNIFAC-NIST (Gmehling et al. 1993), contenus dans le logiciel de thermodynamique Simulis développé par Prosim (France),

Les résultats de modélisation ont été validés avec les résultats expérimentaux comme indiqué dans les figures ci-dessous (Figure II.A.16 à Figure II.A.19).

La combinaison des différents mélanges binaires a été envisagée

- L'acide salicylique dans l'eau ($C_7H_6O_3 / H_2O$), le résorcinol dans l'eau ($C_6H_6O_2 / H_2O$), l'hydroquinone dans l'eau (C_6H_6O / H_2O) et l'acide benzoïque dans l'eau ($C_7H_6O_2 / H_2O$).

-L'acide salicylique dans le 1-octanol ($C_7H_6O_3 / C_8H_{18}O$), le résorcinol dans le 1-octanol ($C_6H_6O_2 / C_8H_{18}O$), l'hydroquinone dans 1-octanol ($C_6H_6O_2 / C_8H_{18}O$) et acide benzoïque dans le 1-octanol ($C_7H_6O_2 / C_8H_{18}O$).

On observe que la prédiction du modèle UNIFAC-NIST est en bon accord avec la solubilité expérimentale de l'acide salicylique dans l'eau dans la gamme de températures (294,05 - 316,65) K (voir la Figure II.A.16) car hors cette gamme on observe clairement une déviation.

Pour le système (résorcinol/eau), le modèle UNIFAC (Do93) s'avère satisfaisant dans l'intervalle de températures (296,15 à 327,95) K comme l'indique la Figure II.A.17. Il convient également de signaler qu'une superposition existe à certains points, spécifiquement au point 316,45 K.

Le modèle UNIQUAC prédit bien dans l'intervalle de température (292,62-338,45) K mais avec un degré moindre pour les gammes précédentes relatives à l'acide salicylique-eau et résorcinol-eau.

Pour le mélange hydroquinone-1-octanol, les modèles NRTL, UNIFAC-NIST et UNIQUAC donnent de bons résultats pour la prédiction de la solubilité dans la plage de températures (293,97, 297,65) et (323,45, 335,15) K. Par contre, le modèle (UNIFAC DO93) n'a pas donné de résultats concluants.

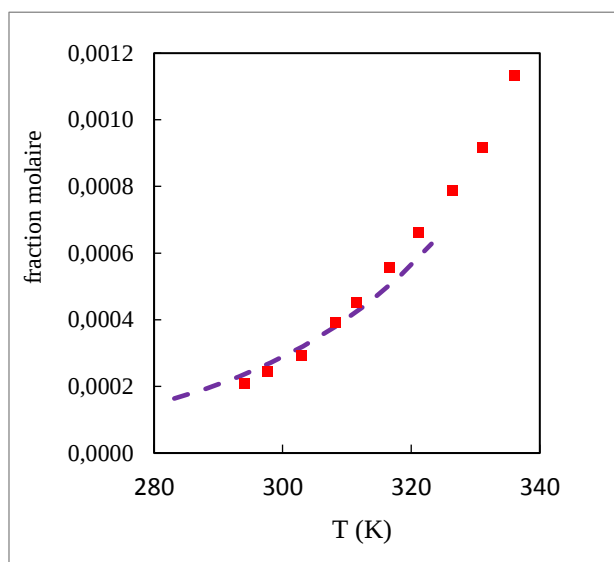


Figure II.A.16. Acide salicylique dans l'eau,

Exp (■) UNIFAC-NIST (- -).

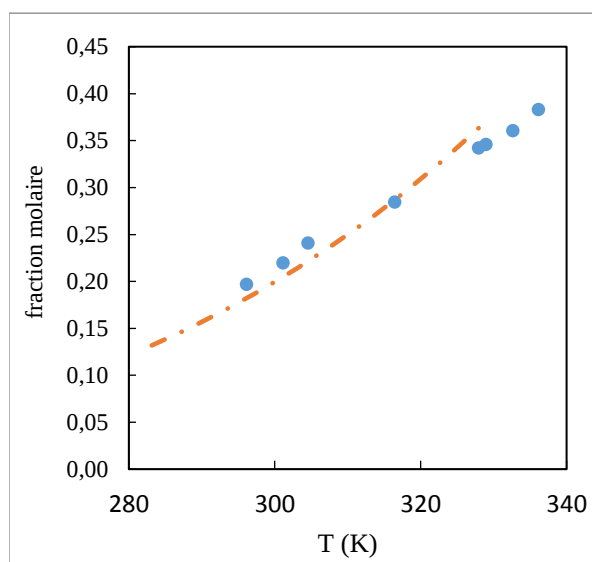


Figure II.A.17. : Résorcinol dans l'eau, Exp(●).

UNIFAC-DO93 (- -).

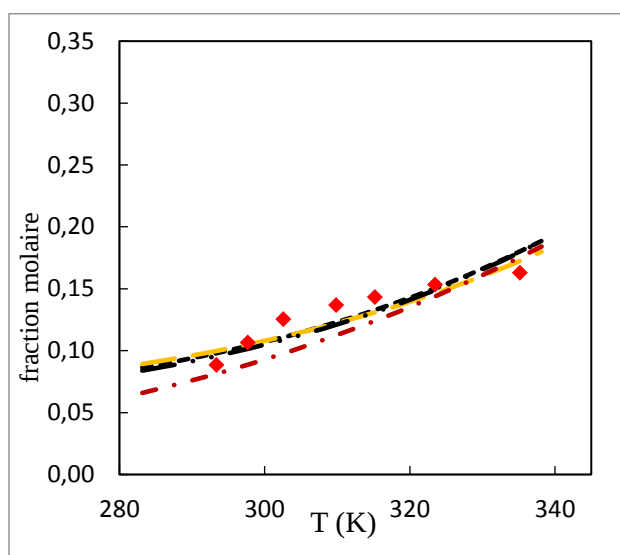


Figure II.A.18. Hydroquinone dans le 1-Octanol,
Exp (♦), NRTL (---), UNIFAC-NIST (---),
UNIFAC-DO93 (-*-), UNIQUAC (-·-·).

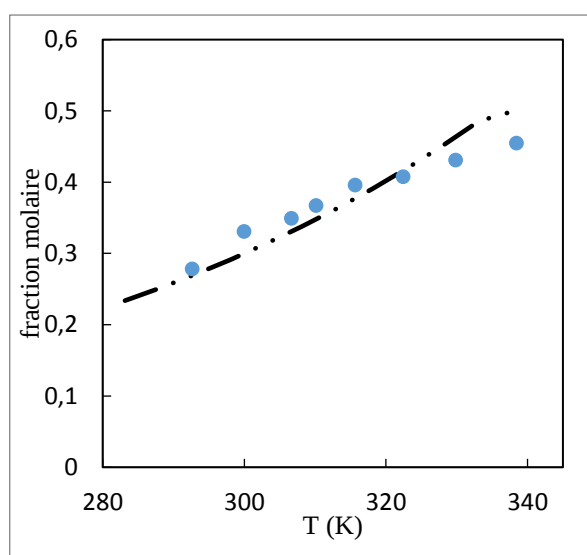


Figure II.A.19. Résorcinol dans le 1-octanol,
Exp (●). UNIQUAC (-·-·)

Conclusions

Au moyen de DSC, nous avons déterminé les températures de fusion aussi bien que les enthalpies molaires de fusion des solutés utilisés. Ces caractéristiques sont essentielles pour l'équilibre liquide-solide. Les valeurs expérimentales obtenues sont en bon accord avec les données dans la littérature.

Les solubilités de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, le résorcinol et l'hydroquinone dans l'eau et dans le 1-octanol ont été déterminées dans l'intervalle de température (297,25 à 334,45) K. La méthode synthétique a été utilisée pour déterminer la solubilité expérimentale.

Les résultats obtenus concernant les solubilités de l'acide benzoïque dans l'eau et dans le 1-octanol, l'acide salicylique dans l'eau et l'hydroquinone dans l'eau, sont en bon accord avec ceux de la littérature. Pour les autres systèmes, nous n'avons pas trouvé des données dans la littérature et par suite leurs résultats respectifs constituent un apport à la banque de données.

Mis à part le résorcinol qui possède une solubilité dans le 1-octanol légèrement similaire à celle dans l'eau, les autres solutés ont une solubilité dans le 1-octanol considérablement plus élevée que celle dans l'eau (environ 100 fois plus grande).

Dans l'eau, la solubilité de l'acide benzoïque est supérieure à celle de l'acide salicylique et les deux isomères (résorcinol et hydroquinone) ont une solubilité très différente (la solubilité du résorcinol est environ 100 fois supérieure à celle de l'hydroquinone).

Dans le 1-octanol, l'ordre décroissant de la solubilité est le suivant : résorcinol > acide benzoïque > acide salicylique > hydroquinone.

Enfin, il a été observé que pour tous les systèmes étudiés, la régression montre que l'équation (1) comparée à l'équation (2) correspond bien au lissage des solubilités expérimentales.

PARTIE B : Prédiction et Détermination Empirique du Coefficient de Partage

Les substances pharmaceutiques appartiennent à la classe des contaminants émergents. Ces composés d'usage très répandu sont consommés en quantités très importantes dans la vie quotidienne. Leur consommation peut provoquer le phénomène de la bioaccumulation se traduisant par leur partition entre le milieu aqueux dans lequel elles sont dissoutes et l'organisme représenté par la phase lipidique.

Pour ce faire, notre travail va tenter d'identifier les médicaments bioaccumulables dans les organismes vivants par la détermination expérimentale du coefficient de partage K_{ow} .

Introduction

Le coefficient de partage K_{ow} est le rapport des concentrations à l'équilibre d'une substance dissoute dans un système biphasé composé de deux solvants largement non miscibles (1-octanol et eau). Le logarithme décimal du coefficient de partage octanol – eau ($\log K_{ow}$) est un paramètre utile pour prédire l'accumulation dans les organismes vivants ; il mesure l'hydrophobicité du composé dissous. A un $\log K_{ow}$ élevé correspond à une forte accumulation dans la masse lipidique : si $\log K_{ow}$ est supérieur ou égal à 3 ($\log K_{ow} \geq 3$), la bioaccumulation est possible (Lignes directrices OSPAR destinées à remplir le formulaire harmonisé de notification des produits chimiques d'offshore (HOCNF) , BAKÈS and LEMAIRE 2007, U.S. Environmental Protection Agency « Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment » , Abarnou et al. 2000).

L'acide salicylique et les deux isomères du dihydroxybenzène (résorcinol et hydroquinone) sont largement utilisés dans les domaines médical, pharmaceutique, cosmétique et chimique (Hsieh et al. 2014, Prathap, Satpati and Srivastava 2013, Shalmashi and Eliassi 2007, Li et al. 2006, Lim et al. 2013). Leur consommation peut provoquer des interactions avec des organismes vivants telles que, par exemple, la bioaccumulation. A cet effet, nous avons déterminé expérimentalement (spectrophotométrie UV-Visible) et prédit le paramètre $\log K_{ow}$ caractérisant ce phénomène.

II.B.1. Expérimentation**II.B.1.1. Matériel**

Les valeurs du pH ont été mesurées avec un pH-mètre (OHAUS) et celles de la conductivité par un Conductimètre HACH (SESSION7).

Balance Analytique de type (OHAUS).

Bain thermostatique ([Wish Bath fuzzy control system](#))..

Spectrophotomètre UV-VISIBLE (Thermo Electron Corporation Nicolet evolution 100).

II.B.1.2. Les produits

Ce sont les mêmes produits qui ont été utilisés pour la détermination de la solubilité (partie A).

II.B.2. MODE OPERATOIRE

II.B.2.1. Préparation des courbes d'étalonnage

Au début, on prépare une solution mère de concentration bien définie. On pèse une masse de 0.01g du soluté qu'on va mettre dans une fiole "classe A" de 100 ml et on ajoute un peu d'eau bidistillée. On agite puis on remplit jusqu'au trait de jauge. Ensuite, on laisse la solution dans le bain marie pendant 24h. Après, on fait la dilution de la solution mère à différents volumes et on lit leur absorbance (A). À chaque concentration (C), on prend la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$). Enfin, on trace la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

II.B.2.2. Détermination du coefficient de partage

Avant la préparation des solutions, on lave bien les flacons utilisés et on les dépose dans l'étuve à 100 °C pour le séchage et éviter les contaminants. Ensuite dans ces flacons bien étanches, on verse un volume de 25 cm³ du 1-octanol mesuré à l'aide d'une fiole jaugé (± 0.1) et on ajoute la masse désirée du soluté mesurée à l'aide de la balance de type OHAUS ($\pm 10^{-4}$ g).

Après agitation, pendant plusieurs minutes, on dépose ces flacons dans le bain thermostatique de type (Wise bath) à 25 °C ± 1 pour assurer une bonne dissolution de la substance. Au bout de 15 minutes, on ajoute 35ml d'eau bidistillée de pH entre (6.75, 7.55) et conductivité entre (0.90 μ S/cm, 1.14 μ S). Après 1 heure, il est procédé à l'agitation du mélange jusqu'à ce que la solution devienne homogène ; ce qui est réalisé après environ 15 minutes. Ensuite, on laisse le système se reposer, pendant 4 heures, pour que l'équilibre liquide-liquide soit atteint. Après cela, des échantillons de 3 ml sont prélevés de la phase aqueuse pour dosage par UV-Visible dont le schéma du dispositif expérimental est montré dans la figure ci-dessous (Figure II.B.1) :

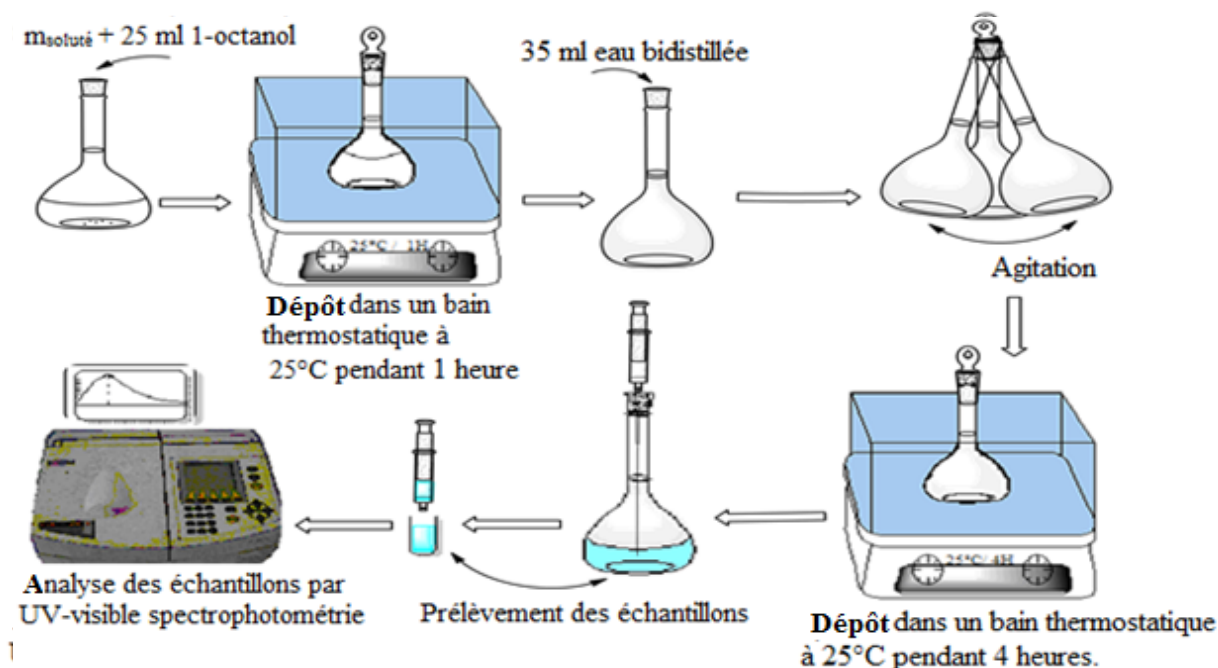


Figure II.B.1. Diagramme représentant les différentes étapes de la détermination du coefficient de partage.

II.B.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.B.3.1. Longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{max}

Les figures II.B.2, II.B.3 et II.B.4 donnent les résultats expérimentaux relatifs aux longueurs d'onde d'absorption maximale de l'Acide Salicylique (AS), l'Hydroquinone (HQ) et le résorcinol (RES).

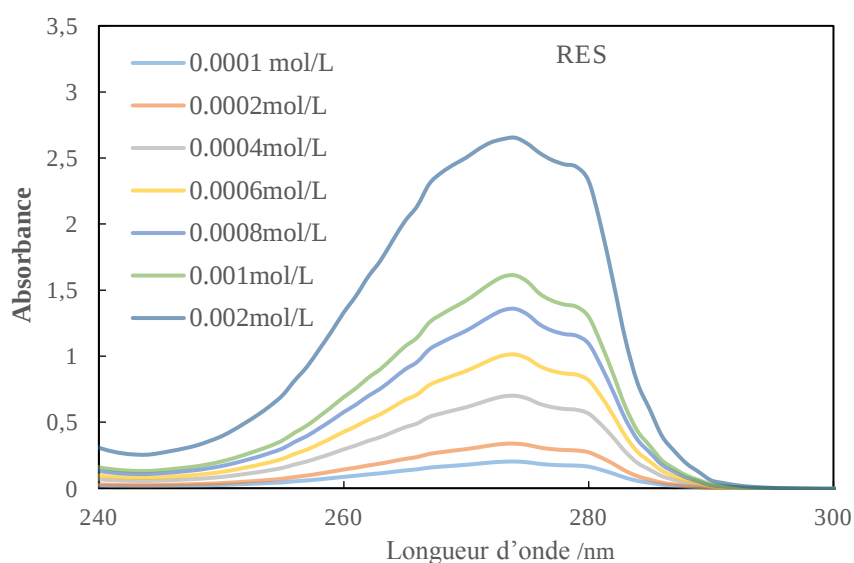


Figure II.B.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) pour le résorcinol.

On a trouvé que la longueur d'onde d'absorption maximale de résorcinol est $\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$; valeur proche de celle mentionnée dans la littérature (273 nm (Suresh, Srivastava and Mishra 2012) et 275,2 nm (Huang, Huang and Yan 2009)).

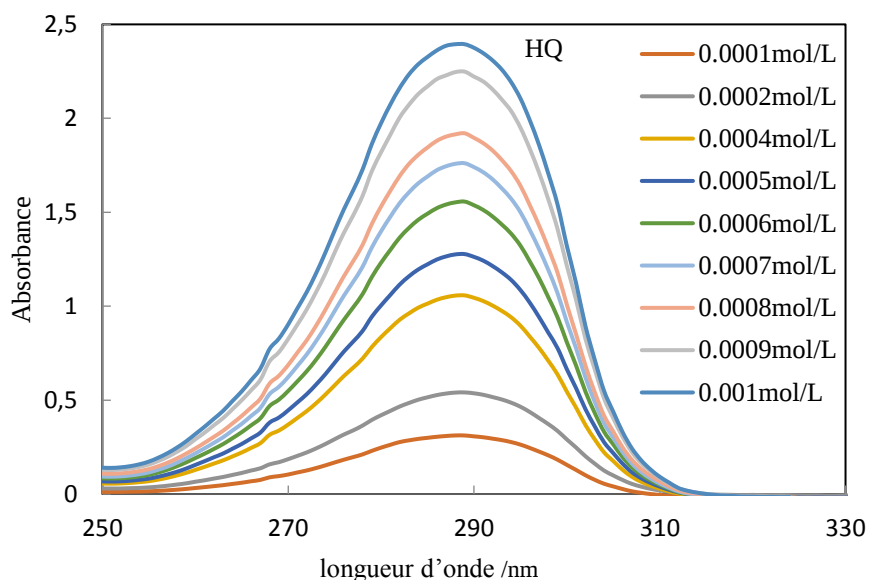


Figure II.B.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) pour l'hydroquinone

On a trouvé que la longueur d'onde d'absorption maximale de l'hydroquinone est $\lambda_{\max} = 288 \text{ nm}$; valeur proche de celle mentionnée dans la littérature (289 nm (Suresh et al. 2012) et 288,5 nm (Devillers et al. 1990)).

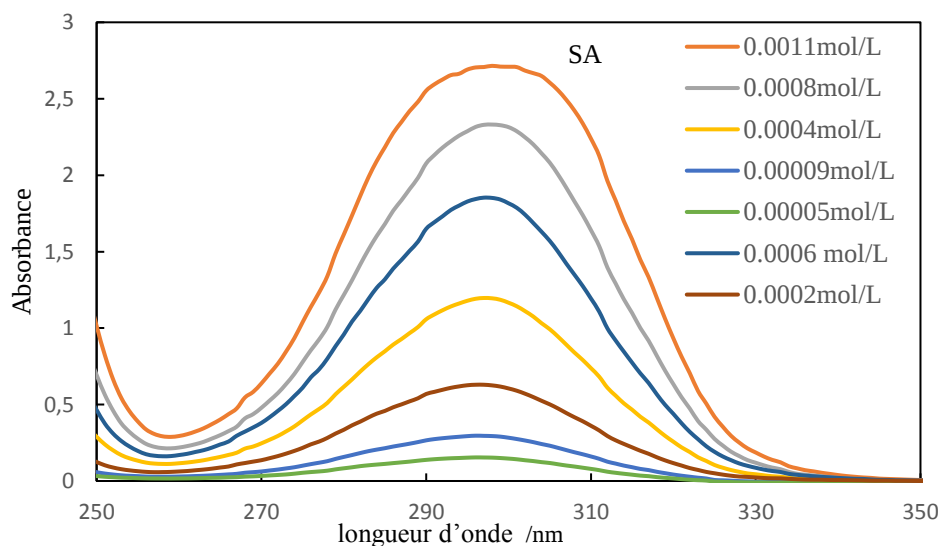


Figure II.B.4. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) pour l'acide Salicylique

On a trouvé que la longueur d'onde d'absorption maximale de l'acide salicylique $\lambda_{\max} = 297 \text{ nm}$; valeur proche de celle mentionnée dans la littérature (296 nm (Pozdnyakov et al. 2015)).

II.B.3.2. Courbes d'étalonnage

- **Première méthode**

Les figures II.B.5 II.B.6 et II.B.7 relatives aux tableaux II.B.1, II.B.2 et II.B.3 représentent les courbes d'étalonnages de résorcinol (RES), de l'hydroquinone (HQ) et de l'acide Salicylique (SA) avec une linéarité élevée ($R^2 > 0,99$) entre l'absorbance et la concentration de la phase aqueuse :

$$A = b \cdot C \quad (\text{II.3})$$

A: Absorbance, b: la pente, C: Concentration de la phase aqueuse.

La concentration de soluté dans le système binaire est calculée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} C^{\text{init}} \cdot V^{\text{oct}} &= C_e^{\text{oct}} \cdot V^{\text{oct}} + C_e^{\text{aq}} \cdot V^{\text{aq}} \\ C_e^{\text{oct}} &= (C^{\text{init}} \cdot V^{\text{oct}} - C_e^{\text{aq}} \cdot V^{\text{aq}}) / V^{\text{oct}} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Où :

$V^{\text{oct}}, V^{\text{aq}}$: Volume d'octanol et volume de la phase aqueuse.

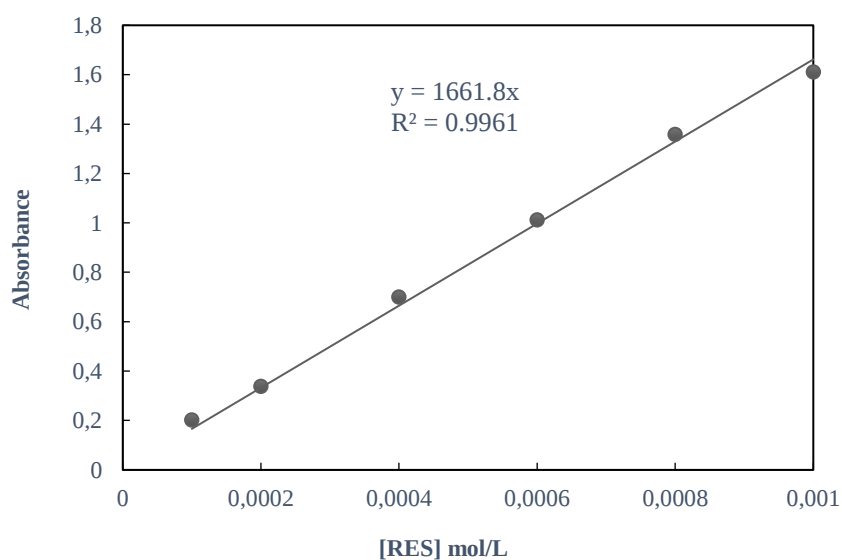
C^{init} : Concentration initiale.

$C_e^{\text{oct}}, C_e^{\text{aq}}$: Concentrations respectives dans l'octanol et dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Après la détermination de la concentration de soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre (C_e^{aq}) par le spectrophotomètre, et à partir la relation (2), on peut extraire directement la concentration de la phase organique (C_e^{oct}). Ensuite en traçant C_e^{oct} en fonction de C_e^{aq} , on obtient une droite dont la pente est égale au coefficient de partage octanol-eau K_{ow} .

Tableau II.B.1. Absorbance en fonction de la concentration $A=f$ [RES].

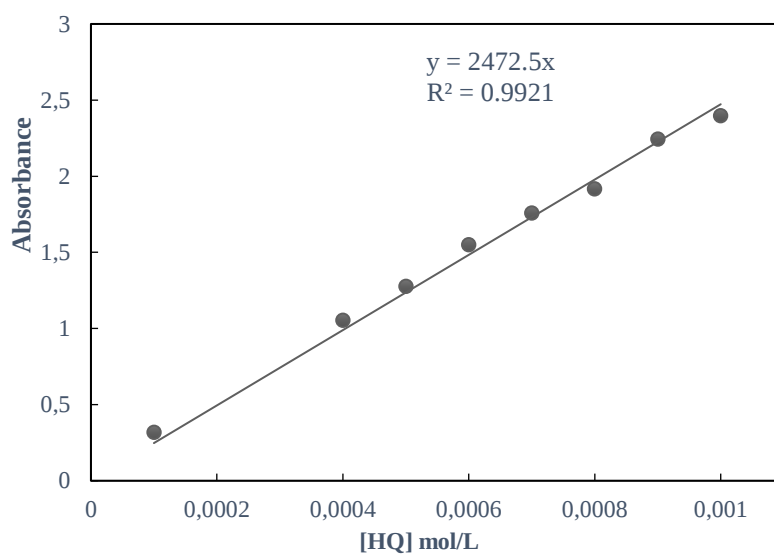
Concentration	Absorbance
10,00E-04	1,6112
8,00E-04	1,3579
6,00E-04	1,0123
4,00E-04	0,6999
2,00E-04	0,3375
1,00E-04	0,2022

**Figure II.B.5.** Courbe d'étalonnage de résorcinol

$A = 1661.8 C$ ($R^2 = 0.9961$). Linéaire dans la gamme de 1.00E-04 à 10.00E-04 mol/L.

Tableau II.B.2. Absorbance en fonction de la concentration $A = f[HQ]$

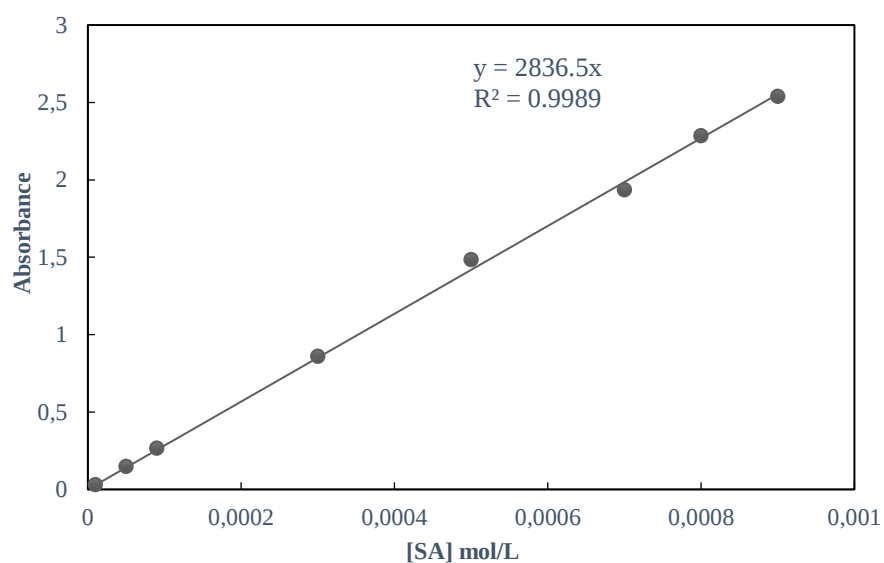
Concentration [HQ]	Absorbance
10,00E-04	2,3960
9,00E-04	2,2420
8,00E-04	1,9170
7,00E-04	1,7573
6,00E-04	1,5500
5,00E-04	1,2750
4,00E-04	1,0530
1,00E-04	0,3163

**Figure II.B.6.** Courbe d'étalonnage d'hydroquinone.

$A = 2472.5 C$ ($R^2 = 0.9921$). Linéaire dans la gamme de 1.00E-04 à 10.00E-04 mol/L.

Tableau II.B.3. Absorbance en fonction de concentration $A = f[SA]$

Concentration [SA]	Absorbance
9,00E-04	2,5383
8,00E-04	2,2840
7,00E-04	2,0630
5,00E-04	1,4836
3,00E-04	0,8593
0,90E-04	0,2666
0,50E-04	0,1473
0,10E-04	0,0293

**Figure II.B.7.** Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique

$A = 2836.5 C$ ($R^2 = 0.9989$). Linéaire dans la gamme de 0.10E-04 à 9.00E-04 mol/L.

- Deuxième méthode**

En utilisant le bilan de masse (conservation de masse) et à partir de la définition du coefficient de partage, on trouve une relation qui nous permet de déterminer ce dernier K_{ow} .

$$n^{init} = n^{aq} + n^{oct} \quad \text{et avec } n = C.V$$

$$C_{init} \cdot V^{oct} = C_e^{oct} \cdot V^{oct} + C_e^{aq} \cdot V^{aq}$$

$$C_{init}/C_e^{oct} = 1 + (C_e^{aq}/C_e^{oct}) \cdot (V^{aq}/V^{oct})$$

Comme $K_{ow} = C_e^{oct}/C_e^{aq}$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} C_{init}/C_e^{oct} &= 1 + 1/K_{ow} \cdot (V^{aq}/V^{oct}) \\ (C_{init} - C_e^{oct}) &= 1/K_{ow} \cdot (V^{aq}/V^{oct}) \cdot C_e^{oct} \end{aligned} \quad (II.5)$$

Puis pour trouver la valeur de K_{ow} , on trace la courbe $(C_{init} - C_e^{oct})$ en fonction de $(V^{aq}/V^{oct}) \cdot C_e^{oct}$: c'est droite de pente de valeur égale à $(1/K_{ow})$

II.B.4. METHODES PREDICTIVES

II.B.4.1. Méthode Fujita-Hansch π

La méthode π est utilisée pour les composés aromatiques. Les valeurs de π sont disponibles pour plusieurs substituants. La constante de substitution hydrophobe ; π est introduite à l'origine par Fujita-Hansch (Fujita, Iwasa and Hansch 1964, Hansch and Leo 1979) et est définie comme suit:

$$\pi X = \log K_{ow} (PhX) - \log K_{ow} (PhH) \quad (II.6)$$

Avec :

PhX : est un dérivé aromatique.

PhH : la substance mère.

π : est le paramètre de lipophilie du substituant X

II.B.4.2. Méthode de Rekker

Avec la méthode de Rekker (Leo et al. 1971), la valeur $\log K_{ow}$ est calculée de la manière suivante :

$$\log K_{ow} = \sum a_i F_i + \sum k_i \cdot CM \quad (II.7)$$

Où :

a_i : est le nombre de fragments identiques dans une molécule.

F_i : l'incrément K_{ow} du fragment. Les termes d'interaction peuvent être exprimés sous forme d'un multiple intégral d'une constante CM (La fameuse « constante magique »)

k_i : Fréquence de la constante magique(CM)

Le Tableau II.B.4. représente les constantes fragmentales hydrophobes et les termes correctifs nécessaires qui sont fonction de la structure chimique du composant considéré comme indiqué dans le tableau II.B.5.

Tableau II.B.4. Valeurs du paramètre π (lipophilies) pour différents fragments (HADJ SEYD 2007, Mannhold and Rekker 2000)

Fragments	$F_{\text{aliphatique}}$	$F_{\text{aromatique}}$
H	0,204	0,204
C	0,110	0,110
CH	0,315	0,315
CH ₂	0,519	0,519
CH ₃	0,724	0,724
C ₆ H ₅	1,903	1,902
N	-2,074	-0,979
O	-1,545	-0,450
S	-0,558	0,099
F	-0,213	0,444
Cl	0,057	0,933
Br	0,258	1,134
I	0,570	1,446
NO ₂	-0,915	-0,039
OH	-1,448	-0,353
SH	-0,046	0,611
NH ₂	-1,340	-0,902
CO	-1,633	-0,976
CH=O	-0,990	-0,33
CO-O	-1,200	-0,543
O-CO		-0,981
COOH	-0,942	-0,066
CONH ₂	-2,011	-1,135
CONH ₂	-1,405	-0,967
OCH ₃	-0,821	0,274

Tableau II.B.5. Termes correctifs de la formule de Rekker (Mannhold et al. 1995)

Structure chimique	Correction : k. C_M	Remarques
Hydrocarbures aliphatiques non conjugués		
Alcanes	$+2C_M$	sauf méthane et cyclopropane : $-1C_M$
Alcènes	0	pas de correction
Alcynes	$-1C_M$	par triple liaison
Cycles aromatiques		
Cycles aromatiques	$+1C_M$	Si l'on calcule à partir de $f(C)$ et $f(H)$
Cycles aromatiques	0	Si l'on utilise les constantes $f_{aromatiques}$
Cycles aromatiques accolés	$+1C_M$	Par paire de sommets communs, ainsi que pour chaque liaison unissant deux cycles.
Fragment basique lié à deux cycles	$+1C_M$	
Hydrocarbures conjugués		
Liaisons conjuguées	$+1C_M$	Par paire de liaison double ou triple
Composés de type $X-(CH_2)_n-Y$		
Composés de type $X-(CH_2)_n-Y$	$+4C_M$	Pour $n=1$
	$+2C_M$	Pour $n=2$
	0	Pour $n>2$

II.B.4.3. Méthode Hansch-Leo

L'équation de Hansch-Leo (Hansch and Leo 1979, Bodor et al. 1989) a été aussi utilisée pour la détermination du coefficient de partage.

$$\log K_{ow} = \sum a_i f_i + \sum b_j F_j \quad (II.8)$$

Où :

f_i : constante de fragment,

F_j : terme de correction (facteur),

a_i and b_j : fréquences d'occurrence correspondante.

Les listes des fragments atomiques, les valeurs des groupes et les termes correctifs F_i , ont été obtenus par une méthode empirique basée sur les valeurs expérimentales de K_{ow} .

Les termes correctifs ont été divisés en plusieurs classes différentes (W.J. Lyman, Reehl and Rosenblatt (1982), Hansch and Leo 1979).

II.B.5. RESULTATS ET DISCUSSION

Les figures II.B.8 à II.B.13 et les tableaux II.B.6 à II.B.7 donnent les valeurs expérimentales du coefficient de partage K_{ow} selon les deux méthodes (1) et (2).

Le tableau II.B.8 regroupe les résultats de la valeur de K_{ow} selon les méthodes prédictives et expérimentales comparées à celles de la littérature.

Tableau II.B.6. Résultats expérimentaux du résorcinol

C^{init}	C_{eq}^{aq}	V^{aq}	C_{eq}^{oct}	V^{oct}	$(V^{aq}/V^{oct}) * C_{eq}^{oct}$	$C^{init} - C_{eq}^{oct}$
0,0073	0,0011	0,035	0,0058	0,025	0,0081	0,0015
0,0121	0,0015	0,035	0,0087	0,015	0,0202	0,0035
0,0018	0,0002	0,035	0,0015	0,025	0,0021	0,0003
0,003	0,0004	0,035	0,002	0,015	0,0047	0,001

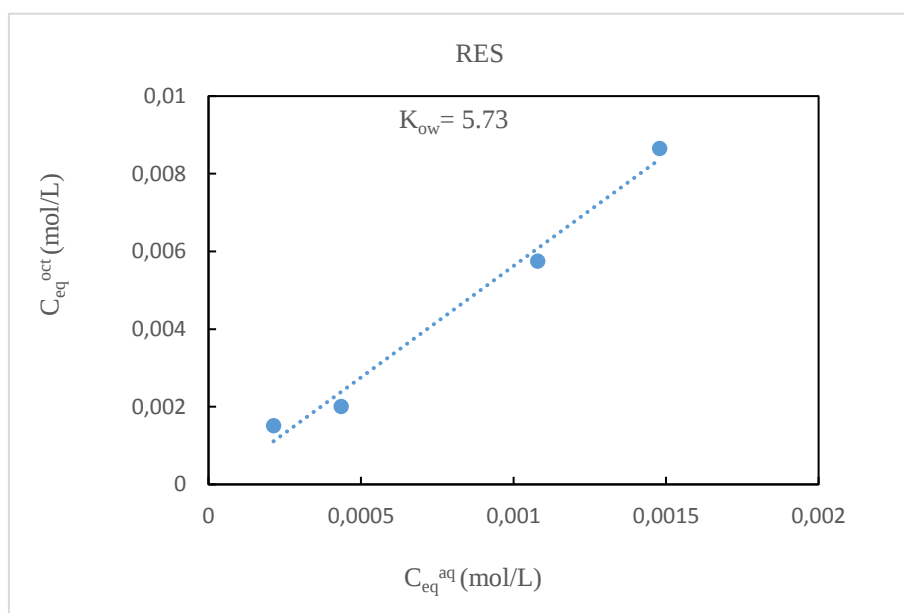


Figure II.B.8. Coefficient de partage expérimental du résorcinol selon l'équation 2

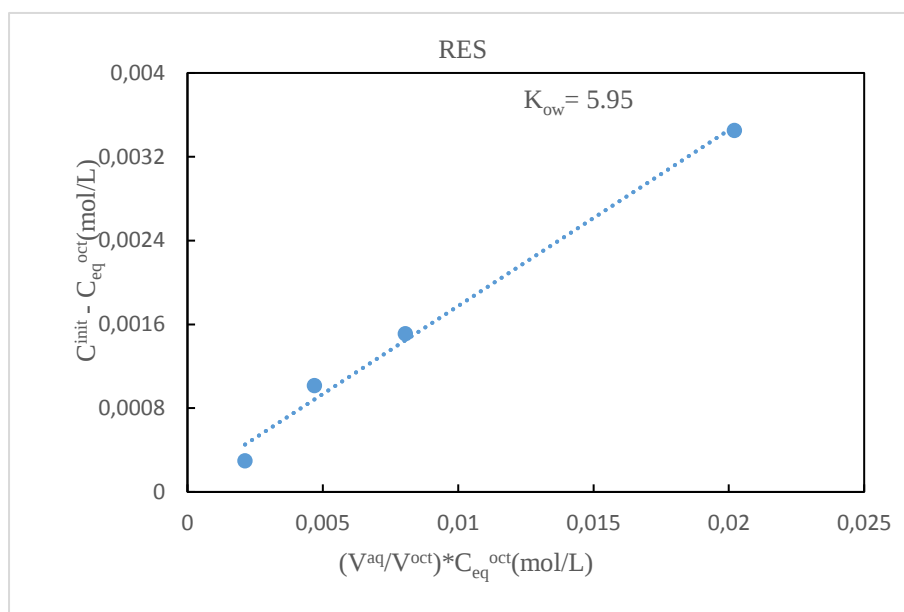


Figure II.B.9. Coefficient de partage expérimental du résorcinol selon l'équation 3

Tableau II.B.7. Résultats expérimentaux de l'hydroquinone

C_{init}	C_{eq}^{aq}	V^{aq}	C_{eq}^{oct}	V^{oct}	$(V^{aq}/V^{oct}) * C_{eq}^{oct}$	$C_{init} - C_{eq}^{oct}$
0,0073	0,0012	0,035	0,0056	0,025	0,0079	0,0016
0,0036	0,0009	0,035	0,0024	0,025	0,0034	0,0012
0,0018	0,0004	0,035	0,0012	0,025	0,0017	0,0006
0,0053	0,0012	0,035	0,0038	0,025	0,0053	0,0015

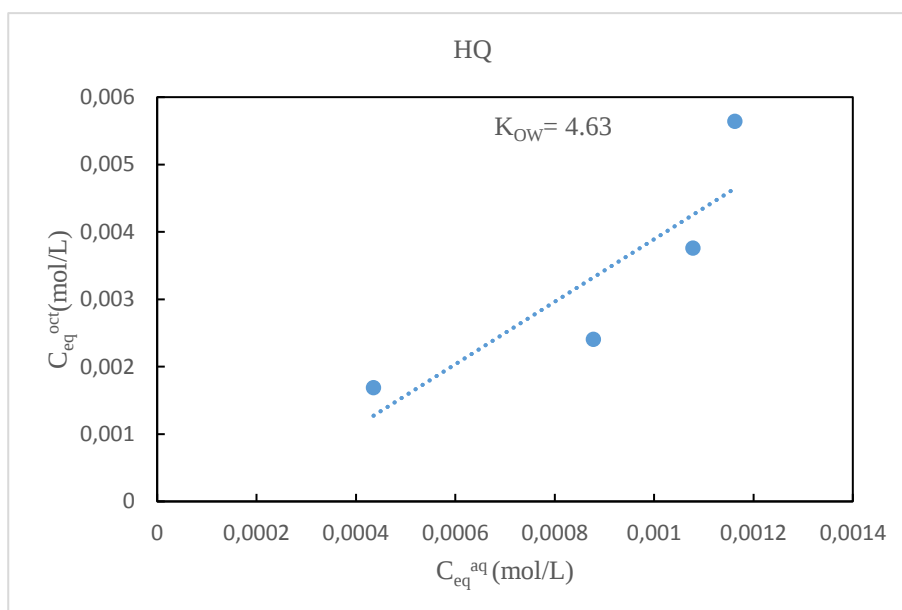


Figure II.B.10. Coefficient de partage expérimental de l'hydroquinone selon l'équation 2

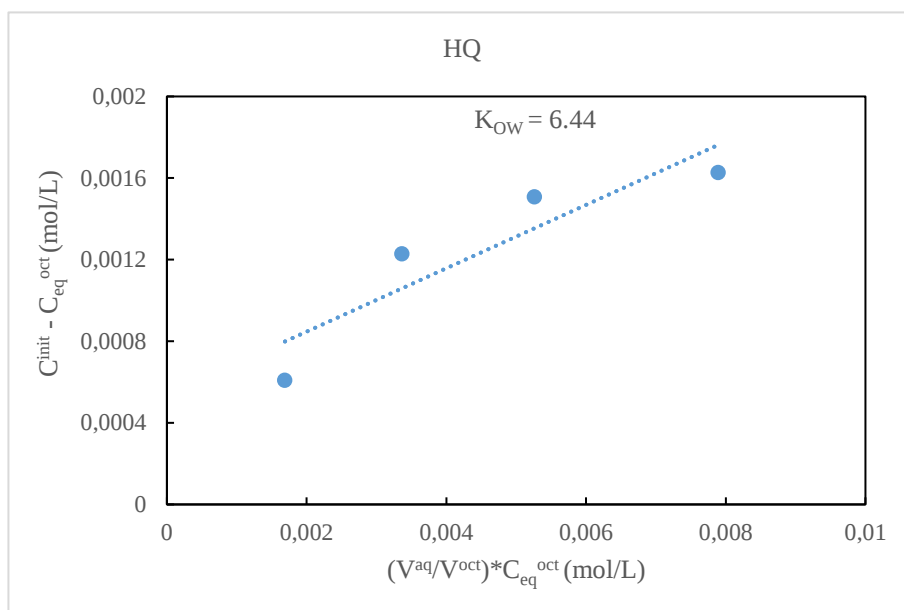


Figure II.B.11. Coefficient de partage expérimental de l'hydroquinone selon l'équation 3

Tableau II.B.8. Résultats expérimentaux de l'acide salicylique.

C_{init}	C_{eq}^{aq}	V_{aq}	C_{eq}^{oct}	V_{oct}	$(V^{aq}/V^{oct}) * C_{eq}^{oct}$	$C_{init} - C_{eq}^{oct}$
0,0261	0,0007	0,035	0,0251	0,025	0,0352	0,0009
0,0187	0,0005	0,035	0,018	0,025	0,0253	0,0007
0,0087	0,0004	0,035	0,0081	0,025	0,0114	0,0006

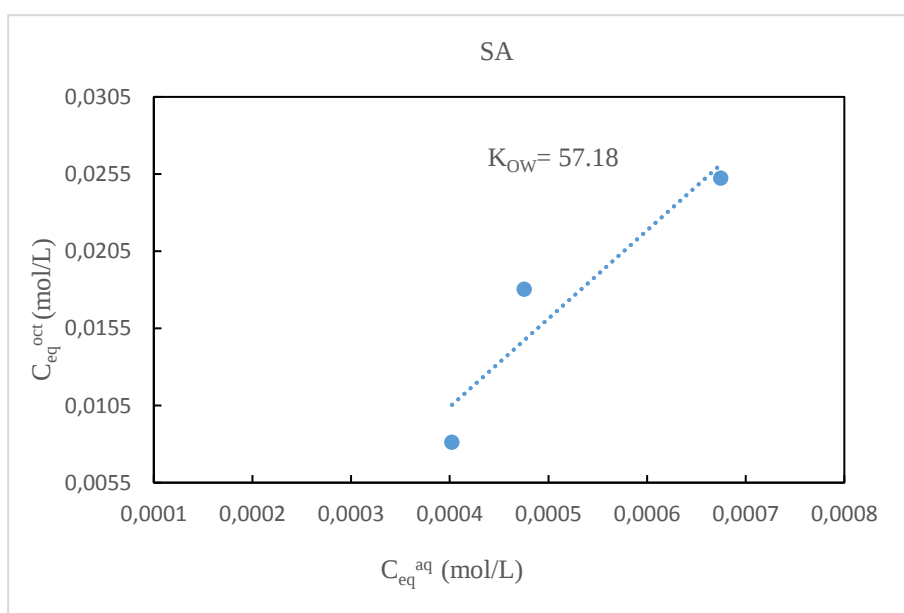


Figure II.B.12. Coefficient de partage expérimental de l'acide salicylique selon l'équation 2

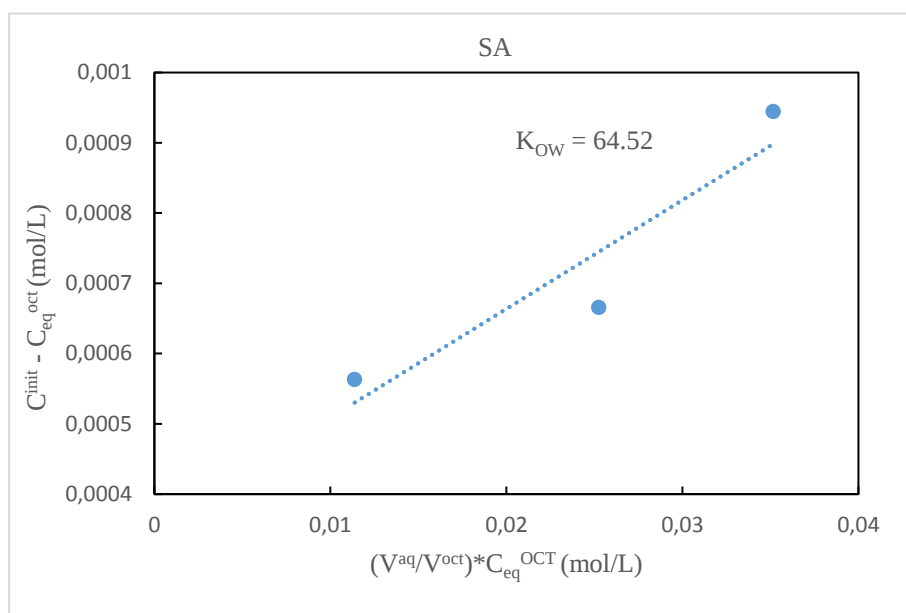


Figure II.B.13. Coefficient de partage expérimental de l'acide salicylique selon l'équation 3

Tableau II.B.9. Valeurs prédictives et expérimentales comparées à celles de la littérature

Substances	Méthodes Predictives			Méthodes Expérimentales		Littérature log K _{ow}
	log K _{ow}			log K _{ow}		
	Fujita-hansch	Rekker	Hansch-Leo	Méthode (1)	Méthode (2)	
log K _{ow} (RES)	0,79	0,99	1,31	0,76	0,77	0,80 et 0,77 ¹ 0,211 ²
log K _{ow} (HQ)	0,79	0,99	0,91	0,67	0,81	0,55 ¹ et 1,475 ²
log K _{ow} (SA)	1,14	1,28	2,11	1,76	1,81	2,26 et 2,21 ¹

1.(Leo et al. 1971), 2.(Zapór 2004).

CONCLUSION

Les valeurs de log K_{ow} calculées selon les méthodes (1) et (2) à partir des résultats expérimentaux sont conformes à celles de la littérature. Les molécules étudiées ne sont pas bioaccumulables car le log Kow est inférieur à 3 (log $Kow < 3$). En outre, nous avons constaté que: Les valeurs de log K_{ow} dépendent des positions respectives des deux groupes hydroxyles (-OH) dans les deux isomères **mé**ta (résorcinol) et **para** (hydroquinone) du dihydroxybenzène.

La contribution du groupe hydroxyle (-OH) à la valeur log K_{ow} est inférieure à celle du groupe carboxyle (-COOH) car le remplacement d'un groupe hydroxyle (-OH) par un groupe carboxyle (-COOH) dans le catéchol donne l'acide salicylique de log K_{ow} (AS)= 1,81 alors que le log K_{ow} du catéchol est égal à 0,88.

Ces résultats nous ont permis d'augmenter la base de données en ajoutant de nouvelles valeurs d'une part et de montrer que, d'autre part, notre méthode expérimentale utilisée est fiable et valable pour la détermination du coefficient de partition K_{ow} .

CHAPITRE III :
PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DES
SYSTEMES BINAIRES ETUDIÉS

PARTIE A : Propriétés Volumétriques, Acoustiques et Optiques

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la détermination expérimentale et la prédiction des propriétés thermophysiques et thermodynamiques telles que la densité, la vitesse du son, l'indice de réfraction et les fonctions d'excès de quatre mélanges binaires contenant le 2-phenoxethanol+ alcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol) dans un intervalle de température compris entre 293.15 K et 323.15K avec une précision de $\pm 0,02$ K et à pression atmosphérique en utilisant un analyseur de densité et de vitesse du son DSA 5000M (Anton Paar) et un réfractomètre numérique Abbe (modèle Abbemat 300, Anton Paar). Les valeurs de l'indice de réfraction ont été estimées à $\pm 0,005$.

Les résultats obtenus, le volume molaire d'excès V^E , la déviation de la compressibilité isentropique K_s et la déviation des indices de réfraction ont été corrélés à l'aide de l'équation de Redlich-Kister.

Introduction

L'objectif est d'établir une étude sur les densités, les vitesses sonores et l'indice de réfraction des systèmes binaires : 2PhEE + alcool (1-propanol ou 2-propanol ou 1-butanol ou 2-butanol). Elle a été effectuée sous une pression qui vaut $P = 0.1$ MPa pour les températures suivantes : 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K et 323.15 K.

Les résultats obtenus seront utilisés pour calculer les volumes molaires d'excès, la compressibilité isentropique et sa déviation ainsi que l'indice de réfraction sur toute la plage de composition et à chaque température. L'équation polynomiale de Redlich-Kister a été ajustée au volume molaire d'excès et à la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange de la vitesse du son ont été appliquées aux données expérimentales. La littérature ouverte montre qu'il n'y a pas de données disponibles pour les systèmes binaires étudiés.

III.A.1. APPAREILLAGE ET PROCEDURE

Les mélanges binaires contenant le 2-phenoxethanol + alcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol) ont été préparés en masse en utilisant une balance analytique (OHAUS) avec une précision de ± 0.0001 g. L'erreur estimée sur la fraction molaire est de ± 0.0005 .

La procédure expérimentale détaillée se trouve dans la littérature (Bahadur et al. 2013).

La densité et la vitesse du son pour les composés purs ainsi que celles des mélanges binaires ont été mesurées en utilisant un analyseur numérique de densité et de vitesse du son ; densimètre à tube vibrant en U (DSA5000 M, Anton Paar) avec une précision de température de ± 0.02 K.

La vitesse du son a été mesuré en utilisant la technique de propagation d'ondes avec une fréquence autour de 3 MHz (Fortin et al. 2013) dont la procédure est la suivante : L'échantillon est disposé entre deux capteurs ultrasonores (transducteurs piézoélectriques). Le premier capteur émet des ondes sonores passant à travers la cavité d'échantillon, et le deuxième capteur reçoit ces ondes. Ainsi, la vitesse du son est obtenue en divisant la distance entre les deux capteurs par le temps de propagation

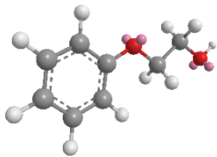
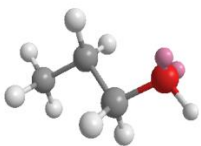
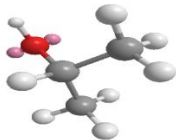
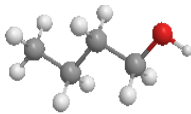
des ondes sonores (Fortin et al. 2013). Les mesures de l'indice de réfraction des composés purs ainsi que celles des mélanges binaires ont été obtenues à l'aide d'un réfractomètre automatique numérique Abbe (modèle Abbemat 300, Anton Paar), avec une précision de température $\pm 0,02$ K.

Les erreurs estimées en masse volumique, vitesse du son et l'indice de réfraction sont inférieures à $\pm 0.01 \text{ kg.m}^3$, $\pm 0.5 \text{ m.s}^{-1}$ et $\pm 0,005$ respectivement. Les erreurs estimées en volume molaire d'excès, facteur de compressibilité isentropique et déviation en compression isentropique sont $\pm 0.003 \times 10^3 \text{ kg.m}^3.\text{mol}^{-1}$, $\pm 1 \times 10^{12} \text{ Pa}^{-1}$ et $\pm 0.6 \times 10^{12} \text{ Pa}^{-1}$, respectivement.

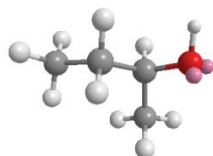
III.A.2. PRODUITS UTILISÉS

Les produits utilisés sont des produits commerciaux dont la pureté et la provenance sont regroupées dans le tableau III.A.1. La pureté du 2-phénoxyéthanol et des alcools (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol) a été vérifiée en comparant nos résultats expérimentaux de densité, de vitesse du son et d'indice de réfraction avec ceux reportés dans la littérature ; tout ceci est résumé dans le tableau III.A.2. Dans tous les cas, une bonne concordance est remarquée entre les valeurs mesurées et celles de la littérature.

Tableau III.A.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, leur pureté, CAS #, et provenance.

Nom	Structure	CAS #	Provenance	Lot #	Mass Molaire	Pureté
2- Phénoxyéthanol		122-99-6	Sigma- Aldrich	BCBT1069	138.16	$\geq 99\%$
1-Propanol		71-23-8	Sigma- Aldrich	SZBF2320V	60.10	$\geq 99\%$
2-Propanol		67-63-0	Sigma- Aldrich	STBF8249V	60.10	$\geq 99.8\%$
1-butanol		71-36-3	Sigma- Aldrich	SZBB1160V	74.12	$\geq 99.5\%$

2-butanol



78-92-2

Sigma-
Aldrich

STBG2236V

74.12

 $\geq 99\%$

III.A.3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les systèmes dont ils ont fait l'objet d'étude sont les suivants :

2-Phenoxyethanol (1) + 1-propanol (2)

2-Phenoxyethanol (1) + 2-propanol (2)

2-Phenoxyethanol (1) + 1-butanol (2)

2-Phenoxyethanol (1) + 2-butanol (2)

III.A.3.1. Propriétés thermophysiques

Les propriétés thermophysiques sont des paramètres importants pour comprendre la nature des interactions moléculaires dans les mélanges. A cet égard, les valeurs de densité ρ , de vitesse du son u et d'indice de réfraction n_D ont été mesurées à température (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K, et pression $p = 0.1$ MPa pour les systèmes binaires concernés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.A.3. Son examen révèle que les valeurs de ρ , u et n_D diminuent avec l'augmentation de la température et augmentent avec l'augmentation de la concentration x_1 du soluté pour tous les systèmes binaires étudiés.

- **Densité**

Les mesures de densité ont été effectuées aux températures 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K et 323.15 K et à la pression atmosphérique $p = 0.1$ MPa pour toute la gamme de composition. Les résultats sont reportés dans le tableau III.A.3. On peut voir clairement que pour tous les systèmes binaires étudiés, les valeurs de ρ décroissent linéairement avec l'augmentation de la température et de la concentration x_1 des alcools.

- **Vitesse du son**

La vitesse du son u est la vitesse à laquelle se déplacent les ondes sonores. C'est une propriété très importante qui décrit les interactions soluté-soluté, soluté-solvant et solvant-solvant présentes dans un mélange (Bahadur and Deenadayalu 2011). A cet effet, la vitesse du son a été, elle aussi mesurée pour tous les systèmes binaires concernés dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.A.3. Leur analyse montre que les valeurs de la vitesse du son u décroissent lorsque la température augmente.

- **Indice de réfraction**

L'indice de réfraction n_D est une quantité physique sans dimension. C'est l'une des caractéristiques les plus fondamentales de la propagation de la lumière dans les matériaux (Albarazanchy, Hama and Najeeb 2009). Elle fournit des informations très importantes sur les liaisons chimiques et les structures électroniques du matériau. Les mesures de L'indice de réfraction ont été effectuées sous la pression atmosphérique $p = 0.1$ MPa dans toute la gamme de composition et pour différentes températures 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K et 323.15 K. Les résultats sont présentés dans le tableau III.A.3. Nous pouvons remarquer que tous les systèmes binaires étudiés, les valeurs de n_D décroissent avec l'augmentation de la température et de la concentration x_1 des alcools.

III.A.3.2. Propriétés dérivées

Les mesures volumétriques et acoustiques sont basées essentiellement sur les propriétés, telles que la densité ρ , la vitesse du son u , le volume molaire V_m , et le facteur de compressibilité isentropique κ_S .

Le volume molaire d'excès qui est une propriété d'excès pouvant décrire les différentes interactions mises en jeu dans un mélange est défini comme étant la différence entre le volume molaire du mélange et le volume molaire idéal.

- **Volumes molaires d'excès**

Les volumes molaires d'excès ont été calculés en utilisant l'équation (1) :

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (\text{III.1})$$

Où

x_1 et x_2 sont les fractions molaires des composés (1) et (2).

M_1 et M_2 sont les masses molaires des composés (1) et (2).

ρ_1 , ρ_2 et ρ sont les densités des composés (1), (2) et celle du mélange respectivement.

Le tableau III.A.4 montre les résultats des volumes molaires d'excès pour les systèmes étudiés et sont également représentés sur les figures III.A.1 (a-d). Les valeurs sont négatives pour tous les systèmes. Au meilleur de nos connaissances, il n'y a pas de données disponibles dans la littérature pour l'un des mélanges considérés pour pouvoir comparer nos résultats.

Les valeurs négatives pour les systèmes binaires étudiés indiquent qu'il y a une présence des interactions différentes plus fortes dans les mélanges ainsi que la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires dans les molécules de Phenoxyethanol et les alcools. Ce phénomène contribue à la diminution du volume ; ce qui se traduit par sa contraction. Les résultats expérimentaux suggèrent que

les facteurs responsables de la diminution du volume sont dominants dans tout l'intervalle de composition.

Les résultats expérimentaux figurant dans le tableau III.A.4 montrent que les valeurs absolues des volumes d'excès sont classées comme suit : (2PhEE + 2-butanol) < (2PhEE + 1-butanol) < (2PhEE + 1-propanol) < (2PhEE + 2-propanol). Par conséquent, il est clair que le 2-propanol réagit plus fortement avec le 2PhEE que le 1-propanol. Aussi, le 1-butanol réagit plus fortement avec le 2PhEE que le 2-butanol. Les valeurs de V_m^E diminuent avec l'augmentation de température pour tous les systèmes.

- **La compressibilité isentropique et la déviation en compression isentropique**

L'équation de Newton-Laplace a été utilisée pour calculer la compressibilité isentropique, κ_s :

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (\text{III.2})$$

Où ρ est la densité et u est la vitesse du son de ces systèmes.

La déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$, a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta\kappa_s(x) = \kappa_s - \sum_i x_i \kappa_{s,i} \quad (\text{III.3})$$

Où $\kappa_{s,i}$ et x_i sont le facteur de compressibilité et la fraction molaire du composé i respectivement. Les résultats de la compressibilité isentropique, κ_s , pour les systèmes étudiés à (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K sont donnés dans le tableau III.A.3. La compressibilité isentropique κ_s , augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la concentration à composition fixe pour tous les systèmes binaires. Les valeurs de $\Delta\kappa_s$ calculées selon l'équation (3) sont données dans le tableau III.A.4 et sont représentées sur les figures III.A.2 (a-d).

On observe, à partir des figures III.A.2 (a-d), que les valeurs de $\Delta\kappa_s$ sont négatives sur toute la gamme de fraction molaire pour tous les systèmes; ce qui suggère que la déviation négative de la compressibilité isentropique (Papari et al. 2013) conduirait à une diminution de l'espace libre pour le mélange étudiés selon : (2PhEE + 2-butanol) < (2PhEE + 1-butanol) < (2PhEE + 1-propanol) < (2PhEE + 2-propanol).

- **Déviation en indice de réfraction**

La déviation en indice de réfraction, Δn_D , a été calculée en utilisant l'équation donnée ci-dessous :

$$\Delta n_D = n_D - x_1 n_1 - x_2 n_2 \quad (\text{III.4})$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des composants purs et n est l'indice de réfraction du mélange. Les résultats de déviation de l'indice de réfraction, Δn_D , pour les systèmes binaires (2PhEE + 1-propanol ou 2-propanol ou 1-butanol ou 2-butanol) à (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K sont donnés dans le tableau III.A.4 et représentés graphiquement sur les figures.III.A.3 (a-d). Les valeurs de Δn_D sont positives pour tous les systèmes binaires à chaque température. En général, nous remarquons que les valeurs de Δn_D augmentent avec une augmentation de la température à composition fixe pour tous les systèmes.

III.A.3.3. Corrélation des propriétés dérivées

Les propriétés expérimentales d'excès et déviation des systèmes (2PhEE + 1-propanol ou 2-propanol ou 1-butanol ou 2-butanol) à (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K ont été corrélées par l'équation de Redlich-Kister (Redlich and Kister 1948):

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (\text{III.5})$$

Où :

X représente le volume molaire d'excès ou une déviation en compression isentropique ou une déviation en indice de réfraction.

A_i représentent les paramètres d'ajustement ; ils ont été évalués en utilisant la méthode de moindre carré. Les résultats sont donnés dans le tableau III.A.5, avec les écarts-types correspondants, σ , déterminés selon l'équation (III.6) suivante :

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \left(X_{\text{exp } t} - X_{\text{calc}} \right)^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et k est le nombre de coefficients utilisés dans l'équation de Redlich-Kister. Les valeurs de V_m^E , et Δn_D ainsi que les graphes se rapportant à l'équation de Redlich-Kister sont affichés sur les figures III.A.1 (a-d), 2 (a-d) et 3 (a-d) respectivement. Les écarts-types entre les valeurs expérimentales et celles calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister se trouvant dans le tableau III.A.5 montrent de très petites valeurs aux températures étudiées pour tous les systèmes concernés.

Conclusion

Dans ce chapitre, les valeurs expérimentales de densité, vitesse du son et d'indice de réfraction pour les systèmes binaires (2PhEE + 1-propanol ou 2-propanol ou 1-butanol ou 2-butanol) ont été déterminées en fonction de la température (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K et à la pression atmosphérique, en utilisant un densimètre à tube vibrant DSA 5000 (Anton Paar) pour déterminer la densité et la vitesse du son, et un réfractomètre numérique Abbe (modèle Abbemat 300, Anton Paar) pour l'indice de réfraction. Ensuite, les valeurs expérimentales ont été utilisées pour calculer le volume molaire d'excès V_m^E et la déviation en compression isentropique Δ_{KS} en faisant appel à l'équation de Redlich-Kister.

L'analyse des résultats obtenus confirme l'efficacité de la relation de Redlich-Kister avec une très bonne exactitude pour tous les mélanges étudiés.

Le comportement non- idéal pour tous les systèmes étudiés est manifesté par deux facteurs :

- * La présence des forces d'interactions intermoléculaires dans le mélange avec un $V_m^E < 0$ (effet de contraction) dans tout l'intervalle de température et sur toute la gamme de composition.
- * Une rigidité renforcée et accrue ou en d'autre terme une certaine résistance à la compression avec un $\Delta_{KS} < 0$.

Tableau III.A.2. Comparaison par rapport à la littérature des valeurs expérimentales (densité ρ , vitesse du son u et indice de réfraction) des corps purs à différentes températures (293.15, 298.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K et à la pression $p = 1 \times 10^5$ Pa.

Component	$T/(K)$	$\rho / (10^3 \times \text{Kg m}^{-3})$		$u / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$		n_D	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
2-PhEE	293,15	1,107	1,104 ¹	1591,8	-	1,539	-
	298,15	1,103	1,10341 ²	1574,6	-	1,536	1,54 ¹
							1,538 ³
	303,15	1,099	1,0933 ⁴	1557,4	1540,72 ⁴	1,534	-
	313,15	1,090	1,0830 ⁴	1522,9	1501,28 ⁴	1,530	-
	323,15	1,081	1,0739 ⁴	1489,1	1466,24 ⁴	1,526	-
1-propanol	293,15	0,803	0,80410 ⁵	1224,3	-	1,385	1,3852 ⁵
			0,8036 ⁶				1,3850 ⁷
			0,80428 ⁸				1,385 ⁹
			0,8032 ⁹				
	298,15	0,800	0,79993 ⁵	1207,3	1207,2 ¹⁰	1,383	1,3832 ⁵
			0,79960 ⁶				1,3832 ⁷
			0,80021 ⁸				1,38304 ¹²
			0,79958 ¹⁰				1,3834 ¹³
			0,7995 ¹¹				1,3834 ¹⁴
			0,79975 ¹²				1,3838 ¹⁵
			0,8000 ¹³				1,38307 ¹⁶
			0,79966 ¹⁴				1,3830 ¹⁷
			0,79961 ¹⁵				1,3840 ¹⁸
			0,79950 ¹⁶				1,38307 ¹⁹
			0,79962 ¹⁷				
			0,7995 ¹⁹				

			0,7990 ²⁰				
			0,79960 ²¹				
			0,7996 ²²				
	303,15	0,796	0,79586 ⁵	1189,9	1192,6 ¹¹	1,381	1,3811 ⁵
			0,79560 ⁶				1,3814 ⁷
			0,79642 ⁸				
			0,7955 ¹¹				
			0,79560 ²³				
			0,79550 ²⁴				
			0,79561 ²⁵				
	313,15	0,788	0,78740 ⁶	1156,0	1160,2 ¹¹	1,377	1,3774 ⁷
			0,78851 ⁸				
			0,7874 ⁸				
			0,78730 ²³				
			0,78730 ²⁴				
	323,15	0,780	0,7791 ⁶	1122,5	-	1,373	1,3732 ⁷
			0,78102 ⁸				
			0,77860 ²³				
			0,77900 ²⁴				
2-propanol	293,15	0,785	0,78535 ⁸	1157,8	-	1,377	1,378 ⁹
			0,7872 ⁹		-		1,377 ²⁶
	298,15	0,781	0,7809 ¹⁹	1140,2	1145,5 ¹¹	1,375	1,3753 ¹³
			0,78090 ²¹		1144 ¹⁸		1,3751 ¹⁵
			0,7807 ²²				1,3765 ¹⁸
			0,7810 ²⁷				1,37521 ¹⁹
			0,78105 ²⁸				1,3752 ²
			0,78116 ²⁹				1,37520 ²⁸

			0,78098 ³⁰				1,37515 ²⁹
			0,7810 ³¹				1,3745 ³⁰
			0,7810 ³²				1,37496 ³¹
							1,37496 ³²
	303,15	0,777	0,77712 ⁸	1122,6	1126,3 ¹¹	1,373	-
			0,7765 ¹¹				
			0,77659 ²⁵				
			0,77680 ³³				
	313,15	0,768	0,76879 ⁸	1087,4	1091,3 ¹¹	1,369	-
			0,7682 ¹¹				
			0,76800 ³³				
	323,15	0,759	0,75968 ⁸	1051,8	-	1,364	-
			0,75930 ³³				
1-butanol	293,15	0,810	0,81034 ⁵	1258,4	1255,94 ³⁴	1,399	1,3994 ⁵
			0,8098 ⁶		1257,5 ³⁵		1,3988 ⁷
			0,80943 ³⁴		1256,8 ³⁶		1,3992 ³⁷
			0,80965 ³⁵		1257,66 ³⁸		
			0,80953 ³⁶				
			0,80960 ³⁹				
	298,15	0,806	0,80585 ⁴⁰	1241,8	1240,6 ¹⁰	1,397	1,3972 ⁵
			0,80567 ⁵		1238,99 ³⁴		1,3967 ⁷
			0,8060 ⁶		1239,8 ³⁶		1,3971 ¹³
			0,80589 ¹⁰		1240,2 ⁴¹		1,3973 ¹⁴
			0,8059 ¹³		1241,0 ⁴²		1,3975 ¹⁵
			0,80581 ¹⁴		1239,2 ⁴³		1,3973 ¹⁷
			0,80577 ¹⁵		1240,5 ⁴⁴		1,3983 ¹⁸
			0,80576 ¹⁷		1240,37 ⁴⁵		1,39702 ¹⁹

		0,8053 ²⁰		1240,25 ⁴⁶		1,3978 ³⁹
		0,8058 ¹⁸				1,3973 ⁴⁷
		0,8059 ¹⁹				1,3973 ⁴⁸
		0,8060 ²⁷				1,39716 ⁴⁹
		0,80556 ⁴²				1,3973 ⁵⁰
		0,80564 ⁴³				
		0,80590 ⁴⁴				
		0,80587 ⁴⁷				
		0,80548 ⁵¹				
		0,80589 ⁵²				
		0,8070 ⁵³				
		0,8071 ⁴⁹				
303,15	0,802	0,80201 ⁴⁰	1225,0	1224 ¹⁹	1,395	1,3953 ⁵
		0,80195 ⁵		1222,08 ³⁴		1,3947 ⁷
		0,8021 ⁶		1223,6 ³⁵		1,3946 ⁵⁴
		0,80191 ²⁵		1222,9 ³⁶		
		0,80179 ³⁴		1226,5 ⁴⁴		
		0,80200 ³⁵				
		0,8019 ³⁶				
		0,80315 ⁴⁴				
		0,80206 ⁴⁹				
		0,8037 ⁵³				
		0,8019 ⁵⁴				
313,15	0,794	0,79423 ⁴⁰	1191,8	1190 ¹⁹	1,391	1,3908 ⁷
		0,7943 ⁶		1190,2 ³⁵		1,3920 ³⁷
		0,79421 ³⁵		1189,9 ⁴¹		
		0,79420 ⁴²		1189,5 ⁴²		
		0,79416 ⁴³		1188,6 ⁴³		

			0,7967 ⁵³				
	323,15	0,787	0,78629 ⁴⁰	1158,7	1156,5 ³⁶	1,387	1,3867 ⁷
			0,7864 ⁶		1157,19 ³⁸		
			0,7861 ³⁶				
2-butanol	293,15	0,806	0,8067 ¹⁹	1230,1	1230 ¹⁹	1,397	1,3971 ³⁷
			0,80648 ³⁴		1228,38 ³⁴		
			0,80734 ³⁵		1232,4 ³⁵		
			0,8063 ³⁶		1230,1 ³⁶		
	298,15	0,802	0,80244 ⁴⁰	1212,1	1210,43 ³⁴	1,395	1,3954 ¹⁵
			0,80249 ¹⁵		1212,1 ³⁶		1,39523 ¹⁹
			0,8024 ¹⁹		1212,2 ⁴¹		1,3948 ³⁰
			0,80256 ³⁰		1212,4 ⁴²		1,3954 ³⁷
			0,80241 ⁴¹		1211,5 ⁴³		1,39503 ⁵⁵
			0,80225 ⁴²		1230,18 ⁵⁵		1,3951 ⁵⁶
			0,80220 ⁴³				1,3952 ⁵⁷
			0,80206 ⁵¹				1,39530 ⁵⁸
			0,80241 ⁵⁵				
			0,80250 ⁵⁹				
	303,15	0,798	0,7984 ¹⁹	1194,1	1192,47 ³⁴	1,393	1,3928 ³⁷
			0,79899 ³⁵		1196,1 ³⁵		
			0,7980 ³⁶		1194 ³⁶		
	313,15	0,789	0,79028 ³⁵	1157,7	1159,5 ³⁵	1,389	1,3890 ³⁷
			0,78963 ⁴¹		1157,5 ⁴¹		
			0,78941 ⁴²		1157,3 ⁴²		
			0,78959 ⁴³		1157,1 ⁴³		
	323,15	0,780	0,7802 ³⁶	1120,7	1120,6 ³⁶	1,384	-

0,78055⁵⁷

- 1.(Hammond and Cooke 1992)
- 2.(Alonso et al. 2011)
- 3.(Cerón-Carrasco et al. 2014)
- 4.(Rana and Chaube 2013)
- 5.(Jiménez et al. 2001)
- 6.(Mokhtarani et al. 2009)
- 7.(Ortega 1982)
- 8.(Pang et al. 2007)
- 9.(Gupta*, Vibhu and Shukla 2003)
- 10.(Gurung and Roy 2006)
- 11.(Ali et al. 2005a)
- 12.(Resa, González and Goenaga 2006)
- 13.(Aminabhavi et al. 1993)
- 14.(Uosaki, Hamaguchi and Moriyoshi 1992)
- 15.(Francesconi and Comelli 1996)
- 16.(Orge et al. 1997)
- 17.(Segade et al. 2003)
- 18.(Aralaguppi and Baragi 2006)
- 19.(Rodriguez, Canosa and Tojo 2001)
- 20.(Wandschneider, Lehmann and Heintz 2008)
- 21.(Paez and Contreras 1989)
- 22.(González et al. 2008)
- 23.(Lee et al. 1997)
- 24.(Mikhail and Kimel 1963)
- 25.(Pikkarainen 1987)
- 26.(Gu et al. 2002)
- 27.(Ritzoulis and Fidantsi 2000)
- 28.(Kao and Tu 2011)
- 29.(Ku, Wang and Tu 2008)
- 30.(Iloukhani and Almasi 2009)
- 31.(Pereiro and Rodriguez 2008)
- 32.(Pereiro and Rodríguez 2007)
- 33.(Lee and Lin 1995)
- 34.(Troncoso et al. 2000)
- 35.(Bendiaf et al. 2015)
- 36.(Outcalt, Laesecke and Fortin 2010)
- 37.(Farhan and Awwad 2010)
- 38.(Wilson and Bradley 1964)
- 39.(Zorębski and Waligóra 2008)
- 40.(Papari et al. 2013)
- 41.(Valen et al. 2002)
- 42.(Giner et al. 2003)
- 43.(Gascon et al. 2002)
- 44.(Dubey and Sharma 2008)
- 45.(Varfolomeev et al. 2014)
- 46.(Zorębski et al. 2014)
- 47.(da Silva Jr and Aznar 2014)
- 48.(Lee and Park 2017)
- 49.(Aminabhavi and Banerjee 1998)
- 50.(Jiménez et al. 2000)
- 51.(Garriga et al. 2001)
- 52.(Canosa, Rodriguez and Tojo 2000)
- 53.(Bahadur et al. 2012)
- 54.(Ali et al. 2004)
- 55.(Resa et al. 2004)
- 56.(Aralaguppi, Jadar and Aminabhavi 1999)
- 57.(Bravo-Sanchez et al. 2010)
- 58.(Laavi et al. 2012)
- 59.(Neyband, Yousefi and Zarei 2015)

Tableau III.A.3. Les valeurs expérimentales de densités ρ , de vitesse du son u , du facteur de compressibilité isentropique κ_s , et de l'indice de réfraction pour les quatre systèmes binaires 2PhEE (1) + 1-propanol (2), ou 2-propanol (2), ou 1-butanol (2), ou 2-butanol (2) aux différentes températures (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K et à la pression $p = 0.1$ MPa.

x_1	ρ ($10^3 \cdot \text{Kg m}^{-3}$)	u (ms^{-1})	κ_s ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)	n_D
2-Phenoxyethanol (1) +1-Propanol (2)				
T=293,15K				
0,0000	0,803789	1224,28	830	1,385120
0,1045	0,855591	1281,02	712	1,411157
0,2026	0,897736	1328,32	631	1,433070
0,3043	0,935979	1372,88	567	1,452790
0,3974	0,967131	1410,45	520	1,468190
0,5027	0,998408	1449,74	477	1,483970
0,5992	1,024040	1482,42	444	1,496810
0,6951	1,047049	1512,06	418	1,508360
0,8044	1,070680	1543,02	392	1,520290
0,8590	1,081535	1557,42	381	1,525780
0,9018	1,089722	1568,17	373	1,529730
1,0000	1,107255	1591,75	356	1,538550
T=303,15 K				
0,0000	0,795733	1189,89	888	1,381150
0,1045	0,847406	1247,51	758	1,407840
0,2026	0,889435	1294,47	671	1,429660
0,3043	0,927615	1339,48	601	1,449200
0,3974	0,958704	1376,87	550	1,464550
0,5027	0,989926	1415,80	504	1,480310
0,5992	1,015525	1448,33	469	1,493060
0,6951	1,038536	1478,49	440	1,504360
0,8044	1,062142	1508,69	414	1,516400
0,8590	1,073000	1522,88	402	1,521710
0,9018	1,081190	1534,10	393	1,525630
1,0000	1,098716	1557,39	375	1,534430

T=313,15 K

0,0000	0,787540	1156,04	950	1,377150
0,1045	0,839078	1214,02	809	1,404640
0,2026	0,881015	1261,13	714	1,426040
0,3043	0,919132	1306,44	637	1,445500
0,3974	0,950169	1343,51	583	1,460640
0,5027	0,981354	1382,32	533	1,476220
0,5992	1,006936	1414,72	496	1,489200
0,6951	1,029940	1444,84	465	1,500310
0,8044	1,053540	1474,80	436	1,512430
0,8590	1,064401	1488,93	424	1,517550
0,9018	1,072601	1500,20	414	1,521320
1,0000	1,090130	1522,86	396	1,529980

T=323,15 K

0,0000	0,779160	1122,47	102	1,373050
0,1045	0,830591	1180,73	864	1,401260
0,2026	0,872440	1228,02	760	1,422560
0,3043	0,910509	1273,34	677	1,441680
0,3974	0,941509	1310,43	619	1,456850
0,5027	0,972671	1349,11	565	1,472570
0,5992	0,998249	1381,40	525	1,485350
0,6951	1,021260	1411,33	492	1,496650
0,8044	1,044870	1441,22	461	1,508350
0,8590	1,055738	1455,30	447	1,513520

2-Phenoxyethanol (1) +2-Propanol (2)**T=293,15K**

0,0000	0,785326	1157,80	950	1,377110
0,0980	0,836703	1223,77	798	1,403100
0,1981	0,882351	1282,48	689	1,427100
0,3023	0,924078	1337,73	605	1,448390

0,3974	0,957761	1383,42	546	1,465370
0,4981	0,989757	1427,26	496	1,481530
0,6071	1,020481	1470,31	453	1,496300
0,7009	1,044309	1503,62	424	1,508020
0,7974	1,066495	1534,72	398	1,518380
0,8826	1,084581	1559,78	379	1,527420
1,0000	1,107255	1591,75	356	1,538550

T=303,15K

0,0000	0,776836	1122,62	1020	1,372910
0,0980	0,828116	1189,49	853	1,400060
0,1981	0,873697	1248,01	735	1,423430
0,3023	0,915403	1303,73	643	1,444720
0,3974	0,949066	1348,82	579	1,461980
0,4981	0,981076	1392,88	525	1,478050
0,6071	1,011811	1435,58	480	1,493370
0,7009	1,035665	1468,87	448	1,504810
0,7974	1,057880	1499,98	420	1,514920
0,8826	1,075998	1525,10	400	1,523590
1,0000	1,098716	1557,39	375	1,534430

T=313,15 K

0,0000	0,768038	1087,42	1100	1,368590
0,0980	0,819255	1154,17	916	1,396230
0,1981	0,864829	1213,44	785	1,420090
0,3023	0,906536	1268,96	685	1,441680
0,3974	0,940220	1314,51	616	1,459110
0,4981	0,972270	1358,56	557	1,475340
0,6071	1,003049	1401,58	508	1,490530
0,7009	1,026942	1434,58	473	1,501560
0,7974	1,049202	1465,73	444	1,511680
0,8826	1,067361	1490,91	421	1,519910
1,0000	1,090130	1522,86	396	1,529980

T=323,15 K

0,0000	0,758858	1051,82	1190	1,364060
0,0980	0,810094	1119,00	986	1,392610
0,1981	0,855711	1178,73	841	1,416710
0,3023	0,897474	1234,45	731	1,438410
0,3974	0,931221	1280,25	655	1,456220
0,4981	0,963325	1324,42	592	1,472400
0,6071	0,994170	1367,19	538	1,487490
0,7009	1,018124	1400,55	501	1,498040
0,7974	1,040445	1431,77	469	1,508000
0,8826	1,058658	1457,03	445	1,515700
1,0000	1,081496	1489,07	417	1,525630

2-Phenoxyethanol (1) +1-Butanol (2)**T=293,15**

0,0000	0,809963	1258,41	780	1,399260
0,1033	0,851415	1298,29	697	1,418660
0,1974	0,886519	1333,30	635	1,435170
0,2967	0,920770	1368,87	580	1,451320
0,3958	0,952703	1403,66	533	1,466370
0,4913	0,981474	1436,36	494	1,479670
0,6029	1,012693	1473,19	455	1,494490
0,6971	1,037389	1503,22	427	1,506090
0,7989	1,062316	1534,26	400	1,517610
0,9011	1,085834	1563,71	377	1,528490
1,0000	1,107255	1591,75	356	1,538550

T= 303,15 K

0,0000	0,802293	1225,01	831	1,395280
0,1033	0,843580	1265,29	740	1,414690
0,1974	0,878545	1299,88	674	1,431240

0,2967	0,912679	1335,56	614	1,447400
0,3958	0,944507	1370,28	564	1,462410
0,4913	0,973193	1402,92	522	1,475690
0,6029	1,004337	1439,95	480	1,490500
0,6971	1,028968	1469,32	450	1,501930
0,7989	1,053842	1500,03	422	1,513530
0,9011	1,077344	1530,07	396	1,524410
1,0000	1,098716	1557,39	375	1,534430

T=313,15 K

0,0000	0,794506	1191,82	886	1,391350
0,1033	0,835621	1232,29	788	1,410870
0,1974	0,870462	1266,95	716	1,427600
0,2967	0,904486	1302,70	651	1,443550
0,3958	0,936221	1337,41	597	1,458430
0,4913	0,964832	1369,93	552	1,471630
0,6029	0,995896	1406,34	508	1,486290
0,6971	1,020483	1435,92	475	1,497710
0,7989	1,045314	1466,40	445	1,509260
0,9011	1,068779	1495,71	418	1,520020
1,0000	1,090130	1522,86	396	1,529980

T=323,15 K

0,0000	0,786540	1158,69	947	1,387030
0,1033	0,827504	1199,36	840	1,406860
0,1974	0,862235	1234,28	761	1,423530
0,2967	0,896163	1270,12	692	1,439610
0,3958	0,927819	1304,82	633	1,454240
0,4913	0,956366	1337,23	585	1,467480
0,6029	0,987370	1373,42	537	1,482160
0,6971	1,011919	1402,84	502	1,493630
0,7989	1,036716	1433,09	470	1,504980
0,9011	1,060165	1462,55	441	1,515730
1,0000	1,081496	1489,07	417	1,525630

2-Phenoxyethanol (1) +2-Butanol (2)**T=293,15**

0,0000	0,806467	1230,14	819	1,397490
0,1062	0,849075	1276,84	722	1,417540
0,2025	0,885016	1316,79	652	1,434340
0,3030	0,919956	1357,02	590	1,450960
0,3989	0,951131	1394,08	541	1,465510
0,5066	0,983896	1433,99	494	1,480880
0,6032	1,011149	1468,31	459	1,493730
0,7042	1,037943	1502,57	427	1,506270
0,8005	1,061942	1533,21	401	1,517550
0,9011	1,085405	1563,16	377	1,528480
1,0000	1,107255	1591,75	356	1,538550

T= 303,15 K

0,0000	0,798152	1194,05	879	1,393050
0,1062	0,840677	1241,83	771	1,413350
0,2025	0,876552	1281,82	694	1,430570
0,3030	0,911447	1322,30	627	1,447000
0,3989	0,942595	1359,53	574	1,461550
0,5066	0,975348	1399,72	523	1,476960
0,6032	1,002579	1433,82	485	1,489980
0,7042	1,029389	1468,44	451	1,502600
0,8005	1,053374	1498,57	423	1,513530
0,9011	1,076866	1529,21	397	1,524260
1,0000	1,098716	1557,39	375	1,534430

T=313,15 K

0,0000	0,789472	1157,66	945	1,388820
0,1062	0,831978	1205,81	827	1,409480

0,2025	0,867852	1246,78	741	1,426720
0,3030	0,902751	1287,68	668	1,443210
0,3989	0,933904	1325,13	610	1,457840
0,5066	0,966667	1365,46	555	1,473070
0,6032	0,993910	1399,63	514	1,485960
0,7042	1,020731	1433,78	477	1,498570
0,8005	1,044743	1464,39	446	1,509620
0,9011	1,068254	1494,62	419	1,520160
1,0000	1,090130	1522,86	396	1,529980

T=323,15 K

0,0000	0,780374	1120,67	1020	1,383900
0,1062	0,822959	1169,82	888	1,404970
0,2025	0,858890	1211,51	793	1,422580
0,3030	0,893840	1252,94	713	1,439140
0,3989	0,925036	1290,74	649	1,453770
0,5066	0,957845	1331,30	589	1,469080
0,6032	0,985125	1365,58	544	1,481790
0,7042	1,011985	1399,79	504	1,494300
0,8005	1,036032	1430,48	472	1,505510
0,9011	1,059582	1460,76	442	1,516110
1,0000	1,081496	1489,07	417	1,525630

Tableau III.A.4 Le volume molaire d'excès V_m^E , la déviation en indice de réfraction Δn_D et la déviation en compression isentropique $\Delta \kappa_s$ pour les systèmes binaires (2-Phenoxyethanol (1) + 1-Propanol (2), + 2-Propanol (2), + 1-Butanol(2), ou + 2-Butanol(2)) à (293.15, 303.15, 313.15, 323.15) K et à $p = 1 \times 10^5$ Pa.

x_1	293.15 K			303.15 K			313.15 K			323.15 K		
	$10^3 \cdot V_m^E$ / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Δn_D	$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s$ / Pa^{-1}	$10^3 \cdot V_m^E$ / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Δn_D	$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s$ / Pa^{-1}	$10^3 \cdot V_m^E$ / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Δn_D	$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s$ / Pa^{-1}	$10^3 \cdot V_m^E$ / $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Δn_D	$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s$ / Pa^{-1}

2-Phenoxyethanol (1) + 1-Propanol(2)

0,0000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00
0,1045	-0,219	0,010	-68,31	-0,227	0,011	-75,80	-0,235	0,012	-83,55	-0,244	0,012	-92,18
0,2026	-0,339	0,017	-102,77	-0,350	0,017	-112,83	-0,362	0,018	-124,10	-0,374	0,019	-136,69
0,3043	-0,398	0,021	-119,07	-0,412	0,021	-130,85	-0,426	0,022	-143,92	-0,441	0,022	-158,20
0,3974	-0,425	0,022	-122,08	-0,439	0,022	-133,78	-0,452	0,023	-146,67	-0,467	0,023	-161,04
0,5027	-0,410	0,022	-115,41	-0,421	0,022	-126,09	-0,433	0,022	-138,06	-0,446	0,023	-151,35
0,5992	-0,370	0,020	-101,90	-0,379	0,020	-111,17	-0,390	0,020	-121,62	-0,402	0,021	-133,19
0,6951	-0,309	0,017	-83,12	-0,319	0,017	-90,97	-0,328	0,017	-99,54	-0,338	0,018	-108,85
0,8044	-0,217	0,012	-56,80	-0,222	0,012	-61,83	-0,228	0,012	-67,63	-0,235	0,013	-73,93
0,8590	-0,159	0,009	-42,03	-0,163	0,009	-45,64	-0,167	0,009	-49,96	-0,172	0,009	-54,60
0,9018	-0,116	0,006	-29,80	-0,120	0,006	-32,56	-0,124	0,006	-35,76	-0,128	0,006	-39,04
1,0000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00

2-Phenoxyethanol (1) + 2-Propanol(2)

0,0000	0,000	0	0,00	0,000	0	0,00	0,000	0	0,00	0,000	0	0,00
0,0980	-0,288	0,010	-93,71	-0,295	0,011	-2,11	-0,307	0,012	-2,31	-0,324	0,013	-2,50
0,1981	-0,451	0,018	-143,30	-0,463	0,019	-3,47	-0,483	0,020	-3,81	-0,512	0,021	-4,20
0,3023	-0,543	0,022	-165,81	-0,560	0,023	-5,12	-0,583	0,024	-5,33	-0,617	0,026	-6,14
0,3974	-0,564	0,024	-168,51	-0,580	0,025	-5,75	-0,605	0,026	-6,30	-0,641	0,028	-6,93
0,4981	-0,555	0,024	-158,30	-0,572	0,025	-6,11	-0,596	0,026	-6,68	-0,630	0,028	-7,34
0,6071	-0,488	0,021	-136,33	-0,502	0,022	-5,98	-0,524	0,024	-6,53	-0,553	0,025	-7,15
0,7009	-0,407	0,018	-110,44	-0,419	0,019	-5,07	-0,436	0,020	-5,50	-0,460	0,021	-6,00
0,7974	-0,287	0,013	-78,62	-0,295	0,013	-4,20	-0,307	0,014	-4,55	-0,325	0,015	-5,04
0,8826	-0,176	0,008	-47,12	-0,181	0,008	-2,34	-0,189	0,009	-2,24	-0,200	0,009	-2,40
1,0000	0,000	0	0,00	0,000	0	-0,84	0,000	0	-0,87	0,000	0	-0,92

2-Phenoxyethanol (1) + 1-Butanol(2)

0,0000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00
0,1033	-0,122	0,005	-39,11	-0,126	0,005	-43,11	-0,129	0,005	-47,36	-0,133	0,006	-52,15
0,1974	-0,211	0,008	-61,58	-0,216	0,008	-67,08	-0,222	0,009	-73,58	-0,229	0,009	-81,11
0,2967	-0,248	0,011	-74,49	-0,254	0,011	-81,24	-0,261	0,011	-89,07	-0,269	0,011	-98,04
0,3958	-0,272	0,012	-79,39	-0,278	0,012	-86,50	-0,285	0,012	-94,77	-0,295	0,012	-104,17
0,4913	-0,278	0,012	-77,87	-0,284	0,012	-84,80	-0,291	0,012	-92,82	-0,300	0,012	-101,86
0,6029	-0,249	0,011	-69,49	-0,255	0,011	-75,85	-0,260	0,011	-82,63	-0,268	0,012	-90,52
0,6971	-0,220	0,010	-58,06	-0,224	0,010	-63,04	-0,229	0,010	-68,90	-0,236	0,010	-75,41
0,7989	-0,156	0,007	-41,68	-0,158	0,007	-45,12	-0,162	0,007	-49,34	-0,166	0,007	-53,94
0,9011	-0,080	0,004	-21,65	-0,084	0,004	-23,78	-0,085	0,004	-25,81	-0,088	0,004	-28,44
1,0000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00

2-Phenoxyethanol (1) + 2-Butanol(2)

0,0000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00
0,1062	-0,093	0,005	-47,84	-0,100	0,005	-53,94	-0,111	0,006	-60,12	-0,131	0,006	-68,32
0,2025	-0,159	0,008	-74,00	-0,169	0,009	-82,45	-0,188	0,009	-92,57	-0,218	0,010	-104,89
0,3030	-0,205	0,011	-88,86	-0,218	0,011	-98,71	-0,241	0,012	-110,57	-0,278	0,012	-124,87
0,3989	-0,232	0,012	-93,76	-0,246	0,012	-103,93	-0,271	0,013	-116,12	-0,309	0,013	-130,79
0,5066	-0,254	0,012	-90,64	-0,268	0,012	-100,40	-0,293	0,013	-111,91	-0,330	0,013	-125,67
0,6032	-0,227	0,011	-81,42	-0,239	0,012	-89,85	-0,261	0,012	-100,01	-0,294	0,012	-112,04
0,7042	-0,194	0,009	-66,64	-0,206	0,010	-73,65	-0,223	0,010	-81,53	-0,250	0,011	-91,13
0,8005	-0,149	0,007	-48,23	-0,156	0,007	-52,97	-0,169	0,008	-58,85	-0,189	0,008	-65,68
0,9011	-0,072	0,004	-25,18	-0,077	0,004	-27,93	-0,084	0,004	-30,84	-0,094	0,004	-34,37
1,0000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,00

Tableau III.A.5. Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires (2-Phenoxyethanol (1) + 1-Propanol (2), + 2-Propanol (2), + 1-Butanol (2), or + 2-Butanol (2)) à différentes températures et à $p = 0.1$ MPa.

	T (K)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	Σ
{2-phenoxyethanol (1) + 1-propanol (2)}							
V_m^E ($10^3 \times m^3, \text{mol}^{-1}$)	293,15	-1,644	0,533	-0,200	0,195	-0,137	0,003
	303,15	-1,691	0,563	-0,225	0,195	-0,137	0,003
	313,15	-1,741	0,592	-0,240	0,192	-0,139	0,003
	323,15	-1,794	0,620	-0,258	0,208	-0,151	0,003
$\Delta\kappa_S$ ($10^{-12} \times \text{Pa}^{-1}$)	293,15	-462,61	207,97	-90,35	62,84	-38,36	0,06
	303,15	-505,95	230,03	-100,78	76,06	-49,38	0,26
	313,15	-554,08	255,82	-115,98	82,14	-52,63	0,39
	323,15	-607,45	284,31	-129,97	91,76	-59,14	0,36
Δn_D	293,15	0,087	-0,027	0,005	0,006	-	0,000
	303,15	0,088	-0,028	0,009	0,003	-	0,000
	313,15	0,089	-0,026	0,014	-0,008	-	0,000
	323,15	0,091	-0,024	0,018	-0,017	-	0,000
2-phenoxyethanol (1) + 2-propanol (2)							
V_m^E ($10^3 \times m^3, \text{mol}^{-1}$)	293,15	-2,209	0,734	-0,211	0,396	-0,260	0,004
	303,15	-2,273	0,764	-0,188	0,380	-0,305	0,004
	313,15	-2,369	0,796	-0,232	0,390	-0,250	0,004
	323,15	-2,504	0,857	-0,250	0,389	-0,262	0,004
$\Delta\kappa_S$ ($10^{-12} \times \text{Pa}^{-1}$)	293,15	-632,52	308,96	-143,95	106,76	-68,44	0,25
	303,15	-695,57	345,46	-160,65	126,54	-88,49	0,47
	313,15	-768,36	385,66	-184,00	137,58	-89,39	0,26
	323,15	-853,17	435,59	-211,07	154,32	-100,50	0,28
Δn_D	293,15	0,095	-0,029	0,000	0,004	-	0,000
	303,15	0,099	-0,023	0,004	-0,014	-	0,000
	313,15	0,105	-0,024	0,004	-0,011	-	0,000
	323,15	0,111	-0,024	0,003	-0,018	-	0,000

2-phenoxyethanol (1) + 1-Butanol (2)

V_m^E ($10^3 \times m^3, mol^{-1}$)	293,15	-1,098	0,203	-0,080	0,144	-	0,006
	303,15	-1,122	0,219	-0,094	0,129	-	0,005
	313,15	-1,149	0,231	-0,091	0,121	-	0,006
	323,15	-1,184	0,247	-0,094	0,110	-	0,006
$\Delta\kappa_S$ ($10^{-12} \times Pa^{-1}$)	293,15	-309,51	99,05	-37,58	21,65	-0,42	0,09
	303,15	-337,64	108,32	-30,07	26,68	-24,71	0,07
	313,15	-369,11	120,73	-36,91	28,48	-21,43	0,08
	323,15	-405,04	136,46	-41,44	26,54	-25,68	0,07
Δn_D	293,15	0,048	-0,007	0,000	-0,002	-	0,000
	303,15	0,049	-0,008	0,000	0,000	-	0,000
	313,15	0,049	-0,009	0,002	-0,001	-	0,000
	323,15	0,050	-0,009	0,004	-0,004	-	0,000

2-phenoxyethanol (1) + 2-Butanol (2)

V_m^E ($10^3 \times m^3, mol^{-1}$)	293,15	-0,982	0,024	0,117	0,105	-	0,006
	303,15	-1,036	0,033	0,110	0,105	-	0,006
	313,15	-1,133	0,068	0,108	0,094	-	0,006
	323,15	-1,282	0,122	0,090	0,105	-	0,006
$\Delta\kappa_S$ ($10^{-12} \times Pa^{-1}$)	293,15	-364,11	121,84	-43,25	27,60	-7,85	0,09
	303,15	-403,26	137,46	-43,01	36,63	-28,85	0,20
	313,15	-449,41	160,21	-54,61	33,27	-18,94	0,10
	323,15	-504,73	186,54	-65,59	38,42	-21,54	0,11
Δn_D	293,15	0,048	-0,006	0,001	0,001	-	0,000
	303,15	0,050	-0,005	0,001	-0,006	-	0,000
	313,15	0,051	-0,007	0,004	-0,003	-	0,000
	323,15	0,054	-0,010	0,007	0,002	-	0,000

Figure 1 (a)

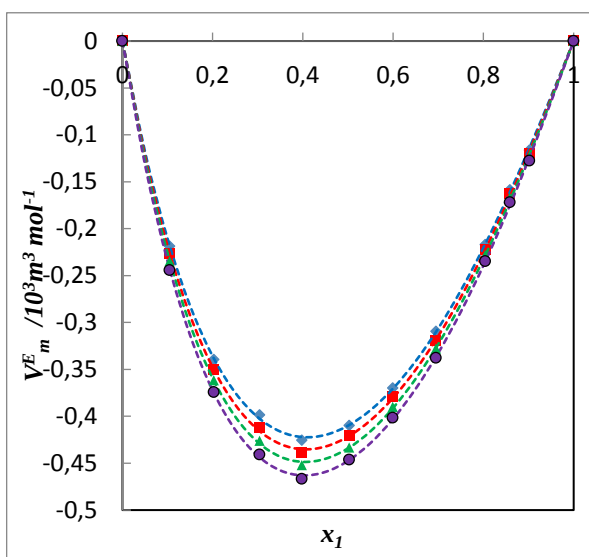


Figure 1 (b)

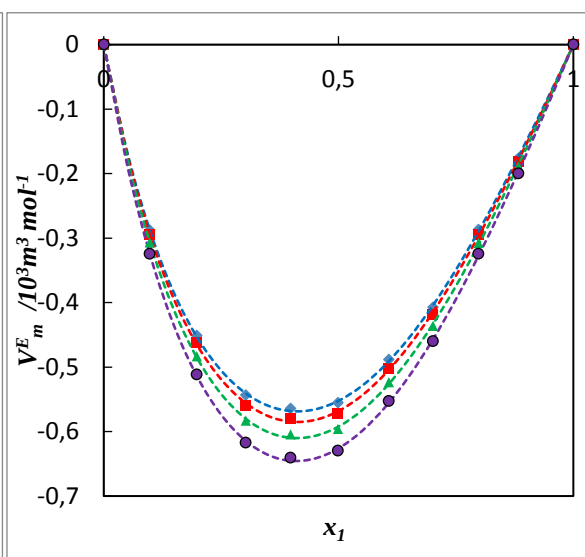


Figure 1 (c)

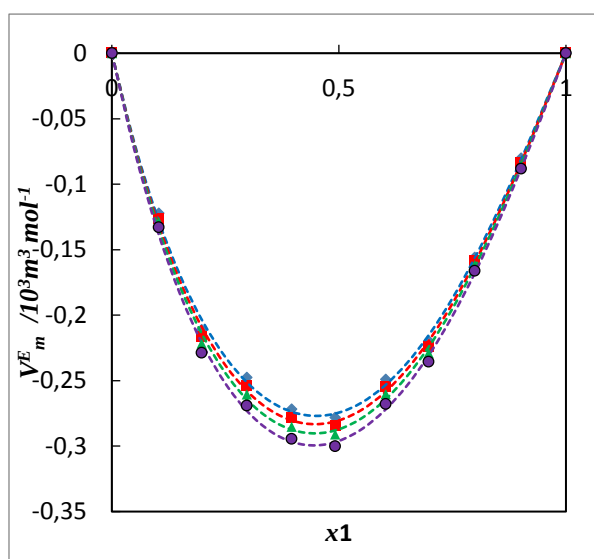


Figure 1 (d)

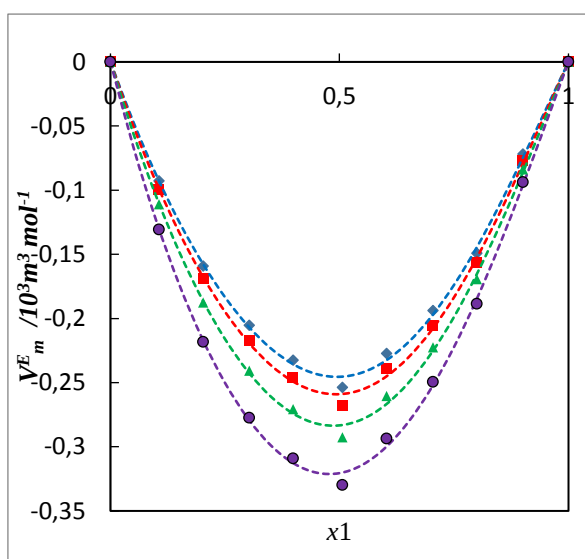


Figure III.A.1. Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (--) Les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Figure 2 (a)

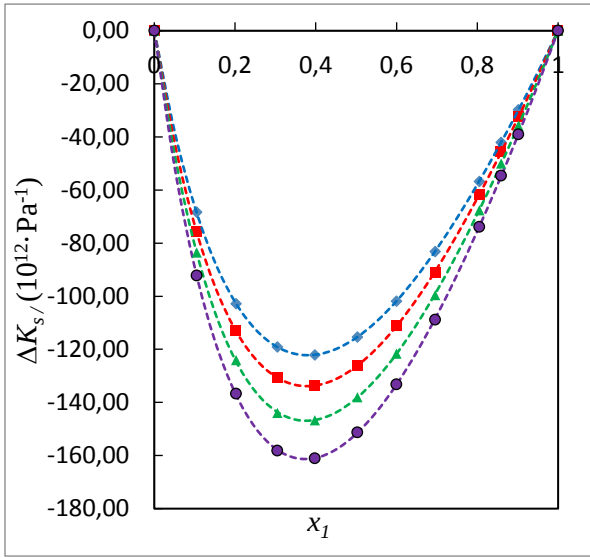


Figure 2 (b)

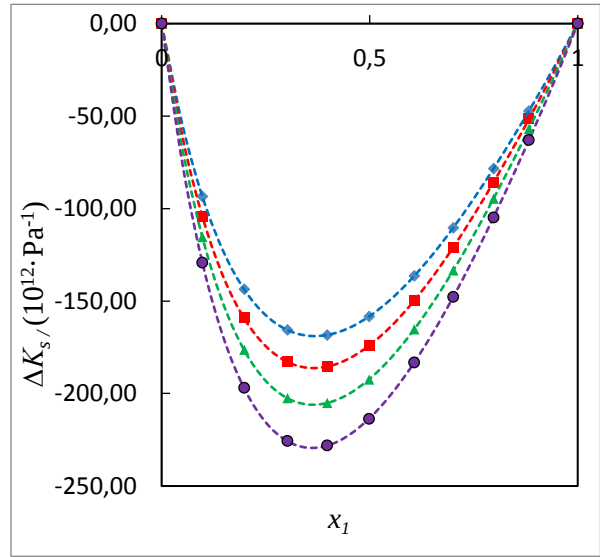


Figure 2 (c)

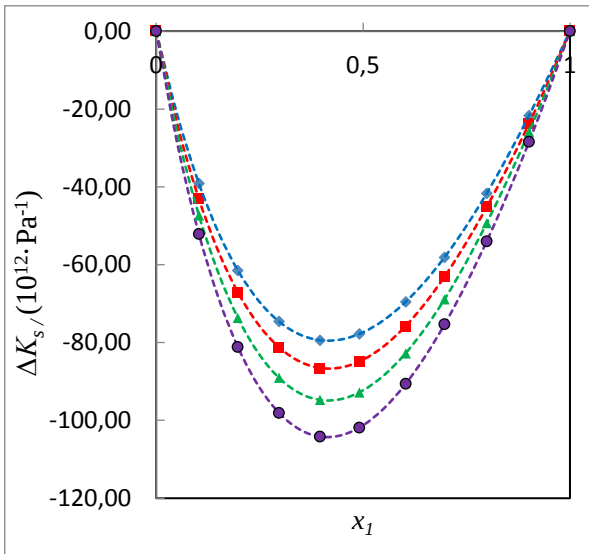


Figure 2 (d)

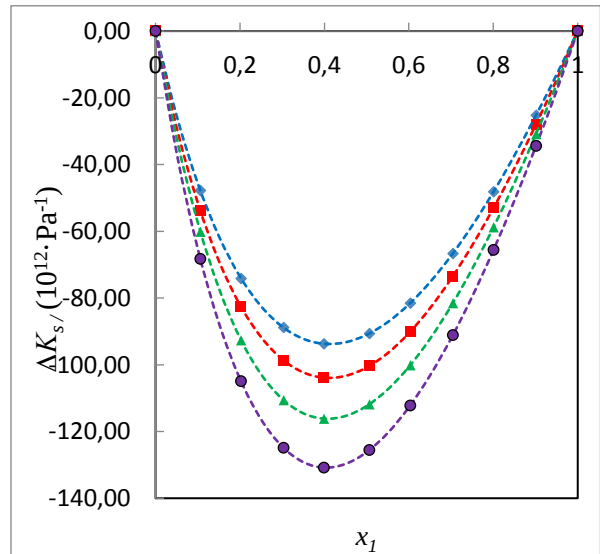


Figure III.A.2. Variation de La déviation en compression isentropique, $\Delta\kappa_s$, du système binaire :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (---) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Figure 3 (a)

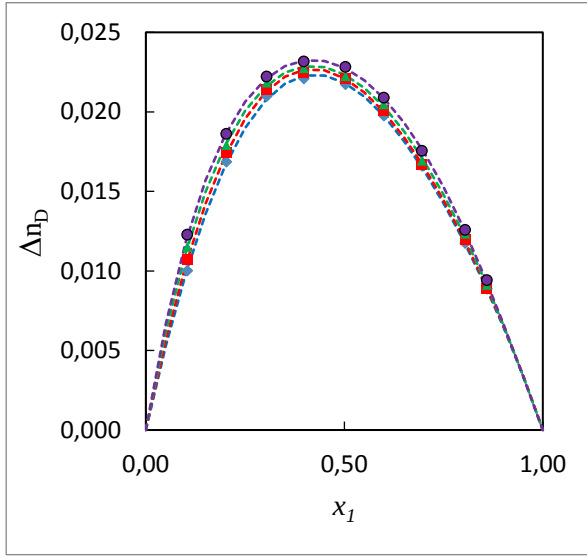


Figure 3 (b)

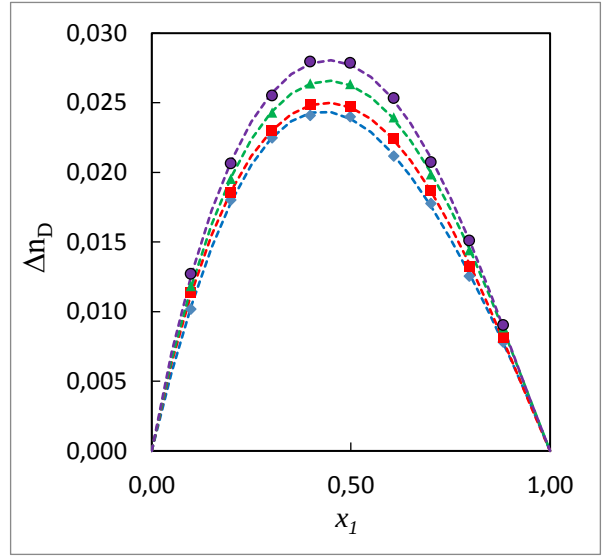


Figure 3 (c)

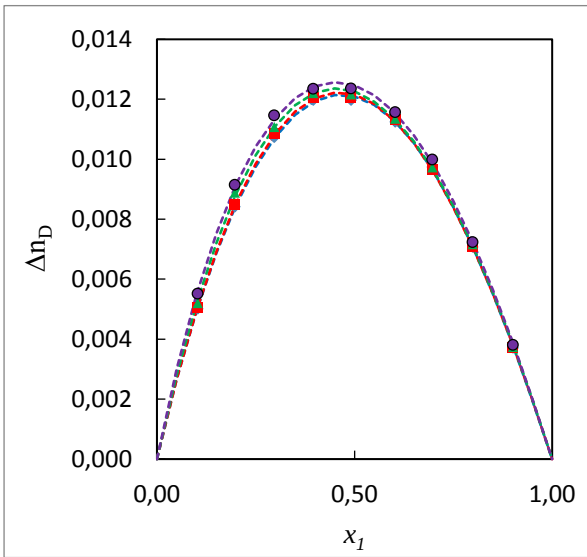


Figure 3 (d)

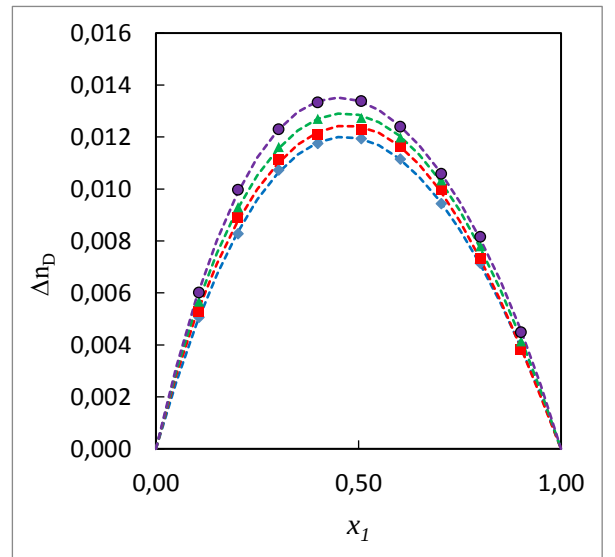


Figure III.A.3. Variation de La déviation en l'indice de réfraction, Δn_D , du système binaire : (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K ($\blacklozenge$), 303.15 K ($\blacklozenge$), 313.15 K ($\blacktriangle$) et 323.15 K ($\bullet$). (--) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

PARTIE B : Étude des Propriétés Thermophysiques

Les vitesses théoriques des systèmes binaires (2PhEE + 1-propanol ou du 2-propanol ou du 1-butanol ou du 2-butanol) sont calculées à l'aide de plusieurs modèles théoriques de mélanges liquides tels que Nomoto (NOM), Van Deal (IMR) (Nomoto 1958), la méthode de vitesse spécifique de Rao (Rao) et par la dépendance à l'impédance (IR). Ces dernières ont été comparées aux résultats expérimentaux.

Nous avons décrit la nature et l'étendue de l'interaction dans le mélange binaire en calculant les différents paramètres acoustiques tels que l'impédance acoustique spécifique (Z), l'association relative (R_A), la tension superficielle (σ), le paramètre d'interaction (χ), le degré d'attraction intermoléculaire (a), La déviation de l'impédance acoustique (Z) et de la longueur libre intermoléculaire (L_f). Leurs valeurs ont été corrélées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Le paramètre de Khi-Carré (Chi-square tests) été calculé afin de déterminer la qualité de l'ajustement. Les pourcentages moyens d'erreurs sont appliqués pour étudier l'applicabilité relative de ces théories aux systèmes étudiés.

Introduction

Les données de vitesse du son sont très importantes pour estimer les propriétés thermodynamiques et prédire la nature de l'interaction moléculaire entre les molécules d'un mélanges qui trouvent des applications pratiques dans les procédés chimiques et industriels (Ravichandran and Ramanathan 2012, Gutta 2013, Sahu, Nath and Paikaray 2012).

Les propriétés thermophysiques telles que l'impédance acoustique spécifique (Z), l'association relative (R_A), la tension superficielle (σ), le paramètre d'interaction (χ), le degré d'attraction intermoléculaire (a) et la longueur libre intermoléculaire (L_f) jouent un rôle important pour la compréhension précise des interactions pour les systèmes binaires étudiés.

Nous rapportons également les valeurs expérimentales des vitesses du son ainsi que les valeurs théoriques calculées en utilisant la théorie de Nomoto (NOM), la relation du mélange idéal de Van Deal (IMR), la méthode de vitesse spécifique de Rao (R) et la relation de l'impédance (IR)(Srinivasa Krishna et al. 2014) sur toute la gamme des fractions molaires. L'applicabilité relative de ces théories aux systèmes considérés a été vérifiée et discutée.

III.B.1. Paramètres acoustiques et thermodynamiques

Les différentes paramètres acoustiques et thermodynamiques ont été déterminés selon les équations théoriques suivantes :

- La longueur libre intermoléculaire

$$L_f = k (K_s)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

Où k est le constant de Jacobson (Jacobson 1952) [$k = (93.875 + 0.375T) \times 10^{-8}$] et dépend de 'T'

- L'impédance acoustique (Specific acoustical impedance) (Z):

$$Z = \rho C \quad (\text{III.8})$$

- L'association Relative (R_A):

$$R_A = (\rho/\rho_o) (\mu_o/\mu)^{1/3} \quad (\text{III.9})$$

- Le parameter d'interaction (χ) :

$$\chi = (\mu_{\text{exp}}^2 / \mu_{\text{ideal}}^2) - 1 \quad (\text{III.10})$$

- La Tension superficielle (σ) :

$$\sigma = 6.3 \times 10^{-4} \rho \mu^{3/2} \quad (\text{III.11})$$

- Le degré d'attraction intermoléculaire :

$$a = \left(\frac{\mu^2}{\mu_{\text{im}}^2} \right) - 1 \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Où, } \mu_{\text{im}}^2 = \frac{1}{(x_1 M_1 + x_2 M_2) \left(\frac{x_1}{M_1 \mu_1^2} + \frac{x_2}{M_2 \mu_2^2} \right)}$$

- **Pourcentage moyen d'erreur**

Nous calculons le pourcentage d'erreur moyen selon la relation suivante

$$\text{APE} = (1/n \sum (u_{\text{mix(ops)}} - u_{\text{mix(cal)}}) / u_{\text{mix(ops)}}) * 100\% \quad (\text{III.13})$$

Où, n est le nombre d'essais effectués.

$u_{\text{mix}}(\text{ops})$: Les valeurs expérimentales des vitesses du son.

$u_{\text{mix}}(\text{cal})$: Les valeurs calculées théoriquement des vitesses du son.

- **Test du χ^2 de Karl Pearson :**

Selon Karl Pearson, la valeur du χ^2 est évaluée pour les mélanges liquides binaires étudiés comme suivant (Jang 1993) :

$$\chi^2 = \left(\sum_{i=1}^n (u_{\text{mix}(\text{obs})} - u_{\text{mix}(\text{cal})})^2 / u_{\text{mix}(\text{cal})} \right) \quad (\text{III.14})$$

III.B.2. Modèles d'estimation

L'estimation de la vitesse du son des mélanges binaires ou multi-composants a fait l'objet d'étude au cours des dernières années, avec différents modèles empiriques ou semi-empiriques appliqués à l'optimisation industrielle.

Les relations suivantes ont été utilisées pour l'estimation théorique de la vitesse du son dans les mélanges binaires étudiés.

III.B.2.1.Relation de NOMOTO(Nomoto 1958)

$$u_{\text{nom}} = \left[\frac{X_1 R_1 + X_2 R_2}{X_1 V_1 + X_2 V_2} \right]^3 \quad (\text{III.15})$$

Où

$$R_1 = \frac{M_1 u_1^{1/2}}{\rho_1}, \quad R_2 = \frac{M_2 u_2^{1/2}}{\rho_2}, \quad V_1 = \frac{M_1}{\rho_1}, \quad V_2 = \frac{M_2}{\rho_2}$$

x_1, x_2 : Fractions molaires (pour chaque liquide).

M_1, M_2 : Masse molaire de chaque phase.

u_1, u_2 : Vitesses du son (pour chaque liquide).

V_1, V_2 : Volume molaire de chaque liquide dans le système binaire.

III.B.2.2. Relation de Van Deal (Van Deal ideal mixing relation (IMR))(Thennarasu and Meenakshi 2011).

$$u_{IMR} = \left[\left(\frac{x_1}{M_1 u_1^2} + \frac{x_2}{M_2 u_2^2} \right) \right]^{-1/2} [(x_1 M_1 + x_2 M_2)]^{1/2} \quad (III.16)$$

x_1, x_2 : Fraction molaire (pour chaque liquide).

M_1, M_2 : Masse molaire de chaque phase.

u_1, u_2 : Vitesses du son (pour chaque liquide).

III.B.2.3. Relation de l'impédance (IR)

L'expression d'impédance dépendance donnée comme suivant (Baluja and Parsania 1995):

$$u_{IDR} = \left(\frac{\sum x_i Z_i}{\sum x_i \rho_i} \right) \quad (III.17)$$

x_i, ρ_i et Z_i qui sont la fraction molaire, la densité et l'impédance acoustique.

III.B.2.4. Relation de Rao (R):

La relation de Rao est donnée par l'expression suivante (Jacobson 1952) :

$$u_R = \sum (x_i r_i \rho_i)^3 \quad (III.18)$$

Où, r_i est la vitesse de son spécifique de Rao qui est donnée par $r_i = \frac{u^{1/3}}{\rho_i}$

III.B.3. Résultats et Discussion

III.B.3.1. Propriétés dérivées

Les valeurs mesurées de la densité (ρ) et de la vitesse du son (u) ont été utilisées pour calculer les différents paramètres thermodynamiques : l'impédance acoustique spécifique (Z), l'association relative (R_A), la tension superficielle (σ), le paramètre d'interaction (χ), le degré d'attraction intermoléculaire (a) et la longueur libre intermoléculaire (L_f) en utilisant les équations (1-6). Ensuite ont été déterminées les déviations de la longueur libre intermoléculaire (ΔL_f) et celle de l'impédance acoustique spécifique (ΔZ) pour les systèmes étudiés aux températures (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.B.2.

Les valeurs de l'association Relative (R_A) et de la tension superficielle (σ) calculées augmentent avec l'augmentation de la concentration x_1 . Les valeurs de la tension superficielle (σ) diminuent avec l'augmentation de la température pour tous les systèmes binaires étudiés.

Pour les valeurs du paramètre d'interaction (χ) et du degré d'attraction intermoléculaire (a), elles augmentent avec l'augmentation de la température et elles sont positives pour tous les systèmes binaires. À notre connaissance, il n'existe aucune donnée disponible dans la littérature pour comparer nos résultats.

L'association relative (R_A) est une fonction de la vitesse des ultrasons. Elle est influencée par deux facteurs qui sont : la solvation du soluté et la rupture des structures du solvant lors de l'addition du soluté. Dans ce cas, il y a deux possibilités : soit l'augmentation ou la diminution de R_A . La diminution continue de R_A en fonction de la concentration de 2-PhEE indique la décomposition de la structure du solvant. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.B.1.

Nous pouvons remarquer que les valeurs de l'association relative R_A restent pratiquement inchangées dans les fractions molaires supérieures de 2PhEE ; ce qui est corroboré par la diminution du paramètre d'interaction χ (Figure III.B.2.). L'association relative R_A présente une tendance à la baisse et le paramètre d'interaction χ à la hausse avec l'augmentation de la température pour toutes les concentrations. L'élévation de la température augmente la distance entre les surfaces des molécules, et par conséquent l'augmentation de L_f ; ce qui favorise la diminution des forces répulsives et l'augmentation de l'interaction dipôle-dipôle.

- **Déviati on en longueur libre intermoléculaire (ΔL_f)**

La déviati on en longueur libre intermoléculaire ΔL_f est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta L_f (x) = L_f - \sum_i x_i L_{f_i} \quad (\text{III.19})$$

L_f : Longueur libre intermoléculaire

x_i : Fraction molaire

Les résultats de la longueur libre intermoléculaire L_f pour les systèmes étudiés dans l'intervalle de température T considéré sont présentés dans tableau III.B.1. Nous remarquons que les valeurs de la longueur libre intermoléculaire L_f augmentent en fonction de l'augmentation de température à une composition fixe pour tous les systèmes, et diminue en fonction de l'augmentation de la concentration à une température fixe pour tous les systèmes. Les valeurs de ΔL_f sont négatives pour tous les systèmes binaires pour chaque température.

La Figure III.B.3 illustre bien que la déviati on en longueur libre intermoléculaire L_f est négative et ayant une valeur maximale à la fraction molaire (0,40) sur toute la gamme de composition dans les

quatre températures ; cela indique un réajustement structurale des molécules qui composent le mélange binaire et un emballage serré des molécules (Sujata and Rita2 2013).

Les dernières études ont montré que la déviation en longueur libre intermoléculaire ΔL_f devient de plus en plus négative à mesure qu'augmente la force d'interaction entre les molécules. Cependant, la moindre amplitude de ΔL_f suggère qu'il y a présence de faibles forces interactives dans le système.

La diminution de la déviation en longueur libre intermoléculaire ΔL_f avec l'augmentation de la concentration indique que l'interaction au niveau des fractions molaires supérieures est faible (Sujata and Rita2 2013).

- **Déviation en l'impédance acoustique spécifique (ΔZ)**

La déviation en impédance acoustique spécifique, ΔZ , a été calculée à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$\Delta Z (x) = Z - \sum_i x_i Z_i \quad (\text{III.20})$$

Z : Impédance acoustique spécifique.

x_i : Fraction molaire.

Les résultats de l'impédance acoustique spécifique Z pour les systèmes étudiés à (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K sont présentés dans le tableau III.B.1. Les valeurs de l'impédance acoustique spécifique, Z , diminuent avec une augmentation de la température à une composition fixe et augmentent avec une augmentation de la concentration à une température fixe pour tous les systèmes étudiés.

Les valeurs de ΔZ sont positives pour tous les systèmes sur toute la gamme de composition. La figure III.B.4 indique l'association des molécules dans le système est plus d'un type d'interactions telle que l'interaction dipôle-dipôle prédominante avec des faibles forces de dispersion.

III.B.3.2. Corrélation des propriétés dérivées

Pour tous les systèmes étudiés, les résultats obtenus (fonction d'excès et déviations) pour chaque température ont été corrélés par une équation de type Redlich-Kister, exprimée sous la forme :

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (\text{III.21})$$

Où X , est la déviation de la longueur libre intermoléculaire ΔL_f ou la déviation de l'impédance acoustique spécifique ΔZ . Les valeurs des paramètres d'ajustement A_i ont été évaluées par la méthode des moindres carrés. Les résultats ainsi que leurs écarts-types correspondants σ obtenus à l'aide de l'équation (III.22) sont donnés dans le tableau III.B.2 et représentés sur les Figures III.B.3. (a-d) et III.B.4 (a-d).

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp } i} - X_{\text{calc}})^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.22})$$

Où

N : Le nombre des points expérimentaux.

k : Le nombre des paramètres de l'équation de Redlich-Kister.

Les déviations standard entre les valeurs expérimentales et celles calculées à l'aide de l'équation de Redlich-Kister sont également donnés dans le tableau III.B.2. Leurs valeurs très faibles aux températures étudiées pour tous les systèmes binaires.

La diminution de la longueur libre intermoléculaire (L_f) en fonction de l'augmentation de la concentration explique la formation de groupe des molécules de soluté (état comprimé).

III.B.3.3. Les modèles d'estimation

A partir de l'interaction entre les molécules composant le mélange binaire, nous pouvons étudier et expliquer les écarts observés entre les valeurs théoriques des vitesses ultrasonores avec celles obtenues expérimentalement.

Pour but de comparaison, le tableau III.B.3 présente les valeurs théoriques (calculées en utilisant les quatre relations précédentes) et expérimentales des vitesses du son ainsi que le pourcentage d'écart entre elles. Les écarts remarqués sont dus aux limitations et aux approximations incorporées dans ces théories.

Nous avons remarqué que les valeurs de χ^2 et de celles de APE sont minimales pour les deux relations Nomoto (NOM) et Van Deal (IMR) par rapport à celles obtenues par d'autres théories. La raison la plus importante de l'écart par rapport aux valeurs expérimentales de la vitesse ultrasonore est l'association moléculaire. Donc les relations de Nomoto et de Van Deal conviennent mieux à la prédiction de la vitesse du son pour les systèmes étudiés à différentes températures, et les relations de l'impédance et de Rao sont moins appropriées.

Dans tous les systèmes, la relation de vitesse du son de Rao ne donne pas un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Conclusion

La vitesse du son prédite par les relations (NOM, IMR, R et IR) a été comparée aux valeurs de vitesse mesurées expérimentalement à différentes températures (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K pour les mélanges binaires (2-phénoxyéthanol+1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol). On peut conclure que la relation de Nomoto convient le mieux à tous les mélanges binaires étudiés.

La déviation observée entre les valeurs théoriques de la vitesse et celles expérimentales est attribuée à la présence d'interactions intermoléculaires dans les systèmes étudiés.

Tableau III.B.1 Les paramètres expérimentaux (ρ , u) et les paramètres dérivés (L_f , Z , R_A , a , σ , χ) pour les systèmes binaires (2PhEE + 1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) à (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K.

x_1	d (10^3 kg/m^3)	U (m/s)	$L_f(10^{-11} \text{ m})$	Z ($10^3 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	R_A	σ (N/m)	χ	a
2PhEE (1) + 1-PROPANOL (2)								
298.15								
0.0000	0.803789	1224.28	0.56	984.06	-	-	0.0000	0.0000
0.1045	0.855591	1281.02	0.52	1096.03	0.7188	22.8599	0.0293	0.1469
0.2026	0.897736	1328.32	0.49	1192.48	0.7633	25.9428	0.0461	0.2632
0.3043	0.935979	1372.88	0.47	1284.99	0.8046	29.0194	0.0558	0.3580
0.3974	0.967131	1410.45	0.45	1364.09	0.8389	31.7399	0.0594	0.4184
0.5027	0.998408	1449.74	0.43	1447.43	0.8740	34.6927	0.0587	0.4525
0.5992	1.024040	1482.42	0.41	1518.06	0.9032	37.2626	0.0532	0.4470
0.6951	1.047049	1512.06	0.40	1583.20	0.9296	39.6867	0.0442	0.4042
0.8044	1.070680	1543.02	0.39	1652.08	0.9570	42.3046	0.0307	0.3077
0.8590	1.081535	1557.42	0.38	1684.40	0.9697	43.5522	0.0228	0.2396
0.9018	1.089722	1568.17	0.38	1708.87	0.9793	44.5045	0.0161	0.1765
1.0000	1.107255	1591.75	0.37	1762.47	-	-	0.0000	0.0000
303.15 K								
0.0000	0.795733	1189.89	0.59	946.83	-	-	0.0000	0.0000
0.1045	0.847406	1247.51	0.55	1057.15	0.7163	21.6543	0.0315	0.1511
0.2026	0.889435	1294.47	0.52	1151.35	0.7611	24.6122	0.0482	0.2690
0.3043	0.927615	1339.48	0.49	1242.52	0.8029	27.5928	0.0589	0.3667
0.3974	0.958704	1376.87	0.47	1320.01	0.8375	30.2139	0.0622	0.4282
0.5027	0.989926	1415.80	0.45	1401.54	0.8728	33.0558	0.0608	0.4625
0.5992	1.015525	1448.33	0.43	1470.82	0.9022	35.5368	0.0550	0.4568
0.6951	1.038536	1478.49	0.42	1535.47	0.9290	37.9053	0.0464	0.4143
0.8044	1.062142	1508.69	0.41	1602.44	0.9565	40.4124	0.0315	0.3144
0.8590	1.073000	1522.88	0.40	1634.05	0.9693	41.6139	0.0231	0.2446
0.9018	1.081190	1534.10	0.40	1658.65	0.9791	42.5573	0.0169	0.1809
1.0000	1.098716	1557.39	0.39	1711.13	-	-	0.0000	0.0000
313.15 K								
0.0000	0.787540	1156.04	0.63	910.43	-	-	0.0000	0.0000
0.1045	0.839078	1214.02	0.58	1018.66	0.7137	20.4825	0.0332	0.1544
0.2026	0.881015	1261.13	0.54	1111.07	0.7589	23.3322	0.0506	0.2750
0.3043	0.919132	1306.44	0.51	1200.79	0.8011	26.2145	0.0621	0.3756
0.3974	0.950169	1343.51	0.49	1276.56	0.8360	28.7345	0.0651	0.4380
0.5027	0.981354	1382.32	0.47	1356.55	0.8716	31.4769	0.0635	0.4731
0.5992	1.006936	1414.72	0.45	1424.53	0.9013	33.8726	0.0573	0.4674
0.6951	1.029940	1444.84	0.44	1488.10	0.9284	36.1650	0.0485	0.4242
0.8044	1.053540	1474.80	0.42	1553.76	0.9562	38.5848	0.0329	0.3220
0.8590	1.064401	1488.93	0.42	1584.82	0.9691	39.7475	0.0243	0.2506
0.9018	1.072601	1500.20	0.41	1609.12	0.9790	40.6651	0.0181	0.1857
1.0000	1.090130	1522.86	0.40	1660.12	-	-	0.0000	0.0000

323.15 K

0.0000	0.779160	1122.47	0.66	874.58	-	-	0.0000	0.0000
0.1045	0.830591	1180.73	0.61	980.70	0.7108	19.3485	0.0347	0.1578
0.2026	0.872440	1228.02	0.57	1071.37	0.7565	22.0929	0.0530	0.2813
0.3043	0.910509	1273.34	0.54	1159.39	0.7991	24.8704	0.0647	0.3842
0.3974	0.941509	1310.43	0.51	1233.78	0.8343	27.3022	0.0678	0.4482
0.5027	0.972671	1349.11	0.49	1312.24	0.8703	29.9475	0.0659	0.4842
0.5992	0.998249	1381.40	0.47	1378.98	0.9002	32.2610	0.0594	0.4784
0.6951	1.021260	1411.33	0.46	1441.33	0.9276	34.4737	0.0500	0.4340
0.8044	1.044870	1441.22	0.44	1505.89	0.9557	36.8154	0.0339	0.3296
0.8590	1.055738	1455.30	0.44	1536.42	0.9687	37.9405	0.0251	0.2566
0.9018	1.063949	1466.47	0.43	1560.25	0.9788	38.8268	0.0185	0.1900
1.0000	1.081496	1489.07	0.42	1610.42	-	-	0.0000	0.0000

2PhEE (1) + 2-PROPANOL (2)**298.15 K**

0	0.785296	1157.8	0.60	909.22	-	-	0.0000	0.0000
0.0980	0.836703	1223.77	0.55	1023.93	0.6923	20.64	0.0395	0.1644
0.1981	0.882351	1282.48	0.51	1131.60	0.7415	23.98	0.0632	0.3074
0.3023	0.924078	1337.73	0.48	1236.17	0.7876	27.38	0.0771	0.4265
0.3974	0.957761	1383.42	0.46	1324.99	0.8255	30.38	0.0815	0.5024
0.4981	0.989757	1427.26	0.44	1412.64	0.8620	33.45	0.0791	0.5430
0.6071	1.020481	1470.31	0.42	1500.42	0.8976	36.62	0.0702	0.5363
0.7009	1.044309	1503.62	0.40	1570.24	0.9254	39.20	0.0578	0.4835
0.7974	1.066495	1534.72	0.39	1663.50	0.9567	42.74	0.0416	0.4267
0.8826	1.084581	1559.78	0.38	1691.71	0.9729	43.84	0.0248	0.2485
1.0000	1.107255	1591.75	0.37	1762.47	-	-	0.0000	0.0000

303.15 K

0	0.776836	1122.62	0.64	872.09	-	-	0.0000	0.0000
0.0980	0.828116	1189.49	0.58	985.04	0.6890	19.48	0.0421	0.1696
0.1981	0.873697	1248.01	0.54	1090.38	0.7386	22.68	0.0660	0.3156
0.3023	0.915403	1303.73	0.51	1193.44	0.7852	25.97	0.0808	0.4388
0.3974	0.949066	1348.82	0.48	1280.12	0.8234	28.85	0.0842	0.5155
0.4981	0.981076	1392.88	0.46	1366.52	0.8603	31.82	0.0818	0.5579
0.6071	1.011811	1435.58	0.44	1452.54	0.8962	34.88	0.0719	0.5505
0.7009	1.035665	1468.87	0.42	1521.26	0.9244	37.38	0.0591	0.4964
0.7974	1.057880	1499.98	0.41	1613.37	0.9561	40.83	0.0422	0.4384
0.8826	1.075998	1525.1	0.40	1641.00	0.9725	41.88	0.0250	0.2552
1.0000	1.098716	1557.39	0.39	1711.13	-	-	0.0000	0.0000

313.15 K

0	0.768038	1087.42	0.67	835.18	-	-	0.0000	0.0000
0.0980	0.819255	1154.17	0.61	945.56	0.6852	18.32	0.0431	0.1731
0.1981	0.864829	1213.44	0.57	1049.42	0.7355	21.42	0.0689	0.3242
0.3023	0.906536	1268.96	0.53	1150.36	0.7825	24.58	0.0836	0.4503
0.3974	0.940220	1314.51	0.50	1235.93	0.8212	27.37	0.0876	0.5304
0.4981	0.972270	1358.56	0.48	1320.89	0.8586	30.24	0.0849	0.5742
0.6071	1.003049	1401.58	0.46	1405.85	0.8950	33.21	0.0750	0.5675
0.7009	1.026942	1434.58	0.44	1473.23	0.9235	35.62	0.0612	0.5114
0.7974	1.049202	1465.73	0.43	1564.27	0.9557	38.98	0.0438	0.4522

0.8826	1.067361	1490.91	0.42	1591.34	0.9722	39.99	0.0262	0.2634
1.0000	1.090130	1522.86	0.40	1660.12	-	-	0.0000	0.0000

323.15 K

0	0.758858	1051.82	0.71	798.18	-	-	0.0000	0.0000
0.0980	0.810094	1119.00	0.65	906.50	0.6810	17.19	0.0450	0.1780
0.1981	0.855711	1178.73	0.60	1008.65	0.7319	20.18	0.0721	0.3341
0.3023	0.897474	1234.45	0.56	1107.89	0.7796	23.23	0.0870	0.4642
0.3974	0.931221	1280.25	0.53	1192.20	0.8188	25.93	0.0912	0.5473
0.4981	0.963325	1324.42	0.50	1275.85	0.8566	28.71	0.0882	0.5929
0.6071	0.994170	1367.19	0.48	1359.22	0.8935	31.57	0.0772	0.5854
0.7009	1.018124	1400.55	0.46	1425.93	0.9224	33.92	0.0632	0.5284
0.7974	1.040445	1431.77	0.45	1515.96	0.9551	37.19	0.0452	0.4676
0.8826	1.058658	1457.03	0.43	1542.50	0.9718	38.17	0.0270	0.2724
1.0000	1.081496	1489.07	0.42	1610.42	-	-	0.0000	0.0000

2PhEE-G (1) + 1-BUTANOL (2)**298.15**

0.0000	0.809963	1258.41	0.55	1019.27	-	-	0.0000	0.0000
0.1033	0.851415	1298.29	0.52	1105.38	0.7184	23.15	0.0084	0.0798
0.1974	0.886519	1333.30	0.49	1182.00	0.7547	25.60	0.0138	0.1416
0.2967	0.920770	1368.87	0.47	1260.41	0.7908	28.19	0.0171	0.1934
0.3958	0.952703	1403.66	0.45	1337.27	0.8251	30.81	0.0192	0.2304
0.4913	0.981474	1436.36	0.43	1409.75	0.8566	33.35	0.0200	0.2498
0.6029	1.012693	1473.19	0.42	1491.89	0.8913	36.30	0.0190	0.2491
0.6971	1.037389	1503.22	0.40	1559.42	0.9192	38.80	0.0168	0.2270
0.7989	1.062316	1534.26	0.39	1629.87	0.9477	41.45	0.0126	0.1784
0.9011	1.085834	1563.71	0.38	1697.93	0.9749	44.08	0.0063	0.1013
1.0000	1.107255	1591.75	0.37	1762.47	-	-	0.0000	0.0000

303.15 K

0.0000	0.802293	1225.01	0.58	982.82	-	-	0.0000	0.0000
0.1033	0.843580	1265.29	0.54	1067.37	0.7164	21.97	0.0095	0.0819
0.1974	0.878545	1299.88	0.52	1142.00	0.7529	24.31	0.0144	0.1442
0.2967	0.912679	1335.56	0.49	1218.94	0.7892	26.81	0.0181	0.1973
0.3958	0.944507	1370.28	0.47	1294.24	0.8237	29.33	0.0203	0.2351
0.4913	0.973193	1402.92	0.46	1365.31	0.8554	31.78	0.0212	0.2551
0.6029	1.004337	1439.95	0.44	1446.20	0.8905	34.65	0.0205	0.2550
0.6971	1.028968	1469.32	0.42	1511.88	0.9185	37.04	0.0174	0.2316
0.7989	1.053842	1500.03	0.41	1580.79	0.9472	39.60	0.0128	0.1818
0.9011	1.077344	1530.07	0.40	1648.41	0.9748	42.16	0.0073	0.1043
1.0000	1.098716	1557.39	0.39	1711.13	-	-	0.0000	0.0000

313.15

0.0000	0.79451	1191.82	0.60	946.91	-	-	0.0000	0.0000
0.1033	0.83562	1232.29	0.57	1029.73	0.7143	20.82	0.0103	0.0837
0.1974	0.87046	1266.95	0.54	1102.83	0.7510	23.07	0.0156	0.1475
0.2967	0.90449	1302.70	0.52	1178.27	0.7876	25.48	0.0197	0.2020
0.3958	0.93622	1337.41	0.50	1252.11	0.8224	27.91	0.0221	0.2408
0.4913	0.96483	1369.93	0.48	1321.75	0.8544	30.27	0.0230	0.2612
0.6029	0.99590	1406.34	0.46	1400.57	0.8896	33.02	0.0216	0.2604

0.6971	1.02048	1435.92	0.44	1465.33	0.9179	35.34	0.0189	0.2373
0.7989	1.04531	1466.40	0.43	1532.85	0.9469	37.81	0.0140	0.1863
0.9011	1.06878	1495.71	0.42	1598.58	0.9746	40.27	0.0075	0.1064
1.0000	1.09013	1522.86	0.40	1660.12	-	-	0.0000	0.0000

323.15

0.0000	0.786540	1158.69	0.63	911.36	-	-	0.0000	0.0000
0.1033	0.827504	1199.36	0.60	992.48	0.7119	19.70	0.0110	0.0857
0.1974	0.862235	1234.28	0.57	1064.24	0.7489	21.87	0.0170	0.1512
0.2967	0.896163	1270.12	0.54	1138.23	0.7858	24.19	0.0215	0.2072
0.3958	0.927819	1304.82	0.52	1210.64	0.8210	26.54	0.0240	0.2470
0.4913	0.956366	1337.23	0.50	1278.88	0.8532	28.81	0.0247	0.2679
0.6029	0.987370	1373.42	0.48	1356.07	0.8887	31.46	0.0230	0.2670
0.6971	1.011919	1402.84	0.46	1419.56	0.9172	33.70	0.0201	0.2433
0.7989	1.036716	1433.09	0.45	1485.71	0.9464	36.08	0.0148	0.1910
0.9011	1.060165	1462.55	0.43	1550.54	0.9744	38.47	0.0085	0.1096
1.0000	1.081496	1489.07	0.42	1610.42			0.0000	0.0000

2PhEE-G (1) + 2-BUTANOL (2)**298.15**

0.0000	0.806467	1230.14	0.56	992.07	-	-	0.0000	0.0000
0.1062	0.849075	1276.84	0.53	1084.13	0.7125	22.49	0.0131	0.0913
0.2025	0.885016	1316.79	0.50	1165.38	0.7503	25.06	0.0207	0.1610
0.3030	0.919956	1357.02	0.47	1248.40	0.7878	27.79	0.0260	0.2193
0.3989	0.951131	1394.08	0.45	1325.95	0.8219	30.42	0.0289	0.2588
0.5066	0.983896	1433.99	0.43	1410.90	0.8582	33.39	0.0295	0.2811
0.6032	1.011149	1468.31	0.42	1484.68	0.8890	36.04	0.0279	0.2788
0.7042	1.037943	1502.57	0.40	1559.58	0.9196	38.80	0.0241	0.2513
0.8005	1.061942	1533.21	0.39	1628.18	0.9472	41.39	0.0180	0.1983
0.9011	1.085405	1563.16	0.38	1696.66	0.9744	44.03	0.0092	0.1132
1.0000	1.107255	1591.75	0.37	1762.47	-	-	0.0000	0.0000

303.15 K

0.0000	0.798152	1194.05	0.59	953.03	-	-	0.0000	0.0000
0.1062	0.840677	1241.83	0.55	1043.98	0.7095	21.25	0.0150	0.0950
0.2025	0.876552	1281.82	0.53	1123.58	0.7477	23.73	0.0225	0.1663
0.3030	0.911447	1322.3	0.50	1205.21	0.7855	26.36	0.0280	0.2264
0.3989	0.942595	1359.53	0.48	1281.49	0.8199	28.90	0.0309	0.2671
0.5066	0.975348	1399.72	0.46	1365.21	0.8567	31.78	0.0316	0.2904
0.6032	1.002579	1433.82	0.44	1437.52	0.8877	34.34	0.0293	0.2876
0.7042	1.029389	1468.44	0.42	1511.60	0.9187	37.02	0.0257	0.2597
0.8005	1.053374	1498.57	0.41	1578.55	0.9465	39.51	0.0185	0.2042
0.9011	1.076866	1529.21	0.40	1646.75	0.9742	42.10	0.0102	0.1174
1.0000	1.098716	1557.39	0.39	1711.13	-	-	0.0000	0.0000

313.15 K

0.0000	0.789472	1157.66	0.62	913.94	-	-	0.0000	0.0000
0.1062	0.831978	1205.81	0.58	1003.21	0.7061	20.02	0.0157	0.0977
0.2025	0.867852	1246.78	0.55	1082.02	0.7448	22.42	0.0248	0.1724
0.3030	0.902751	1287.68	0.52	1162.45	0.7831	24.97	0.0308	0.2348
0.3989	0.933904	1325.13	0.50	1237.54	0.8179	27.43	0.0337	0.2769

0.5066	0.966667	1365.46	0.48	1319.95	0.8551	30.21	0.0343	0.3011
0.6032	0.993910	1399.63	0.46	1391.11	0.8864	32.69	0.0317	0.2981
0.7042	1.020731	1433.78	0.44	1463.50	0.9177	35.27	0.0269	0.2684
0.8005	1.044743	1464.39	0.43	1529.91	0.9459	37.70	0.0199	0.2118
0.9011	1.068254	1494.62	0.42	1596.63	0.9738	40.19	0.0106	0.1214
1.0000	1.090130	1522.86	0.40	1660.12	-	-	0.0000	0.0000

323.15 K

0.0000	0.780374	1120.67	0.66	874.54	-	-	0.0000	0.0000
0.1062	0.822959	1169.82	0.61	962.71	0.7021	18.82	0.0174	0.1017
0.2025	0.858890	1211.51	0.58	1040.55	0.7414	21.15	0.0273	0.1796
0.3030	0.893840	1252.94	0.55	1119.93	0.7803	23.61	0.0338	0.2445
0.3989	0.925036	1290.74	0.53	1193.98	0.8155	25.99	0.0368	0.2884
0.5066	0.957845	1331.3	0.50	1275.18	0.8532	28.69	0.0371	0.3134
0.6032	0.985125	1365.58	0.48	1345.27	0.8850	31.09	0.0341	0.3102
0.7042	1.011985	1399.79	0.46	1416.57	0.9166	33.59	0.0287	0.2792
0.8005	1.036032	1430.48	0.45	1482.02	0.9452	35.94	0.0212	0.2203
0.9011	1.059582	1460.76	0.43	1547.80	0.9735	38.36	0.0112	0.1262
1.0000	1.081496	1489.07	0.42	1610.42	-	-	0.0000	0.0000

(L_t) : la longueur libre intermoléculaire, (Z) l'impédance acoustique spécifique, (RA) : l'association relative,
 (σ) : la tension superficielle (N/m), (χ) : le paramètre d'interaction, (a) : le degré d'attraction intermoléculaire

Tableau III.B.2 Résultats expérimentaux des paramètres A_i et les déviations standard pour les systèmes binaires étudiés à différentes températures et à une pression $p = 0,1$ MPa selon l'équation de Redlich-Kister.

	T (K)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
2-phenoxyethanol (1) + 1-propanol (2)							
ΔLf	293.15	-0.1733	0.0463	-0.0237	-0.0336	-0.0764	0.000
	303.15	-0.1871	0.0512	-0.0262	-0.0328	-0.0829	0.000
	313.15	-0.2014	0.0569	-0.0300	-0.0347	-0.0863	0.000
	323.15	-0.2167	0.0627	-0.0329	-0.0363	-0.0920	0.000
Δz	293.15	288.160	-34.169	0.705	-15.136	11.662	0.07
	303.15	282.512	-33.634	2.253	-18.764	11.456	0.30
	313.15	277.646	-33.698	4.715	-13.319	11.042	0.39
	323.15	271.670	-33.442	4.064	-12.275	11.130	0.35
2-phenoxyethanol (1) + 2-propanol (2)							
ΔLf	293.15	-0.203	0.082	-0.032	0.025	-0.0165	0.000
	303.15	-0.221	0.091	-0.035	0.029	-0.022	0.000
	313.15	-0.240	0.099	-0.039	0.030	-0.021	0.000
	323.15	-0.261	0.110	-0.044	0.032	-0.023	0.000
Δz	293.15	313.763	-30.035	-2.036	-20.235	9.474	0.10
	303.15	305.606	-31.881	-3.507	-21.582	13.461	0.29
	313.15	299.115	-28.998	-4.863	-17.971	12.980	0.12
	323.15	291.827	-29.354	-4.632	-13.796	12.120	0.10
2-phenoxyethanol (1) + 1-Butanol (2)							
ΔLf	293.15	-0.098	0.024	-0.009	0.006	0.002	0.000
	303.15	-0.106	0.026	-0.005	0.008	-0.009	0.000
	313.15	-0.114	0.028	-0.007	0.008	-0.006	0.000
	323.15	-0.124	0.032	-0.007	0.006	-0.008	0.000

Δz	293.15	100.924	8.584	10.191	-14.155	-15.441	0.14
	303.15	99.143	8.685	-6.233	-12.686	17.752	0.17
	313.15	97.583	8.800	-0.593	-12.057	6.578	0.09
	323.15	96.156	6.903	-3.752	-4.952	14.907	0.13

2-phenoxyethanol (1) + 2-Butanol (2)

ΔL_f	293.15	-0.114	0.029	-0.010	0.007	0.001	0.000
	303.15	-0.125	0.032	-0.007	0.010	-0.009	0.000
	313.15	-0.138	0.037	-0.010	0.008	-0.006	0.000
	323.15	-0.152	0.043	-0.011	0.008	-0.008	0.000

Δz	293.15	113.676	16.769	4.760	-16.247	-10.542	0.15
	303.15	111.903	16.025	-4.314	-16.669	12.062	0.26
	313.15	111.201	13.251	-2.890	-10.417	3.800	0.14
	323.15	110.609	11.431	-3.380	-9.308	3.790	0.14

Tableau III.B.3 Valeurs expérimentales et calculées de la vitesse du son ainsi que le pourcentage moyen d'erreur et les valeurs de χ^2 des systèmes binaires (2PhEE + 1-propanol ou 2-propanol ou 1-butanol ou 2-butanol) sur toute la gamme des fractions molaires à (293.15, 303.15, 313.15 et 323.15) K.

fraction molaire						$(\Delta u/u) \%$			
X	u_{exp}	u_{NOM}	u_{IMR}	u_R	u_{IDR}	u_{NOM}	u_{IMR}	u_R	u_{IDR}
2PhEE (1) + 1-PROPANOL (2)									
293.15 K									
0.1045	1281.02	1279.84	1280.86	1259.71	1275.17	0.0922	0.0128	1,6635	0,4566
0.2026	1328.32	1327.02	1328.38	1293.59	1319.55	0.0978	-0.0046	2,6148	0,6602
0.3043	1372.88	1371.52	1372.89	1329.34	1362.45	0.0993	-0.0006	3,1713	0,7601
0.3974	1410.45	1408.79	1410.01	1362.65	1399.20	0.1174	0.0312	3,3893	0,7975
0.5027	1449.74	1447.46	1448.42	1400.98	1438.16	0.1575	0.0914	3,3634	0,7989
0.5992	1482.42	1480.00	1480.71	1436.73	1471.64	0.1630	0.1154	3,0818	0,7272
0.6951	1512.06	1509.93	1510.40	1472.86	1503.00	0.1410	0.1100	2,5922	0,5992
0.8590	1557.42	1556.19	1541.66	1536.01	1552.63	0.0788	0.0883	1,3749	0,3079
0.9018	1568.17	1567.37	1556.35	1552.79	1564.83	0.0510	0.0688	0,9809	0,2130
APE	----	0.12	0.06	2.47	0.59	-	-	-	-
χ^2	----	0.02	0.00	9.04	0.50	-	-	-	-
303.15 K									
0.1045	1247.51	1245.23	1246.01	1225.25	1240.89	0.1824	0.1204	1,7844	0,5309
0.2026	1294.47	1292.30	1293.27	1259.07	1285.33	0.1678	0.0928	2,7345	0,7059
0.3043	1339.48	1336.74	1337.63	1294.79	1328.27	0.2049	0.1379	3,3363	0,8371
0.3974	1376.87	1374.00	1374.72	1328.07	1365.04	0.2084	0.1565	3,5440	0,8592
0.5027	1415.80	1412.69	1413.16	1366.40	1403.99	0.2198	0.1865	3,4892	0,8339
0.5992	1448.33	1445.29	1445.55	1402.16	1437.46	0.2102	0.1920	3,1875	0,7506
0.6951	1478.49	1475.28	1475.38	1438.32	1468.79	0.2174	0.2104	2,7169	0,6561
0.8590	1522.88	1521.69	1506.84	1501.54	1518.34	0.0784	0.1223	1,4012	0,2979
0.9018	1534.10	1532.91	1521.65	1518.35	1530.53	0.0778	0.0806	1,0266	0,2330
APE	----	0.19	0.14	2.58	0.63	-	-	-	-
χ^2	----	0.04	0.03	9.63	0.56	-	-	-	-
313.15 K									
0.1045	1214.02	1211.06	1211.61	1191.26	1207.05	0.2438	0.1984	1,8746	0,5739
0.2026	1261.13	1257.91	1258.53	1224.97	1251.48	0.2551	0.2064	2,8672	0,7650
0.3043	1306.44	1302.20	1302.67	1260.58	1294.38	0.3243	0.2889	3,5101	0,9233
0.3974	1343.51	1339.38	1339.64	1293.78	1331.09	0.3071	0.2882	3,7014	0,9241
0.5027	1382.32	1378.02	1378.04	1332.03	1369.97	0.3110	0.3094	3,6383	0,8934
0.5992	1414.72	1410.61	1410.46	1367.73	1403.35	0.2909	0.3010	3,3213	0,8035
0.6951	1444.84	1440.61	1440.37	1403.84	1434.59	0.2930	0.3094	2,8375	0,7094
0.8590	1488.93	1487.08	1471.97	1467.02	1483.97	0.1245	0.1917	1,4717	0,3329
0.9018	1500.20	1498.32	1486.86	1483.82	1496.11	0.1254	0.1387	1,0917	0,2728
APE	----	0.27	0.24	2.70	0.69	-	-	-	-
χ^2	----	0.09	0.08	10.30	0.65	-	-	-	-

323.15 K

0.1045	1180.73	1177.22	1177.53	1157.59	1173.57	0.2977	0.2712	1,9596	0,6062
0.2026	1228.02	1223.90	1224.14	1191.22	1218.05	0.3352	0.3164	2,9964	0,8119
0.3043	1273.34	1268.10	1268.09	1226.77	1260.96	0.4118	0.4123	3,6573	0,9722
0.3974	1310.43	1305.24	1304.99	1259.93	1297.67	0.3962	0.4150	3,8541	0,9736
0.5027	1349.11	1343.88	1343.41	1298.14	1336.52	0.3880	0.4228	3,7782	0,9334
0.5992	1381.40	1376.49	1375.90	1333.83	1369.85	0.3554	0.3980	3,4437	0,8357
0.6951	1411.33	1406.55	1405.94	1369.94	1401.04	0.3390	0.3822	2,9327	0,7293
0.8590	1455.30	1453.15	1437.73	1433.16	1450.30	0.1479	0.2419	1,5216	0,3435
0.9018	1466.47	1464.43	1452.74	1449.98	1462.40	0.1391	0.1759	1,1246	0,2774
APE	----	0.34	0.32	2.81	0.72	-	-	-	-
χ^2	----	0.13	0.15	10.87	0.69	-	-	-	-

2PhEE (1) + 2-PROPANOL (2)

293.15 K

0.0980	1223.77	1217.29	1216.45	1196.32	1215.44	0.5292	0.5982	2,2433	0,6809
0.1981	1282.48	1273.05	1271.28	1236.53	1269.89	0.7350	0.8735	3,5826	0,9816
0.3023	1337.73	1326.33	1323.74	1279.36	1322.37	0.8519	1.0461	4,3635	1,1485
0.3974	1383.42	1371.16	1368.05	1319.29	1366.88	0.8861	1.1109	4,6359	1,1953
0.4981	1427.26	1415.11	1411.75	1362.46	1410.88	0.8515	1.0864	4,5400	1,1476
0.6071	1470.31	1459.03	1455.77	1410.25	1455.23	0.7674	0.9886	4,0850	1,0258
0.7009	1503.62	1494.08	1491.21	1452.23	1490.91	0.6343	0.8252	3,4176	0,8454
0.7974	1534.72	1527.80	1525.60	1496.31	1525.48	0.4548	2.1916	4,0692	2,1993
0.8826	1559.78	1555.78	1554.38	1536.00	1554.35	0.2566	0.3465	1,5247	0,3479
APE	----	0.66	1.01	3.61	1.06	-	-	-	-
χ^2	----	0.61	1.67	16.64	1.81	-	-	-	-

303.15 K

0.0980	1189.49	1181.90	1180.72	1161.10	1180.52	0.6378	0.7372	2,3869	0,7539
0.1981	1248.01	1237.56	1235.21	1201.30	1235.18	0.8370	1.0259	3,7427	1,0277
0.3023	1303.73	1290.84	1287.50	1244.14	1287.82	0.9890	1.2450	4,5710	1,2206
0.3974	1348.82	1335.72	1331.80	1284.10	1332.44	0.9714	1.2618	4,7981	1,2145
0.4981	1392.88	1379.77	1375.61	1327.34	1376.51	0.9409	1.2399	4,7051	1,1753
0.6071	1435.58	1423.86	1419.86	1375.23	1420.90	0.8165	1.0949	4,2037	1,0224
0.7009	1468.87	1459.08	1455.58	1417.33	1456.60	0.6664	0.9048	3,5087	0,8354
0.7974	1525.10	1492.99	1490.32	1461.55	1491.17	0.4659	2.2807	4,1667	2,2250
0.8826	1525.10	1521.15	1519.46	1501.39	1520.03	0.2588	0.3699	1,5544	0,3325
APE	----	0.73	1.13	3.74	1.09	-	-	-	-
χ^2	----	0.72	1.96	19.52	1.84	-	-	-	-

313.15 K

0.0980	1154.17	1146.44	1144.93	1125.84	1145.59	0.6694	0.8006	2,4545	0,7433
0.1981	1213.44	1201.97	1199.03	1166.01	1200.45	0.9454	1.1873	3,9087	1,0702
0.3023	1268.96	1255.20	1251.12	1208.84	1253.24	1.0843	1.4056	4,7377	1,2392
0.3974	1314.51	1300.12	1295.39	1248.83	1297.95	1.0947	1.4546	4,9968	1,2600
0.4981	1358.56	1344.27	1339.29	1292.12	1342.08	1.0517	1.4187	4,8906	1,2133
0.6071	1401.58	1388.51	1383.76	1340.09	1386.49	0.9325	1.2717	4,3869	1,0763
0.7009	1434.58	1423.90	1419.75	1382.30	1422.19	0.7445	1.0337	3,6445	0,8637

0.7974	1490.91	1458.00	1454.84	1426.65	1456.73	0.5272	2.4190	4,3100	2,2924
0.8826	1490.91	1486.35	1484.35	1466.63	1485.56	0.3058	0.4398	1,6284	0,3586
APE	----	0.07	1.27	3.88	1.12	-	-	-	-
χ^2	----	0.88	2.37	20.60	1.91	-	-	-	-

323.15 K

0.0980	1119.00	1110.69	1108.79	1090.27	1110.44	0.7429	0.9123	2,5678	0,7651
0.1981	1178.73	1166.18	1162.58	1130.49	1165.67	1.0644	1.3699	4,0922	1,1083
0.3023	1234.45	1219.50	1214.56	1173.42	1218.74	1.2113	1.6111	4,9439	1,2723
0.3974	1280.25	1264.57	1258.88	1213.52	1263.67	1.2251	1.6689	5,2119	1,2953
0.4981	1324.42	1308.93	1302.98	1256.98	1307.97	1.1694	1.6188	5,0923	1,2423
0.6071	1367.19	1353.46	1347.81	1305.17	1352.52	1.0046	1.4178	4,5366	1,0729
0.7009	1400.55	1389.12	1384.20	1347.59	1388.30	0.8162	1.1672	3,7816	0,8749
0.7974	1457.03	1423.53	1419.79	1392.20	1422.90	0.5757	2.5557	4,4493	2,3426
0.8826	1457.03	1452.16	1449.80	1432.44	1451.76	0.3344	0.4963	1,6876	0,3619
APE	----	0.90	1.42	4.04	1.15	-	-	-	-
χ^2	----	1.06	2.85	21.75	1.94	-	-	-	-

2PhEE (1) + 1-BUTANOL (2)

293.15 K

0.1033	1298.29	1300.63	1302.31	1290.45	1303.76	-0.1799	-0.3096	0,6039	-0,4213
0.1974	1333.3	1337.23	1339.84	1320.10	1342.27	-0.2950	-0.4902	0,9901	-0,6728
0.2967	1368.87	1374.10	1377.19	1351.89	1380.33	-0.3822	-0.6079	1,2403	-0,8371
0.3958	1403.66	1409.18	1412.39	1384.13	1415.90	-0.3936	-0.6219	1,3915	-0,8718
0.4913	1436.36	1441.47	1444.52	1415.67	1448.09	-0.3555	-0.5678	1,4407	-0,8167
0.6029	1473.19	1477.43	1480.06	1453.13	1483.38	-0.2878	-0.4661	1,3616	-0,6914
0.6971	1503.22	1506.37	1508.49	1485.23	1511.34	-0.2093	-0.3506	1,1968	-0,5401
0.7989	1534.26	1536.32	1537.80	1520.48	1539.90	-0.1346	-0.2306	0,8984	-0,3677
0.9011	1563.71	1565.11	1565.86	1556.45	1566.99	-0.0895	-0.1372	0,4644	-0,2096
APE	----	-0.26	-0.42	1.07	-0.60	-	-	-	-
χ^2	----	0.10	0.26	1.62	0.52	-	-	-	-

303.15 K

0.1033	1265.29	1266.97	1268.50	1256.91	1270.30	-0.1332	-0.2539	0,6625	-0,3958
0.1974	1299.88	1303.40	1305.74	1286.43	1308.74	-0.2705	-0.4511	1,0344	-0,6816
0.2967	1335.56	1340.11	1342.88	1318.11	1346.71	-0.3404	-0.5478	1,3068	-0,8352
0.3958	1370.28	1375.06	1377.92	1350.23	1382.19	-0.3492	-0.5574	1,4630	-0,8692
0.4913	1402.92	1407.25	1409.95	1381.67	1414.29	-0.3090	-0.5013	1,5145	-0,8103
0.6029	1439.95	1443.14	1445.45	1419.03	1449.46	-0.2217	-0.3817	1,4525	-0,6602
0.6971	1469.32	1472.04	1473.89	1451.06	1477.32	-0.1848	-0.3107	1,2430	-0,5443
0.7989	1500.03	1501.97	1503.24	1486.23	1505.77	-0.1291	-0.2140	0,9200	-0,3826
0.9011	1530.07	1530.74	1531.38	1522.14	1532.74	-0.0440	-0.0858	0,5183	-0,1744
APE	----	-0.22	-0.37	1.12	-0.59	-	-	-	-
χ^2	----	0.07	0.20	1.76	0.50	-	-	-	-

313.15 K

0.1033	1232.29	1233.48	1234.86	1223.54	1237.00	-0.0968	-0.2087	0,7102	-0,3822
0.1974	1266.95	1269.67	1271.78	1252.91	1275.33	-0.2150	-0.3811	1,1082	-0,6616
0.2967	1302.7	1306.18	1308.64	1284.43	1313.18	-0.2672	-0.4563	1,4027	-0,8045
0.3958	1337.41	1340.97	1343.49	1316.41	1348.52	-0.2666	-0.4547	1,5705	-0,8310
0.4913	1369.93	1373.04	1375.40	1347.71	1380.49	-0.2268	-0.3990	1,6217	-0,7709
0.6029	1406.34	1408.81	1410.80	1384.93	1415.50	-0.1754	-0.3171	1,5225	-0,6514
0.6971	1435.92	1437.63	1439.21	1416.84	1443.23	-0.1188	-0.2291	1,3290	-0,5088
0.7989	1466.4	1467.50	1468.58	1451.90	1471.53	-0.0749	-0.1485	0,9891	-0,3498
0.9011	1495.71	1496.23	1496.77	1487.70	1498.35	-0.0351	-0.0709	0,5355	-0,1766
APE	----	-0.16	-0.30	1.20	-0.57	-	-	-	-
χ^2	----	0.04	0.13	1.96	0.45	-	-	-	-

313.15 K

0.1033	1199.36	1200.12	1201.33	1190.29	1203.86	-0.0634	-0.1646	0,7564	-0,3754
0.1974	1234.28	1236.15	1237.98	1219.56	1242.17	-0.1511	-0.2996	1,1926	-0,6391
0.2967	1270.12	1272.52	1274.64	1250.98	1279.97	-0.1889	-0.3558	1,5067	-0,7756
0.3958	1304.82	1307.22	1309.35	1282.88	1315.26	-0.1837	-0.3475	1,6816	-0,7999
0.4913	1337.23	1339.22	1341.19	1314.11	1347.16	-0.1485	-0.2963	1,7286	-0,7423
0.6029	1373.42	1374.94	1376.59	1351.26	1382.08	-0.1110	-0.2305	1,6133	-0,6304
0.6971	1402.84	1403.75	1405.04	1383.12	1409.72	-0.0651	-0.1566	1,4055	-0,4907
0.7989	1433.09	1433.64	1434.49	1418.14	1437.93	-0.0381	-0.0979	1,0429	-0,3380
0.9011	1462.55	1462.40	1449.80	1453.92	1464.66	0.0102	-0.0183	0,5898	-0,1442
APE	----	-0.10	-0.22	1.28	-0.55	-	-	-	-
χ^2	----	0.02	0.07	2.17	0.41	-	-	-	-

2PhEE (1) + 2-BUTANOL (2)

293.15 K

0.1062	1276.84	1276.70	1277.68	1265.63	1280.86	0.0113	-0.0655	0,8779	-0,3146
0.2025	1316.79	1316.98	1318.39	1298.41	1323.63	-0.0142	-0.1218	1,3959	-0,5195
0.3030	1357.02	1357.13	1358.69	1333.19	1365.30	-0.0081	-0.1228	1,7561	-0,6098
0.3989	1394.08	1393.79	1395.28	1366.97	1402.54	0.0206	-0.0862	1,9447	-0,6067
0.5066	1433.99	1433.11	1434.39	1405.56	1441.67	0.0610	-0.0278	1,9827	-0,5355
0.6032	1468.31	1466.88	1467.89	1440.83	1474.63	0.0974	0.0286	1,8715	-0,4303
0.7042	1502.57	1500.68	1501.39	1478.30	1507.05	0.1260	0.0786	1,6151	-0,2981
0.8005	1533.21	1531.55	1532.00	1514.61	1536.19	0.1080	0.0792	1,2133	-0,1945
0.9011	1563.16	1562.54	1562.73	1553.20	1564.99	0.0399	0.0276	0,6372	-0,1171
APE	----	0.05	-0.02	1.48	-0.40	-	-	-	-
χ^2	----	0.01	0.01	3.11	0.24	-	-	-	-

303.15 K

0.1062	1241.83	1240.61	1241.34	1229.62	1245.12	0.0983	0.0398	0,9831	-0,2653
0.2025	1281.82	1280.95	1281.95	1262.49	1288.17	0.0680	-0.0099	1,5078	-0,4954
0.3030	1322.30	1321.21	1322.23	1297.39	1330.08	0.0826	0.0052	1,8837	-0,5880
0.3989	1359.53	1358.01	1358.91	1331.31	1367.51	0.1118	0.0455	2,0761	-0,5870
0.5066	1399.72	1397.53	1398.20	1370.07	1406.82	0.1567	0.1084	2,1185	-0,5074
0.6032	1433.82	1431.49	1431.95	1405.52	1439.92	0.1622	0.1307	1,9739	-0,4252
0.7042	1468.44	1465.52	1465.76	1443.20	1472.45	0.1985	0.1822	1,7190	-0,2734
0.8005	1498.57	1496.65	1496.73	1479.72	1501.69	0.1284	0.1227	1,2577	-0,2082

0.9011	1529.21	1527.90	1527.90	1518.57	1530.57	0.0858	0.0859	0,6959	-0,0887
APE	----	0.12	0.08	1.58	-0.38	-	-	-	-
χ^2	----	0.02	0.01	3.46	0.21	-	-	-	-

313.15 K

0.1062	1205.81	1204.21	1204.68	1193.32	1209.13	0.1326	0.0938	1,0360	-0,2756
0.2025	1246.78	1244.60	1245.17	1226.29	1252.48	0.1745	0.1290	1,6435	-0,4571
0.3030	1287.68	1284.97	1285.45	1261.32	1294.65	0.2103	0.1734	2,0474	-0,5410
0.3989	1325.13	1321.92	1322.21	1295.37	1332.29	0.2421	0.2201	2,2457	-0,5403
0.5066	1365.46	1361.65	1361.70	1334.32	1371.80	0.2793	0.2753	2,2806	-0,4640
0.6032	1399.63	1395.83	1395.70	1369.96	1405.03	0.2713	0.2807	2,1198	-0,3860
0.7042	1433.78	1430.12	1429.86	1407.86	1437.69	0.2552	0.2733	1,8075	-0,2729
0.8005	1464.39	1461.51	1461.22	1444.63	1467.02	0.1968	0.2166	1,3496	-0,1797
0.9011	1494.62	1493.06	1492.85	1483.74	1495.98	0.1045	0.1183	0,7276	-0,0908
APE	----	0.21	0.20	1.70	-0.36	-	-	-	-
χ^2	----	0.06	0.05	3.90	0.18	-	-	-	-

323.15 K

0.1033	1169.82	1167.34	1167.50	1156.53	1172.76	0.2122	0.1980	1,1363	-0,2510
0.1974	1211.51	1207.90	1207.97	1189.71	1216.58	0.2976	0.2925	1,7997	-0,4183
0.2967	1252.94	1248.51	1248.34	1224.98	1259.17	0.3536	0.3674	2,2317	-0,4973
0.3958	1290.74	1285.73	1285.30	1259.30	1297.16	0.3878	0.4215	2,4362	-0,4977
0.4913	1331.3	1325.81	1325.12	1298.57	1337.01	0.4122	0.4640	2,4584	-0,4287
0.6029	1365.58	1360.35	1359.52	1334.54	1370.50	0.3828	0.4439	2,2734	-0,3605
0.6971	1399.79	1395.04	1394.18	1372.81	1403.40	0.3395	0.4010	1,9276	-0,2576
0.7989	1430.48	1426.83	1426.08	1409.95	1432.92	0.2553	0.3074	1,4351	-0,1702
0.9011	1460.76	1458.82	1458.36	1449.50	1462.04	0.1329	0.1642	0,7708	-0,0878
APE	----	0.31	0.34	1.83	-0.33	-	-	-	-
χ^2	----	0.02	0.15	4.44	0.15	-	-	-	-

Figure 1 (a)

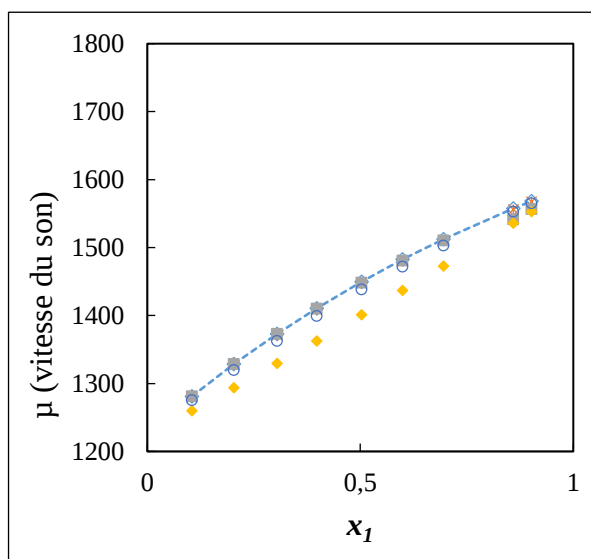


Figure 1 (b)

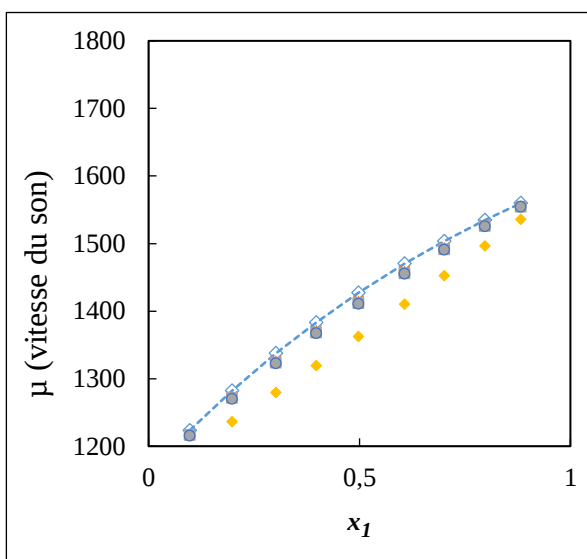


Figure 1(c)

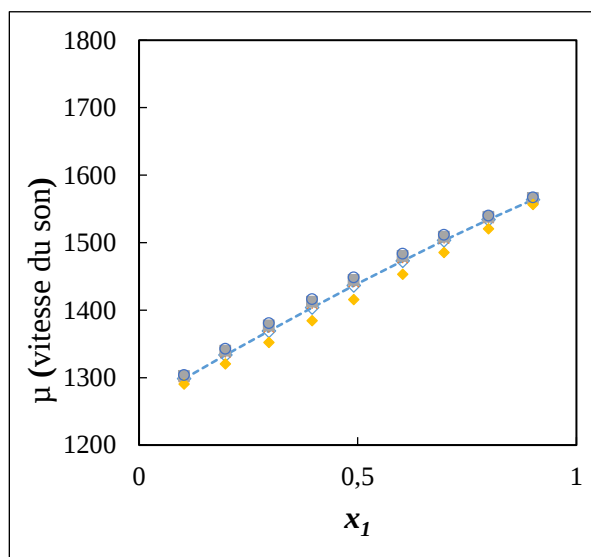


Figure 1(d)

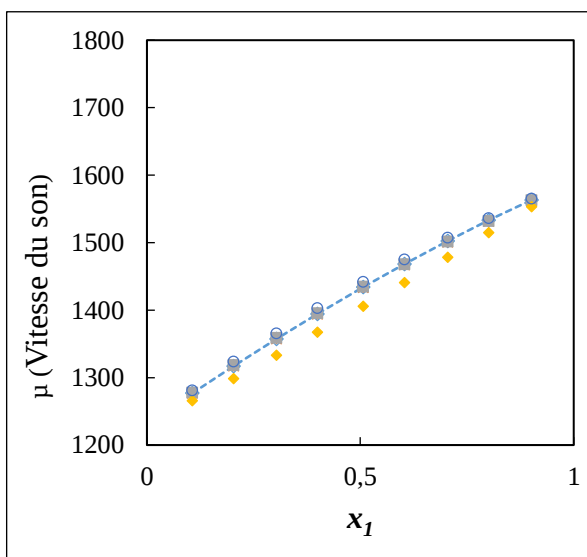


Figure III.B.1. Comparaison des valeurs expérimentales de la vitesse du son u_{exp} (---◇---) avec les valeurs calculées u_{Cal} selon les relations de NOMOTO (*), Van Deaal ideal mixing (■), Rao (◆) Impedance dependence (○) pour les systèmes binaires : (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}. (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}. (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} à 293.15 K.

Figure 2 (a)

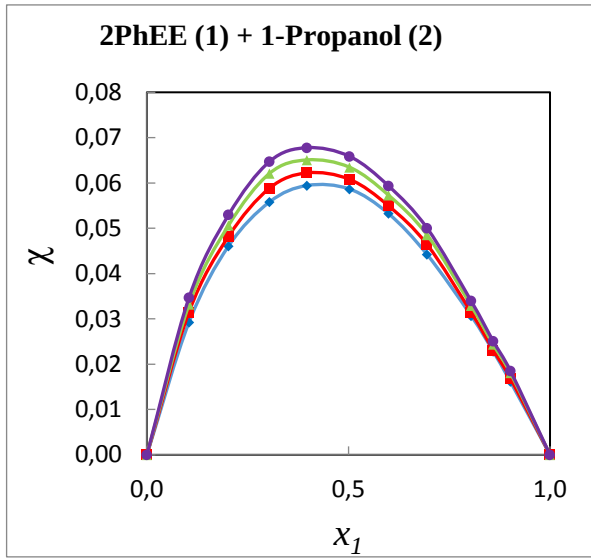


Figure 2 (b)

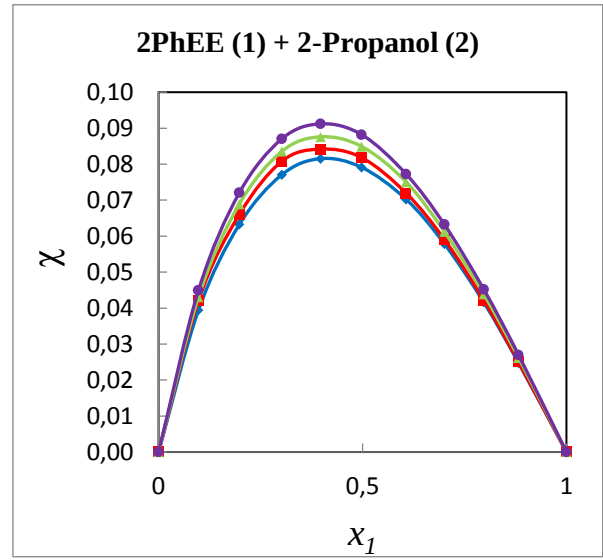


Figure 2 (c)

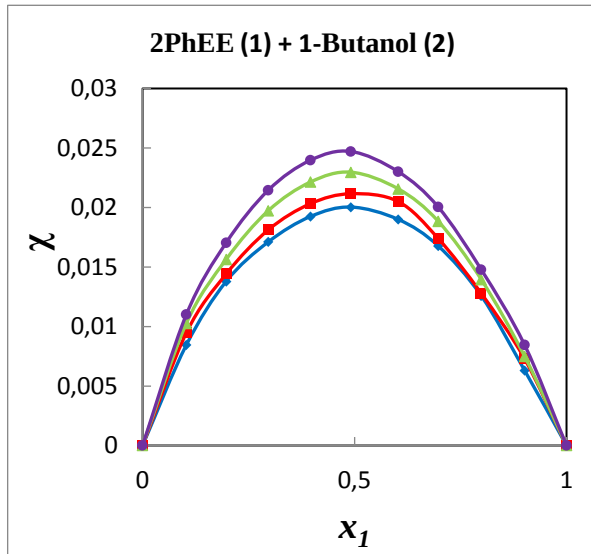


Figure 2 (d)

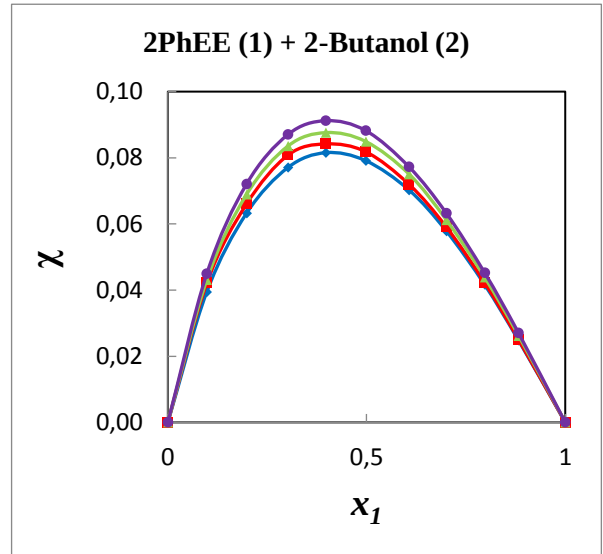


Figure III.B.2. La variation du paramètre d'interaction (χ) des systèmes binaires : (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●).

Figure 3 (a)

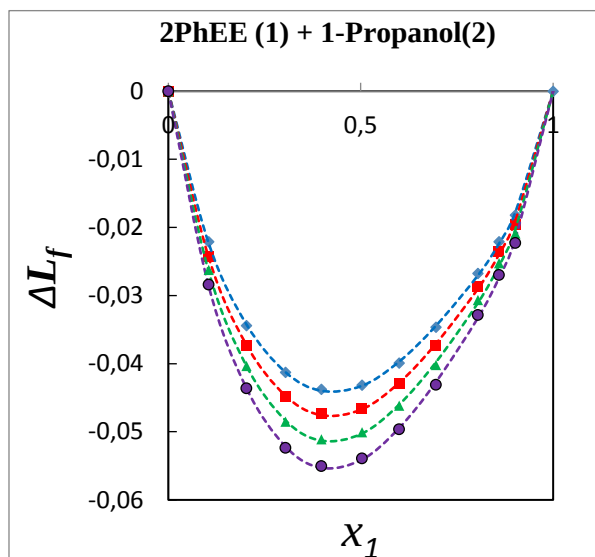


Figure 3(b)

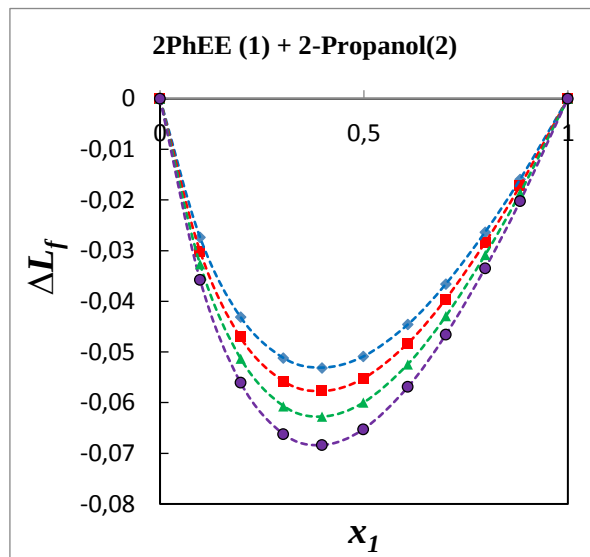


Figure 3 (c)

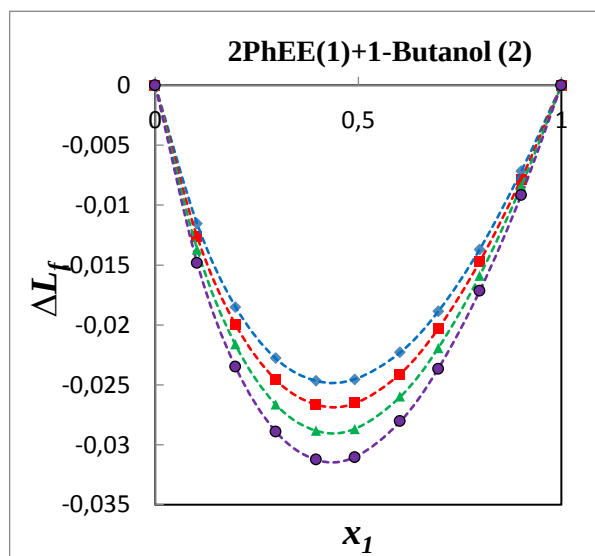


Figure 3(d)

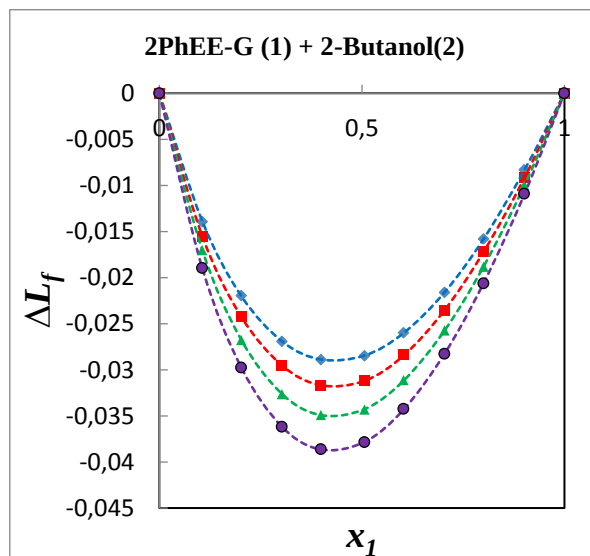


Figure III.B.3. Variation de la déviation en longueur libre intermoléculaire ΔL_f des systèmes binaires :(a){2PhEE (1) + 1-propanol (2)},(b){2PhEE (1) + 2-propanol (2)},(c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d){2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (---) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Figure 4 (a)

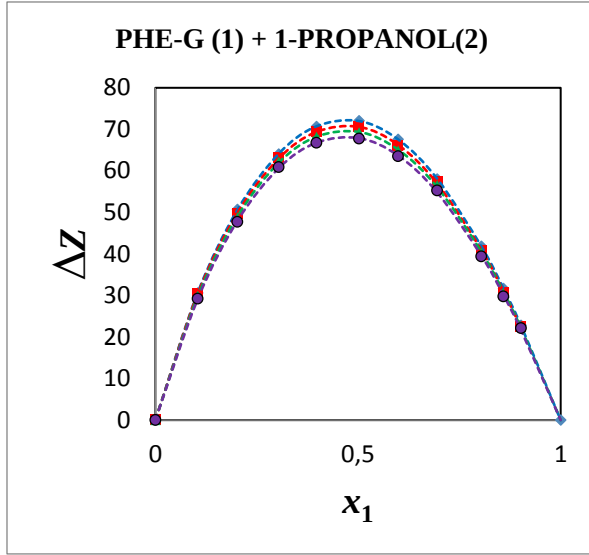


Figure 4(b)

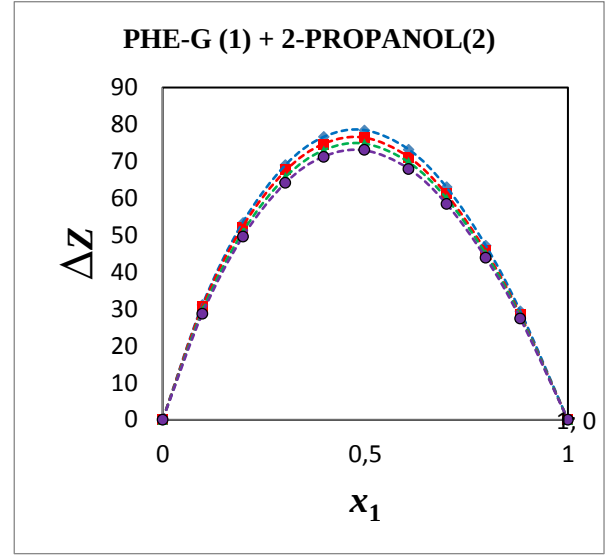


Figure 4(c)

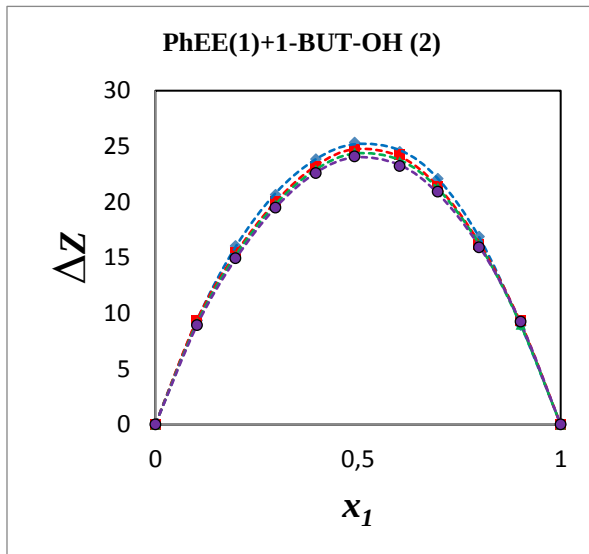


Figure 4(d)

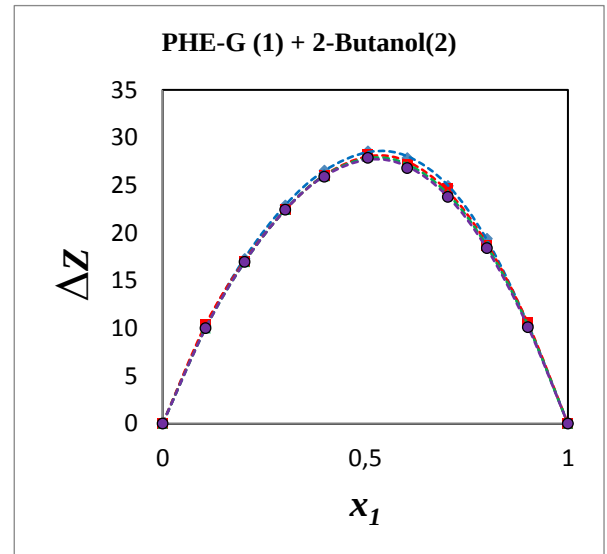


Figure III.B.4. Variation de la déviation en impédance ΔZ des systèmes binaires : (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2PhEE à 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) et 323.15 K (●). (--) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux de recherche menés dans cette étude ont été réalisés dans quatre laboratoires de recherche de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen.

Dans les laboratoires Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) et Macromolécules (LRM), nous avons, à l'aide de calorimétrie différentielle à balayage, déterminé les caractéristiques températures et enthalpies de fusion de l'acide benzoïque, de l'acide salicylique, du résorcinol et de l'hydroquinone. Les résultats obtenus ont montré une bonne concordance avec ceux de la littérature ; ce qui nous permettra l'enrichissement par l'apport de nouvelles valeurs à la banque de données. Aussi, ces résultats vont nous permettre la prédiction des solubilités de ces composés.

- **Dans le laboratoire Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LSPS)**

Partie A

Nous avons, à l'aide d'un dispositif expérimental réalisé dans le laboratoire, déterminé les solubilités de l'acide benzoïque, l'acide salicylique, du résorcinol et de l'hydroquinone dans l'eau et dans le 1-octanol à différentes températures. Ceci a été fait en utilisant la méthode dynamique appelée méthode synthétique avec une pente de chauffage inférieure à 2°C/heure. La validation du montage expérimental de détermination de la solubilité de ces solutés dans l'eau et dans le 1-octanol a été faite en comparant nos résultats empiriques avec ceux de la littérature (l'acide benzoïque dans l'eau et l'acide benzoïque dans le 1-octanol). Le bon accord observé confirme la fidélité de la technique utilisée et la confiance à accorder aux résultats obtenus.

a- Solubilité dans l'eau :

La solubilité de l'acide benzoïque est plus élevée que celle de l'acide salicylique : ceci est dû à l'effet mésomère du groupe hydroxyle (-OH).

La solubilité du résorcinol est environ 100 fois supérieure à celle de l'hydroquinone dans l'eau et à la même température : ceci est dû à la position méta du groupe hydroxyle (-OH).

Concernant la solubilité du résorcinol dans l'eau, nous signalons qu'aucune valeur de référence n'a été trouvée dans la littérature.

b- Solubilité dans 1-octanol :

Pour les solubilités de l'acide salicylique, du résorcinol et de l'hydroquinone dans le 1-octanol, aucune valeur de référence n'a été trouvée dans la littérature.

La solubilité dans 1-octanol décroît selon : $x_{RS} > x_{BA} > x_{SA} > x_{HQ}$ où x est la solubilité et RS, BA, SA, et HQ désignent respectivement le résorcinol, l'acide benzoïque, l'acide salicylique et l'hydroquinone.

Les résultats de régression ont montré que les coefficients de régression (R^2) sont supérieurs à 0,99. Aussi, des méthodes et modèles ont été utilisés pour la modélisation de l'équilibre liquide – solide de ces systèmes.

Partie B :

Nous avons utilisé la méthode d'agitation en flacon combinée à l'UV pour déterminer expérimentalement le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) d'une part et d'autre part les méthodes de Fujita-Hansch, de Rekker et de Hansch-Leo pour sa prédiction.

Les résultats montrent que $\log K_{ow}$ est inférieur à 3 ($\log K_{ow} < 3$) ; ce qui nous met à l'aise parce qu'il confirme bien que les composés étudiés ne sont pas bioaccumulables. Nous avons remarqué que :

- $\log K_{ow}$ dépend des positions respectives des deux groupes hydroxyles (-OH) dans les deux isomères méta (résorcinol) et para (hydroquinone) du dihydroxybenzène.
- La contribution du groupe hydroxyle (-OH) à $\log K_{ow}$ est inférieure à du groupe carboxyle (-COOH).

- **Dans le Laboratoire Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M) :**

Partie A

Nous avons déterminé expérimentalement les propriétés thermophysiques (densité, vitesse du son et indice de réfraction) des quatre systèmes binaires : 2-phénoxyéthanol+alcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol) dans un intervalle de température compris entre 293.15 K et 323.15 K avec une précision de $\pm 0,02$ K et à pression atmosphérique.

La littérature ouverte montre qu'il n'y a pas de données disponibles pour ces systèmes ; ce qui sera sans doute un nouvel apport pour la banque de données.

L'équation de Redlich-Kister corrèle une bonne exactitude les valeurs empiriques des volumes molaires d'excès, des déviations en compression isentropique et des déviations en indice de réfraction des mélanges étudiés.

Le comportement non-idéal est manifesté par les deux facteurs :

- Le volume d'excès négatif ($V_m^E < 0$) traduit la présence des forces intermoléculaire dans tout l'intervalle de température et sur toute la gamme de composition.
- La déviation en compression isentropique négative ($\Delta\kappa_s < 0$) traduit une rigidité renforcée et accrue, soit une certaine résistance à la compression.

Partie B

La comparaison des valeurs de la vitesse du son prédites par les relations de Nomoto, de Van Deal, de RaO et celle de la relation de l'impédance avec les valeurs expérimentales obtenues dans le cadre de ce travail a montré que la relation de Nomoto convient le mieux à tous les mélanges étudiés.

En perspective, nous envisageons de compléter ce travail par :

- La détermination d'autres propriétés thermophysiques telles que la viscosité et calorimétriques telles que la capacité calorifique, l'enthalpie d'excès de mélange...
- La prédiction des propriétés thermophysiques et thermodynamiques à l'aide du modèle COSMO-RS.

- A. Vogel. (1951) *Chem. Ind.*
- Abarnou, A., T. Burgeot, M. Chevreuil, F. Leboulenger, V. Loizeau, A. Madoulet-Jaouen & C. Minier (2000) Les contaminants organiques: quels risques pour le monde vivant. *Fascicule Seine-Aval*, 13, 1-35.
- Abrams, D. S. & J. M. Prausnitz (1975) Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21, 116-128.
- Acree Jr, W. E. (1991) Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point temperature compilation. *Thermochimica acta*, 189, 37-56.
- Albarazanchy, M., I. Hama & G. Najeeb (2009) Temperature-Dependent Birefringence Properties of Be₃Al₂Si₆O₁₈ Crystal. *Iraqi Journal of Applied Physics Letters*, 2, 12-14.
- Ali, A., A. Nain, D. Chand & R. Ahmad (2005a) Volumetric, ultrasonic and viscometric studies of molecular interactions in binary mixtures of aromatic+ aliphatic alcohols at different temperatures. *Physics and Chemistry of Liquids*, 43, 205-224.
- Ali, A., A. Nain, B. Lal & D. Chand (2004) Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures of benzene with isomeric butanols at 30 C. *International journal of thermophysics*, 25, 1835-1847.
- Ali, S. H., F. S. Al-Mutairi & M. A. Fahim (2005b) Solubility of polycyclic aromatics in binary solvent mixtures using activity coefficient models. *Fluid Phase Equilibria*, 230, 176-183.
- Alonso, V., M. García, J. A. González, I. G. De La Fuente & J. C. Cobos (2011) Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. XXVIII: Liquid-liquid equilibria for 2-phenoxyethanol+ selected alkanes. *Thermochimica acta*, 521, 107-111.
- Aminabhavi, T. M., M. I. Aralaguppi, S. B. Harogoppad & R. H. Balundgi (1993) Densities, viscosities, refractive indices, and speeds of sound for methyl acetoacetate+ aliphatic alcohols (C1-C8). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38, 31-39.
- Aminabhavi, T. M. & K. Banerjee (1998) Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of 2-chloroethanol with alkanols (C1- C6) at 298.15, 303.15, and 308.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43, 509-513.
- Anderson, T. & J. Prausnitz (1978) Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 2. Liquid-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17, 561-567.
- Apelblat, A., E. Manzurola & N. A. Balal (2006) The solubilities of benzene polycarboxylic acids in water. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 565-571.
- Aralaguppi, M., C. Jadar & T. Aminabhavi (1999) Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of acrylonitrile with methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol,

- pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol, and butan-2-ol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44, 216-221.
- Aralaguppi, M. I. & J. G. Baragi (2006) Physico-chemical and excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane+ethanol, +propan-1-ol, +propan-2-ol, +butan-1-ol, +2-methyl-1-propanol, or 3-methyl-1-butanol at T=(298.15, 303.15, and 308.15)K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 434-442.
- Auriol, M., Y. Filali-Meknassi, R. D. Tyagi, C. D. Adams & R. Y. Surampalli (2006) Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 41, 525-539.
- Bahadur, I. & N. Deenadayalu (2011) Apparent molar volume and isentropic compressibility for the binary systems {methyltrioctylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide+ methyl acetate or methanol} and (methanol+ methyl acetate) at T= 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K and atmospheric pressure. *Journal of solution chemistry*, 40, 1528.
- Bahadur, I., N. Deenadayalu, P. Naidoo & D. Ramjugernath (2013) Density, speed of sound, and refractive index measurements for the binary systems (butanoic acid+propanoic acid, or 2-methyl-propanoic acid) at T=(293.15 to 313.15)K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 203-211.
- Bahadur, I., N. Deenadayalu, Z. Tywabi, S. Sen & T. Hofman (2012) Volumetric properties of ternary (IL+ 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol+ ethyl acetate) systems and binary (IL+ 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) and (1-butanol or 2-butanol+ ethyl acetate) systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 49, 24-38.
- BAKÈS, J. & P. LEMAIRE (2007) Écotoxicologie: évaluation des propriétés des substances chimiques.
- Baluja, S. & P. Parsania (1995) Acoustical properties of 3- α -furyl acrylic acid in aqueous methanol system. *Asian J. Chem*, 7, 417-423.
- BENDIAF, L. Etude des propriétés thermodynamiques et thermophysiques des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse Univ-Tlemcen
- Bendiaf, L., I. Bahadur, A. Negadi, P. Naidoo, D. Ramjugernath & L. Negadi (2015) Effects of alkyl group and temperature on the interactions between furfural and alcohol: Insight from density and sound velocity studies. *Thermochimica acta*, 599, 13-22.
- Bodor, N., Z. Gabanyi & C. K. Wong (1989) A new method for the estimation of partition coefficient. *Journal of the American Chemical Society*, 111, 3783-3786.
- Bondi, A. A. (1968) Physical properties of molecular crystals liquids, and glasses.
- Bouillot, B. 2011. Approches thermodynamiques pour la prédiction de la solubilité de molécules d'intérêt pharmaceutique.

- Bravo-Sanchez, M. G., G. A. Iglesias-Silva, A. Estrada-Baltazar & K. R. Hall (2010) Densities and Viscosities of Binary Mixtures of n-Butanol with 2-Butanol, Isobutanol, and tert-Butanol from (303.15 to 343.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 2310-2315.
- Canosa, J., A. Rodriguez & J. Tojo (2000) Speeds of sound and dynamic viscosities of the ternary mixtures methyl acetate+ methanol+ 1-butanol or 1-pentanol and their corresponding binary mixtures at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45, 471-477.
- Carp, A. (1999) Foreword (text in French). *Analisis*, 27, 3-5.
- Cerón-Carrasco, J. P., D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt & K. Sraïdi (2014) Solvent polarity scales: determination of new ET (30) values for 84 organic solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 27, 512-518.
- da Silva Jr, J. L. & M. Aznar (2014) Thermophysical properties of 2, 5-dimethylfuran and liquid–liquid equilibria of ternary systems water+ 2, 5-dimethylfuran+ alcohols (1-butanol or 2-butanol or 1-hexanol). *Fuel*, 136, 316-325.
- Dale, T. P. & J. H. Gladstone (1858) XXXVI. On the influence of temperature on the refraction of light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 148, 887-894.
- Danielsson, L.-G. & Y.-H. Zhang (1996) TrAC-Trend. . *Anal. Chem.*, 15, 188-198.
- Delgado, J. (2007) Experimental data of solubility at different temperatures: a simple technique. *Heat and Mass Transfer*, 43, 1311-1316.
- Devillers, J., P. Boule, P. Vasseur, P. Prevot, R. Steiman, F. Seigle-Murandi, J. Benoit-Guyod, M. Nendza, C. Grioni & D. Dive (1990) Environmental and health risks of hydroquinone. *Ecotoxicology and environmental safety*, 19, 327-354.
- Domańska, U. (1996) Measurement and correlation of the solubility of 1-alkanols (C14, C16), in n-alkanes (C7–C16). *Fluid Phase Equilibria*, 114, 175-188.
- Dubey, G. P. & M. Sharma (2008) Temperature and Composition Dependence of the Densities, Viscosities, and Speeds of Sound of Binary Liquid Mixtures of 1-Butanol with Hexadecane and Squalane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 1032-1038.
- Eadsforth, C. V. (1986) Application of reverse-phase hplc for the determination of partition coefficients. *Pesticide science*, 17, 311-325.
- Esina, Z. & M. Korchuganova (2015) Modeling of the solubility of a solid in a liquid for organic systems. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 49, 313-321.
- Farhan, A. M. & A. M. Awwad (2010) Relative Permittivities, Refractive Indices, and Densities of Dihydrofuran-2(3H)-one + Butan-1-ol and + Butan-2-ol at T = (293.15, 298.15, 303.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 1035-1038.
- Fortin, T. J., A. Laesecke, M. Freund & S. Outcalt (2013) Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 276-285.

- Francesconi, R. & F. Comelli (1996) Excess enthalpies and excess volumes of the liquid binary mixtures of propylene carbonate+ six alkanols at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41, 1397-1400.
- Francesconi, R. & S. Ottani (2007) Correlation of density and refraction index for liquid binary mixtures containing polyglycols. Use of the group contributions in the Lorentz–Lorenz, Gladstone–Dale and Vogel equations to evaluate the density of mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 133, 125-133.
- Fredenslund, A., R. L. Jones & J. M. Prausnitz (1975) Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21, 1086-1099.
- Fujita, T., J. Iwasa & C. Hansch (1964) A new substituent constant, π , derived from partition coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 5175-5180.
- Garriga, R., S. Martínez, P. Pérez & M. Gracia (2001) Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 181, 203-214.
- Gascon, I., S. Martin, P. Cea, M. Lopez & F. Royo (2002) Density and speed of sound for binary mixtures of a cyclic ether with a butanol isomer. *Journal of solution chemistry*, 31, 905-915.
- Giner, B., H. Artigas, A. Carrion, C. Lafuente & F. Royo (2003) Excess thermodynamic properties of isomeric butanols with 2-methyl-tetrahydrofuran. *Journal of Molecular Liquids*, 108, 303-311.
- Gladstone, J. H. & T. P. Dale (1863) XIV. Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 317-343.
- Gmehling, J., J. Li & M. Schiller (1993) A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Industrial & engineering chemistry research*, 32, 178-193.
- González, B., N. Calvar, E. González & Á. Domínguez (2008) Density and viscosity experimental data of the ternary mixtures 1-propanol or 2-propanol+ water+ 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. Correlation and prediction of physical properties of the ternary systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 881-887.
- Gu, Z. Z., R. Horie, S. Kubo, Y. Yamada, A. Fujishima & O. Sato (2002) Fabrication of a Metal-Coated Three-Dimensionally Ordered Macroporous Film and its Application as a Refractive Index Sensor. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 1153-1156.
- Gupta*, M., I. Vibhu & J. Shukla (2003) Optical and volumetric study of molecular interactions in binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-propanol and 2-propanol. *Physics and Chemistry of Liquids*, 41, 575-582.
- Gurung, B. B. & M. N. Roy (2006) Study of densities, viscosities and ultrasonic speeds of binary mixtures containing 1, 2-dimethoxyethane and an alkan-1-ol at 298.15 K. *Journal of solution chemistry*, 35, 1587-1606.

- Gutta, S. (2013) Ultrasonic Study of Acoustical Parameters of Binary Liquid Mixtures of Methyl Benzoate with 1-Octanol at 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K and 318.15 K. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3, 14-19.
- HADJ SEYD, A. 2007. Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide.
- Hahnenkamp, I., G. Graubner & J. Gmehling (2010) Measurement and prediction of solubilities of active pharmaceutical ingredients. *International journal of pharmaceutics*, 388, 73-81.
- Hammond, P. & D. Cooke (1992) Continuous-wave dye lasers in the DCM region. *Applied optics*, 31, 7095-7099.
- Hansch, C. & A. Leo. 1979. *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*. Wiley.
- Hansch, C., A. Leo & D. Nikaitani (1972) Additive-constitutive character of partition coefficients. *The Journal of Organic Chemistry*, 37, 3090-3092.
- Höhne, G. W. H., W. Hemminger & H.-J. Flammersheim. 1996. Theoretical fundamentals of differential scanning calorimeters. In *Differential Scanning Calorimetry*, 21-40. Springer.
- Hsieh, P.-W., I. A. Aljuffali, C.-L. Fang, S.-H. Chang & J.-Y. Fang (2014) Hydroquinone-salicylic acid conjugates as novel anti-melasma actives show superior skin targeting compared to the parent drugs. *Journal of dermatological science*, 76, 120-131.
- Huang, J., K. Huang & C. Yan (2009) Application of an easily water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent for efficient removal of catechol and resorcinol in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 167, 69-74.
- Iloukhani, H. & M. Almasi (2009) Densities, viscosities, excess molar volumes, and refractive indices of acetonitrile and 2-alkanols binary mixtures at different temperatures: Experimental results and application of the Prigogine–Flory–Patterson theory. *Thermochimica acta*, 495, 139-148.
- Jacobson, B. (1952) Ultrasonic velocity in liquids and liquid mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 20, 927-928.
- Jang, J.-S. (1993) ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, 23, 665-685.
- Jiménez, E., M. Cabanas, L. Segade, S. García-Garabal & H. Casas (2001) Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 180, 151-164.
- Jiménez, E., H. Casas, L. Segade & C. Franjo (2000) Surface tensions, refractive indexes and excess molar volumes of hexane+ 1-alkanol mixtures at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45, 862-866.
- Johnsson, S., M. L. Lind, A. Boman & C. Lidén (2011) Preservatives and fragrances in selected consumer-available cosmetics and detergents. *Contact Dermatitis*, 64, 265-272.

- Kao, Y.-C. & C.-H. Tu (2011) Densities, viscosities, refractive indices, and surface tensions for binary and ternary mixtures of 2-propanol, tetrahydropyran, and 2,2,4-trimethylpentane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43, 216-226.
- Kikic, I., P. Alessi, P. Rasmussen & A. Fredenslund (1980) On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58, 253-258.
- Ku, H.-C., C.-C. Wang & C.-H. Tu (2008) Densities, viscosities, refractive indexes, and surface tensions for binary and ternary mixtures of tetrahydrofuran, 2-propanol, and 2, 2, 4-trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 566-573.
- Laavi, H., A. Zaitseva, J.-P. Pokki, P. Uusi-Kyyny, Y. Kim & V. Alopaeus (2012) Vapor-liquid equilibrium, excess molar enthalpies, and excess molar volumes of binary mixtures containing methyl isobutyl ketone (MIBK) and 2-butanol, tert-pentanol, or 2-ethyl-1-hexanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 3092-3101.
- Larsen, B. L., P. Rasmussen & A. Fredenslund (1987) A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial & engineering chemistry research*, 26, 2274-2286.
- Lee, E., S. An, D. Choi, S. Moon & I. Chang (2007) Comparison of objective and sensory skin irritations of several cosmetic preservatives. *Contact Dermatitis*, 56, 131-136.
- Lee, K.-H. & S.-J. Park (2017) Isothermal vapor-liquid equilibria, excess molar volume and the deviation of refractive indices for binary mixtures of 1-butanol, 1-hexanol, 3-methyl-1-butanol and butyl acetate. *Fluid Phase Equilibria*, 436, 47-54.
- Lee, M.-J. & T.-K. Lin (1995) Density and viscosity for monoethanolamine+ water, + ethanol, and + 2-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40, 336-339.
- Lee, M.-J., T.-K. Lin, Y.-H. Pai & K.-S. Lin (1997) Density and viscosity for monoethanolamine+ 1-propanol, + 1-hexanol, and + 1-octanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42, 854-857.
- Lee, S. H. & S. B. Lee (2009) Octanol/water partition coefficients of ionic liquids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 202-207.
- Leo, A., C. Hansch & D. Elkins (1971) Partition coefficients and their uses. *Chemical Reviews*, 71, 525-616.
- Li, X., Q. Yin, W. Chen & J. Wang (2006) Solubility of hydroquinone in different solvents from 276.65 K to 345.10 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 127-129.
- Lignes directrices OSPAR destinées à remplir le formulaire harmonisé de notification des produits chimiques d'offshore (HOCNF), A. O., (Mise à jour 2013).
- Lim, J., S. Jang, H. K. Cho, M. S. Shin & H. Kim (2013) Solubility of salicylic acid in pure alcohols at different temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 295-300.
- Lorentz, H. (1880) HA Lorentz, Wiedem. Ann. 9, 641 (1880). *Wiedem. Ann.*, 9, 641.
- Lorenz, L. (1880) L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70 (1880). *Wied. Ann.*, 11, 70.

- Mannhold, R., K. P. Dross & R. F. Rekker (1990) Drug lipophilicity in QSAR practice: I. A comparison of experimental with calculative approaches. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, 9, 21-28.
- Mannhold, R. & R. F. Rekker (2000) The hydrophobic fragmental constant approach for calculating log P in octanol/water and aliphatic hydrocarbon/water systems. *Perspectives in Drug Discovery and Design*, 18, 1-18.
- Mannhold, R., R. F. Rekker, C. Sonntag, A. M. ter Laak, K. Dross & E. E. Polymeropoulos (1995) Comparative Evaluation of the Predictive Power of Calculation Procedures for Molecular Lipophilicity. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 84, 1410-1419.
- Maximo, G. J., A. J. Meirelles & E. A. Batista (2010) Boiling point of aqueous d-glucose and d-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 299, 32-41.
- Mikhail, S. & W. Kimel (1963) Densities and Viscosities of 1-Propanol-Water Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 8, 323-328.
- Mokhtarani, B., A. Sharifi, H. R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi & F. Sadeghian (2009) Density and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate with ethanol, 1-propanol, or 1-butanol at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 1432-1438.
- Mota, F. L., A. J. Queimada, A. E. Andreatta, S. P. Pinho & E. A. Macedo (2012) Calculation of drug-like molecules solubility using predictive activity coefficient models. *Fluid Phase Equilibria*, 322, 48-55.
- Mullin, J. 1993. Crystallization Butterworth. Heinemann, Oxford.
- Mullin, J. W. 2004. *Crystallization*. Elsevier.
- Muzenda, E. 2013. From UNIQUAC to modified UNIFAC Dortmund: a discussion. International Conference on Medical Sciences and Chemical Engineering
- Negadi, L. 2001. Etude de la Sélectivité des Solvants Polaires lors de la Séparation des Hydrocarbures Saturés, Insaturés et Aromatiques, . université de tlemcen.
- Neyband, R. S., A. Yousefi & H. Zarei (2015) Experimental and computational thermodynamic properties of (benzyl alcohol+ alkanols) mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60, 2291-2300.
- Nomoto, O. (1958) Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures. *Journal of the Physical Society of Japan*, 13, 1528-1532.
- Nordström, F. L. & Å. C. Rasmuson (2006) Solubility and melting properties of salicylic acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 1668-1671.
- Nouria, B. A. 2014. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES AMINES ET DE LEURS MELANGES : MESURE ET MODELISATION. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEN.
- OECD (2006.) Guidelines for Testing of Chemicals 123: Partition Coefficient

- (1-Octanol-Water): Slow-stirring Method , Paris, France, .
- Orge, B., M. Iglesias, A. Rodríguez, J. M. Canosa & J. Tojo (1997) Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 133, 213-227.
- Ortega, J. (1982) Densities and refractive indices of pure alcohols as a function of temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27, 312-317.
- Outcalt, S. L., A. Laesecke & T. J. Fortin (2010) Density and speed of sound measurements of 1-and 2-butanol. *Journal of Molecular Liquids*, 151, 50-59.
- Paez, S. & M. Contreras (1989) Densities and viscosities of binary mixtures of 1-propanol and 2-propanol with acetonitrile. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 34, 455-459.
- Pang, F.-M., C.-E. Seng, T.-T. Teng & M. H. Ibrahim (2007) Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, 136, 71-78.
- Papari, M., H. Ghodrati, F. Fadaei, R. Sadeghi, S. Behrouz, M. S. Rad & J. Moghadasi (2013) Volumetric and ultrasonic study of mixtures of 2-phenylethanol with 1-butanol, 2-butanol, and 2-methyl-1-butanol at T=(298.15–323.15) K and atmospheric pressure: measurement and prediction. *Journal of Molecular Liquids*, 180, 121-128.
- Pereiro, A. & A. Rodríguez (2008) Binary mixtures containing OMIM PF6: density, speed of sound, refractive index and LLE with hexane, heptane and 2-propanol at several temperatures. *Physics and Chemistry of Liquids*, 46, 162-174.
- Pereiro, A. B. & A. Rodríguez (2007) Ternary (liquid+liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate+2-propanol) with different ionic liquids at T=298.15K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 1608-1613.
- Pikkarainen, L. (1987) Excess volumes of binary solvent mixtures of N, N-diethylmethanesulfonamide with aliphatic alcohols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 32, 429-431.
- Pires, R. F. & M. R. Franco (2012) Solubility of salicylic acid in water+ salt (NaCl, KCl, NaBr, Na₂SO₄ and K₂SO₄) at 293.5–313.3 K. *Fluid Phase Equilibria*, 330, 48-51.
- Pozdnyakov, I. P., V. F. Plyusnin, V. P. Grivin & E. Oliveros (2015) Photochemistry of Fe (III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solutions. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 307, 9-15.
- Prathap, M. A., B. Satpati & R. Srivastava (2013) Facile preparation of polyaniline/MnO₂ nanofibers and its electrochemical application in the simultaneous determination of catechol, hydroquinone, and resorcinol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 67-77.
- Qing-Zhu, J., M. Pei-Sheng, Z. Huan, X. Shu-Qian, W. Qiang & Q. Yan (2006) The effect of temperature on the solubility of benzoic acid derivatives in water. *Fluid Phase Equilibria*, 250, 165-172.

- Qingzhu, J., M. Peisheng, Y. Shouzhi, W. Qiang, W. Chang & L. Guiju (2008) Solubilities of benzoic acid, p-methylbenzoic acid, m-methylbenzoic acid, o-methylbenzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, and o-nitrobenzoic acid in 1-octanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 1278-1282.
- Rana, V. & H. Chaube (2013) Relative permittivity, density, viscosity, refractive index and ultrasonic velocity of binary mixture of ethylene glycol monophenyl ether and 1-hexanol at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 187, 66-73.
- Ravichandran, S. & K. Ramanathan (2012) Acoustical properties and Surface tension study of some potassium salts in polyacrylamide solution at 303K, *Res. J. Chem. Sci*, 2, 49-54.
- Real, F. J., J. F. Benitez, J. L. Acero & F. Casas (2015) Comparison between chlorination and ozonation treatments for the elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in surface waters and secondary effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90, 1400-1407.
- Redlich, O. & A. Kister (1948) Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40, 345-348.
- Renon, H. & J. M. Prausnitz (1968) Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14, 135-144.
- Resa, J. M., C. González & J. M. Goenaga (2006) Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor– liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of propanol+ 2-methyl-1-butanol and propanol+ 3-methyl-1-butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 73-78.
- Resa, J. M., C. González, M. Juez & S. Ortiz de Landaluce (2004) Density, refractive index and speed of sound for mixtures of ethyl acetate with 2-butanol and 3-methyl-1-butanol: Vapor–liquid equilibrium of the ethyl acetate + 3-methyl-1-butanol system. *Fluid Phase Equilibria*, 217, 175-180.
- Ritzoulis, G. & A. Fidantsi (2000) Relative permittivities, refractive indices, and densities for the binary mixtures N, N'-dimethylacetamide with methanol, ethanol, 1-butanol, and 2-propanol at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45, 207-209.
- Rodriguez, A., J. Canosa & J. Tojo (2001) Density, refractive index, and speed of sound of binary mixtures (diethyl carbonate+ alcohols) at several temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46, 1506-1515.
- Sahu, S., G. Nath & R. Paikaray (2012) Study on Molecular Interactions in Binary Mixture at Variable Frequencies Using Ultrasonic Technique. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2231, 606X.
- Sangster, J. 1997. *Octanol-water partition coefficients: fundamentals and physical chemistry*. John Wiley & Sons.

- Scherrer, R. 1984. The treatment of ionizable compounds in quantitative structure-activity studies with special consideration to ion partitioning [chemical structures]. In *ACS Symposium series American Chemical Society*.
- Scognamiglio, J., L. Jones, C. Letizia & A. Api (2012) Fragrance material review on 2-phenoxyethanol. *Food and chemical toxicology*, 50, S244-S255.
- Segade, L., J. Jiménez de Llano, M. Domínguez-Pérez, Ó. Cabeza, M. Cabanas & E. Jiménez (2003) Density, surface tension, and refractive index of octane+ 1-alkanol mixtures at T= 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, 1251-1255.
- Shalmashi, A. & A. Eliassi (2007) Solubility of salicylic acid in water, ethanol, carbon tetrachloride, ethyl acetate, and xylene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 199-200.
- Srinivasa Krishna, T., B. Munibhadrayya, N. Kolla, K. Anil Kumar & K. Thomas Ss Raju. 2014. *Theoretical evaluation of ultrasonic velocities in binary liquid mixtures of pyrrolidinone with propane-1, 2-diol at different temperatures*.
- Sujata, M. & P. Rita² (2013) Ultrasonic and Theoretical study of Binary Mixture of two Polar Liquids at Different Temperatures *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(6), 24-31.
- Sunsandee, N., S. Suren, N. Leepipatiboon, M. Hronec & U. Pancharoen (2013) Determination and modeling of aqueous solubility of 4-position substituted benzoic acid compounds in a high-temperature solution. *Fluid Phase Equilibria*, 338, 217-223.
- Suresh, S., V. C. Srivastava & I. M. Mishra (2012) Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 3, 32.
- Tabai, S. 1997. Contribution à la détermination des propriétés thermodynamiques des chlorophénols dans l'eau et dans le 1-octanol. 1 vol. (260 p.).
- Tamura, K., T. Kasuga & T. Nakagawa (2016) Phase behavior and solid-liquid equilibria of aliphatic and aromatic carboxylic acid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 420, 24-29.
- Thennarasu, J. & G. Meenakshi (2011) Evaluation Of Ultrasonic Velocity And Percentage Deviation Of Ternary Mixtures At Different Temperatures. *Rasayan Journal of Chemistry*, 4, 904-909.
- Toropov, A., A. Toropova & I. Raska Jr (2008) QSPR modeling of octanol/water partition coefficient for vitamins by optimal descriptors calculated with SMILES. *European journal of medicinal chemistry*, 43, 714-740.
- Troncoso, J., E. Carballo, C. A. Cerdeiriña, D. González & L. Romaní (2000) Systematic Determination of Densities and Speeds of Sound of Nitroethane+ Isomers of Butanol in the Range (283.15–308.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45, 594-599.
- Troutman, J. A., D. L. Rick, S. B. Stuard, J. Fisher & M. J. Bartels (2015) Development of a physiologically-based pharmacokinetic model of 2-phenoxyethanol and its metabolite

- phenoxyacetic acid in rats and humans to address toxicokinetic uncertainty in risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 73, 530-543.
- U.S. Environmental Protection Agency « Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment », W.
- U.S Environmental Protection Agency, Endocrine disruptor screening program (EDSP) estrogen receptor bioactivity. June 2015
- Uosaki, Y., T. Hamaguchi & T. Moriyoshi (1992) Excess molar volumes of (1,1,3,3-tetramethylurea + an alkan-1-ol) at the temperature 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 24, 549-554.
- Valen, A., M. Lopez, J. Urieta, F. Royo & C. Lafuente (2002) Thermodynamic study of mixtures containing oxygenated compounds. *Journal of Molecular Liquids*, 95, 157-165.
- Varfolomeev, M. A., K. V. Zaitseva, I. T. Rakipov, B. N. Solomonov & W. Marczak (2014) Speed of Sound, Density, and Related Thermodynamic Excess Properties of Binary Mixtures of Butan-2-one with C1–C4 n-Alkanols and Chloroform. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59, 4118-4132.
- Veesler, S., N. Ferte, M.-S. Costes, M. Czjzek & J.-P. Astier (2004) Temperature and pH effect on the polymorphism of aprotinin (BPTI) in sodium bromide solutions. *Crystal growth & design*, 4, 1137-1141.
- Vercher, E., F. J. Llopis, V. González-Alfaro, P. J. Miguel & A. Martínez-Andreu (2011) Refractive indices and deviations in refractive indices of trifluoromethanesulfonate-based ionic liquids in water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 4499-4504.
- Vogel, A. I., W. T. Cresswell & J. Leicester (1954) Bond refractions for tin, silicon, lead, germanium and mercury compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 58, 174-177.
- Vogt, T., M. Landthaler & W. Stolz (1998) Generalized eczema in an 18-month-old boy due to phenoxyethanol in DPT vaccine. *Contact Dermatitis*, 38, 50-51.
- W.J. Lyman, W. F. Reehl & D. H. Rosenblatt. (1982). *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, . (dir. publ.). McGraw-Hill, New York
- Wandschneider, A., J. K. Lehmann & A. Heintz (2008) Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 596-599.
- Weber Jr, W. J., Y.-P. Chin & C. P. Rice (1986) Determination of partition coefficients and aqueous solubilities by reverse phase chromatography--I: Theory and background.
- Weidlich, U. & J. Gmehling (1987) A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and. gamma.. infin. *Industrial & engineering chemistry research*, 26, 1372-1381.
- Wilson, G. M. (1964) Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 127-130.

- Wilson, W. & D. Bradley (1964) Speed of sound in four primary alcohols as a function of temperature and pressure. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 36, 333-337.
- Yaws, C. L. & S.-C. Lin. 2009. Enthalpy of fusion at freezing point—Organic compounds. In *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, 552-591. Elsevier.
- Z, D. M. (10 Juillet 2016) Propriétés thermodynamiques, volumétriques et acoustiques de systèmes binaires contenant des composés dérivés de la production du biodiesel :Mesure et modélisation.
- Zapór, L. (2004) Toxicity of some phenolic derivatives—in vitro studies. *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, 10, 319-331.
- Zorębski, E., P. Góralski, B. Godula & M. Zorębski (2014) Thermodynamic and acoustic properties of binary mixtures of 1-butanol with 1, 2-butanediol. The comparison with the results for 1, 3-, and 1, 4-butanediol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 145-152.
- Zorębski, E. & A. Waligóra (2008) Densities, excess molar volumes, and isobaric thermal expansibilities for 1, 2-ethanediol+ 1-butanol, or 1-hexanol, or 1-octanol in the temperature range from (293.15 to 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 591-595.

Production scientifique

➤ **Les publications:**

-Une publication dans un journal de classe A « The Journal of Chemical Thermodynamics »,
« Density, speed of sound and refractive index of mixtures containing 2-phenoxyethanol with propanol
or butanol at various temperatures»

➤ **Les communications:**

-Prédiction et détermination empirique de la bioaccumulation –The first international congress of
Nutrition & Food Science -FICNFS 2015 20-22 November 2015, TLEMEN ALGERIA

- La surveillance chimique des polluants dans la matière vivante – la première journée scientifique des
doctorants «Eau, Matériaux, Environnement et santé »1ère JSD Sidi Bel Abbès, le 16 Décembre 2015
ALGERIE.

-La bioaccumulation des substances pharmaceutiques et la toxicologie -14ièmes Journées Nationales
du Département de Pharmacie Faculté de Médecine Université de Batna 2 27-28 Avril 2016, Centre de
Recherche Scientifique (ex-mouhafadha), Batna, Algérie

-The accumulation of chemical compounds in living organisms and partition coefficient Kow-
international conference on health sciences and medical technologies Tlemcen, Algeria 27-29
September 2016 ICHSMT16



Density, speed of sound and refractive index of mixtures containing 2-phenoxyethanol with propanol or butanol at various temperatures

Hamdi Makhlouf^a, Natalia Muñoz-Rujas^b, Fernando Aguilar^b, Boucif Belhachemi^a, Eduardo A. Montero^b, Indra Bahadur^c, Latifa Negadi^{a,d,e,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, Post Office Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria

^b Departamento de Ingeniería Electromecánica, Universidad de Burgos, Escuela Politécnica Superior, Avenida Cantabria s/n, 09006 Burgos, Spain

^c Department of Chemistry, School of Mathematical and Physical Sciences, Materials Science Innovation & Modelling (MaSIM) Research Focus Area, Faculty of Natural and Agricultural Science, North-West University (Mafikeng Campus), Private Bag X2046, Mmabatho 2735, South Africa

^d LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^e Thermodynamics Research Unit, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, Howard College Campus, King George V Avenue, 4041 Durban, South Africa

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 May 2018

Received in revised form 17 July 2018

Accepted 18 August 2018

Available online 28 August 2018

Keywords:

2-Phenoxyethanol

Alcohol

Density

Speed of sound

Refractive index

Redlich-Kister polynomial equation

ABSTRACT

In this work, we reported the new experimental data of densities, speeds of sound, and refractive indices for four binary mixtures: {2-phenoxyethanol (2PhEE) + 1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol} over the entire composition range and at temperatures of (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa. From these experimental data, thermodynamics properties: excess molar volume, isentropic compressibility, deviation in isentropic compressibility and deviation in refractive indices were calculated. Excess molar volume, deviation in isentropic compressibility and deviation in refractive indices data have been correlated using the Redlich-Kister equation. From the obtained results, a discussion was carried out in terms of nature of intermolecular interactions and structure factors in these binary mixtures.

© 2018 Elsevier Ltd.

1. Introduction

2-Phenoxyethanol (2PhEE) is a member of glycol ether family, it is a colourless liquid with a mildly rosy and also “metallic” odor of poor tenacity, 2PhEE it is widely used in cosmetic industry, it is used as a preservative and antimicrobial agent for personal care products [1,2], such as shampoos, perfumes, toilet soaps. In perfumes it is used as a fixative and in insect repellent as a solvent [1,3], in addition it is also used in non-cosmetic products such as household cleaners and detergents [1], furthermore 2PhEE is also used in pharmaceuticals as an ingredient in vaccines [4,5].

Recently 2PhEE has been classified as emerging contaminants (ECs). ECs are chemicals that are believed to have caused ecological and human health effects [3]. ECs chemicals are not very well documented as these chemicals are available in small quantities [3]. 2PhEE compound has introduced multiple effects into several species either by affecting it with renal toxicity, hepatotoxicity or hemolysis in different sub chronic and chronic studies [6]. 2-Phenoxyethanol enhances the surface and groundwater contamination

and bioaccumulation risk in the trophic chain [7] if water is used without any special treatments, the enhancement of the contamination is due to 2PhEE persistence and stability, furthermore, 2-Phenoxyethanol has been classified as one of the endocrine disrupting compounds (EDCs) [8] according to EPA (environmental agency).

The aim of this work was to study the densities, sound velocities and the refractive index for the binary systems (2PhEE + 1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) over the entire composition range and at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at $p = 0.1$ MPa. These results were used to calculate the excess molar volumes, isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility and refractive index respectively, over the entire composition range and at each temperature. The Redlich-Kister polynomial equation was fitted to the excess molar volume and deviation in isentropic compressibility. Four sound velocity mixing rules were applied to the experimental data. The open literature shows that there are no data available for the binary systems investigated.

* Corresponding author.

E-mail address: L_negadi@mail.univ-tlemcen.dz (L. Negadi).

2. Experimental

2.1. Chemicals

2PhEE, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, and 2-butanol were Sigma Aldrich products. The purity of these chemicals was declared to be more than 0.99 on mass fraction basis and have been used without further purification. Table 1 contains the source and the purity of all chemicals employed in this work. Table 2 shows the comparison of the measured densities, speed of sound and refractive index with reported literature [11–68], which are in good accord with literature values except for 2PhEE with literature [14] at (303.15, 313.15 and 323.15) K for density and speed of sound where noticeable deviation observed. This is may be due to the “lack” purity of the chemicals, as well as the accuracy of the instrument.

2.2. Apparatus and procedure

The binary mixtures containing the 2PhEE with following alcohols: 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, and 2-butanol were prepared by mass, using an OHAUS analytical balance with a precision of ± 0.0001 g. The estimated error in the mole fraction

was ± 0.0005 . A digital vibrating-tube densimeter and sound velocity analyser (Anton Paar DSA 5000M) with an accuracy of ± 0.02 K in temperature were used to measure the density and speed of sound for the pure components and their binary mixtures. The speed of sound was measured using a propagation time technique with frequency of 3 MHz. The estimated errors in density and speed of sound velocity were $\pm 0.003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $\pm 1.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively. The refractive indices of the pure liquids used in the present work were measured using an Abbe digital refractometer (Model Abbemat 300, Anton Paar), with an accuracy of ± 0.02 K in temperature. The measured values of the refractive indices using the method and apparatus were estimated to be ± 0.005 of their true values.

3. Results and discussion

3.1. Density, speed of sound and refractive indices

Thermophysical properties are important parameters to understand nature of molecular interactions between mixtures such as speed of sound has been extensively employed to understand the nature of intermolecular interactions of pure liquids, binary, ternary and quaternary mixtures and refractive indices,

Table 1

Molar mass, CAS #, suppliers and purities of chemicals used in this study.

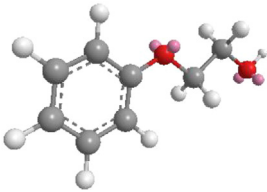
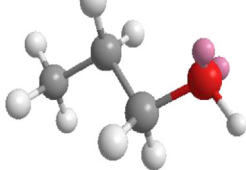
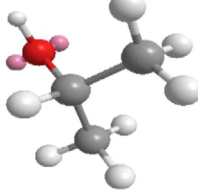
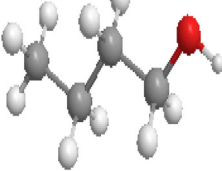
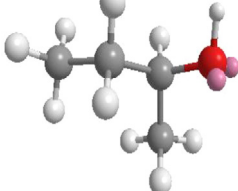
Chemical name	Structure	CAS #	Supplier	Lot #	Molar mass/ (g mole^{-1})	Mass fraction purity (as stated by the supplier)
2-PhEE		122-99-6	Sigma-Aldrich	BCBT1069	138.16	$\geq 99\%$
1-propanol		71-23-8	Sigma-Aldrich	SZBF2320V	60.10	$\geq 99\%$
2-propanol		67-63-0	Sigma-Aldrich	STBF8249V	60.10	$\geq 99.8\%$
1-butanol		71-36-3	Sigma-Aldrich	SZBB1160V	74.12	$\geq 99.5\%$
2-butanol		78-92-2	Sigma-Aldrich	STBG2236V	74.12	$\geq 99\%$

Table 2
Comparison of experimental density, ρ , and sound velocity, u , refractive indices n_D of the pure component with the corresponding literature values at (293.15, 298.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa.

component	T/K	$\rho/(10^3 \text{ kg m}^{-3})$		$u/(\text{m s}^{-1})$		n_D	
		Exp	Lit	Exp	Lit	Exp	Lit
2-PhEE	293.15	1.107	1.104[11]	1591.8	–	1.539	–
	298.15	1.103	1.10341[12]	1574.6	–	1.536	1.54[11] 1.538[13]
	303.15	1.099	1.0933[14]	1557.4	1540.72[14]	1.534	–
	313.15	1.090	1.0830[14]	1522.9	1501.28[14]	1.530	–
	323.15	1.081	1.0739[14]	1489.1	1466.24[14]	1.526	–
1-propanol	293.15	0.803	0.80410[15] 0.8036[16] 0.80428[18] 0.8032[19]	1224.3	–	1.385	1.3852[15] 1.3850[17] 1.385[19]
	298.15	0.800	0.79993[15] 0.79960[16] 0.80021[18] 0.79958[20] 0.7995[21] 0.79975[22] 0.8000[23] 0.79966[24] 0.79961[25] 0.79950[26] 0.79962[27] 0.7995[29] 0.7990[30] 0.79960[31] 0.7996[32] 0.79586[15] 0.79560[16] 0.79642[18] 0.7955[21] 0.79560[33] 0.79550[34] 0.79561[35] 0.78740[16] 0.78851[18] 0.7874[21] 0.78730[33] 0.78730[34] 0.7791[16] 0.78102[18] 0.77860[33] 0.77900[34]	1207.3	1207.2[20] 1208.1[21] 1205.69[22]	1.383	1.3832[15] 1.3832[17] 1.38304[22] 1.3834[23] 1.3834[24] 1.3838[25] 1.38307[26] 1.3830[27] 1.3840[28] 1.38307[29]
	303.15	0.796	0.79586[15] 0.79560[16] 0.79642[18] 0.7955[21] 0.79560[33] 0.79550[34] 0.79561[35] 0.78740[16] 0.78851[18] 0.7874[21] 0.78730[33] 0.78730[34] 0.7791[16] 0.78102[18] 0.77860[33] 0.77900[34]	1189.9	1192.6[21]	1.381	1.3811[15] 1.3814[17]
	313.15	0.788	0.79561[35] 0.78740[16] 0.78851[18] 0.7874[21] 0.78730[33] 0.78730[34] 0.7791[16] 0.78102[18] 0.77860[33] 0.77900[34]	1156.0	1160.2[21]	1.377	1.3774[17]
	323.15	0.780	0.78730[33] 0.78730[34] 0.7791[16] 0.78102[18] 0.77860[33] 0.77900[34]	1122.5	–	1.373	1.3732[17]
	293.15	0.785	0.78535[18] 0.7872[19] 0.7809[29] 0.78090[31] 0.7807[32] 0.7810[37] 0.78105[38] 0.78116[39] 0.78098[40] 0.7810[41] 0.7810[42]	1157.8	–	1.377	1.378[19] 1.377[36]
	298.15	0.781	0.7809[29] 0.78090[31] 0.7807[32] 0.7810[37] 0.78105[38] 0.78116[39] 0.78098[40] 0.7810[41] 0.7810[42]	1140.2	1145.5[21] 1144[28]	1.375	1.3753[23] 1.3751[25] 1.3765[28] 1.37521[29] 1.3752[37] 1.37520[38] 1.37515[39] 1.3745[40] 1.37496[41] 1.37496[42]
	303.15	0.777	0.77712[18] 0.7765[21] 0.77659[35] 0.77680[43] 0.76879[18] 0.7682[21] 0.76800[43] 0.75968[18] 0.75930[43]	1122.6	1126.3[21]	1.373	–
	313.15	0.768	0.76879[18] 0.7682[21] 0.76800[43] 0.75968[18] 0.75930[43]	1087.4	1091.3[21]	1.369	–
	323.15	0.759	0.75968[18] 0.75930[43]	1051.8	–	1.364	–
1-butanol	293.15	0.810	0.81034[15] 0.8098[16] 0.80943[44] 0.80965[45] 0.80953[46] 0.80960[49]	1258.4	1255.94[44] 1257.5[45] 1256.8[46] 1257.66[48]	1.399	1.3994[15] 1.3988[17] 1.3992[47]
	298.15	0.806	0.80585[9] 0.80567[15]	1241.8	1240.6[20] 1238.99[44]	1.397	1.3972[15] 1.3967[17]

Table 2 (continued)

component	T/K	$\rho/(10^3 \text{ kg m}^{-3})$		$\mu/(\text{m s}^{-1})$		n_D	
		Exp	Lit	Exp	Lit	Exp	Lit
			0.8060[16]		1239.8[46]		1.3971 [23]
			0.80589[20]		1240.2[50]		1.3973 [24]
			0.8059[23]		1241.0[51]		1.3975[25]
			0.80581[24]		1239.2[52]		1.3973[27]
			0.80577[25]		1240.5[53]		1.3983[28]
			0.80576[27]		1240.37[54]		1.39702[29]
			0.8053[30]		1240.25[55]		1.3978[49]
			0.8058[28]				1.3973[56]
			0.8059[29]				1.3973 [57]
			0.8060[37]				1.39716 [58]
			0.80556[51]				1.3973[59]
			0.80564[52]				
			0.80590[53]				
			0.80587[56]				
			0.80548[60]				
			0.80589[61]				
			0.8070[62]				
			0.8071[58]				
			0.80201[9]		1224[29]		1.3953[15]
			0.80195[15]		1222.08[44]		1.3947[17]
			0.8021 [16]		1223.6[45]		1.3946[63]
			0.80191[35]		1222.9[46]		
			0.80179[44]		1226.5[53]		
			0.80200[45]				
			0.8019[46]				
			0.80315[53]				
			0.80206[58]				
			0.8037[62]				
			0.8019[63]				
	313.15	0.794	0.79423 [9]	1191.8	1190[29]	1.391	1.3908[17]
			0.7943 [16]		1190.2[45]		1.3920[47]
			0.79421 [45]		1189.9[50]		
			0.79420 [51]		1189.5[51]		
			0.79416[52]		1188.6[52]		
			0.7967[62]				
			0.78629[9]		1156.5[46]		1.3867[17]
			0.7864[16]		1157.19 [48]		
			0.7861[46]				
	323.15	0.787	0.78629[9]	1158.7	1156.5[46]	1.387	1.3867[17]
			0.7864[16]		1157.19 [48]		
			0.7861[46]				
2-butanol	293.15	0.806	0.8067[29]	1230.1	1230[29]	1.397	1.3971[47]
			0.80648[44]		1228.38[44]		
			0.80734[45]		1232.4[45]		
			0.8063[46]		1230.1[46]		
	298.15	0.802	0.80244[9]	1212.1	1210.43[44]	1.395	1.3954[25]
			0.80249 [25]		1212.1[46]		1.39523[29]
			0.8024[29]		1212.2[50]		1.3948[40]
			0.80256[40]		1212.4[51]		1.3954[47]
			0.80241[50]		1211.5[52]		1.39503[64]
			0.80225[51]		1230.18[64]		1.3951[65]
			0.80220[52]				1.3952[66]
			0.80206[60]				1.39530[67]
			0.80241 [64]				
			0.80250[68]				
	303.15	0.798	0.7984[29]	1194.1	1192.47[44]	1.393	1.3928[47]
			0.79899[45]		1196.1[45]		
			0.7980[46]		1194[46]		
	313.15	0.789	0.79028[45]	1157.7	1159.5[45]	1.389	1.3890[47]
			0.78963[50]		1157.5[50]		
			0.78941 [51]		1157.3[51]		
			0.78959[52]		1157.1[52]		
	323.15	0.780	0.7802[46]	1120.7	1120.6[46]	1.384	–
			0.78055[66]				

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$, $u(p) = \pm 0.04 \text{ MPa}$ and the combined expanded uncertainty U_c in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $U_c(x) = \pm 0.0005$, $U_c(\rho) = \pm 0.003 \text{ g cm}^{-3}$, $U_c(u) = \pm 1.2 \text{ m s}^{-1}$ and $U_c(n) = \pm 0.005$ respectively, (0.95 level of confidence).

measurements are expected to shed some light on both solute–solvent and solute–solvent interactions. In this regards, the values of density ρ , speed of sound u and refractive indices n_D were measured at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K, and pressure $p = 0.1 \text{ MPa}$ for the binary systems (2PhEE + 1-propanol or

2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) and are given in Table 3. It can be seen from Table 3 that the values of ρ , u and n_D decreases with an increase in temperature, and increases with an increase in concentration x_1 for all investigated binary systems.

Table 3

Densities, ρ , sound velocity, u , isentropic compressibility, κ_s and refractive indices, n_D , for the binary systems {2PhEE (1) + 1-propanol (2), or 2-propanol (2), or 1-butanol (2), or 2-butanol (2)} at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa.

x_1	$\rho/(10^3 \text{ g m}^{-3})$	$u/(\text{m s}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \text{ Pa}^{-1})$	n_D
<i>{2-PhEE (1) + 1-propanol (2)}</i>				
<i>T = 293.15 K</i>				
0.0000	0.803	1224.3	830	1.385
0.1045	0.856	1281.0	712	1.411
0.2026	0.898	1328.3	631	1.433
0.3043	0.936	1372.9	567	1.453
0.3974	0.967	1410.5	520	1.469
0.5027	0.998	1449.7	477	1.484
0.5992	1.024	1482.4	444	1.497
0.6951	1.047	1512.1	418	1.508
0.8044	1.071	1543.0	392	1.520
0.8590	1.082	1557.4	381	1.526
0.9018	1.090	1568.2	373	1.530
1.0000	1.107	1591.8	356	1.539
<i>T = 303.15 K</i>				
0.0000	0.796	1189.9	888	1.381
0.1045	0.847	1247.5	758	1.408
0.2026	0.890	1294.5	671	1.430
0.3043	0.928	1339.5	601	1.450
0.3974	0.959	1376.9	550	1.465
0.5027	0.990	1415.8	504	1.480
0.5992	1.016	1448.3	469	1.493
0.6951	1.039	1478.5	440	1.504
0.8044	1.062	1508.7	414	1.516
0.8590	1.073	1522.9	402	1.522
0.9018	1.081	1534.1	393	1.526
1.0000	1.099	1557.4	375	1.534
<i>T = 313.15 K</i>				
0.0000	0.788	1156.0	950	1.377
0.1045	0.839	1214.0	809	1.405
0.2026	0.881	1261.1	714	1.426
0.3043	0.919	1306.4	637	1.446
0.3974	0.950	1343.5	583	1.461
0.5027	0.981	1382.3	533	1.476
0.5992	1.007	1414.7	496	1.490
0.6951	1.030	1444.8	465	1.500
0.8044	1.054	1474.8	436	1.512
0.8590	1.064	1488.9	424	1.518
0.9018	1.073	1500.2	414	1.521
1.0000	1.090	1522.9	396	1.530
<i>T = 323.15 K</i>				
0.0000	0.780	1122.5	102	1.373
0.1045	0.831	1180.7	864	1.401
0.2026	0.872	1228.0	760	1.423
0.3043	0.911	1273.3	677	1.442
0.3974	0.942	1310.4	619	1.457
0.5027	0.973	1349.1	565	1.473
0.5992	0.998	1381.4	525	1.485
0.6951	1.021	1411.3	492	1.497
0.8044	1.045	1441.2	461	1.508
0.8590	1.056	1455.3	447	1.513
0.9018	1.064	1466.5	437	1.517
1.0000	1.081	1489.1	417	1.526
<i>{2-PhEE (1) + 2-propanol (2)}</i>				
<i>T = 293.15 K</i>				
0.0000	0.785	1157.8	950	1.377
0.0980	0.837	1223.8	798	1.403
0.1981	0.882	1282.5	689	1.427
0.3023	0.924	1337.7	605	1.448
0.3974	0.958	1383.4	546	1.465
0.4981	0.990	1427.3	496	1.481
0.6071	1.020	1470.3	453	1.496
0.7009	1.044	1503.6	424	1.508
0.7974	1.066	1534.7	398	1.518
0.8826	1.085	1559.8	379	1.527
1.0000	1.107	1591.8	356	1.539
<i>T = 303.15 K</i>				
0.0000	0.777	1122.6	1020	1.373
0.0980	0.828	1189.5	853	1.400
0.1981	0.874	1248.0	735	1.423

Table 3 (continued)

x_1	$\rho/(10^3 \text{ g m}^{-3})$	$u/(\text{m s}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \text{ Pa}^{-1})$	η_D
0.3023	0.915	1303.7	643	1.445
0.3974	0.949	1348.8	579	1.462
0.4981	0.981	1392.9	525	1.478
0.6071	1.012	1435.6	480	1.493
0.7009	1.036	1468.9	448	1.505
0.7974	1.058	1499.9	420	1.515
0.8826	1.076	1525.1	400	1.524
1.0000	1.099	1557.4	375	1.534
<i>T = 313.15 K</i>				
0.0000	0.768	1087.4	1100	1.369
0.0980	0.819	1154.2	916	1.396
0.1981	0.865	1213.4	785	1.420
0.3023	0.907	1268.9	685	1.442
0.3974	0.940	1314.5	616	1.459
0.4981	0.972	1358.6	557	1.475
0.6071	1.003	1401.6	508	1.491
0.7009	1.027	1434.68	473	1.502
0.7974	1.049	1465.7	444	1.512
0.8826	1.067	1490.9	421	1.520
1.0000	1.090	1522.9	396	1.530
<i>T = 323.15 K</i>				
0.0000	0.759	1051.8	1190	1.364
0.0980	0.810	1119.0	986	1.393
0.1981	0.856	1178.7	841	1.417
0.3023	0.897	1234.5	731	1.438
0.3974	0.931	1280.3	655	1.456
0.4981	0.963	1324.4	592	1.472
0.6071	0.994	1367.2	538	1.487
0.7009	1.018	1400.6	501	1.498
0.7974	1.040	1431.9	469	1.508
0.8826	1.059	1457.0	445	1.516
1.0000	1.081	1489.1	417	1.526
<i>{2-PhEE (1) + 1-butanol (2)}</i>				
<i>T = 293.15 K</i>				
0.0000	0.810	1258.4	780	1.399
0.1033	0.851	1298.3	697	1.419
0.1974	0.887	1333.3	635	1.435
0.2967	0.921	1368.9	580	1.451
0.3958	0.953	1403.7	533	1.466
0.4913	0.981	1436.4	494	1.480
0.6029	1.013	1473.2	455	1.494
0.6971	1.037	1503.2	427	1.506
0.7989	1.062	1534.3	400	1.518
0.9011	1.086	1563.7	377	1.528
1.0000	1.107	1591.8	356	1.539
<i>T = 303.15 K</i>				
0.0000	0.802	1225.0	831	1.395
0.1033	0.844	1265.3	740	1.415
0.1974	0.879	1299.9	674	1.431
0.2967	0.913	1335.6	614	1.447
0.3958	0.945	1370.3	564	1.462
0.4913	0.973	1402.9	522	1.476
0.6029	1.004	1439.9	480	1.491
0.6971	1.029	1469.3	450	1.502
0.7989	1.054	1500.0	422	1.514
0.9011	1.077	1530.1	396	1.524
1.0000	1.099	1557.4	375	1.534
<i>T = 313.15 K</i>				
0.0000	0.794	1191.8	886	1.391
0.1033	0.836	1232.3	788	1.411
0.1974	0.870	1266.9	716	1.428
0.2967	0.904	1302.7	651	1.443
0.3958	0.936	1337.4	597	1.458
0.4913	0.965	1369.9	552	1.472
0.6029	0.996	1406.3	508	1.486
0.6971	1.020	1435.9	475	1.498
0.7989	1.045	1466.4	445	1.509
0.9011	1.069	1495.7	418	1.520
1.0000	1.090	1522.9	396	1.530
<i>T = 323.15 K</i>				
0.0000	0.787	1158.7	947	1.387
0.1033	0.828	1199.4	840	1.407

(continued on next page)

Table 3 (continued)

x_1	$\rho/(10^3 \text{ g m}^{-3})$	$u/(\text{m s}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \text{ Pa}^{-1})$	n_D
0.1974	0.862	1234.3	761	1.424
0.2967	0.896	1270.1	692	1.440
0.3958	0.928	1304.8	633	1.454
0.4913	0.956	1337.2	585	1.467
0.6029	0.987	1373.4	537	1.482
0.6971	1.012	1402.8	502	1.494
0.7989	1.037	1433.1	470	1.505
0.9011	1.060	1462.5	441	1.516
1.0000	1.081	1489.1	417	1.526
<i>{2-PhEE (1) + 2-butanol (2)}</i>				
<i>T = 293.15 K</i>				
0.0000	0.806	1230.1	819	1.397
0.1062	0.849	1276.8	722	1.418
0.2025	0.885	1316.8	652	1.434
0.3030	0.920	1357.0	590	1.451
0.3989	0.951	1394.1	541	1.466
0.5066	0.984	1433.9	494	1.481
0.6032	1.011	1468.3	459	1.494
0.7042	1.038	1502.6	427	1.506
0.8005	1.062	1533.2	401	1.518
0.9011	1.085	1563.2	377	1.529
1.0000	1.107	1591.8	356	1.539
<i>T = 303.15 K</i>				
0.0000	0.798	1194.1	879	1.393
0.1062	0.841	1241.8	771	1.413
0.2025	0.877	1281.8	694	1.430
0.3030	0.911	1322.3	627	1.447
0.3989	0.943	1359.5	574	1.462
0.5066	0.975	1399.7	523	1.477
0.6032	1.003	1433.8	485	1.490
0.7042	1.030	1468.4	451	1.501
0.8005	1.053	1498.6	423	1.514
0.9011	1.077	1529.2	397	1.524
1.0000	1.099	1557.4	375	1.534
<i>T = 313.15 K</i>				
0.0000	0.789	1157.7	945	1.389
0.1062	0.832	1205.8	827	1.409
0.2025	0.868	1246.8	741	1.427
0.3030	0.903	1287.7	668	1.443
0.3989	0.934	1325.1	610	1.458
0.5066	0.967	1365.5	555	1.473
0.6032	0.994	1399.6	514	1.486
0.7042	1.021	1433.8	477	1.499
0.8005	1.045	1464.4	446	1.510
0.9011	1.069	1494.6	419	1.520
1.0000	1.090	1522.9	396	1.530
<i>T = 323.15 K</i>				
0.0000	0.780	1120.7	1020	1.384
0.1062	0.823	1169.8	888	1.405
0.2025	0.859	1211.5	793	1.423
0.3030	0.894	1252.9	713	1.440
0.3989	0.925	1290.7	649	1.454
0.5066	0.958	1331.3	589	1.469
0.6032	0.985	1365.6	544	1.482
0.7042	1.012	1399.8	504	1.494
0.8005	1.036	1430.5	472	1.506
0.9011	1.060	1460.8	442	1.516
1.0000	1.081	1489.1	417	1.526

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$, $u(p) = \pm 0.04 \text{ MPa}$ and the combined expanded uncertainty Uc in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $Uc(x) = \pm 0.0005$, $Uc(\rho) = \pm 0.003 \text{ g cm}^{-3}$, $Uc(u) = \pm 1.2 \text{ m s}^{-1}$ and $Uc(n) = \pm 0.005$ respectively, (0.95 level of confidence).

3.2. Excess molar volumes

The excess molar volumes were calculated using Eq. (1) for the studied systems:

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

where x_1 and x_2 are mole fractions; M_1 and M_2 denote molar masses; ρ_1 and ρ_2 are the densities; where 1 refers to 2PhEE and

2 refers 1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol, and ρ is the density of the binary mixtures. Table 1S represent the results of excess molar volume V_m^E , for the studied system and are also plotted in Fig. 1(a–d). The V_m^E values are negative for all the systems (2PhEE + 1-propanol, or 2-propanol, 2PhEE + 1-butanol, or 2-butanol). To the best of our knowledge there are no data available in the literature for any of the mixtures considered here to compare our results. The negative values of V_m^E for the studied binary systems indicate that the presence of stronger unlike interaction in

the mixtures as well as intermolecular hydrogen bond formation in the phenoxyethanol and alcohol molecules. The factor contributes to decrease in volume were caused by contraction in volume. The experimental results suggested that the factors responsible for decrease in volume are dominant over the composition range. As can be seen the results in Table 1S, the V_m^E values for (2PhEE + 2-butanol) > (2PhEE + 1-butanol) > (2PhEE + 1-propanol) > (2PhEE + 2-propanol). Therefore, it is clear that 2-propanol interacts more strongly with 2PhEE than with 1-propanol than with 1-butanol than with 2-butanol. The V_m^E values decrease with an increase in temperature for all systems.

3.3. Isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility

The Newton–Laplace equation was used to calculate the isentropic compressibility, κ_s ,

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (2)$$

The deviations in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, were calculated using the equation given below:

$$\Delta\kappa_{s(x)} = \kappa_s - \sum_i^2 x_i \kappa_{s,i} \quad (3)$$

where $\kappa_{s,i}$ and x_i are the isentropic compressibility and mole fractions of the pure component i , respectively. The results of isentropic compressibility, κ_s , for studied systems at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K are given in Table 3. The isentropic compressibility, κ_s , values increases with an increase in temperature and decreases with an increase in concentration at a fixed composition for all systems. The calculated $\Delta\kappa_s$ values for studied system at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K are also given in Table 1S and are graphically presented in Fig. 2(a–d). It is observed from Fig. 2(a–d), the values of $\Delta\kappa_s$ are negative over the entire mole fraction for all systems suggesting that structure-making effect would lead to decrease in free-space for mixing the 2PhEE with 1-propanol, or 2-propanol, 2PhEE + 1-butanol, or 2-butanol molecules lead to negative deviation in isentropic compressibility [9].

3.4. Deviation in refractive index

The deviation in refractive index, Δn_D , was calculated using equation given below:

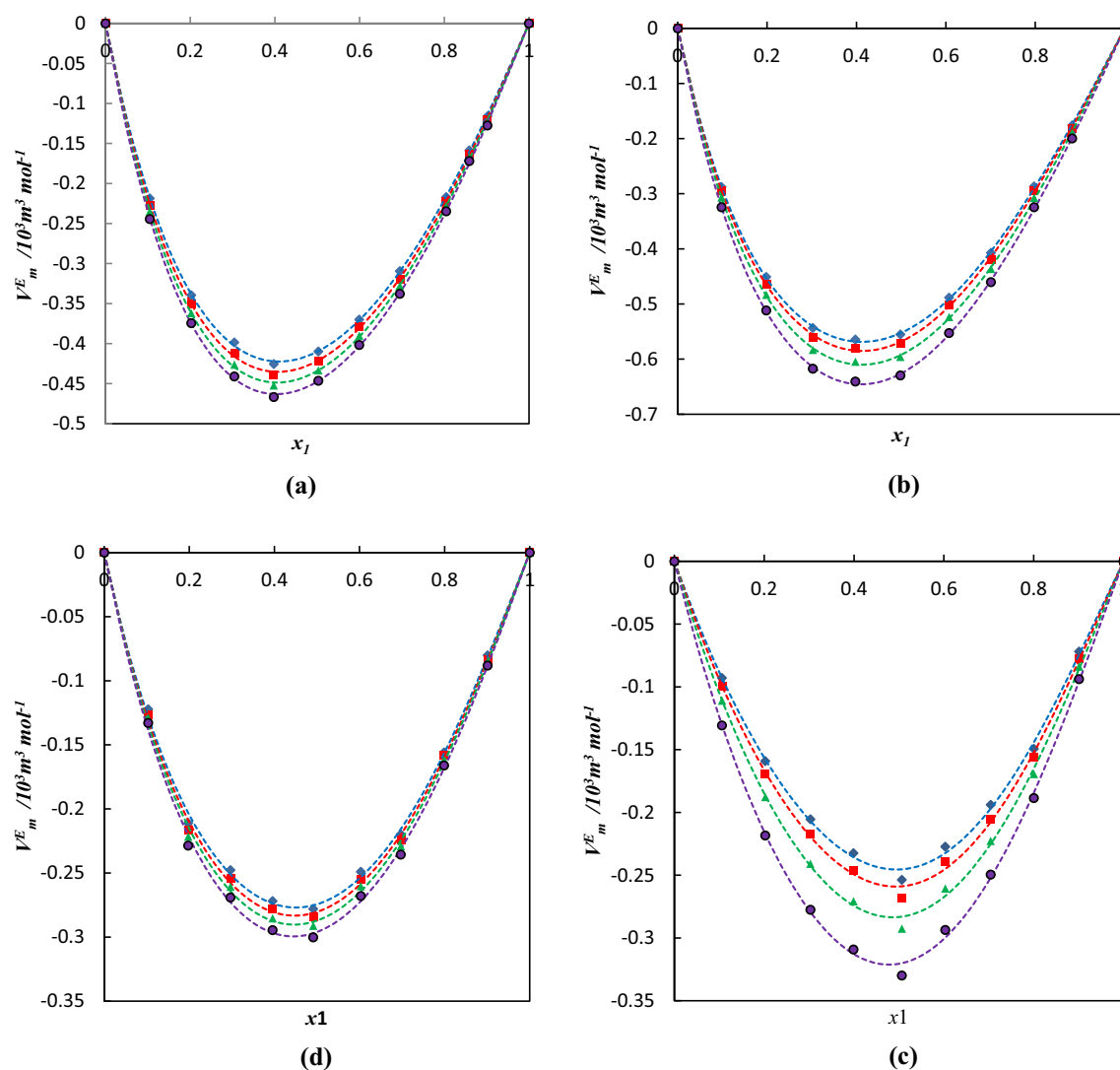


Fig. 1. Plot of excess molar volumes V_m^E , for the binary mixtures: (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of 2PhEE at 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) and 323.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

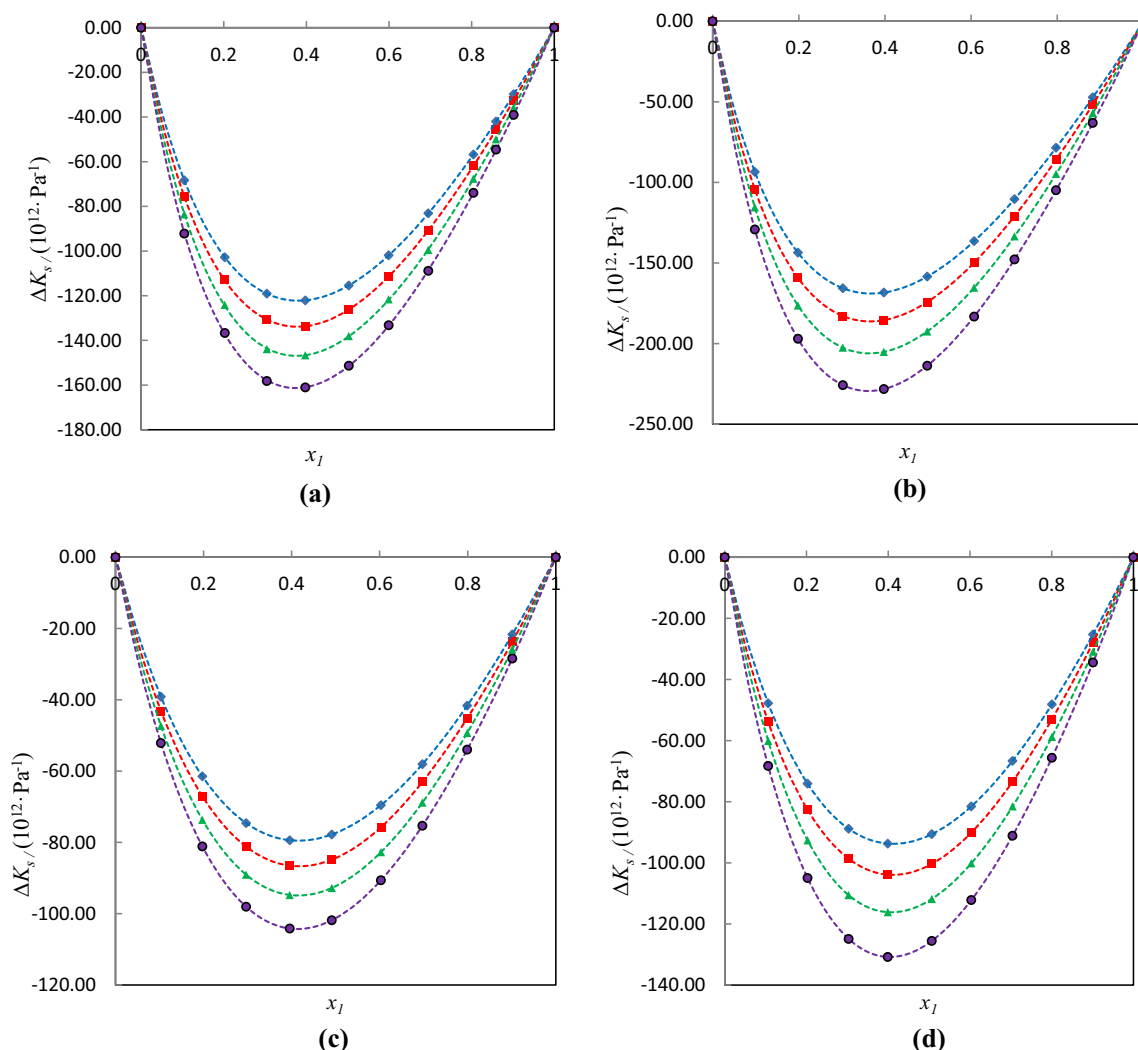


Fig. 2. Plot of deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, of the binary mixtures: (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of 2PhEE at 293.15 K ($\blacklozenge$), 303.15 K ($\blacksquare$), 313.15 K ($\blacktriangle$) and 323.15 K ($\bullet$). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

$$\Delta n_D = n_D - x_1 n_1 - x_2 n_2 \quad (4)$$

where n_1 and n_2 are the refractive index of pure components and n is the refractive index of the mixtures. The results of deviation in refractive index, Δn_D , for the binary systems (2PhEE + 1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K are given in Table 1S and graphically presented in Fig. 3(a–d). The values of Δn_D are positive for the all binary systems at each temperature. In general the Δn_D values increase with an increase in temperature at fixed composition for all systems.

3.5. Correlation of derived properties

Experimental excess/deviation properties of the (2PhEE + 1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K were correlated by Redlich-Kister equation [10]:

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (5)$$

where X is excess molar volumes V_m^E , deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$ and deviation in refractive indices Δn_D . The values

of the fitting parameters A_i have been evaluated using a least-square method. These results are summarized in Table 4, together with the corresponding standard deviations, σ , for the correlation as determined using Eq. (6):

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}})^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

where N is the number of experimental points and k is the number of coefficients used in the Redlich-Kister equation. The values of V_m^E , $\Delta\kappa_s$ and Δn_D as well as the plots of the Redlich-Kister model are displayed in Figs. 1(a–d), 2(a–d) and 3(a–d), respectively. The standard deviations, between the experimental data and those calculated using Redlich-Kister equation are also given in Table 4, show very small values at the investigated temperatures for all the systems.

4. Conclusion

In this work reports experimental values of densities, speeds of sound and refractive indices for (2PhEE + 1-propanol or 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) binary systems were determined as a function of composition over the temperature range (293.15–323.15) K and at atmospheric pressure. The experimental values

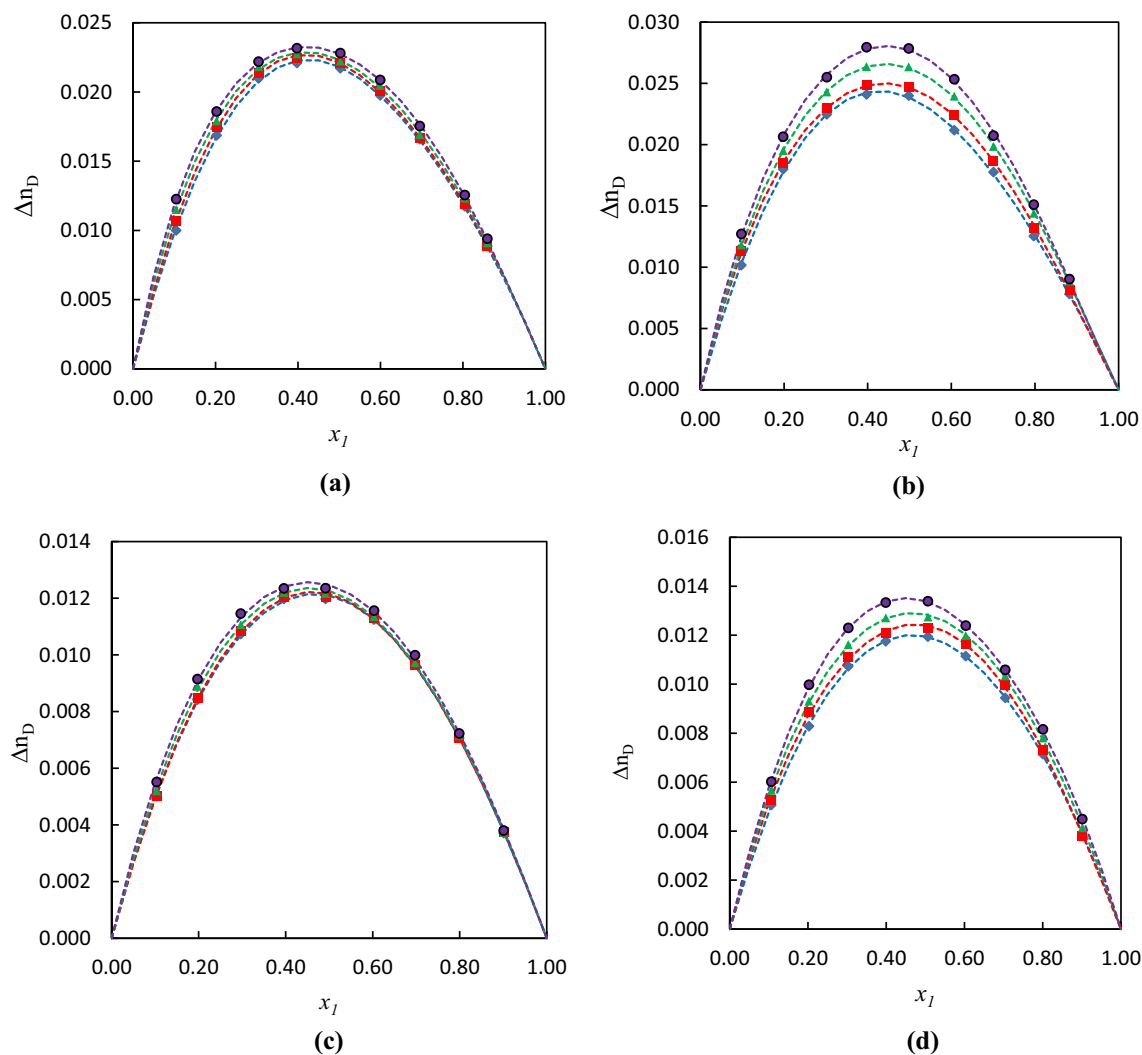


Fig. 3. Plot of deviation in refractive index, Δn_D , of the binary mixtures: (a) {2PhEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {2PhEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {2PhEE (1) + 1-butanol (2)} and (d) {2PhEE (1) + 2-butanol (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of 2PhEE at 293.15 K ($\blacklozenge$), 303.15 K ($\blacksquare$), 313.15 K ($\blacktriangle$) and 323.15 K ($\bullet$). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

Table 4

Coefficients A_i , and standard deviations, obtained for the binary systems studied in this work at different temperatures and at pressure $p = 0.1$ MPa for the Redlich-Kister.

	T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
{2-PhEE (1) + 1-propanol (2)}							
$V_m^E/(10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$	293.15	-1.644	0.533	-0.200	0.195	-0.137	0.003
	303.15	-1.691	0.563	-0.225	0.195	-0.137	0.003
	313.15	-1.741	0.592	-0.240	0.192	-0.139	0.003
	323.15	-1.794	0.620	-0.258	0.208	-0.151	0.003
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$	293.15	-462.6	207.9	-90.4	62.8	-38.4	0.1
	303.15	-505.9	230.0	-100.8	76.1	-49.4	0.3
	313.15	-554.1	255.8	-115.9	82.1	-52.6	0.4
	323.15	-607.5	284.3	-129.9	91.8	-59.1	0.4
Δn_D	293.15	0.087	-0.027	0.005	0.006	-	0.000
	303.15	0.088	-0.028	0.009	0.003	-	0.000
	313.15	0.089	-0.026	0.014	-0.008	-	0.000
	323.15	0.091	-0.024	0.018	-0.017	-	0.000
{2-PhEE (1) + 2-propanol (2)}							
$V_m^E/(10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$	293.15	-2.209	0.734	-0.211	0.396	-0.260	0.004
	303.15	-2.273	0.764	-0.188	0.380	-0.305	0.004
	313.15	-2.369	0.796	-0.232	0.390	-0.250	0.004
	323.15	-2.504	0.857	-0.250	0.389	-0.262	0.004

(continued on next page)

Table 4 (continued)

	T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$	293.15	−632.5	309.0	−144.0	106.8	−68.4	0.3
	303.15	−695.6	345.5	−160.7	126.5	−88.5	0.5
	313.15	−768.4	385.7	−184.0	137.6	−89.4	0.3
	323.15	−853.2	435.6	−211.1	154.3	−100.5	0.3
Δn_D	293.15	0.095	−0.029	0.000	0.004	–	0.000
	303.15	0.099	−0.023	0.004	−0.014	–	0.000
	313.15	0.105	−0.024	0.004	−0.011	–	0.000
	323.15	0.111	−0.024	0.003	−0.018	–	0.000
{2-PhEE (1) + 1-butanol (2)}							
$V_m^E/(10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$	293.15	−1.098	0.203	−0.080	0.144	–	0.006
	303.15	−1.122	0.219	−0.094	0.129	–	0.005
	313.15	−1.149	0.231	−0.091	0.121	–	0.006
	323.15	−1.184	0.247	−0.094	0.110	–	0.006
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$	293.15	−309.5	99.1	−37.6	21.7	−0.4	0.1
	303.15	−337.6	108.3	−30.1	26.7	−24.7	0.1
	313.15	−369.1	120.7	−36.9	28.5	−21.4	0.1
	323.15	−405.0	136.5	−41.4	26.5	−25.7	0.1
Δn_D	293.15	0.048	−0.007	0.000	−0.002	–	0.000
	303.15	0.049	−0.008	0.000	0.000	–	0.000
	313.15	0.049	−0.009	0.002	−0.001	–	0.000
	323.15	0.050	−0.009	0.004	−0.004	–	0.000
{2-PhEE (1) + 2-butanol (2)}							
$V_m^E/(10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$	293.15	−0.982	0.024	0.117	0.105	–	0.006
	303.15	−1.036	0.033	0.110	0.105	–	0.006
	313.15	−1.133	0.068	0.108	0.094	–	0.006
	323.15	−1.282	0.122	0.090	0.105	–	0.006
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$	293.15	−364.1	121.8	−43.2	27.6	−7.9	0.1
	303.15	−403.3	137.5	−43.0	36.6	−28.9	0.2
	313.15	−449.4	160.2	−54.6	33.3	−18.9	0.1
	323.15	−504.7	186.5	−65.6	38.4	−21.5	0.1
Δn_D	293.15	0.048	−0.006	0.001	0.001	–	0.000
	303.15	0.050	−0.005	0.001	−0.006	–	0.000
	313.15	0.051	−0.007	0.004	−0.003	–	0.000
	323.15	0.054	−0.010	0.007	0.002	–	0.000

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$, $u(p) = \pm 0.04 \text{ MPa}$ and the combined expanded uncertainty Uc in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $Uc(x) = \pm 0.0005$, $Uc(\rho) = \pm 0.003 \text{ g cm}^{-3}$, $Uc(u) = \pm 1.2 \text{ m s}^{-1}$ and $Uc(n) = \pm 0.005$ respectively, (0.95 level of confidence).

were used for the calculation of excess functions, which were then correlated using a Redlich-Kister-type polynomial equation. The excess molar volumes and deviation in isentropic compressibility are negative for all systems (2PhEE + 1-propanol, or 2-propanol, 2PhEE + 1-butanol, or 2-butanol) whereas deviations in refractive indices are positive. The results are analysed in the light of molecular interactions between the 2PhEE and 1-propanol, or 2-propanol, 2PhEE + 1-butanol, or 2-butanol.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.029>.

References

- [1] T. Vogt, M. Landthaler, W. Stolz, *Contact Dermatitis* 38 (1998) 50–51.
- [2] S. Johnsson, M.L. Lind, A. Boman, C. Lidén, *Contact Dermatitis* 64 (2011) 265–272.
- [3] J. Scognamiglio, L. Jones, C. Letizia, A. Api, *Food Chem. Toxicol.* 50 (2012) S244–S255.
- [4] E. Lee, S. An, D. Choi, S. Moon, I. Chang, *Contact Dermatitis* 56 (2007) 131–136.
- [5] F.J. Real, J.F. Benítez, J.L. Acero, F. Casas, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015) 1400–1407.
- [6] J.A. Troutman, D.L. Rick, S.B. Stuard, J. Fisher, M.J. Bartels, *Regul. Toxicol. Pharm.* 73 (2015) 530–543.
- [7] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams, R.Y. Surampalli, *Process Biochem.* 41 (2006) 525–539.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency, Endocrine disruptor screening program (EDSP) estrogen receptor bioactivity, June 2015.
- [9] M. Papari, H. Ghodrati, F. Fadaei, R. Sadeghi, S. Behrouz, M.S. Rad, J. Moghadasi, *J. Mol. Liq.* 180 (2013) 121–128.
- [10] O. Redlich, A. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
- [11] P. Hammond, D. Cooke, *Appl. Opt.* 31 (1992) 7095–7099.
- [12] V. Alonso, M. García, J.A. González, I.G. De La Fuente, J.C. Cobos, *Thermochim. Acta* 521 (2011) 107–111.
- [13] J.P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, K. Sraïdi, *J. Phys. Org. Chem.* 27 (2014) 512–518.
- [14] V. Rana, H. Chaube, *J. Mol. Liq.* 187 (2013) 66–73.
- [15] E. Jiménez, M. Cabanas, L. Segade, S. García-Garabal, H. Casas, *Fluid Phase Equilib.* 180 (2001) 151–164.
- [16] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H.R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi, F. Sadeghian, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1432–1438.
- [17] J. Ortega, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 312–317.
- [18] F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng, M.H. Ibrahim, *J. Mol. Liq.* 136 (2007) 71–78.
- [19] M. Gupta, I. Vibhu, J. Shukla, *Phys. Chem. Liq.* 41 (2003) 575–582.
- [20] B.B. Gurung, M.N. Roy, *J. Solution Chem.* 35 (2006) 1587–1606.
- [21] A. Ali, A. Nain, D. Chand, R. Ahmad, *Phys. Chem. Liq.* 43 (2005) 205–224.
- [22] J.M. Resa, C. González, J.M. Goenaga, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 73–78.
- [23] T.M. Aminabhavi, M.I. Aralaguppi, S.B. Harogopad, R.H. Balundgi, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 31–39.
- [24] Y. Uosaki, T. Hamaguchi, T. Moriyoshi, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 549–554.
- [25] R. Francesconi, F. Comelli, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1397–1400.
- [26] B. Orge, M. Iglesias, A. Rodríguez, J.M. Canosa, J. Tojo, *Fluid Phase Equilib.* 133 (1997) 213–227.
- [27] L. Segade, J. Jiménez de Llano, M. Domínguez-Pérez, Ó. Cabeza, M. Cabanas, E. Jiménez, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1251–1255.
- [28] M.I. Aralaguppi, J.G. Baragi, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 434–442.
- [29] A. Rodríguez, J. Canosa, J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1506–1515.
- [30] A. Wandschneider, J.K. Lehmann, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 596–599.
- [31] S. Paez, M. Contreras, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 455–459.
- [32] B. González, N. Calvar, E. González, Á. Domínguez, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 881–887.

- [33] M.-J. Lee, T.-K. Lin, Y.-H. Pai, K.-S. Lin, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 854–857.
- [34] S. Mikhail, W. Kimel, J. Chem. Eng. Data 8 (1963) 323–328.
- [35] L. Pikkarainen, J. Chem. Eng. Data 32 (1987) 429–431.
- [36] Z.Z. Gu, R. Horie, S. Kubo, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 1153–1156.
- [37] G. Ritzoulis, A. Fidantsi, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 207–209.
- [38] Y.-C. Kao, C.-H. Tu, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 216–226.
- [39] H.-C. Ku, C.-C. Wang, C.-H. Tu, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 566–573.
- [40] H. Iloukhani, M. Almasi, Thermochim. Acta 495 (2009) 139–148.
- [41] A. Pereiro, A. Rodríguez, Phys. Chem. Liq. 46 (2008) 162–174.
- [42] A.B. Pereiro, A. Rodríguez, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1608–1613.
- [43] M.-J. Lee, T.-K. Lin, J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 336–339.
- [44] J. Troncoso, E. Carballo, C.A. Cerdeiriña, D. González, L. Román, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 594–599.
- [45] L. Bendiaf, I. Bahadur, A. Negadi, P. Naidoo, D. Ramjugernath, L. Negadi, Thermochim. Acta 599 (2015) 13–22.
- [46] S.L. Outcalt, A. Laesecke, T.J. Fortin, J. Mol. Liq. 151 (2010) 50–59.
- [47] A.M. Farhan, A.M. Awwad, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 1035–1038.
- [48] W. Wilson, D. Bradley, J. Acoust. Soc. Am. 36 (1964) 333–337.
- [49] E. Zorębski, A. Waligóra, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 591–595.
- [50] A. Valen, M. Lopez, J. Urieta, F. Royo, C. Lafuente, J. Mol. Liq. 95 (2002) 157–165.
- [51] B. Giner, H. Artigas, A. Carrion, C. Lafuente, F. Royo, J. Mol. Liq. 108 (2003) 303–311.
- [52] I. Gascon, S. Martin, P. Cea, M. Lopez, F. Royo, J. Solution Chem. 31 (2002) 905–915.
- [53] G.P. Dubey, M. Sharma, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 1032–1038.
- [54] M.A. Varfolomeev, K.V. Zaitseva, I.T. Rakipov, B.N. Solomonov, W. Marczak, J. Chem. Eng. Data 59 (2014) 4118–4132.
- [55] E. Zorębski, P. Góralski, B. Godula, M. Zorębski, J. Chem. Thermodyn. 68 (2014) 145–152.
- [56] J.L. da Silva Jr, M. Aznar, Fuel 136 (2014) 316–325.
- [57] K.-H. Lee, S.-J. Park, Fluid Phase Equilib. 436 (2017) 47–54.
- [58] T.M. Aminabhavi, K. Banerjee, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 509–513.
- [59] E. Jiménez, H. Casas, L. Segade, C. Franjo, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 862–866.
- [60] R. Garriga, S. Martinez, P. Pérez, M. Gracia, Fluid Phase Equilib. 181 (2001) 203–214.
- [61] J. Canosa, A. Rodríguez, J. Tojo, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 471–477.
- [62] I. Bahadur, N. Deenadayalu, Z. Tywabi, S. Sen, T. Hofman, J. Chem. Thermodyn. 49 (2012) 24–38.
- [63] A. Ali, A. Nain, B. Lal, D. Chand, Int. J. Thermophys. 25 (2004) 1835–1847.
- [64] J.M. Resa, C. González, M. Juez, S. Ortiz de Landaluze, Fluid Phase Equilib. 217 (2004) 175–180.
- [65] M. Aralaguppi, C. Jadar, T. Aminabhavi, J. Chem. Eng. Data 44 (1999) 216–221.
- [66] M.G. Bravo-Sanchez, G.A. Iglesias-Silva, A. Estrada-Baltazar, K.R. Hall, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 2310–2315.
- [67] H. Laavi, A. Zaitseva, J.-P. Pokki, P. Uusi-Kyyny, Y. Kim, V. Alopaeus, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 3092–3101.
- [68] R.S. Neyband, A. Yousefi, H. Zarei, J. Chem. Eng. Data 60 (2015) 2291–2300.

JCT 2018-336

Résumé

Cette thèse traite des propriétés thermodynamiques et thermophysiques de certains composés purs et en mélanges utilisés dans les domaines pharmaceutique, médical et industriel.

Concernant les propriétés thermodynamiques, nous avons :

Déterminé, à l'aide de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), les températures et enthalpies de fusion relatives aux constituants organiques solides purs acide benzoïque, acide salicylique, résorcinol et hydroquinone. Ensuite, leurs solubilités à différentes températures, dans l'eau et le 1-octanol, ont été déterminées expérimentalement et prédites par UNIFAC et ses modifications, NRTL et UNIQUAC.

Déterminé, à l'aide de la méthode d'agitation en flacon et la spectrophotométrie UV-vis, le coefficient de partage octanol-eau qui représente un paramètre estimatif de la bioaccumulation dans le corps humain.

Concernant les propriétés thermophysiques, nous avons :

Déterminé, à l'aide d'un analyseur de densité et vitesse du son DSA 5000M (Anton Paar) et d'un réfractomètre digital (Anton Paar), les propriétés volumétriques, acoustiques et optiques du 2-Phénoxyéthanol et de ses mélanges binaires avec les alcools (propanol-1, propanol-2, butanol-1 et butanol-2) en fonction de la température (comprise entre 283.15 K et 313.5 K) et de la composition à pression atmosphérique. Ensuite, les grandeurs d'excès : volume molaire d'excès, facteur de compressibilité, déviation en compression isentropique et déviation en indice de réfraction, ont été déterminés et corrélés en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Calculé, à l'aide des relations de Nomoto, de Van Deal, de l'impédance et de Rao, les vitesses du son. Les résultats théoriques comparés à ceux obtenus expérimentalement ont montré que la relation de Nomoto convient au mieux pour les systèmes étudiés.

Mots clés: 2-phenoxyethanol, solubilité, coefficient de partage k_{ow} , vitesse du son, densité, UNIFAC, NRTL, UNIQUAC Redlich-Kister

Abstract

This thesis deals with the Thermodynamic and Thermophysical properties of some pure compounds and mixtures used in the pharmaceutical, medical and industrial fields.

Concerning the thermodynamic properties, we have determined:

The solubilities of benzoic acid, salicylic acid, resorcinol and hydroquinone in water and in 1-octanol by the dynamic method (synthetic method). Using a differential scanning calorimeter (DSC), and the melting temperature as well as the enthalpy of fusion of these solutes were determined. Experimental solubilities were correlated using two regression equations. Also, validation was done of the experiment with different models namely UNIFAC (Do), UNIFAC-NIST, NRTL, and UNIQUAC, and it became obvious that each of the models is suitable for a given binary mixture solubility for a given temperature range.

The partition coefficient using the shake flask method and UV-vis spectrophotometer. The octanol-water partition coefficient, which is an estimated parameter of bioaccumulation in living organisms.

Concerning the Thermophysical properties:

A digital vibrating-tube densimeter and sound velocity analyzer (Anton Paar DSA 5000M) with an accuracy of ± 0.02 K in temperature were used to measure the density and speed of sound for the pure components and their binary mixtures containing the 2PhEE with following alcohols: 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol and 2-butanol. The refractive indices of the pure liquids used in the present work were measured using an Abbe digital refractometer (Model Abbemat 300, Anton Paar), with an accuracy of ± 0.02 K in temperature. The measured values of the refractive indices using the method and apparatus were estimated to be ± 0.005 of their true values.

Also, the experimental speeds of sound data in the present investigated mixtures were compared with various theoretical models like Nomoto, Van Deal, impedance and Rao, to check their relative merits of pure component properties.

Keywords: phenoxyethanol-2, solubility, partition coefficient k_{ow} , sound velocity, density, UNIFAC, NRTL, UNIQUAC Redlich-Kister

ملخص

مضمون هذه المذكرة هو دراسة الخصائص "الترموديناميكية والفيزيوكيميائية" لبعض المركبات في حالاتها النقية وعند مزجها. وهذه المركبات تستعمل في مجالات عديدة منها الصيدلانية و الطبية و الصناعية. الخصائص الترموديناميكية المدروسة :

بواسطة جهاز (Differential Scanning Calorimeter) تم قياس درجة حرارة الانصهار و التغير في الانتالبي للمركبات الصلبة والنقية التالية (حمض البنزويك، حمض الساليسيليك، الريزوسينول والهيدروكينون)، ثم تحديد قيمة الذوبانية لهاته المركبات في درجات حرارة مختلفة في مذيبين هما : الماء و 1- أوكتانول بشكل تجريبي وكذلك بعدة طرق تنبؤية هي : UNIFAC وتعديلاته، NRTL و UNIQUAC . باستخدام طريقة رج القارورة ، و تحليل النتائج اعتمادا على جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وتحت البنفسجية، تم تحديد معامل التوزع (أوكتانول – الماء) K_{ow} والذي من خلاله يتم معرفة ما اذا كانت هذه المركبات قابلة للتراكم الحيوي في جسم الإنسان أم لا. فيما يتعلق بالخواص الفيزيوكيميائية :

قمنا بدراسة الخصائص الحجمية والصوتية والضوئية للأنظمة الثنائية التالية (الفينوكسي إيثانول- 2 مع اربع مذيبات البروبانول-1 والبروبانول- 2 وكذلك البيتانول-1 والبيتانول-2). تم استعمال DSA 5000 لقياس الكثافة وسرعة الصوت. كما تم استعمال جهاز قياس الانكسار الضوئي لتحديد قربة الانكسار. تم الربط بين بيانات الخصائص المشتقة بواسطة معادلة ريدليش كاستر.

اضافة الى ذلك وبالاتماد على نظريات كل من Relation de NOMOTO ؛ Relation de Van Deal ؛ Relation de l'impédance ؛ de Rao قمنا بحساب سرعات الصوت ومقارنتها بالنتائج التجريبية ، وكذلك تحديد عدة خصائص فيزيوكيميائية بعلاقات نظرية لتقديم وصف جيد للتفاعلات الحادثة. وأظهرت النتائج أن علاقة Nomoto هي الأنسب للأنظمة المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الفينوكسي إيثانول- 2 ؛ الذوبانية؛ معامل التوزع؛ سرعة الصوت؛ الكثافة؛ UNIFAC؛ NRTL و UNIQUAC RedlichKister