

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THESE

Présentée par

GHIZELLAOUI SOUHEILA épouse BOUCEBAINE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat es Sciences

OPTION : GENIE DES PROCEDES

**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'EFFET
DE SEL SUR L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE
« LIQUIDE-LIQUIDE »**

**Thèse soutenue publiquement le 31/ 10/ 2012
devant le jury:**

Mr. M. BOUHLASSA	Professeur. Université de Constantine	Président
Mr. A-H. MENIAI	Professeur. Université de Constantine	Rapporteur
Mr. D. RICHON	Professeur. Ecole des mines de Paris	Co-Rapporteur
Mr. A. HASSEINE	Professeur. Université de Biskra	Examineur
Mme. W. LOUAER	Maître de conférences. Université de Constantine	Examineur
Mme. N. BOUKHALFA	Maître de conférences. Université de Batna	Examineur

A la mémoire de mon père
A ma mère
A mon époux et mes enfants
A toute ma famille.

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués en partie au laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement au département de Chimie Industrielle à l'Université de Mentouri Constantine sous la direction de Monsieur le professeur A.H Meniai , et en partie au laboratoire de thermodynamique et des équilibres entre phase à l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de Monsieur le professeur D. Richon.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le professeur A.H Meniai, directeur de cette thèse, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et qui a suivi cette étude avec enthousiasme et dynamisme.

Je remercie très vivement Monsieur le professeur Dominique Richon qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, de m'avoir permis d'accomplir ce travail de recherche et de l'avoir dirigé pour ces encouragements et pour son amour du travail bien fait.

Je remercie très sincèrement Monsieur M. Bouhlassa, professeur à l'université de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury d'examen de cette thèse.

J'associe à ces remerciements les membres du jury : Monsieur A. Hasseine, Professeur à l'Université de Biskra, madame W. Louaer Maître de Conférences à l'Université de Constantine et madame N. Boukhalfa Maître de Conférence à l'Université de Batna d'avoir consacré leur temps pour juger mon travail de recherche et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur Christophe Coquelet, Docteur à l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, soit également remercié pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de la simulation numérique.

J'exprime également mes remerciements à l'ensemble du personnel technique du laboratoire de thermodynamique et des équilibres entre phase à l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, en particulier Monsieur Alain Valtz pour ses conseils et sa disponibilité ainsi que Pascal Théveneau, David Marques et Hervé Legendre qui m'ont permis de réaliser la partie

expérimentale dans les meilleures conditions, sans oublier Marie-Claude Watroba secrétaire de l'école pour sa gentillesse et son amitié.

Enfin je remercie plus particulièrement ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces années et mes derniers mots sont adressés à mon époux, pour son soutien, plus important qu'il ne le croit, et pour sa patience durant la rédaction de ce manuscrit.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE I ASPECTS GENERALES DES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES.....	19
I.1 Introduction.....	20
I.2 Généralités sur les réactions en solution aqueuse.....	20
I.2.1 Phénomènes de dissociation.....	20
I.2.2 Phénomènes de solvatation des ions.....	21
a) Le moment dipolaire (μ_s).....	21
b) La permittivité relative (ϵ).....	22
c) Les liaisons chimiques.....	22
I.2.3 Electroneutralité.....	22
I.3 Grandeurs électrolytiques.....	22
I.3.1 La fraction molaire.....	22
I.3.2 La molarité.....	23
I.3.3 La molalité.....	23
I.3.4 Force ionique.....	24
I.3.5 Coefficient d'activité moyen.....	24
I.3.6 Coefficient osmotique.....	24
I.4 Théories de l'effet de sel	25
I.4.1 Théorie de l'hydratation.....	25
I.4.2 Théories électrostatiques.....	25
I.4.3 Concept des forces de van der Waals.....	26
I.4.4 Concept de la pression interne.....	27
I.5 Représentation des solutions d'électrolytes en solvant unique	28
I.5.1 Les différentes approches de la modélisation.....	28
I.5.1.1 Les modèles théoriques	28
a) Modèle de Debye-Hückel.....	29
b) Modèle MSA.....	31
I.5.1.2 Les modèles empiriques et semi-empiriques	32
a) Modèle de Guggenheim (1955).....	32

Table des matières

b) Modèle de Pitzer (1973).....	32
c) Modèle NRTL-électrolyte.....	33
d) Modèle UNIQUAC-électrolyte.....	33
CHAPITRE II REVUE ET METHODES DE MESURE DES EQUILIBRES « LIQUIDE- LIQUIDE ».....	35
II.1 Introduction.....	36
II.2 Techniques expérimentales de mesures d'équilibre "liquide-liquide".....	36
II.2.1 l'équilibre "liquide-liquide" des systèmes binaires.....	36
a) Méthode Analytique direct.....	37
b) Méthode synthétique du point de trouble (turbidimétrie).....	37
c) Méthode Indirect / calorimétrique... ..	38
II.2.2 l'équilibre "liquide-liquide" des systèmes ternaires.....	39
a) Méthodes analytiques directes.....	39
b) Méthode de construction de la courbe d'équilibre.....	40
II.3 Dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures des équilibres "liquide - liquide".....	40
II.3.1 Système binaire.....	40
II.3.2 Système ternaire.....	41
II.3.2.1 Description de la première technique.....	41
II.4 Produits chimiques.....	45
II.5 Mesure de la composition par chromatographie en phase gazeuse.....	46
II.6 Partie analytique.....	48
II.6.1 Les conditions chromatographiques.....	48
II.6.2 L'étalonnage du chromatographe en phase gazeuse.....	49
II.6.2.1 L'étalonnage du TCD avec l'eau	50
II.6.2.2 L'étalonnage du TCD avec 1-pentanol.....	51
II.6.2.3 L'étalonnage du TCD avec l'éthanol.....	52
II.6.2.4 L'étalonnage du TCD avec 1-propanol.....	53
II.6.3 étalonnage avec dilution les composés à faibles concentrations.....	54
CHAPITRE III THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES.....	57
III.1 Rappels thermodynamiques sur les équilibres "liquide-liquide".....	58

Table des matières

III.1.1 Potentiel chimique et fugacité.....	58
III.1.2 Grandeurs d'excès et coefficient d'activité.....	59
III.1.3 Conditions d'équilibre entre phases.....	60
III.1.4 Outils thermodynamiques pour les systèmes renfermant des espèces ioniques	61
III.2 Représentation des équilibres liquide-liquide.....	62
III.2.1 Systèmes binaires.....	62
III.2.1.1 Diagramme avec une température critique de solution supérieure (Type I).....	62
III.2.1.2 Système avec une température critique de solution inférieure (Type II).....	63
III.2.1.3 Système avec des températures critiques de solution supérieure et inférieure (Type III).....	64
III.2.2 Systèmes ternaires.....	64
III.3 Modèles thermodynamiques.....	65
III.3.1 Le modèle NRTL.....	65
III.3.2 Le modèle UNIQUAC.....	67
III.3.3 Extension du modèle UNIQUAC pour les systèmes d'électrolytes.....	68
III.3.3.1 Extensions simples du modèle de Debye et Hückel (1923).....	69
a) Sander et col (1986) (UNIQUAC Electrolyte).....	69
b) Kaewsichan et col (2001) (UNIQUAC Electrolytes).....	71
III.3.4 Ajustement des paramètres d'interactions.....	72
III.3.4.1 Estimation des paramètres d'interaction pour le système binaire.....	72
III.3.4.2 Estimation des paramètres d'interaction pour les systèmes ternaires.....	73
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION.....	74
IV.1 Résultats expérimentaux.....	75
IV.1.1 Système phénol - eau sans sel.....	75
IV.1.2 Système phénol – eau – sel.....	76
IV.1.2.a Système phénol – eau – NaCl.....	76
IV.1.2.b Système phénol – eau – KCl.....	79
IV.1.3 Etude des systèmes ternaires.....	81
IV.1.4 Système quaternaire eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) + sel.....	87
IV.1.5 Système quaternaire eau (1) - éthanol (2) - 1-pentanol (3) – sel.....	91
IV.2 Comparaison de l'effet des deux sels.....	96
IV.3 Résultats théoriques.....	99

Table des matières

IV.3.1 Paramètres d'interaction pour le système phénol-eau.....	99
IV.3.2 Paramètres d'interaction pour le système phénol-eau-sel.....	101
IV.3.3 Paramètres d'interaction pour les systèmes ternaires.....	111
IV.3.4 Paramètres d'interaction pour les systèmes quaternaires.....	113
IV.4 Traitement empirique des données expérimentales.....	118
CONCLUSION GENERALE.....	122
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	125
ANNEXES.....	132

Nomenclature

Lettres latines

$a_{i,j}$: Paramètre d'interaction entre les constituants i et j.

A : Paramètre de Debye- Hückel.

b : Paramètre de Debye- Hückel.

D : La constante diélectrique

D_0 : Constante diélectrique de l'eau

D_2 : Coefficients de distribution du 1-propanol (ou éthanol)

e : Charge électronique ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

F : Fonction objective.

f_i : La fugacité

f_i^{id} : la fugacité d'une solution idéale.

F(I) : la forme simplifiée du terme de Debye-Hückel

G : Fonction molaire de Gibbs.

G_j^* : fonction standard de Gibbs de l'ion j.

G^m : l'énergie libre de Gibbs du mélange .

G^{id} : l'énergie libre de Gibbs idéale.

G^e : l'énergie libre de Gibbs d'excès.

h : constantes empiriques.

I : Force ionique.

j : constantes empiriques.

K_s : la constante d'effet de sel.

m_i : La molalité d'un soluté i.

M_i : Molarité d'un constituant i.

M_s : la masse molaire du solvant

n_i : Nombre de mole de l'ion i.

N : Nombre de constituant.

Nomenclature

N : Le nombre de lignes d'équilibres liquide-liquide.

N : nombre d'Avogadro ($6,0225 \cdot 10^{23}$)

N_i : nombres de moles de produits injectés.

q_i : Paramètre de surface du constituant i .

r_i : Paramètre de volume du constituant i .

R : Constante universelle des gaz parfaits.

S : Sélectivités

SD : Déviation standard.

S_i : l'aire des pics mesurés par le détecteur.

T : Température absolue.

$U_{i,j}$: Energie d'interaction entre les constituants i et j .

V : Volume total de la solution

\bar{V}_l : Volume molaire partiel du non-électrolyte.

\bar{V}_i^0 : Volume partiel du non-électrolyte à dilution infinie

\bar{V}_s^0 : Volume partiel du sel à dilution infinie

V_s : Volume liquide du sel pur

x : Fraction molaire expérimentale

$X(1)$: Fraction molaire du phénol.

$X(2)$: Fraction molaire de l'eau.

x_A : Fraction molaire vraie de l'anion

x^c : Fraction molaire calculée

x_C : Fraction molaire vraie de cation

x_S : Fraction molaire vraie du solvant

X_1^I : Fraction molaire de l'eau dans la phase aqueuse

X_2^I : Fraction molaire du 1-propanol (ou éthanol) dans la phase aqueuse

X_3^I : La fraction molaire du 1-pentanol dans la phase aqueuse

X_1^{II} : Fraction molaire de l'eau dans la phase organique

X_2^{II} : Fraction molaire de 1-propanol (ou éthanol) dans la phase organique

X_3^{II} : Fraction molaire du 1-pentanol dans la phase organique

Nomenclature

z : Paramètre UNIQUAC.

z_i : Nombre de charge de l'ion i .

Lettres grecques

α_j : polarisabilité de l'ion j

β_0 : compressibilité de l'eau pure

γ^c : Coefficient d'activité individuel des cations.

γ^a : Coefficient d'activité individuel des anions.

γ_i : Coefficient d'activité du composant i .

γ_j^* : Coefficient d'activité asymétrique du constituant j .

$\gamma^{\pm, ca}$: Coefficients d'activités moyennes et rationnelles.

θ_i : Fraction de surface du composant i .

μ_a : Potentiel chimique des anions.

μ_c : Potentiel chimique des cations.

μ_i : Potentiel chimique du constituant i .

μ_i^* : Potentiel chimique du constituant i pour un état de référence.

μ_n^0 : Potentiel chimique à l'état standard

μ_s : Moment dipolaire

ϕ_i : Fraction de volume du constituant i .

\mathcal{E} : Constante diélectrique.

ε : Permittivité relative

ρ_{mix} : Masse volumique du mélange

Indices

C : Combinatoire.

Cal: Calculer.

Nomenclature

D-H: DEBYE- HUCKEL.

i : Composé.

j : Phase

k : Ligne d'équilibre.

R : Résiduel.

UNI : UNIQUAC.

v_+, v_- : Valences des cations C et anions A

W : Water.

Exposants

c : Combinatoire.

DH : Debeye- Huckel.

E : Propriété d'excès.

E^* : Propriété d'excès asymétrique.

i : Itération i.

R : Résiduel.

$^\circ, ^*$: Etat de référence.

z_+ : Charges électriques des cations C

z_- : Charges électriques des anions A

I : Phase aqueuse.

II : Phase organique.

Liste des figures

Figure II.1: Cellule thermostatée pour mesurer les équilibres "liquide-liquide".....	37
Figure II.2 : Méthode du point de trouble.....	38
Figure II.3 : Détermination (extrait de [xx]) de l'équilibre "liquide-liquide" pour les systèmes multicomposants.....	39
Figure II.4 : Détermination du diagramme de phases par la méthode de titrage.....	40
Figure II.5 : Représentation schématique de l'apparition du trouble.....	41
Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELL.....	42
Figure II.7 : Cellule d'équilibre.....	43
Figure II.8 : L'échantillonneur injecteur ROLSI™ à commande électromagnétique	44
Figure II.9 : Second dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELL.....	46
Figure II.10 : Représentation schématique du chromatographe et de son environnement.....	47
Figure II.11 : Chromatogramme sur TCD représentant l'analyse d'un échantillon de la phase organique.....	48
Figure II.12 : Chromatogramme sur TCD représentant l'analyse d'un échantillon de la phase aqueuse.....	49
Figure II.13 : Courbe d'étalonnage du TCD avec de l'eau.....	50
Figure II.14 : Ecart relatif sur le nombre de moles d'eau injectées pour l'étalonnage du TCD.....	50
Figure II.15: Courbe d'étalonnage du TCD avec le 1-entanol.....	51
Figure II.16 : Ecart relatif sur le nombre de moles de 1-pentanol injectées pour l'étalonnage du TCD.....	51
Figure II.17 : Courbe d'étalonnage du TCD avec l'éthanol.....	52
Figure II.18 : Ecart relatif sur le nombre de moles de l'éthanol injectées pour l'étalonnage du TCD.....	52
figure II.19 : Courbe d'étalonnage du TCD avec 1-propanol.....	53

Liste des figures

Figure II.20 : Ecart relatif sur le nombre de moles de 1-Propanol injectées pour l'étalonnage du TCD.....	53
Figure II.21 : Courbe d'étalonnage du TCD avec l'eau.....	54
Figure II.22 : Ecart relatif sur le nombre de moles d'eau injectées pour l'étalonnage du TCD.....	55
figure II.23 : Courbe d'étalonnage du TCD avec le 1-pentanol.....	55
Figure II.24 : Ecart relatif sur le nombre de moles de 1-pentanol injectées pour l'étalonnage du TCD.....	56
Figure III.1 : Diagramme de phases du système (Hexane-aniline).....	63
Figure III.2 : Diagramme de phases du système (dipropylamine – eau).....	63
Figure III.3 : Diagramme de phases du système (tétrahydrofurane – eau).....	64
Figure III.4 Les principaux types des systèmes ternaires.....	65
Figure IV.1 : Diagramme d'équilibre du système phénol (1)-eau (2).....	76
Figure IV.2 : L'effet de sel sur le diagramme d'équilibre du système phénol (1)-eau (2)....	81
Figure IV.3 : Diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) Δ 298.15 K; 323.15 K et P =5 bars.....	83
Figure IV.4 : Diagramme de phases du système eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm.....	84
Figure IV.5 : Diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298,15 K, Δ 5 bars; 1bar.....	84
Figure IV.6 : Diagramme de phases du système eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm.....	85
Figure IV.7 : Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol (ou éthanol) dans la phase aqueuse.....	87
Figure IV.8 :L'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	90
Figure IV.9 :L'effet de KCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	90

Liste des figures

Figure IV.10 :L'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	93
Figure IV.11 :L'effet de KCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	93
Figure IV.12 : Phénomène de d'hydratation d'un soluté par les molécules d'eau dans une solution saline,.....	94
Figure IV.13 : L'hydratation des ions sodium et des ions chlorure par les molécules d'eau.	95
Figure IV.14 : Interactions électrostatiques entre un soluté polaire et les molécules d'eau...	96
Figure IV.15 : Comparaison de l'effet de NaCl et KCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	96
Figure IV.16 : Comparaison de l'effet de NaCl et KCl sur le diagramme d'équilibre du système phénol (1) - Eau (2): a) 0.5% ; b) 1.0% ; c) 1.5% ; d) 2.0%.....	97
Figure IV.17 : Comparaison de l'effet de NaCl et KCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	98
Figure IV.18 : Dépendance en température des paramètres d'interaction du système : phénol (1)- eau (2) dans le cadre du modèle UNIQUAC.....	100
Figure IV.19 : Diagramme de phases du système: phénol (1)- eau (2) (■) Données expérimentales, (●) UNIQUAC (ce travail), (▲) UNIQUAC (Dechema).....	101
Figure IV.20 : Courbes d'équilibre calculée pour le système phénol- eau- KCl. (paramètres dépendant de T) a) 0.5% ; b) 1.0% ; c) 1.5% ; d) 2.0%.....	110
Figure IV.21 : Diagramme de phase du système: eau (1)+ 1-propanol(2)+ 1-pentanol (3) (□) Données expérimentales, (▲) UNIQUAC, (x) NRTL	112
Figure IV.22 : Diagramme de phase du système: eau (1)+ éthanol(2)+ 1-pentanol (3) (□) Données expérimentales, (▲) UNIQUAC, (x) NRTL.....	113
Figure IV.23 : Diagramme de phase du système quaternaire: eau (1) +1-propanol(2) + 1-pentanol (3) + NaCl (4), □ données expérimentales ; ▲UNIQUAC. [a] : 0.5 % NaCl, [b] :1% NaCl.....	116
Figure IV.24 : Diagramme de phase du système quaternaire: eau (1) +éthanol (2) + 1-pentanol (3) + NaCl (4), □ données expérimentales ; ▲UNIQUAC. [a] : 0.5 % NaCl, [b] :1% NaCl.....	117

Liste des figures

Figure IV.25: corrélations de Bachman pour le système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) + sel (4)	120
Figure IV.26: corrélation d'Othmer-Tobias pour le système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) + sel (4).....	120
Figure IV.27: corrélation de Hand pour le système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) + sel (4).....	121

Liste des tableaux

Tableau II.1: Propriétés physiques des composés purs à 293.15 K et 1atm.....	45
Tableau II.2 : Conditions opératoires du chromatographe Perichrom, Modèle 2100.....	48
Tableau IV.1 : Composition du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	75
Tableau IV.2.a: L'effet de NaCl (0.5% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	77
Tableau IV.2.b : L'effet de NaCl (1% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	77
Tableau IV.2.c: L'effet de NaCl (1.5% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	78
Tableau IV.2.d : L'effet de NaCl (2.0% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	78
Tableau IV.3.a : L'effet de KCl (0.5% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	79
Tableau IV.3.b : L'effet de KCl (1% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	79
Tableau IV.3.c : L'effet de KCl (1.5% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	80
Tableau IV.3.d : L'effet de KCl (2.0% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1)- eau (2).....	80
Tableau IV.4.1: Composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système: eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à P = 5 bars.....	82
Tableau IV.4.2 : Composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K et P = 1 bar.....	83
Tableau IV.4.3 : Composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	85
Tableau IV.5.a: L'effet de NaCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	88
Tableau IV.5.b L'effet de KCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	89
Tableau IV.6.a : L'effet de NaCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	91
Tableau IV.6.b : L'effet de KCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K.....	92
Tableau IV.8.a : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol- eau- 0.05% NaCl).....	102
Tableau IV.8.b : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-1% NaCl)	102
Tableau IV.8.b : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau- 1.5% NaCl)	103
Tableau IV.8.b : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau- 2% KCl)	104

Liste des tableaux

Tableau IV.8.a : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol- eau- 0.05% KCl).....	105
Tableau IV.8.b : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau- 1 % KCl)	106
Tableau IV.8.b : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau- 1.5% KCl)	107
Tableau IV.8.b : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau- 2% KCl)	108
Tableau IV.10 : Les paramètres structurels du modèle UNIQUAC.....	111
Tableau IV.11 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC des systèmes ternaires.....	111
Tableau IV.12 : Paramètres d'interactions binaire du modèle NRTL des systèmes ternaires.....	112
Tableau IV.13 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +1-propanol (2) +1-pentanol (3) + NaCl(4).....	113
Tableau IV.14 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +1-propanol (2) +1-pentanol (3) + KCl(4).....	114
Tableau IV.15 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +éthanol (2) +1-pentanol (3) + NaCl(4).....	114
Tableau IV.16 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +éthanol (2) +1-pentanol (3) + KCl(4).....	115
Tableau IV.17 : Constantes des équations de Bachman, Othmer-Tobias et Hand du système eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3).....	119
Tableau IV.18 : Constantes des équations de Bachman, Othmer-Tobias et Hand du système eau (1) + éthanol(2) + 1-pentanol (3).....	119

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'étude des équilibres "liquide-liquide" pour une large variété des systèmes a toujours été un thème de recherche majeur et d'un grand intérêt. Le développement de méthodes efficaces pour la corrélation ou la prédiction des données d'équilibre est essentiel pour la conception des unités de séparation et l'optimisation des conditions de travail [1], de nombreux travaux de recherche [2-5] ont considéré les systèmes multicomposants contenant des électrolytes afin de comprendre leur comportement de phase, calculer leurs propriétés thermodynamiques et bien les représenter.

La thermodynamique des solutions d'électrolytes possède des caractéristiques originales du fait de la présence d'espèces chargées et de la grande différence entre les ions et les molécules de solvant. En effet, la représentation des équilibres « liquide-liquide » de solutions d'électrolytes est particulièrement complexe de par la nature des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, dissociation partielle ou complète des sels, interactions électrostatiques entre les ions formés, solvations des ions ..., Cette complexité est encore augmentée dans le cas où la phase liquide est un mélange de solvants dont les caractéristiques électriques peuvent être fort différentes. De plus, lors de calculs d'équilibres entre phases la présence de sel dissous dans le milieu peut avoir une influence importante sur les compositions des phases en équilibre, influence que l'on appelle "effet de sel". Il peut s'agir d'une augmentation ou d'une diminution de la solubilité d'un nonélectrolyte avec l'augmentation de la concentration d'électrolyte ajouté ; Ces effets sont connus comme salting-in et salting-out, respectivement.

Pour l'ensemble de ces raisons, les modèles classiques de calcul du coefficient d'activité, (NRTL, UNIQUAC, ...) appelés modèles physiques, ne permettent pas de représenter de manière satisfaisante les équilibres "liquide-liquide" de solutions multisolvants- multisels.

Le modèle UNIQUAC électrolyte (version étendue du modèle UNIQUAC) a donc été spécialement conçu pour le traitement thermodynamique de ces solutions. Il est basé sur

Introduction générale

l'hypothèse que les électrolytes du système sont complètement dissociés. Le calcul du coefficient d'activité par ce modèle comprend un terme de « Debye-Hückel » pour prendre en compte les effets électrostatiques. Ce terme représente une étape d'une grande importance

dans le cadre général des solutions électrolytiques car il fournit une formule simple pour calculer le coefficient d'activité en accord avec les résultats expérimentaux.

Le but principal que nous sommes fixé pour cette étude est d'apporter une contribution à la connaissance des équilibres de phases "liquide-liquide" d'un système binaire partiellement miscible (phénol-eau) et deux systèmes ternaires comprenant des alcools, suite à l'intérêt croissant pour la séparation des composés qui forment un azéotrope d'ébullition minimale tel que le mélange (1-propanol + eau) [6-7], le système (eau + 1-propanol + 1-pentanol) a été examiné ainsi que le système (eau + éthanol + 1-pentanol).

Cette étude concerne aussi l'influence de l'ajout de certains sels minéraux tel que NaCl et KCl sur les systèmes étudiés.

Ainsi, notre travail consiste d'abord en la mesure des données d'équilibres en présence et en absence de sels ; ensuite, les résultats obtenus sont utilisés pour ajuster les paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC envisagés pour la détermination du coefficient d'activité et donc accéder au calcul des compositions des phases à l'équilibre.

Par ailleurs, la thèse comporte une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, quatre chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous commençons par rappeler les éléments nécessaires à la description thermodynamique des solutions d'électrolytes ainsi que la modélisation de ces mêmes solutions.

Dans le deuxième chapitre nous présentons une revue des méthodes qui permettent d'obtenir des données expérimentales de solubilité de systèmes binaires et ternaires "liquide-liquide" ainsi que les appareillages et les procédés de mesures utilisés.

Nous présentons dans le troisième chapitre une analyse des modèles thermodynamiques de représentation des équilibres entre phases ; après avoir présenté des rappels thermodynamiques sur les équilibres « liquide-liquide » ; en premier lieu nous présentons quelques exemples de tels équilibres relatifs à des mélanges binaires et ternaires, afin de montrer la variété de situations auxquelles ils donnent lieu. Ensuite nous examinons les

Introduction générale

modèles de coefficient d'activité et les méthodes utilisées ici pour décrire les équilibres entre phases « liquide-liquide ».

Dans le chapitre IV, nous exposons nos résultats et leurs discussions.

Le manuscrit se termine enfin par une conclusion générale et des perspectives pour un travail ultérieur.

CHAPITRE I
ASPECTS GENERALES DES SOLUTIONS
D'ELECTROLYTES

I.1 Introduction

Les mélanges électrolytiques sont définis, d'une manière générale, comme un milieu homogène formé d'un constituant largement prédominant, le solvant (souvent l'eau), au sein duquel sont dispersées d'autres espèces chimiques, appelées également électrolytes et formant les solutés (acides, bases, sels). Ces espèces se dissocient, totalement ou partiellement dans le solvant et forment d'autres espèces chargées, appelées ions qui sont à l'origine de la conductivité électrique des solutions électrolytiques.

Les phénomènes de dissociation rendent la représentation des propriétés d'équilibre des solutions ioniques plus complexes, d'une part parce qu'il ne faut pas considérer seulement les espèces initialement introduites dans le mélange, mais toutes les espèces effectivement présentes ; d'autre part, parce que les déviations à l'idéalité de ces solutions dépendent de plusieurs phénomènes physico-chimiques mis en jeu par différents constituants du mélange, tels que les interactions, à moyenne et courte distance, s'exerçant entre les molécules de solvant, la formation de paires d'ions, etc.

I.2 Généralités sur les réactions en solution aqueuse

L'eau peut dissoudre plusieurs substances et de nombreuses réactions chimiques et biologiques essentielles se produisent uniquement en milieux aqueux.

I.2.1 Phénomènes de dissociation

L'eau a la remarquable propriété d'être à la fois ionisante (formation d'ions à partir d'un électrolyte) et dissociante (les ions formés sont dispersés et indépendants).

D'une façon générale, la réaction de dissociation d'un électrolyte $C_{v+} A_{v-}$ (cation-anion), dans un solvant ayant une forte constante diélectrique, tel que l'eau, s'écrit sous cette forme :



v_+ , v_- sont les valences des cations C et anions A et z_+ , z_- sont leurs charges électriques respectives.

La dissociation des électrolytes dans l'eau peut être totale ou partielle ; plus l'électrolyte est dissocié, plus il y aura d'espèces ioniques en solution et plus cette dernière est conductrice. Habituellement, on distingue deux catégories d'électrolytes :

Les électrolytes forts dont les solutions sont, en général, fortement conductrices. Ces électrolytes sont totalement dissociés et sont essentiellement des acides forts (HCl, HBr, ...), des bases fortes (NaOH, KOH, ...) ou des sels solubles (NaCl, ...).

Les électrolytes faibles dont les solutions sont faiblement conductrices. Ces électrolytes sont partiellement ou faiblement dissociés et sont essentiellement des acides faibles (les acides organiques comme l'acide acétique (CH_3COOH)), des bases faibles (NH_3) ou des sels quasi insolubles.

I.2.2 Phénomènes de solvation des ions

La solvation correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre l'ion et l'ensemble des molécules de solvant qui l'entourent (interactions ion-solvant). L'énergie mise en jeu lors de ces interactions est appelée énergie de solvation. Pour qu'un soluté soit soluble, il faut que l'énergie de solvation dépasse l'énergie de cohésion dans l'état où le soluté se trouve avant dissolution.

L'ensemble des molécules de solvant impliquées dans ces interactions forme une coquille de solvation, les molécules de solvant voisines des ions sont réparties dans une coquille primaire de solvation ; au niveau de cette coquille, les interactions entre les molécules de solvant et des ions sont fortes. Les molécules de solvant sont alors assimilables à un dipôle (interactions "ion-pôle") [8].

D'une manière générale, la solvation des ions diffère d'un solvant à un autre et dépend des propriétés simples de chaque solvant :

a) Le moment dipolaire (μ_s) : un grand nombre de solvants sont constitués de molécules polaires, dans le cas de l'eau, les liaisons O-H sont polarisées et la molécule d'eau possède un moment dipolaire permanent de $6,2 \cdot 10^{-30}$ (C.m), ce qui est relativement élevé. Le caractère polaire du solvant est à l'origine d'interactions solvant-soluté de type électrostatique. La solvation par interaction électrostatique est d'autant plus énergique que le moment dipolaire μ_s du solvant est plus élevé [8,9].

b) La permittivité relative (ϵ) : la plupart des solvants usuels ont une conductivité électrique faible ; ce sont des milieux diélectriques. Les forces de Coulomb qui lieraient dans le vide deux ions de charges opposées sont divisées par la permittivité relative. Dans le cas de l'eau, la valeur de « ϵ » est de 78,5 fois celles du vide. Les forces d'interactions électrostatiques entre ions sont donc très atténuées aux points que ceux-ci peuvent être considérés comme indépendants les uns des autres. On parle alors de solvant dissociant. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque « ϵ » est plus faible, les ions restent associés par paires [8,9].

c) Les liaisons chimiques: outre les interactions électrostatiques, il existe dans certains cas entre solvant et soluté, une aptitude à former des liaisons chimiques de type liaison hydrogène ou de type liaison de coordination (acide-base de Lewis). Ces interactions sont fortes et concernent les molécules de la coquille primaire de solvation [8].

I.2.3 Electroneutralité

Les solutions ioniques sont toujours électriquement neutres puisque le nombre de charges positives est toujours égal au nombre de charges négatives. D'après l'équilibre (I.1), la condition d'électroneutralité est donnée par la relation :

$$Z_+ v_+ = Z_- v_- \quad (I.2)$$

I.3 Grandeurs électrolytiques

Ci-dessous, sont définies quelques notions utilisées dans le cas des électrolytes :

I.3.1 La fraction molaire

Les phénomènes de dissociation des électrolytes entraînent de nouvelles expressions de la concentration dans les solutions ioniques. Comme nous l'avons vu précédemment, un électrolyte $C_{v_+} A_{v_-}$ peut se dissocier selon la relation :



Les fractions molaires correspondant aux espèces C_{v+} , A_{v-} , C et A sont appelées fractions molaires vraies. Dans le cas d'une dissolution totale, elles peuvent être calculées à partir des équations de bilan stœchiométrique. Ainsi, pour un solvant S et un électrolyte $C_{v+}A_{v-}$ complètement dissocié, les fractions molaires vraies des espèces C, A et S s'écrivent de la manière suivante :

$$x_C = \frac{v_C n_{CA}}{n_S + n_{CA}(v_C + v_A)} \quad (I.3)$$

$$x_A = \frac{v_A n_{CA}}{n_S + n_{CA}(v_C + v_A)} \quad (I.4)$$

$$x_S = \frac{n_S}{n_S + n_{CA}(v_C + v_A)} \quad (I.5)$$

I.3.2 La molarité

La concentration en quantité de matière ou molarité d'un constituant i est définie comme le nombre de moles de ce constituant par unité de volume.

$$M_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i \rho_{mix}}{\sum_j n_j M_j} = \frac{x_i \rho_{mix}}{\sum_j x_j M_j} \quad (I.6)$$

V est le volume total de la solution et ρ_{mix} la masse volumique du mélange ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), la concentration M_i s'exprime en $\text{mole}\cdot\text{m}^{-3}$ lorsque les masses molaires sont en $\text{kg}\cdot\text{mole}^{-1}$.

I.3.3 La molalité

Pour l'étude des solutions d'électrolytes, beaucoup de modèles se basent sur des concentrations en soluté exprimées en molalité.

La molalité d'un soluté i dans un solvant s est définie par le rapport de son nombre de moles sur la masse de solvant en kg.

$$m_i = \frac{n_i}{m_s} = \frac{x_i}{x_s \cdot M_s} \quad (I.7)$$

x_i et x_s sont les fractions molaires du soluté i et du solvant s . M_s est la masse molaire du solvant en kg.

I.3.4 Force ionique

Comme on le verra par la suite (Modèle de Debye-Hückel), la force ionique est une grandeur liée à la contribution des interactions électrostatiques :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i x_i Z_i^2 \quad (\text{I.8})$$

Il est possible également de définir cette force ionique en fonction de la molalité (nombre de moles par kg de solvant) ou de la concentration.

I.3.5 Coefficient d'activité moyen

Malgré des discussions récentes concernant l'activité d'un ion isolé, la mesure de l'activité individuelle d'un ion reste impossible à cause de la présence automatique d'un contre ion. Ainsi, les valeurs mesurées de l'activité sont souvent des valeurs moyennes. C'est ainsi que l'on utilise fréquemment le coefficient d'activité moyen [10]

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-}{(v_+ + v_-)} \quad (\text{I.9})$$

I.3.6 Coefficient osmotique

Une autre grandeur spécifique est le coefficient osmotique. Il s'agit d'une grandeur d'excès [11]

$$\phi = -\ln(a_s) \frac{x_s}{\sum_{ion} x_{ion}} \quad (\text{I.10})$$

I.4 Théories de l'effet de sel

Plusieurs théories [12] ont été proposées dans la littérature pour expliquer ce phénomène complexe qui est l'effet de sel

I.4.1 Théorie de l'hydratation

D'après Rothmund [13] le salting out serait dû à une attraction préférentielle entre les ions et les molécules d'eau selon le concept que chaque ion est entouré de molécules d'eau et n'a pas d'effet sur les propriétés solvantes du reste de l'eau. Ceci signifie que les nombres d'hydratation déduits des expériences de salting out seront indépendants de la nature du non – électrolyte, ce qui n'est pas vrai. De plus, l'hypothèse de Rothmund ne permet pas d'expliquer le salting in.

Krulyt et Robinson [14] ont introduit l'idée que les effets de sel pour différents non-électrolytes pourraient croître du fait que les dipôles de l'eau de la couche d'hydratation sont orientés autour de l'ion. On peut concevoir une orientation préférentielle des molécules d'eau autour d'un non-électrolyte polaire. Les ions d'un même signe auront tendance à augmenter la solubilité du non-électrolyte, ceux de signe opposé qui orientent les molécules d'eau défavorablement, augmentent l'effet de salting out.

Ce modèle ne peut aider à expliquer les variations dans les effets des différents sels sur les solutés non polaires, mais permet d'expliquer quelques effets relatifs dans le cas d'une série de solutés polaires.

I.4.2 Théories électrostatiques

La théorie de Debye et McAulay [15] relie l'effet de sel à l'influence de la constante diélectrique du solvant sur les non-électrolytes.

Dans toutes les théories le solvant est traité comme un diélectrique continu. On introduit une relation linéaire entre la constante diélectrique d'un non-électrolyte, son volume molaire partiel et son moment dipolaire par l'expression:

$$-D_0 \delta_i = \frac{h P_i}{1000} - \bar{V}_i(D_0 - j) \quad (\text{I.11})$$

Où
$$P_i = \frac{4 N \mu^2}{9 K T} \quad (I.12)$$

D_o : constante diélectrique de l'eau

δ_i : décrétement diélectrique de la solution aqueuse dû au non-électrolyte

h et j: constantes empiriques

μ : moment dipolaire

\bar{V}_i : volume molaire partiel du non-électrolyte.

Ces théories ne peuvent correctement rendre compte des variations dans les effets de différents sels et sont en défaut quand l'effet se manifeste par un passage du salting in au salting out pour un non-électrolyte particulier. Ceci s'explique par le fait que ces théories ne rendent pas compte de la possibilité d'une importante contribution à cet effet de forces d'autres types.

I.4.3 Concept des forces de van der Waals

Les théories des interactions électrostatiques entre un ion et une molécule neutre font intervenir des forces à courte portée. Ces forces varient en $1/r^4$ (r rayon de la molécule du non-électrolyte). Ceci laisse penser que d'autres types de forces de dispersion peuvent jouer un rôle et même être responsables d'effets spécifiques des ions.

Linderstrom-Lang [16] a observé une corrélation entre les différences de salting out des ions et les variations de leurs réfractions molaires. Plus tard Kortum [17] a suggéré que les forces de Van der Waals pourraient être responsables du salting in pour de gros ions. Une suggestion plus spécifique sur le rôle des forces de dispersion a été étudiée récemment par McDevit et Long [18] qui proposent une équation paramétrique de la forme

$$\log f_i = A \sum_j z_j^2 C_j - B \sum_j \alpha_j C_j \quad (I.13)$$

A et B: paramètres qui dépendent de la nature du non-électrolyte

C_j : concentration molaire d'un ion j

z_j : valence de l'ion j

α_j : polarisabilité de l'ion j

Cependant la théorie laisse prévoir moins de spécificité dans les effets des différents ions que ce qui est observé. Un résultat intéressant est qu'elle prévoit le salting in qui est observé lorsqu'interviennent de gros ions, tels que les ions tétraalkyl-ammonium.

Elle paraît cependant incomplète par le fait qu'elle tient compte des molécules d'eau déplacées par les molécules neutres de soluté, mais non des molécules d'eau déplacées par les ions.

Elle n'explique pas le faible salting out observé avec les ions Li^+

I.4.4 Concept de la pression interne

Le concept de la pression interne de Tamman[19] a été utilisé dans des études récentes pour relier les effets de sel aux autres propriétés des solutions salines elles-mêmes. Euler [20] a noté une relation dans l'ordre de croissance des contractions de volume lors de la dissolution des sels et dans l'ordre de croissance du salting out de l'acétate d'éthyle. Plus tard Geffcken [21] et Tamman[22] ont établi une corrélation similaire entre les effets de sel et les effets relatifs des sels sur la décroissance de la compressibilité de la solution.

Pour McDevit et Long [23] les molécules neutres occupent un certain volume et ceci modifie les interactions ion-eau, et de cette manière simple les auteurs calculent l'énergie libre de transfert d'un électrolyte non polaire de l'eau pure à l'eau salée et obtiennent une loi limite pour la constante d'effet de sel K_s .

$$K_s = \bar{V}_i^0 \frac{V_s - \bar{V}_s^0}{2.3 \beta_0 RT} \quad (\text{I.14})$$

Valable seulement pour les molécules du non-électrolyte.

β_0 : compressibilité de l'eau pure

\bar{V}_i^0 : volume partiel du non-électrolyte à dilution infinie

\bar{V}_s^0 : volume partiel du sel à dilution infinie

V_s : volume liquide du sel pur

Cette loi n'est applicable qu'aux non-électrolytes formés de petites molécules.

I.5 Représentation des solutions d'électrolytes en solvant unique

I.5.1 Les différentes approches de la modélisation

Le développement de la modélisation des solutions d'électrolytes s'est fait suivant plusieurs approches que l'on peut classer en deux catégories à savoir une approche théorique et les méthodes empiriques, bien que cette distinction soit arbitraire. Les méthodes empiriques peuvent avoir une base théorique (le modèle de Pitzer par exemple) et les modèles dits théoriques peuvent être utilisés en incorporant des hypothèses et approximations qui les rapprochent des méthodes semi-empiriques.

I.5.1.1 Les modèles théoriques

Dans ce type d'approche, les représentations des propriétés thermodynamiques reposent sur la considération des forces d'interactions intermoléculaires qui tiennent compte, notamment des interactions électrostatiques. Ces modèles utilisent les propriétés physiques propres aux espèces composant la solution telles que les rayons ioniques, les constantes diélectriques, les moments dipolaires..., pour prédire les propriétés macroscopiques de ces systèmes.

Nous pouvons différencier deux grands types de modèles théoriques, en fonction du type de potentiel intermoléculaire utilisé :

- **Primitif**

Dans cette approche le solvant est considéré comme un milieu continu caractérisé uniquement par sa constance diélectrique, le modèle primitif décrit donc les interactions de répulsions (type sphère dures : forces résultantes de la distance minimale à laquelle des molécules peuvent se rapprocher) et électrostatiques induites par ce milieu continu sur les ions de la solution sous la forme d'un potentiel d'interaction longue distance.

- **Non primitif**

Dans ce cas le solvant n'est plus considéré comme un milieu continu mais comme un ensemble de molécules qui vont interagir avec les ions, des termes supplémentaires sont alors ajoutés.

La complexité mathématique de ces modèles les rend parfois difficiles à utiliser pour des systèmes autres que des systèmes binaires à un solvant et des solutions peu concentrées. Des simplifications ont donc été apportées mais celles-ci restreignent leurs applications.

- **Primitif**

Les modèles primitifs les plus courants sont les modèles de Debye-Hückel et les modèles MSA.

a) Modèle de Debye-Hückel

Le modèle de Debye-Hückel (1923) [24] représente l'interaction des ions entre eux par la simple loi de coulomb. En effet les ions sont considérés comme des charges ponctuelles dans un continuum diélectrique et les principales forces s'exerçant au sein de ces solutions reposent sur les attractions entre espèces de signes opposés.

Le formalisme correspondant du coefficient d'activité impose l'hypothèse suivante : les écarts à l'idéalité des propriétés thermodynamiques à forte dilution sont dus aux forces électrostatiques entre les ions, seules les interactions entre ions sont considérées.

Le coefficient d'activité s'exprime suivant le formalisme suivant :

$$\ln \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- A_{DH} \sqrt{I} \quad (\text{I.15})$$

Avec :

A_{DH} : le coefficient de Debye-Hückel associé au coefficient d'activité est, dans l'échelle des molarités :

$$A_{DH} = \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (\text{I.16})$$

Chapitre I : Aspects générale des solutions d'électrolytes

e : charge électronique ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

N : nombre d'Avogadro ($6,0225 \cdot 10^{23}$)

D : la constante diélectrique

T : température (K)

I : la force ionique dans l'échelle des molarités

Dans l'échelle des molalités, les expressions précédentes deviennent :

$$\ln \gamma_{\pm, m} = -Z_+ Z_- A_{DH, m} \sqrt{I_m} \quad (\text{I.17})$$

$$A_{DH, m} = A_{DH} \sqrt{\rho_s} \quad (\text{I.18})$$

Ce modèle (loi limite de Debye-Hückel) permet une détermination prédictive des coefficients d'activité de solutions d'électrolytes très diluées (la molarité des solutions doit être inférieure à 10^{-3} M).

L'équation de Debye-Hückel a encore été modifiée de nombreuses fois notamment par la prise en compte de terme empiriques.

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \frac{-Z_+ Z_- A_{DH, m} \sqrt{I_m}}{1 + B_{DH, m} S_i \sqrt{I_m}} + \beta_m I_m \quad (\text{I.19})$$

De même, pour les solutions plus concentrées (molalité en sel de la solution supérieure à 1 mole/kg), l'équation de Debye-Hückel étendue peut être donnée par :

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \frac{-Z_+ Z_- A_{DH, m} \sqrt{I_m}}{1 + B_{DH, m} S_i \sqrt{I_m}} + \beta_m I_m + C_m I_m^2 + D_m I_m^3 + \dots \quad (\text{I.20})$$

Le modèle de Debye et Hückel s'avère donc uniquement adapté à la description de système à très forte dilution, et si la loi limite est rarement applicable telle quelle, elle représente le comportement vers lequel doit tendre tout modèle thermodynamique cohérent à dilution infinie.

b) Modèle MSA

Le modèle MSA (Mean Spherical Approximation) est un modèle issu de méthodes de thermodynamique statistique qui présente notamment comme avantage de prendre en compte de façon explicite la taille des ions. Plusieurs versions de cette famille de modèles existent, en fonction du potentiel de paires utilisé et d'hypothèses supplémentaires telles que la variation de la taille des ions en fonction de la concentration en électrolyte.

Dans ce paragraphe nous nous contenterons de donner quelques éléments concernant le modèle non primitif développé par Planche et Renon (1981) [25], ce modèle ayant ensuite été modifié par Ball et col. (1985) [26].

L'équation de base du modèle est une expression de l'énergie libre dérivée de l'approximation MSA appliqué à un potentiel de paires u_{ij} prenant en compte trois contributions :

- une contribution des forces coulombiennes à longue distance.
- une contribution des forces de répulsion à courte distance.
- une contribution des interactions attractives, ou de contact, définie par un paramètre d'interaction W_{ij} .

$$u_{ij}(r_{ij}) = \infty \quad \text{pour } r_{ij} < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{I.21})$$

$$u_{ij}(r_{ij}) = -\frac{z_i z_j e^2}{k_4 \pi \epsilon_0 T D r_{ij}} + \frac{w_{ij}}{2 \pi r_{ij} N} \delta' \left(r_{ij} - \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \quad \text{pour } r_{ij} > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{I.22})$$

I.5.1.2 Les modèles empiriques et semi-empiriques

La complexité des solutions d'électrolytes présentes dans les procédés industriels ne permettant pas en général une bonne représentation par les modèles théoriques. Des modèles semi-empiriques dérivant de modèles théoriques et de modèles empiriques ont été développés parallèlement. Ces modèles sont généralement construits en ajoutant au terme électrostatique (souvent Debye-Hückel), des termes pour tenir compte de façon souvent implicite des phénomènes de solvation.

Ces modèles se décomposent donc en une contribution « longue distance » (qui à forte dilution tend vers la loi limite de Debye-Hückel) et une contribution « courte distance ». Ils sont construits de différentes manières : développement de type viriel (Guggenheim, Pitzer), modèle de solvation, modèle de composition locale (NRTL, UNIQUAC..), équation d'état.

a) Modèle de Guggenheim (1955)

Ce modèle est une extension du modèle de Debye-Hückel. Il comprend en plus du terme de Debye-Hückel, un terme empirique représenté par une expansion du Viriel au second ordre, tenant compte ainsi des interactions à courte distance entre les ions [27].

Pour une solution contenant w_s kg de solvant avec une molalité m_i , l'enthalpie libre d'excès G^E s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{G^E}{w_s RT} = \left(\frac{G^E}{n_w RT} \right)_{DH} + \sum_c \sum_a B_{ca} m_c m_a \quad (I.23)$$

Les indices c et a correspondent aux cations et anions respectivement et B_{ca} est un paramètre binaire, ajustable à partir des données expérimentales ou évalué à partir des caractéristiques des ions [28]. Son application est limitée à la représentation des solutions aqueuses contenant un sel dans un domaine de concentrations ne dépassant pas 0,1 kg/mol de solvant.

b) Modèle de Pitzer (1973)

Ce modèle peut être considéré comme une reformulation et une extension du modèle de Guggenheim. En s'appuyant sur des bases théoriques, il montre que les paramètres introduits par Guggenheim représentant les interactions à courte distance entre deux espèces ioniques,

dépendent de la force ionique de la solution et de la température. De plus, il introduit un terme du Viriel au troisième ordre pour tenir compte des interactions à courte distance entre trois solutés distincts. L'enthalpie libre d'excès devient :

$$\frac{G^E}{w_s} = F(I) + \sum_{ij} \lambda_{ij}(I)m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (\text{I.24})$$

Avec $F(I)$ la forme simplifiée du terme de Debye-Hückel et w_s est la masse de solvant (kg), tandis que m_i , m_j , m_k sont les molalités des ions i , j et k . λ_{ij} et μ_{ijk} représentent les paramètres d'interaction binaire [29].

Contrairement aux paramètres λ_{ij} , la dépendance des paramètres μ_{ijk} en fonction de la force ionique est négligée. Ces deux types de paramètres sont symétriques et ajustables à partir des données expérimentales, ils représentent les interactions à courte distance.

Cette équation a été utilisée avec succès pour différents systèmes de solutions aqueuses [30]. Cependant, le nombre de paramètres à déterminer et les paramètres ternaires limitent la capacité du modèle dans le domaine de l'extrapolation.

c) Modèle NRTL-électrolyte

Ce modèle a été développé à partir des modèles de composition locale, qui sont appréciés pour leur capacité à représenter, entre autre, des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques. Le terme de composition locale utilisé dans ce modèle, permet de tenir compte des interactions à courte distance entre les ions, les solutés moléculaires et les molécules du solvant. Ce terme est une modification du modèle NRTL [31] (Non-Random Two Liquids).

L'extension du modèle aux électrolytes a été proposée par Austgen [32]. Il fait intervenir un nombre important de paramètres à ajuster, pour tenir compte de toutes les interactions au sein de la solution. Des hypothèses ont été émises pour simplifier cette approche et réduire le nombre de paramètres ajustables, comme c'est le cas dans les travaux de Cruz et Ball [33,34].

d) Modèle UNIQUAC-électrolyte

Ce modèle développé à partir de la théorie de composition locale [35], a été étendu [36,37] pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solution aqueuse et en solvants mixtes.

Chapitre I : Aspects générale des solutions d'électrolytes

L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès fait intervenir un terme d'électrolyte pour représenter les interactions à longue distance dues aux ions, et un terme dérivé du modèle UNIQUAC pour représenter les interactions à courte distance entre toutes les espèces au sein de la solution.

CHAPITRE II
REVUE ET METHODES DE MESURES DES
EQUILIBRE « LIQUIDE-LIQUIDE »

I.1 Introduction

Il existe différentes techniques permettant d'obtenir des informations sur la composition des équilibres entre phases, les méthodes de mesure peuvent être différenciées par la manière de déterminer la composition des phases [38,39], on distingue alors les techniques synthétiques et les techniques analytiques.

Pour les techniques synthétiques, la composition globale du mélange est connue à priori, permettant parfois à l'aide de bilans de matière et d'équations d'états, de déterminer la composition des phases à l'équilibre.

Dans le cas des techniques analytiques, la composition des phases en équilibre est mesurée via un appareil de mesure (spectroscopie, chromatographie...).

La manière dont l'équilibre thermodynamique est atteint est aussi un critère de différenciation des techniques expérimentales, on distingue les méthodes statiques pour lesquelles l'équilibre thermodynamique est obtenu (en général par agitation des phases) au sein d'une cellule fermée et des méthodes dynamiques pour lesquelles l'équilibre thermodynamique est obtenu grâce à, ou pendant, la circulation d'au moins une des phases du mélange ; en circuit ouvert, l'équilibre est obtenu lors de la circulation des phases jusqu'à l'unité de mesure, et en circuit fermé, l'équilibre est obtenu par recirculation d'au moins une des phases.

II.2 Techniques expérimentales de mesures d'équilibre "liquide-liquide"

Nous présenterons dans ce qui suit des informations sur les techniques expérimentales pour la détermination des équilibres "liquide-liquide". Comme les solubilités mutuelles des composants de différents systèmes peuvent différer de plusieurs ordres de grandeurs, il n'y a pas de méthode universelle d'analyse des phases en équilibre [40]. Les systèmes binaires peuvent être traités sans l'utilisation de méthodes analytiques, ce qui tend à être une exception pour les systèmes ternaires. Donc nous allons examiner les méthodes pour la détermination des équilibres "liquide-liquide" dans les systèmes binaires indépendamment des systèmes ternaires.

II.2.1 L'équilibre "liquide-liquide" des systèmes binaires

Il existe différentes techniques expérimentales permettent de déterminer les diagrammes de phases de type (T, x), trois méthodes [1, 41] sont principalement utilisées :

a) Méthode Analytique direct

Le mélange est placé dans un vase fermé en verre, sous vive agitation pendant plusieurs heures, et thermostaté à une température où le système est démixé. L'agitation est ensuite arrêtée de manière à obtenir deux phases bien distinctes tout en maintenant la température du système constante. Après décantation, l'équilibre entre les deux phases est atteint et un échantillon de chacune des phases est prélevé afin de déterminer sa composition, le principe de l'expérience est illustré par la Figure II.1 [40, 41].

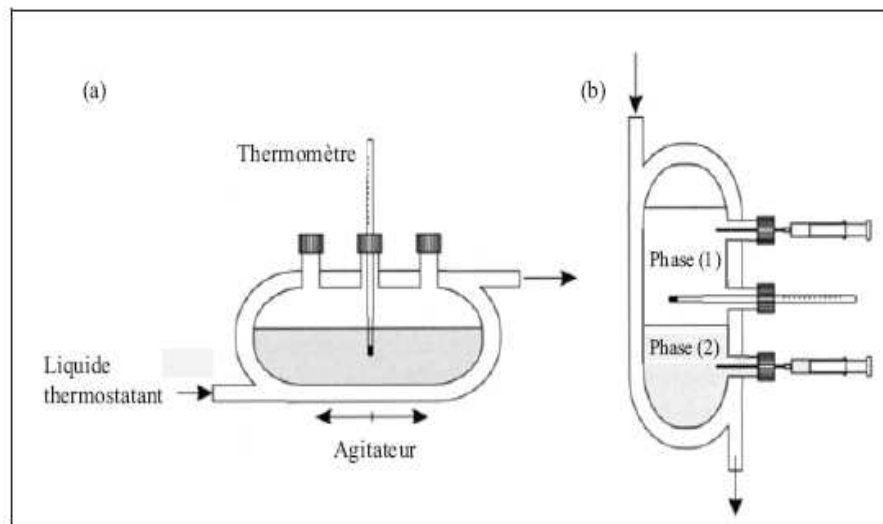


Figure II.1: Cellule thermostatée pour mesurer les équilibres "liquide-liquide".[40]
(a) : mise en équilibre du système (b) : séparation des phases.

Différentes techniques peuvent ensuite être utilisées pour déterminer la composition des phases : la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, ou la titration Karl-Fischer dans le cas où l'un des deux composants est l'eau. D'autres propriétés physiques comme l'indice de réfraction ou la densité peuvent aussi être employées pour une détermination analytique.

b) Méthode synthétique du point de trouble (turbidimétrie)

Le principe de cette méthode repose sur l'apparition et la disparition du point de trouble résultant de la séparation des phases. L'apparition de la seconde phase est due soit à un changement de température à composition constante, soit à l'ajout dans le système de l'un des deux composants à température constante, deux techniques sont basées sur l'apparition du point de trouble.

La première consiste à déterminer la température de séparation de phase d'une solution de composition connue, pour cela il suffit de placer une solution homogène de concentration connue dans une cellule thermostatée sous agitation constante. L'apparition ou la disparition du trouble est observée en faisant varier la température. Le principe de la manipulation est illustré sur la Figure II.2 [40, 41] Le point de trouble peut être observé visuellement mais, afin d'améliorer la caractérisation de la démixtion, des techniques de détection optique ont été mises au point.

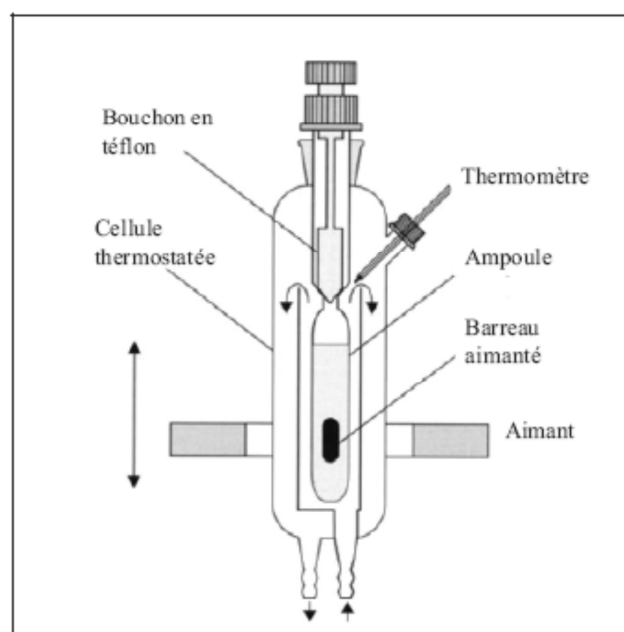


Figure II.2 : Méthode du point de trouble [40]

La seconde technique consiste à ajouter avec précision (micro-burette) une quantité connue de l'un des composants du système à température constante jusqu'à la formation du point de trouble.

c) Méthode Indirect / calorimétrique

Une dernière méthode consiste à mettre en évidence la démixtion par calorimétrie [42,43]. En 1995, J. Arnauts a proposé l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage de température (DSC) pour déterminer les températures de séparation de phases. Cette technique consiste à mesurer le signal thermique d'un système de composition connue en réponse à une élévation de température en fonction du temps. La température de séparation de phases correspond à la température à laquelle le signal calorimétrique dévie de la ligne de base. L'aire du pic obtenu correspond à l'enthalpie de séparation de phase.

II.2.2 L'équilibre "liquide-liquide" des systèmes ternaires

Les méthodes expérimentales les plus couramment utilisées pour les mesures de solubilité sont basées soit sur une méthode « statique-synthétique », soit sur une méthode « statique-analytique » ; notre travail est basé sur cette dernière suivie d'analyses par chromatographie.

a) Méthodes analytiques directes

L'équilibre "liquide-liquide" pour les systèmes contenant trois composants ou plus peut être déterminé en pratique par la méthode analytique directe. Dans ce cas, la procédure est la même que dans le système binaire, d'abord le mélange hétérogène est mélangé intensément pendant suffisamment de temps à température constante ; après la séparation complète des phases, les échantillons sont prélevés pour les analyser.

Une combinaison de diverses méthodes physiques et chimiques est utilisée pour la détermination analytique ; la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, ou d'autres propriétés physiques comme l'indice de réfraction ou la densité peuvent aussi être employées pour une détermination analytique.

Un appareil sophistiqué pour étudier l'équilibre "liquide-liquide" des systèmes multicomposants a été construit par Huemer et al. [44]. Les principales caractéristiques de cet appareil (voir figure II.3) sont la mesure simultanée des équilibres dans plusieurs cellules avec la possibilité de travailler à une température au-dessus du point d'ébullition normal du mélange et des densités des phases conjuguées.

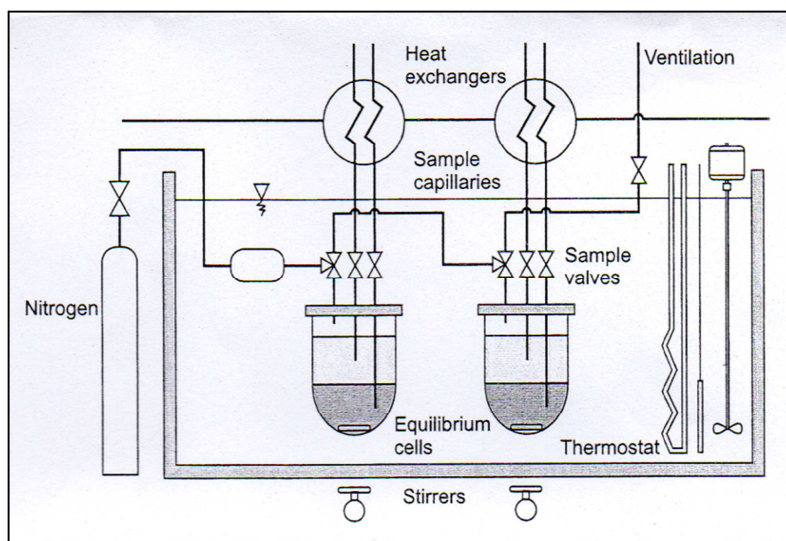


Figure II.3 : Détermination (extrait de [40]) de l'équilibre "liquide-liquide" pour les systèmes multicomposants.

b) Méthode de construction de la courbe d'équilibre

La méthode de titrage massique peut être utilisée pour construire les courbes de miscibilité des systèmes ternaires. Cette méthode consiste à titrer, avec un constituant ou même un mélange de constituants du système, un mélange biphasique ou une solution de départ pour obtenir respectivement un mélange monophasique (solution) ou biphasique [45] (facilement perceptible à cause du phénomène de trouble), comme le montre la Figure II.4. Les équilibres de phases ont donc été déterminés par la méthode du point de trouble. Pour bien contrôler la température des échantillons des bains thermostatés sont utilisés.

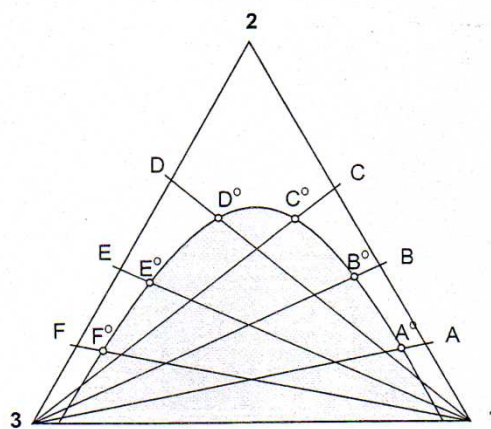


Figure II.4 : Détermination du diagramme de phases par la méthode de titrage.

II.3 Dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures des équilibres "liquide - liquide"

II.3.1 Système binaire

Nous avons utilisé une méthode synthétique dont le principe repose sur l'apparition du point trouble, d'où le protocole expérimental consiste à préparer dans des tubes à essai des solutions (eau – phénol) de concentration connue, le tube muni d'un thermomètre digital et contenant l'échantillon est plongé dans un bain marie (Assistent WTE var 3185), tout en l'agitant doucement jusqu'à dissolution totale du phénol et obtention d'une solution homogène.

La séparation de phases est déterminée visuellement résultant de l'apparition du point trouble ; en se basant sur la méthode de refroidissement d'opalescence (The cooling opalescence method) décrite dans [46] ; le tube à essai est retiré du bain marie pour permettre à la solution claire de se refroidir jusqu'à ce qu'on observe une certaine turbidité (voir Figure II.5). A cet instant la température de la solution est prise.

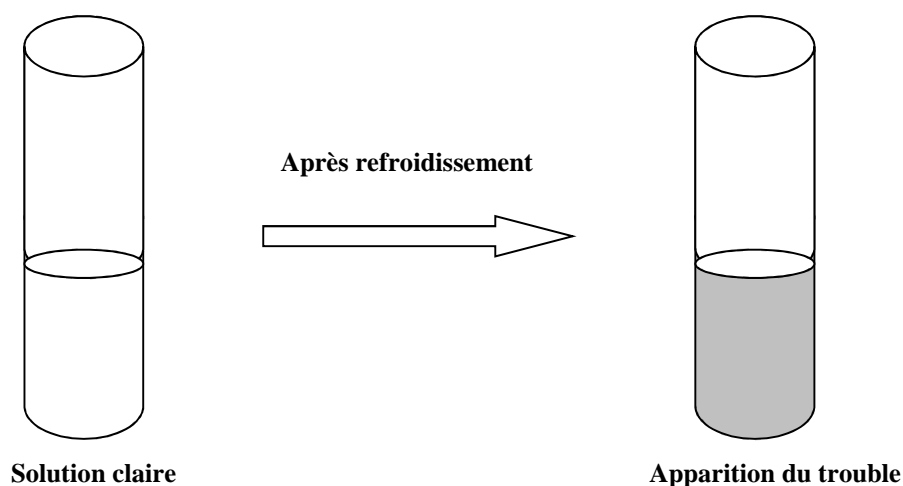


Figure II.5 : Représentation schématique de l'apparition du trouble.

Pour les mêmes conditions, les mesures expérimentales sont répétées plusieurs fois afin de s'assurer du niveau de répétabilité des résultats. L'erreur relative maximale sur les grandeurs mesurées a été estimée à $\pm 1\%$.

II.3.2 Système ternaire

Au cours de cette étude deux techniques ont été employées pour réaliser les mesures des équilibres entre phases. La première est équipée d'un échantillonneur qui nécessite de travail à une pression supérieure à la pression à l'intérieur de la ligne de gaz vecteur, dans notre cas à 5 bars, par contre la seconde nécessite un prélèvement à la seringue et les mesures se font à la pression atmosphérique.

II.3.2.1 Description de la première technique

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures d'équilibres (ELL) entre phases "liquide-liquide" est montré à la Figure II.6. Cet appareil est basé sur la méthode "statique-analytique" similaire à celle décrite par Laugier et Richon [47]. L'équilibre est atteint au sein d'une cellule d'équilibre présentée à la Figure II.7, elle est composée d'un tube en saphir maintenu entre deux brides en Hastelloy, présentant de très bonnes propriétés mécaniques. Elle peut résister à des pressions jusqu'à 10 MPa et des températures de 223 à 473 K. Le corps de la cellule a la forme d'un cylindre dont le volume interne est d'environ 30 cm³ (diamètre intérieur = 25 mm). La partie supérieure est connectée à une sonde de platine, à un

capteur de pression, à une vanne de chargement et aux deux échantillonneurs ROLSI™ [48]. La partie inférieure est connectée à une sonde de platine et à une vanne de chargement. Les composés sont introduits par les vannes de chargement via des seringues.

L'agitation des phases pendant deux heures à l'intérieur de la cellule est assurée par un axe d'agitation relié à un agitateur magnétique. L'agitation est ensuite arrêtée et le mélange est laissé au repos pendant 24 heures de manière à obtenir deux phases bien distinctes. Après décantation, l'équilibre entre les deux phases est atteint.

La température de la cellule est imposée par un bain HAAKE B12 réglé à 0,05 K près, sa température est mesurée précisément par deux sondes de platine (Pt 100) calibrées à 0,015 K près sur le domaine de températures de 260 à 450 K et la pression du système est mesurée par un capteur de pression.

Les échantillonneurs ROLSI™ [48] prélèvent des échantillons de chacune des phases du mélange et les injectent directement dans la ligne d'analyse du chromatographe en phase gaz. Toutes les analyses ont été réalisées plusieurs fois afin de vérifier la répétabilité des mesures de composition.

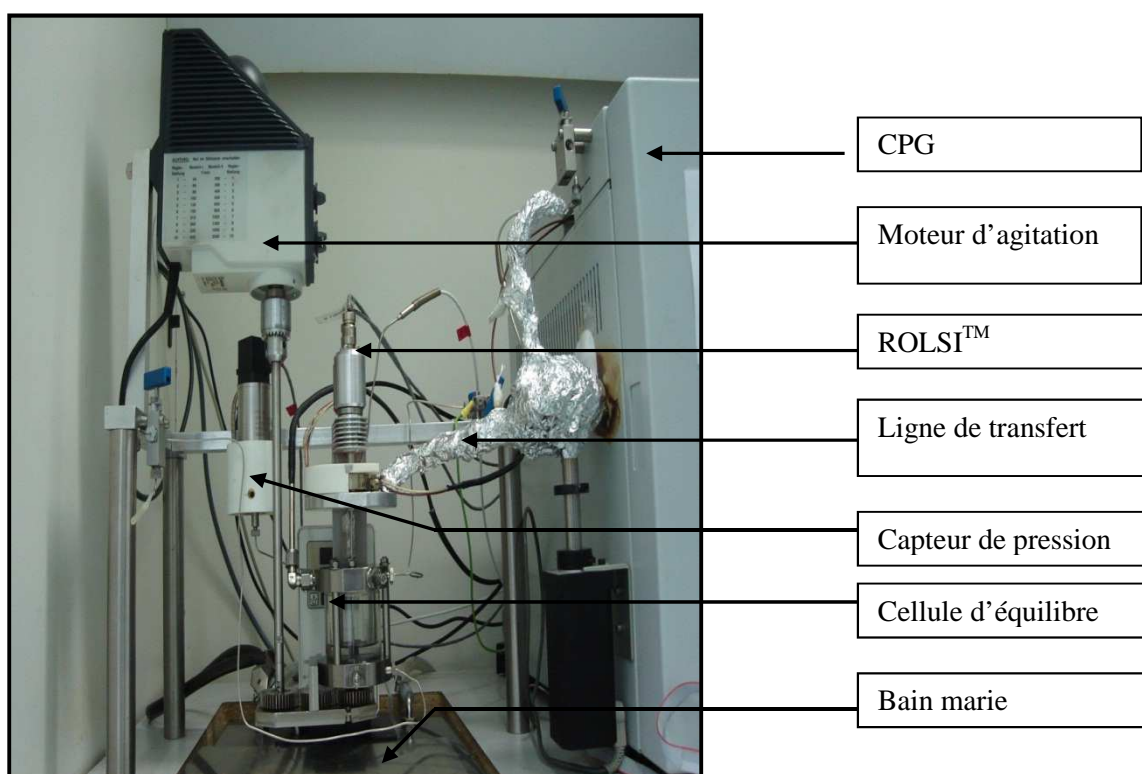


Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELL.

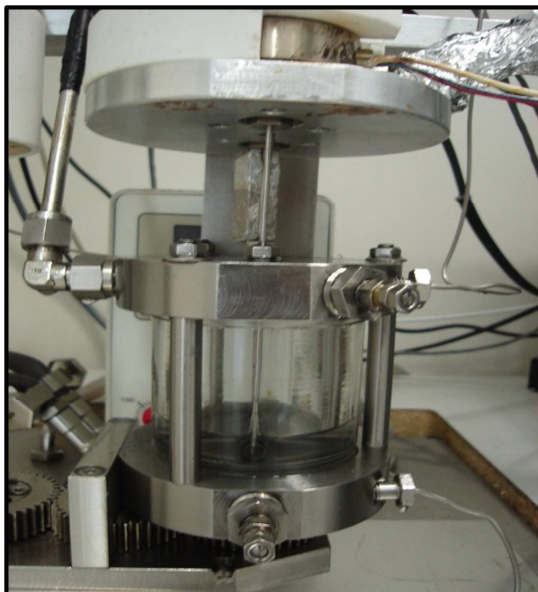


Figure II.7 : Cellule d'équilibre

Le système d'échantillonnage ROLSI™

L'échantillonneur injecteur à commande pneumatique **ROLSI™** [48] (voir figure II.8) est constitué d'un capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur, débouchant d'un côté dans la cellule d'équilibre et de l'autre dans une chambre traversée par le gaz vecteur du circuit chromatographique. Il permet de prélever, à volonté et à la pression de travail, des échantillons de tailles ajustées entre 0,01 et quelques milligrammes et de les transférer vers le chromatographe. L'extrémité débouchant dans l'échantillonneur est obturée par une pointe, solidaire d'un soufflet métallique, pressurisée par de l'air comprimé sous environ 4 bars. Cette faible pression qui s'applique sur la superficie du soufflet, bien supérieure à celle de la surface interne du capillaire, est largement suffisante pour maintenir la pointe en appui sur le capillaire. Un système de chauffage incorporable dans le corps même de l'échantillonneur permet une vaporisation instantanée des échantillons liquides ou permet d'éviter la condensation de l'échantillon vapeur. Ainsi, grâce à cet échantillonneur, nous pouvons être certains que l'équilibre thermodynamique ne sera pas perturbé dans la cellule d'équilibre, en effet la taille des échantillons est de l'ordre de 1 à 5 μL comparée au volume de la cellule $>20 \text{ cm}^3$.

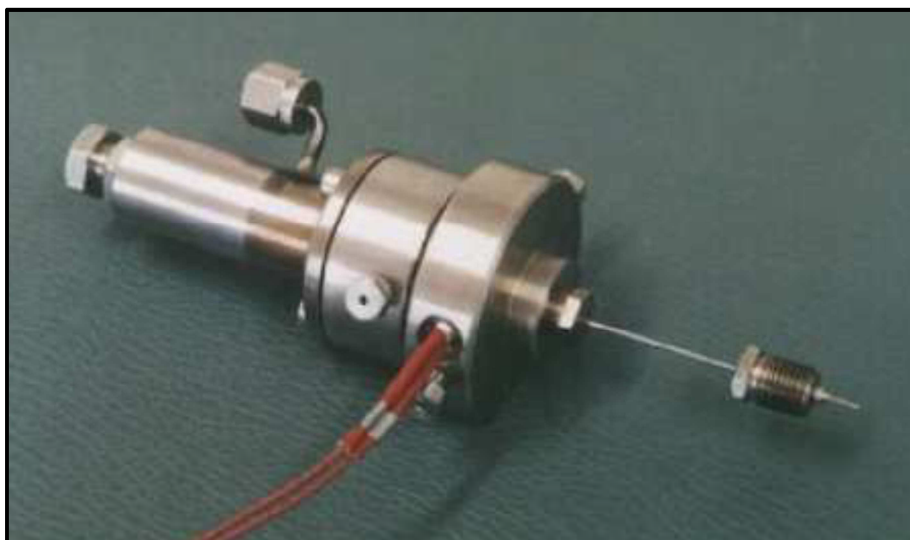


Figure II.8 : L'échantillonneur injecteur **ROLSI™** à commande électromagnétique

II.3.2.2 Description de la deuxième technique

Un appareillage a été spécialement mis en place pour effectuer de nouvelles mesures d'équilibres entre phases, il est basé aussi sur une méthode "statique-analytique", la composition globale du mélange est déterminée par mesures de masses, les différents composés sont introduits par volatilité croissante dans une cellule d'équilibre équipé d'une sonde de platine, une vanne de chargement et deux vannes de prélèvement, l'une pour la phase aqueuse et l'autre pour la phase organique.

Par la suite le mélange est agité à l'aide d'agitation aimanté pendant au moins deux heures au sein de la cellule d'équilibre, pour une bonne mise en contact des phases liquide alors que la température est maintenue constante à l'aide du bain thermostaté (voir Figure II.9), réglé à 0.05 K près.

La température et la pression au sein de la cellule sont mesurées à intervalles de temps réguliers, de l'ordre de quelques secondes. Cela nous permet de visualiser la stabilité de ces paramètres.

Après repos pendant 24 heures à la pression atmosphérique et à 298,15 K, le système est à l'équilibre, chacune des phases est prélevée à l'aide d'une seringue et analysée au moyen du chromatographe en phase gaz afin de déterminer les compositions des composés. Plusieurs échantillonnages successifs de chacune des phases sont effectués afin de vérifier la

répétabilité des analyses et définir un écart type. Lorsque les compositions des deux phases ont été déterminées, nous pouvons procéder à la mesure d'un nouvel équilibre thermodynamique.

Cette étape nécessite des soins particuliers afin d'approcher au mieux la composition globale que l'on souhaite étudier.

II.4 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail ont été fournis comme suit : 1-propanol et l'éthanol par Prolabo avec une pureté de 98 % vol, 1-pentanol par Sigma Aldrich avec une pureté +99 % vol. Les produits chimiques ont été utilisés sans aucune purification complémentaire, l'eau ultra pure a été préparée localement dans le laboratoire en utilisant l'équipement commercial (MilliporeTM, modèle : Q5).

La densité a été mesurée par le densimètre Anton Paar (modèle DMA 5000) avec une précision certifiée ($\pm 1.10^{-5}$ g.cm⁻³) et les indices de réfraction ont été mesurés en utilisant un réfractomètre Anton Paar (ABBEMAT WR) ($\pm 4.10^{-5}$). Les propriétés physiques des composés sont comparées avec les données de littérature [49] et sont rassemblées dans la Table II.1

Tableau II.1: Propriétés physiques des composés purs à 293.15 K et 1atm

Composé	N° CAS	ρ /kg.m ⁻³		Indice de réfraction /n	
		ce travail	Littérature ⁴⁹	ce travail	Littérature ⁴⁹
Eau	7732-18-5	0.9981	0.9982	1.3330	1.3329
1-propanol	71-23-8	0.8036	0.8035	1.3851	1.3850
1-pentanol	71-41-0	0.8146	0.8144	1.4098	1.4101
Ethanol	64-17-5	0.7851	0.7849	1.3592	1.3594

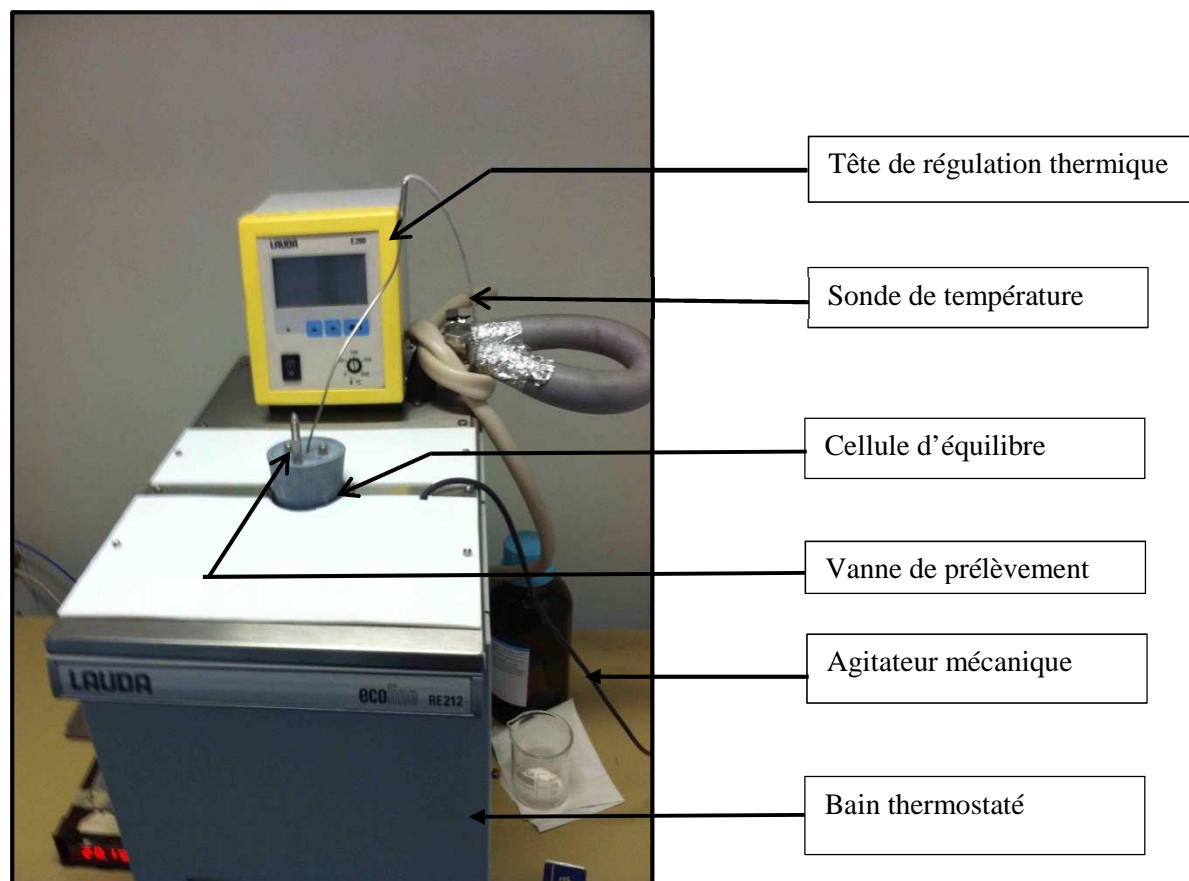


Figure II.9 : Second dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELL.

II.5 Mesure de la composition par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est une méthode d'analyse physico-chimique qui impose la séparation des composés qui doivent être à l'état gazeux. Ainsi l'analyse des composés liquides ou solides, à température ambiante, doivent pouvoir être portés à l'état de vapeur par chauffage.

La technique s'applique à l'ensemble des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes dont les constituants peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité [50].

Le chromatographe utilisé dans cette étude est de marque PERICHRON, modèle PR-2100 ; cet appareillage permet d'effectuer des mesures rapides et fiables pour de faibles quantités de constituants [51, 52].

La séparation entre les constituants s'effectue au sein d'une colonne HAYSEP P (2.5 m de long, 60/80 mesh, 1/8" pouce). Le débit du gaz vecteur (hélium) est de 20 ml/min.

Le chromatographe que l'on utilise (voir figure II.10) possède deux détecteurs en série qui délivrent tous deux un signal électrique qui peut être corrélé par étalonnage à la quantité de composé qui les parcourt. Le premier est un TCD (Thermal Conductivity Detector) et le second un FID (Flame Ionization Detector). Le TCD compare la conductibilité thermique d'un courant de gaz vecteur seul (cellule de référence), avec le courant de gaz vecteur qui parcourt la colonne de séparation, ce dernier étant chargé de véhiculer les échantillons à analyser.

Les réponses de ce détecteur sont visualisées et analysées via le logiciel WINILAB III (ver 4.0, Perichrom, France). L'intégration de l'intensité mesurée par les détecteurs en fonction du temps permet, à l'aide d'un étalonnage préalable de la réponse des détecteurs avec les différents composés à analyser, de déterminer les quantités échantillonnées et de calculer les compositions.

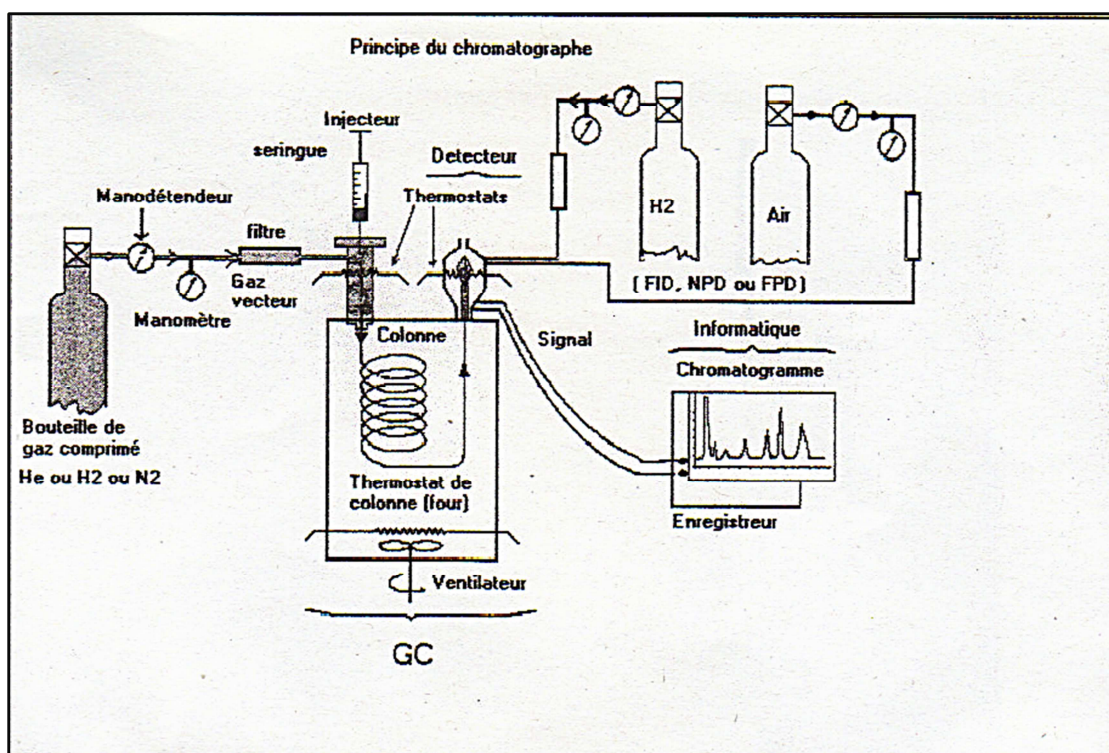


Figure II.10 : Représentation schématique du chromatographe et de son environnement

II.6 Partie analytique

II.6.1 Les conditions chromatographiques

Les conditions opératoires du chromatographe ont été déterminées après divers essais, en utilisant différents types de colonne sous différentes conditions chromatographiques (Débits du gaz vecteur, température du four, température de détecteur...etc.) dans le but de garantir la meilleure séparation des systèmes à étudier comme le montre les Figures II.11 et II.12; tandis que les conditions opératoires sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Conditions opératoires du chromatographe Perichrom, Modèle 2100

Gaz vecteur	Hélium
Débit du gaz vecteur [ml/mn]	20
Température du four [K]	513.15
Type de colonne	HAYSEP P
Température du détecteur	518.15
Température d'injecteur	518.15

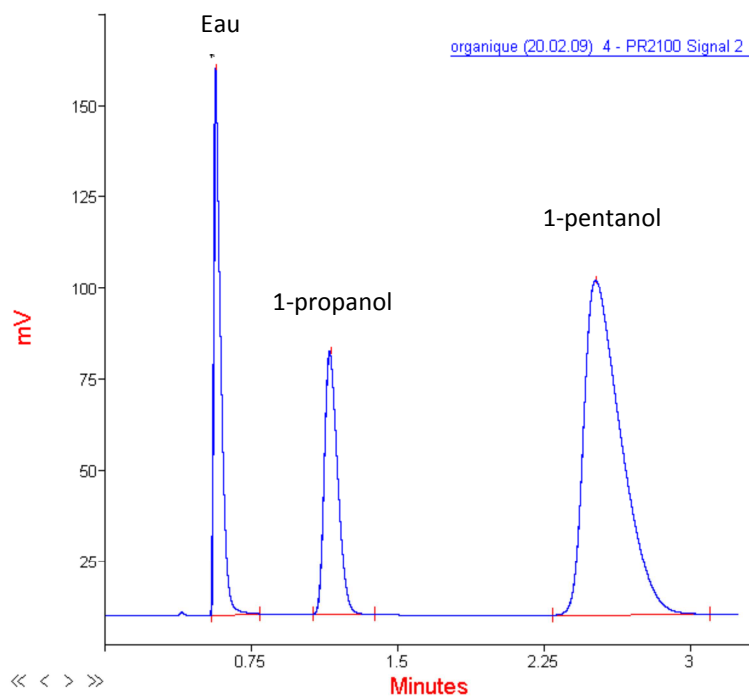


Figure II.11 : Chromatogramme sur TCD représentant l'analyse d'un échantillon de la phase organique

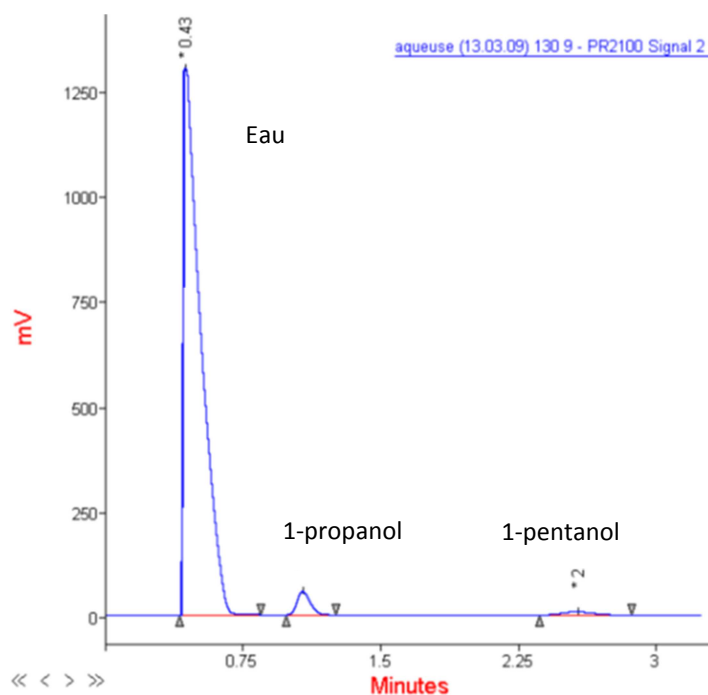


Figure II.12 : Chromatogramme sur TCD représentant l'analyse d'un échantillon de la phase aqueuse

II.6.2 L'étalonnage du chromatographe en phase gazeuse

L'étalonnage de la réponse des détecteurs est effectué à l'aide de seringues chromatographiques aux conditions ambiantes, l'étalonnage de la réponse du détecteur (TCD) pour les différentes espèces est effectué en injectant des volumes connus de composés purs. Différentes quantités de composés sont injectées dans le chromatographe, via l'injection de différents volumes de composés (liquides), nous avons vérifié que les volumes injectés correspondent et encadrent les valeurs des quantités prélevées lors des échantillonnages à partir de la cellule d'équilibre. Une fois que la série des points (Ni, Si) est obtenue nous établissons une relation qui corrèle l'aire des pics mesurées par le détecteur aux nombres de moles de produits injectés, cette relation correspond au facteur de réponse du détecteur chromatographique avec le composé étudié.

II.6.2.1 L'étalonnage du TCD avec l'eau :

L'étalonnage de la réponse du détecteur avec l'eau est effectué par injections de différentes quantités de composé via des seringues chromatographiques, une relation polynomiale du second ordre est utilisée pour corrélérer la réponse du TCD aux différentes quantités d'eau injectées pour un large domaine de quantités (voir figure II.13). L'écart relatif maximal observé (voir figure II.14) est de 0.8 % pour des quantités d'eau injectées de $1 \cdot 10^{-5}$ à $6 \cdot 10^{-5}$ moles.

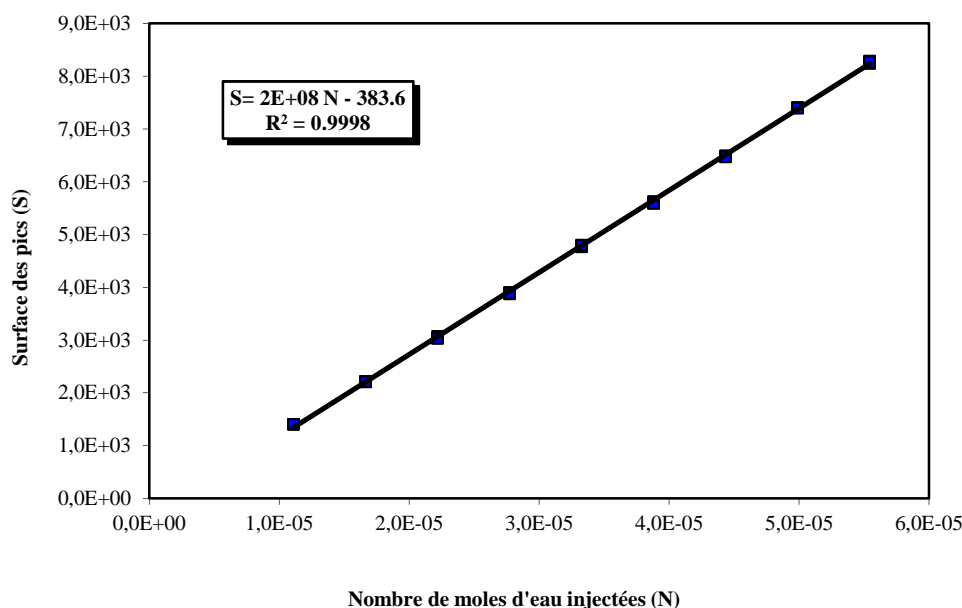


Figure II.13 : Courbe d'étalonnage du TCD avec de l'eau

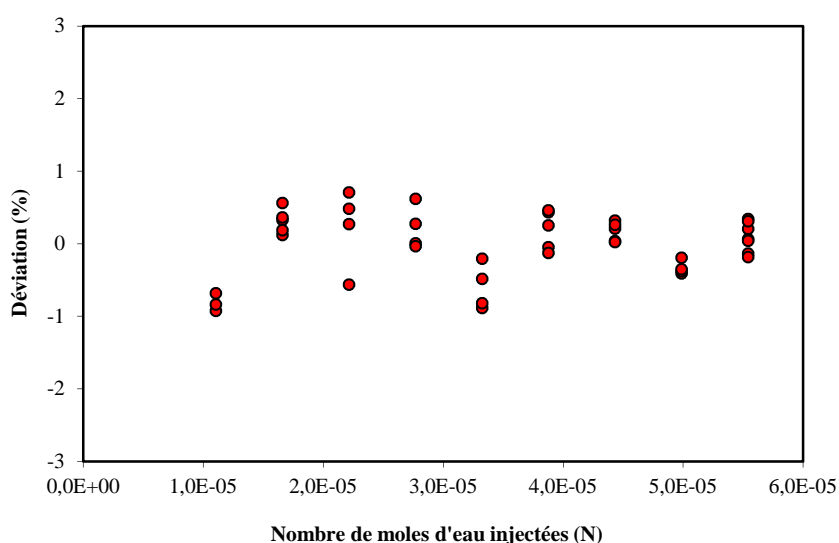


Figure II.14 : Ecarts relatifs sur le nombre de moles d'eau injectées pour l'étalonnage du TCD.

II.6.2.2 L'étalonnage du TCD avec 1-pentanol

La courbe d'étalonnage correspondante apparaît à la figure II.15. Dans ce cas aussi, une relation d'un polynôme d'ordre deux a été utilisée pour les quantités injectées. Les écarts entre les quantités du 1-pentanol déterminées par injection et celles déterminées à partir de la corrélation de la réponse du détecteur sont présentés en Figure II.16, l'écart relatif maximal observé est de 0.7 % pour des quantités injectées de $1 \cdot 10^{-6}$ à $1 \cdot 10^{-5}$ moles.

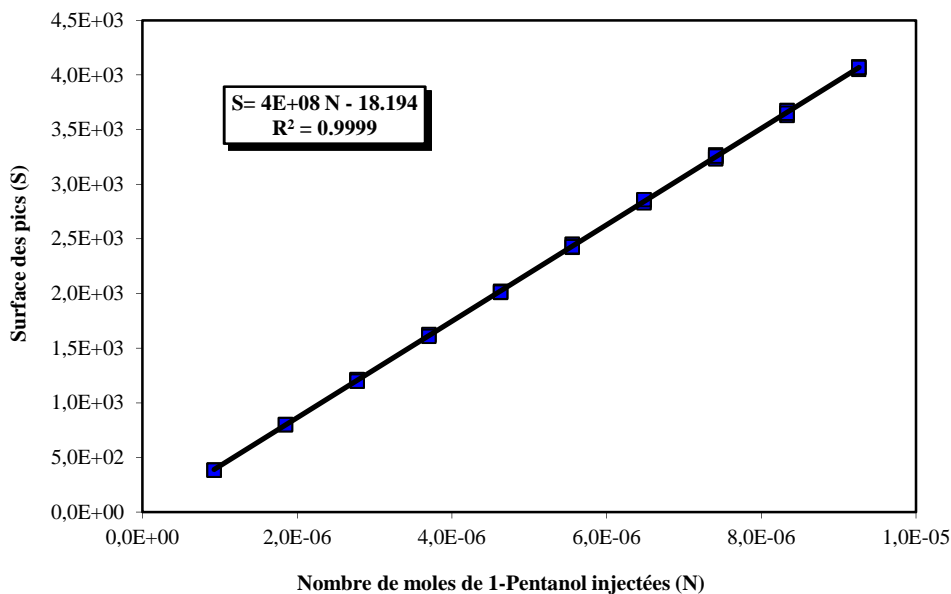


Figure II.15: Courbe d'étalonnage du TCD avec le 1-pentanol

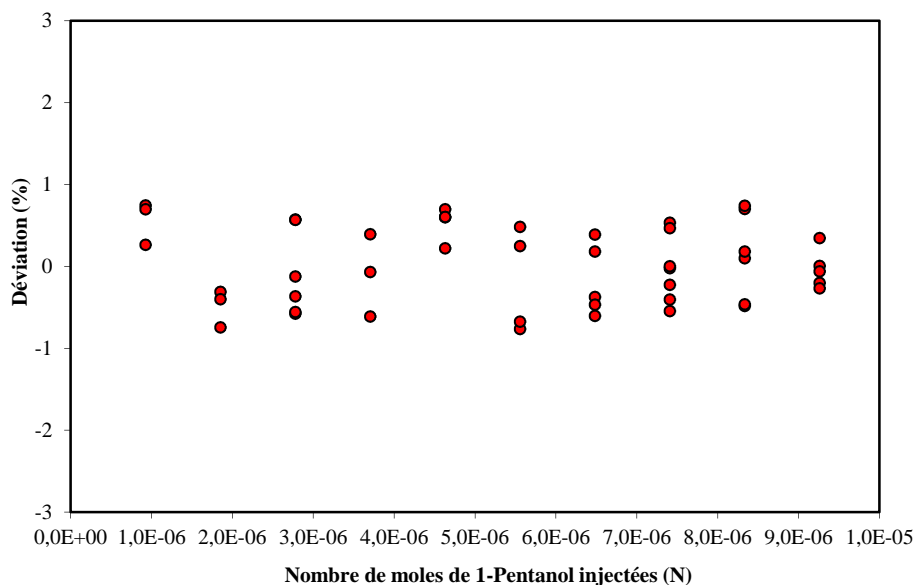


Figure II.16 : Ecarts relatifs sur le nombre de moles de 1-pentanol injectées pour l'étalonnage du TCD.

II.6.2.3 L'étalonnage du TCD avec l'éthanol:

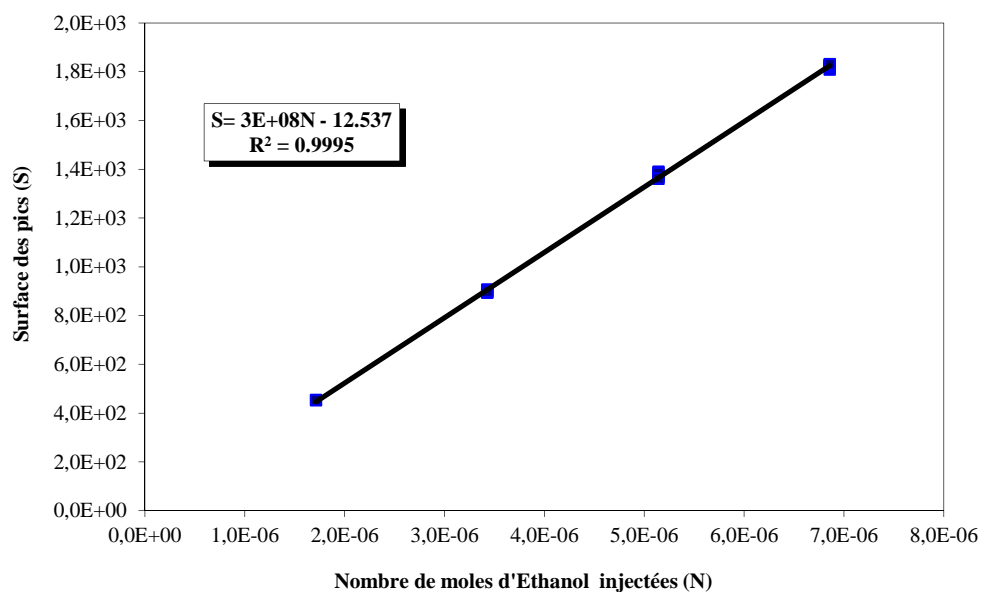


Figure II.17 : Courbe d'étalonnage du TCD avec l'éthanol

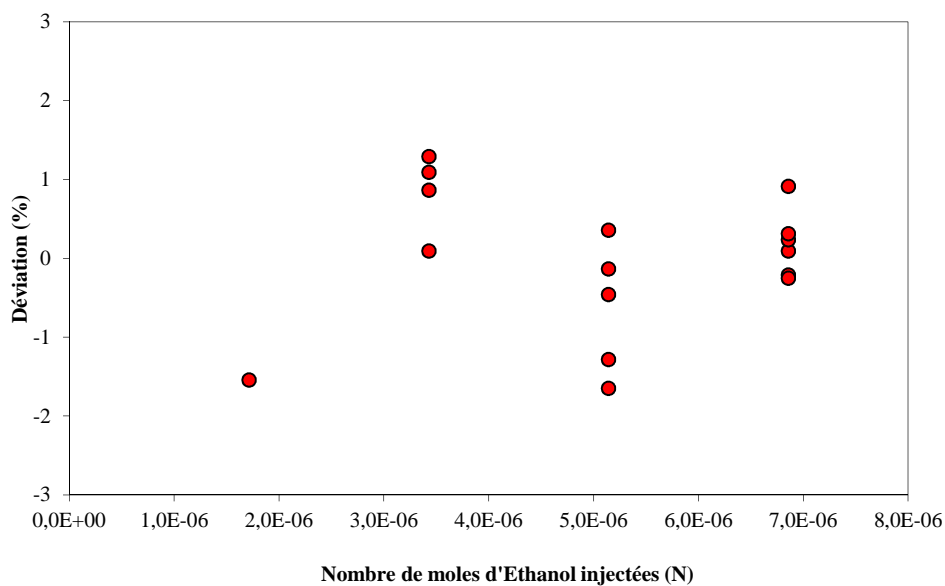


Figure II.18 : Ecart relatif sur le nombre de moles de l'éthanol injectées pour l'étalonnage du TCD.

II.6.2.4 L'étalonnage du TCD avec 1-propanol:

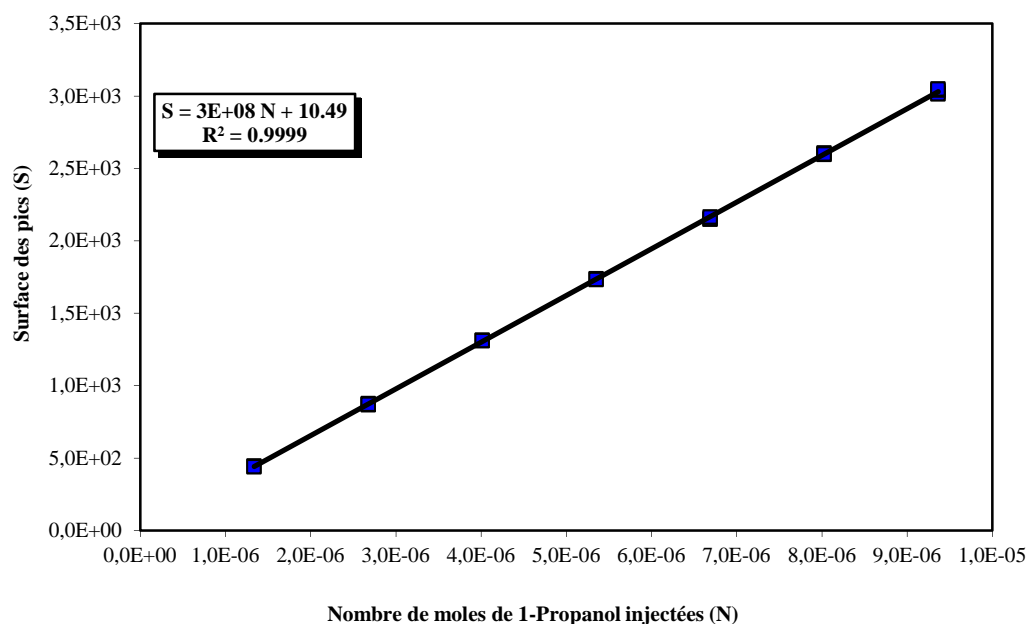


Figure II.19 : Courbe d'étalonnage du TCD avec 1-propanol

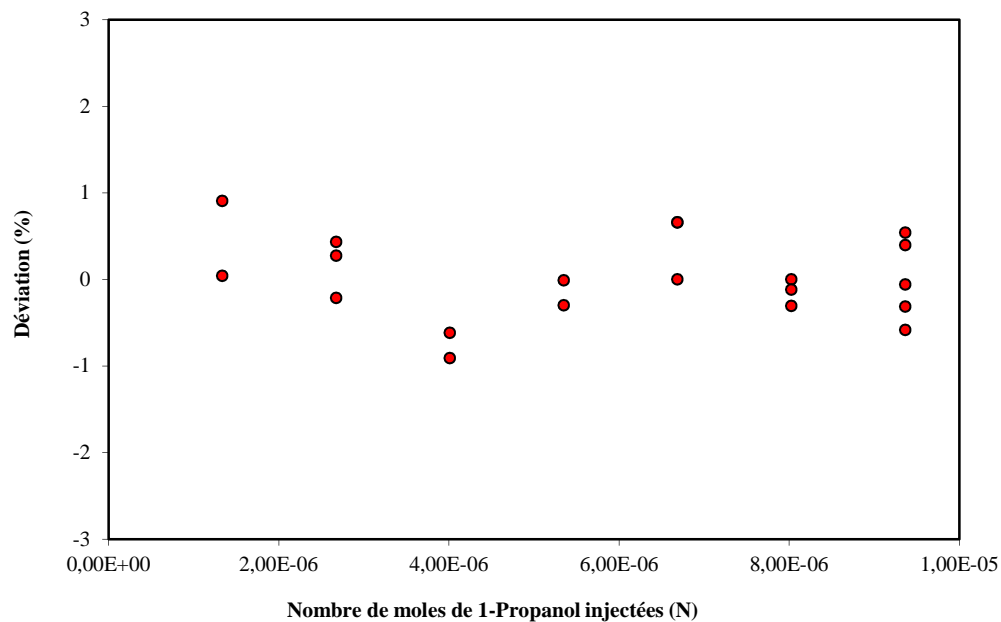


Figure II.20 : Ecarts relatifs sur le nombre de moles de 1-Propanol injectées pour l'étalonnage du TCD.

Les Figures II.13 à II.20 montrent bien la qualité des étalonnages effectués lors de cette étude.

II.6.3 Etalonnage avec dilution les composés à faibles concentrations

Afin de mesurer les très faibles quantités d'eau et de 1-pentanol, pour mener à bien notre étude, une technique d'étalonnage spécifique permettant de quantifier de faibles quantités de composés a dû être mise au point. En effet l'enjeu de cette étude est de quantifier de faibles teneurs d'eau et de 1-pentanol dilués dans des mélanges de 1-propanol à l'équilibre thermodynamique.

Les dilutions ont été établies dans des piluliers, différents diluants ont été essayés, pour injecter les plus faibles quantités d'eau et de 1-pentanol que l'on souhaite quantifier. La répétabilité et la reproductibilité des étalonnages établis à partir de l'injection de faibles quantités de mélanges liquides issues de dilutions successives avec des seringues chromatographiques ont été satisfaisantes, les résultats sont présentés sur les figures II.21 à II.24.

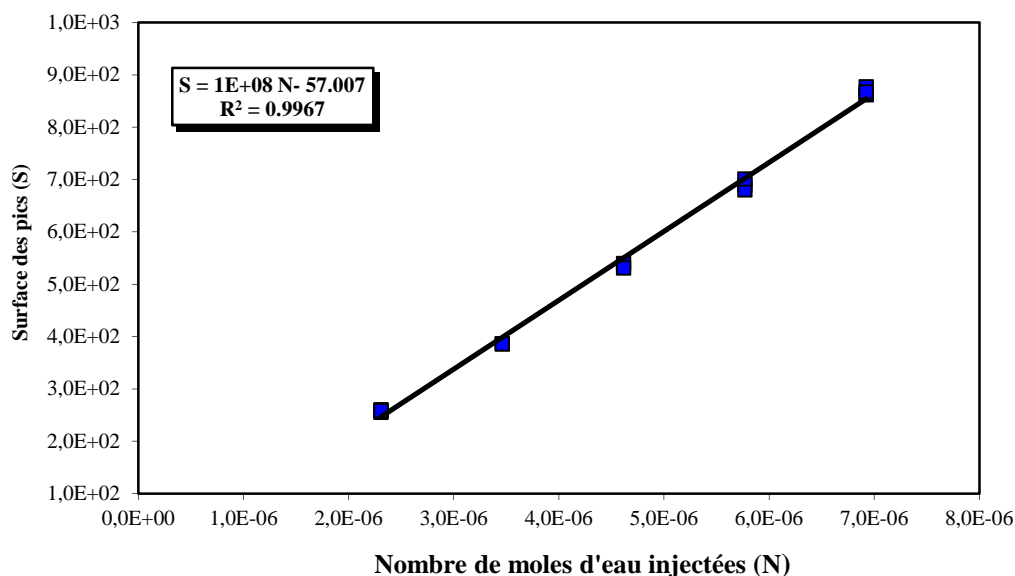


Figure II.21 : Courbe d'étalonnage du TCD avec l'eau

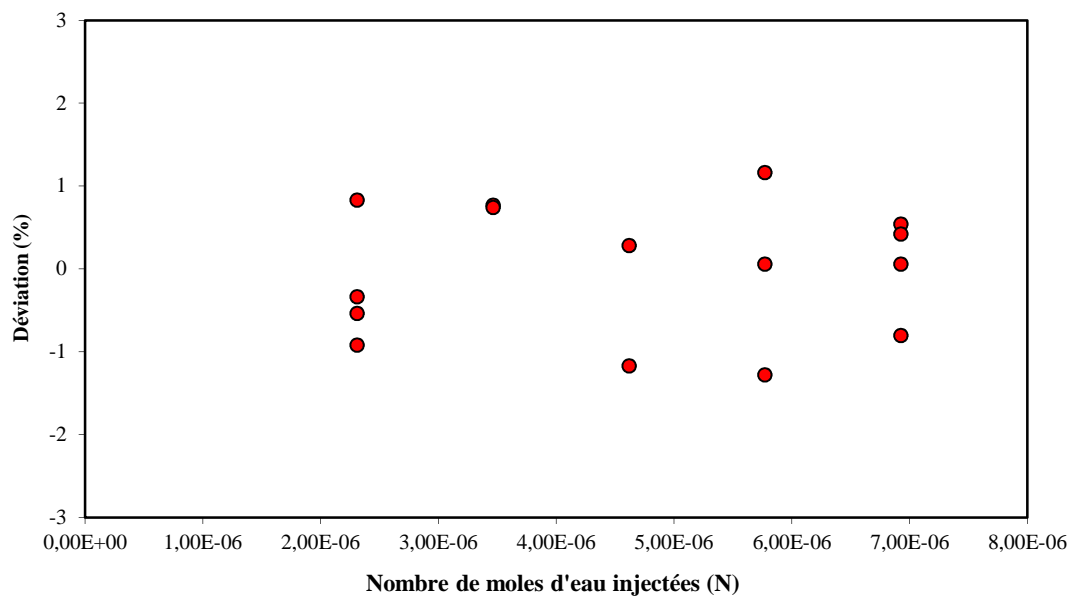


Figure II.22 : Ecart relatif sur le nombre de moles d'eau injectées pour l'étalonnage du TCD.

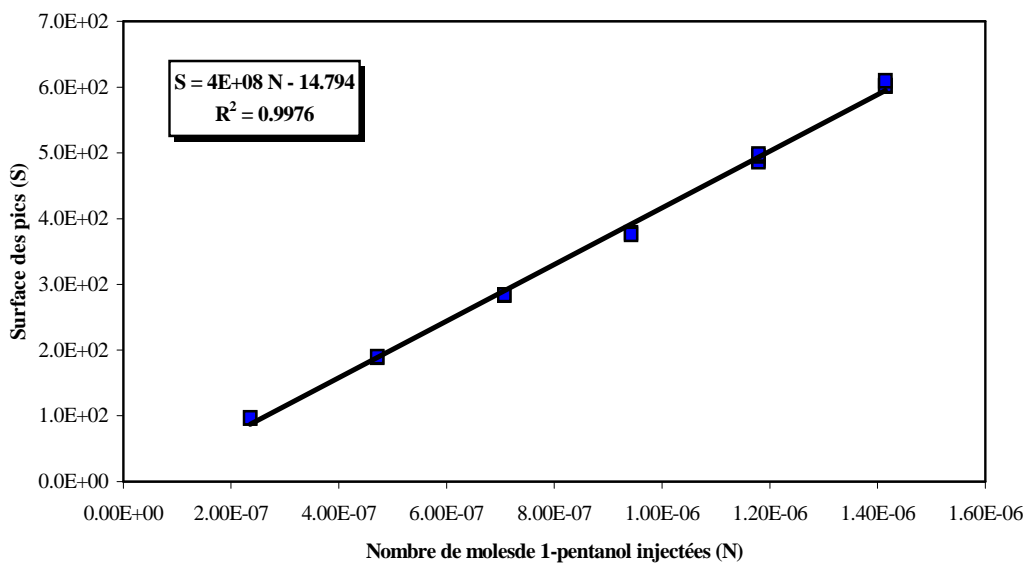


Figure II.23 : Courbe d'étalonnage du TCD avec le 1-pentanol

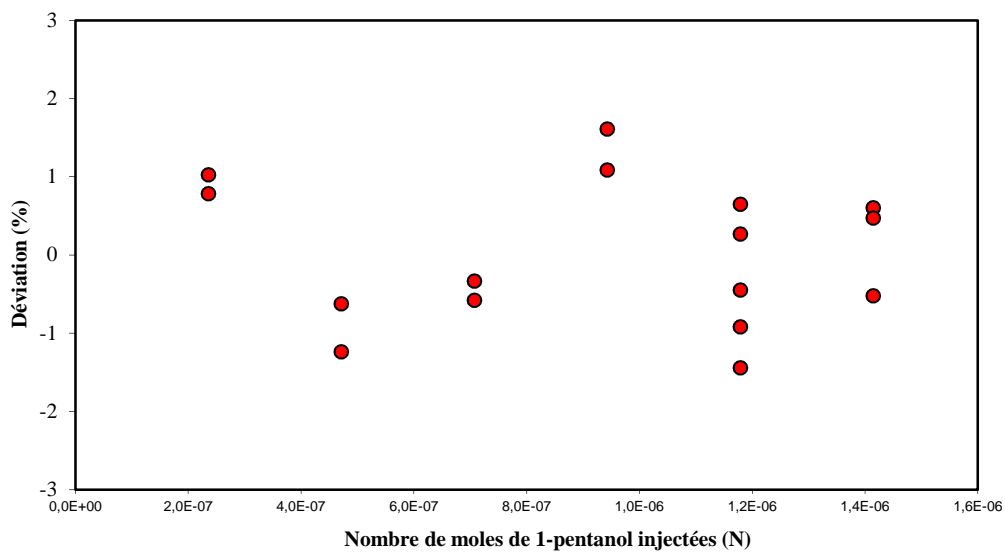


Figure II.24 : Ecart s relatifs sur le nombre de moles de 1-pentanol injectées pour l'étalonnage du TCD.

CHAPITRE III

**THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ENTRE
PHASES**

III.1 Rappels thermodynamiques sur les équilibres "liquide-liquide"

III.1.1 Potentiel chimique et fugacité

L'enthalpie libre molaire partielle est appelée généralement « potentiel chimique » et désignée par le symbole μ :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{III.1})$$

La fugacité est définie à partir de la variation isotherme du potentiel chimique :

$$d\mu_i = R \cdot T \cdot d(\ln f_i) \quad (\text{III.2})$$

Le potentiel chimique s'écrit alors :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i}{f_i^*} \right) \quad (\text{III.3})$$

Où μ_i^* est le potentiel chimique du constituant i pour un état de référence.

L'énergie de Gibbs de mélange peut donc s'exprimer en fonction des fugacités :

$$G^M = G - \sum_i n_i \cdot \mu_i^* = R \cdot T \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{III.4})$$

Le rapport des fugacités en mélange et dans l'état de référence du constituant i est appelé activité a_i :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{III.5})$$

De sorte que l'énergie de GIBBS de mélange s'exprime ainsi par la relation :

$$G^M = R \cdot T \cdot \sum_i n_i \cdot \ln a_i \quad (\text{III.6})$$

Lewis [53] définit la fugacité d'une solution idéale par la relation suivante :

$$f_i^{id} = f_i^* \cdot x_i \quad (\text{III.7})$$

Il est bien entendu équivalent de dire qu'en solution idéale, l'activité d'un constituant i est égale à sa fraction molaire. Ainsi, l'énergie de GIBBS de mélange d'une solution idéale s'écrit:

$$G^{M,id} = R \cdot T \cdot \sum n_i \cdot \ln x_i \quad (\text{III.8})$$

III.1.2 Grandeurs d'excès et coefficient d'activité

Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés du mélange réel et celles du mélange idéal sont appelées grandeurs d'excès. Ainsi, l'énergie de GIBBS d'excès G^E est définie par :

$$G^E = G - G^{id} \quad (\text{III.9})$$

Pour un mélange réel, le coefficient d'activité γ_i est introduit pour permettre de mesurer l'écart à l'idéalité :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i \cdot f_i^*} \quad (\text{III.10})$$

L'activité d'un constituant i peut être donc s'écrire :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (\text{III.11})$$

L'équation (III.6) peut être réécrite et fait apparaître l'énergie de GIBBS d'excès G^E :

$$G^M = \sum n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i x_i) = G^E + \sum n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{III.12})$$

$$G^E = \sum n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{III.13})$$

Des modèles permettant le calcul de l'énergie de GIBBS molaire d'excès ou le coefficient d'activité ont été développés, ils sont appelés « modèles de coefficient d'activité » ou « modèles de G^E ». Parmi ces modèles, deux seront présentés dans ce qui suit :

- Le modèle NRTL (Non-Random, Two-Liquid);
- Le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical).

III.1.3 Conditions d'équilibre entre phases

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système [54]. Une conséquence de cette condition est :

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{III.14})$$

Considérant un mélange réparti entre deux phases α et β , les variations élémentaires d'énergie de GIBBS de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque constituant dans ces deux phases :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta = 0 \quad (\text{III.15})$$

Et compte tenu de la relation exprimant les bilans de matière :

$$dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \cdot dn_i^\alpha = 0 \quad (\text{III.16})$$

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant a la même valeur dans chaque phase :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{III.17})$$

Compte tenu de l'expression (III.3), la condition d'équilibre peut être écrite à partir des fugacités:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{III.18})$$

Ou encore

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (\text{III.19})$$

L'activité étant reliée à la composition grâce au coefficient d'activité, l'expression (III.19) devient :

$$(x_i \cdot \gamma_i)^\alpha = (x_i \cdot \gamma_i)^\beta \quad (\text{III.20})$$

III.1.4 Outils thermodynamiques pour les systèmes renfermant des espèces ioniques

Le potentiel chimique d'une espèce ionique est une grandeur thermodynamique nécessaire pour les équilibres de phases ; pour le cas d'un ion j, l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase s'écrira :

$$G_j^{*1} + RT \ln(x_j^1 \gamma_j^{*1}) = G_j^{*2} + RT \ln(x_j^2 \gamma_j^{*2}) \quad (\text{III.21})$$

Ou :

$$x_j^1 \gamma_j^{*1} \exp\left(\frac{G_j^{*1} - G_j^{*2}}{RT}\right) = x_j^2 \gamma_j^{*2} \quad (\text{III.22})$$

Puisque la fonction standard de Gibbs G_j^* est fonction de la composition du solvant, alors G_j^{*1} n'est pas égal à G_j^{*2} et donc il est nécessaire de connaître la variation de G_j^* pour pouvoir calculer la distribution de l'ion j entre les deux phases. Ceci est la différence fondamentale entre les cas sans électrolytes et avec électrolytes. Cependant dans ce travail, les espèces ioniques ont tendance à rester dans la phase aqueuse et leur migration vers la phase organique n'est pas très importante. Par conséquent et comme suggéré par Sander et al. [37], on peut supposer l'énergie libre de Gibbs exprimée en fonction des fractions molaires, comme indépendante de la composition de la phase solvant. Ceci a l'avantage de rendre le processus

de calcul de l'équilibre de phases plus maîtrisable mathématiquement, vu que le terme exponentiel de l'équation (III.22), peut être négligé pour aboutir au critère classique suivant :

$$x_i^1 \gamma_i^{*1} = x_i^2 \gamma_i^{*2} \quad (\text{III.23})$$

La condition d'électroneutralité dans chaque phase doit être satisfaite dans le calcul des équilibres "liquide-liquide" avec électrolytes mais pour ce cas spécifique, elle est implicitement remplie puisque les espèces ioniques restent pratiquement dans la phase aqueuse et il n'y a pas d'autres réactions créant de nouvelles espèces ioniques.

III.2 Représentation des équilibres liquide-liquide

D'après Alders [55], on appelle phase la partie physiquement homogène d'un système thermodynamique. Les diagrammes d'équilibre entre phases, ou diagramme de phases délimitent les régions monophasiques et polyphasiques d'un système donné.

III.2.1 Systèmes binaires

On peut représenter l'équilibre du système au moyen d'un diagramme rectangulaire, on représentant la température à laquelle une solution de composition donnée passe d'un état monophasique homogène à un mélange de deux phases liquides en équilibre. Il existe trois types de diagrammes de phases [56,57]

III.2.1.1 Diagramme avec une température critique de solution supérieure (Type I)

La température de solution critique supérieure est la température maximale au-delà de laquelle les composés sont totalement miscibles. Ce type de séparation de phase est illustré sur la figure III.1 pour le système (Hexane-aniline) [58].

La température de séparation de phase à une fraction molaire quelconque est aussi appelée point de trouble. La courbe ainsi obtenue représente l'enveloppe de phase des équilibres "liquide-liquide" ; pour un couple (T, x) situé en dessous de la courbe, deux phases liquides sont en équilibre et pour les couples (T, x) situés au-dessus de cette courbe, la solution est homogène et ne présente qu'une seule phase liquide.

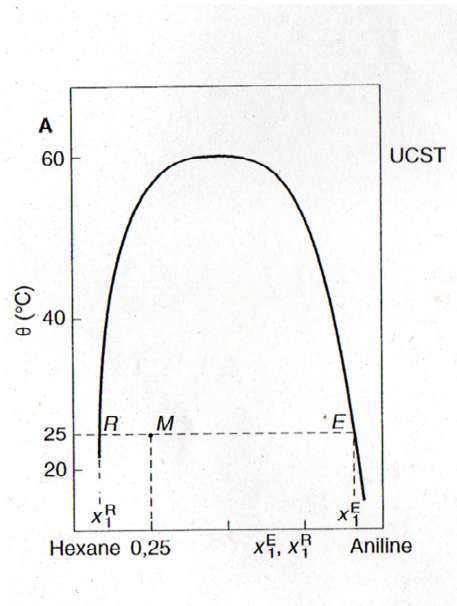


Figure III.1 : Diagramme de phases du système (Hexane-aniline) [58]

III.2.1.2 Système avec une température critique de solution inférieure (Type II)

Pour ces systèmes, il existe une température de solution critique inférieure au-dessous de laquelle les deux composés se mélangent en toutes proportions. L'allure typique du diagramme de phases est illustrée par le système (dipropylamine –eau) [58, 59], sur la figure III.2. La courbe obtenue ici est l'inverse du type I : ici l'augmentation de température provoque la séparation de phase "liquide-liquide".

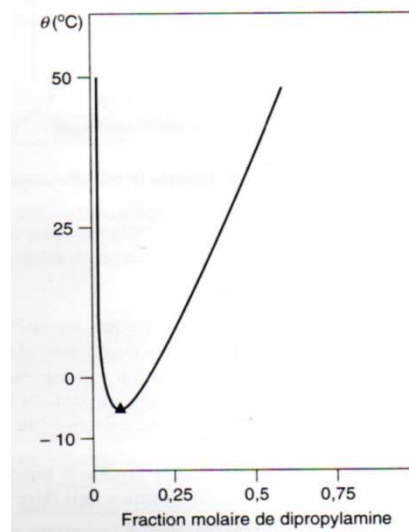


Figure III.2 : Diagramme de phases du système (dipropylamine – eau) [59]

III.2.1.3 Système avec des températures critiques de solution supérieure et inférieure (Type III)

Ce système rassemble les propriétés des deux types présentes précédemment, le diagramme d'équilibre liquide-liquide peut être « fermé » et présenter comme dans le cas du système (tétrahydrofurane- eau) [60], deux points critiques ainsi que le montre la figure III.3.

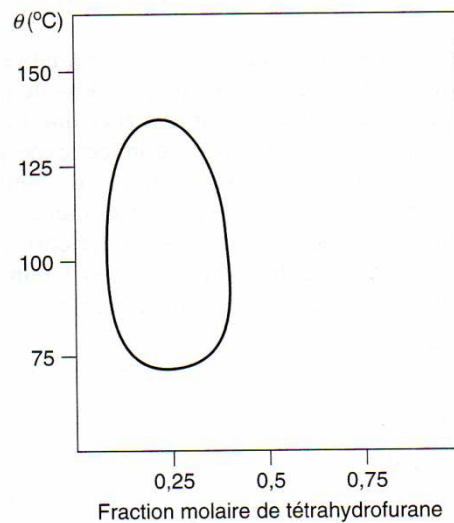


Figure III.3 : Diagramme de phases du système (tétrahydrofurane – eau) [60]

III.2.2 Systèmes ternaires

Le comportement de phases des systèmes ternaires peut être représenté, à température et pression constantes par un diagramme ternaire classique ; du type de celui que l'on utilise pour décrire les procédés de distillation et d'extraction "liquide-liquide" [61,62].

La représentation se réalise sur un triangle équilatéral en utilisant le fait que la somme des trois hauteurs issues d'un point intérieur est constante. On exprime alors la composition du système par rapport à une propriété qui se conserve globalement ; en générale, on utilise des fractions molaires ou des pourcentages en poids pour représenter les différentes concentrations. On peut ainsi représenter les équilibres liquide-liquide à température et pression données, et l'allure du diagramme va dépendre en tout premier lieu des solubilités réciproques des constituants, pris deux à deux [54].

Treybal [63] propose une classification des diagrammes ternaires :

Type I : le mélange ternaire présente un système binaire avec une lacune de miscibilité.

Type II : le mélange ternaire comporte deux systèmes binaires à miscibilité partielle ;

Type III : les trois systèmes binaires sont partiellement miscibles.

La majorité des systèmes étudiés sont du type I ou II. La Figure III.4 montre quelques exemples de diagrammes possibles

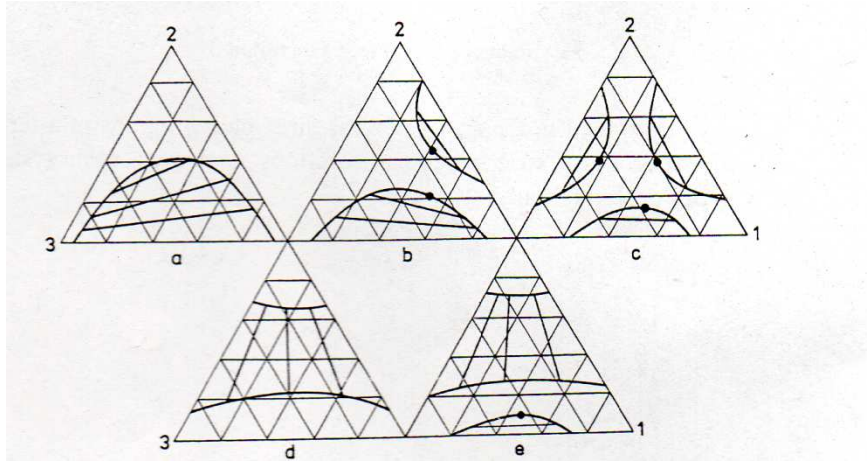


Figure III.4 Les principaux types des systèmes ternaires [63]

III.3 Modèles thermodynamiques

Pour décrire les différents systèmes non électrolytes abordés au cours de ce travail, les modèles thermodynamiques NRTL [31] et UNIQUAC [35,64] sont utilisés. Ces deux modèles, qui présentent l'avantage notable de s'appliquer aux mélanges contenant des constituants polaires ou non polaires [65], reposent sur le concept de composition locale énoncé et appliqué par Wilson en 1964 [66]. Il tient compte, dans son modèle, des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Ces fractions sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules.

III.3.1 Le modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) fut développé en 1968 par RENON et PRAUSNITZ [31]. L'expression de l'énergie de Gibbs d'excès repose sur le concept de

Chapitre III : Thermodynamique des équilibres entre phases

composition locale introduit par Wilson en 1964 [66], ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également de nature différente j . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : par exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera notée x_{ij} où j est le centre d'attraction.

Le coefficient d'activité γ_i du composé i d'un mélange à p constituants, s'écrit :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} \cdot x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j \cdot G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} \cdot x_l} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \cdot \tau_{rj} \cdot G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} \cdot x_l} \right) \quad (\text{III.24})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{R \cdot T} = \frac{\Delta g_{ij}}{R \cdot T} \\ \tau_{ii} = 0 \\ G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij})} \end{array} \right.$$

Δg_{ij} est un paramètre ajustable représentant l'énergie d'interaction entre les espèces i et j , x_i est la fraction molaire du constituant i et α_{ij} est un paramètre empirique qui caractérise la tendance des espèces i et j à ne pas s'assembler aléatoirement.

L'expression de l'énergie de Gibbs d'excès est la suivante :

$$g^E = \sum_{i=1}^p x_i \frac{\sum_{j=1}^p \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{l=1}^p G_{li} \cdot x_l} \quad (\text{III.25})$$

Cela signifie que pour représenter les données expérimentales, il est nécessaire d'ajuster trois paramètres par système binaire :

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$$

$$\Delta g_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$$

La valeur du paramètre α est généralement fixée, α peut être égal à 0.2, 0.3 ou 0.5 selon les constituants du mélange, dans le cas des mélanges polaires ce paramètre sera pris égal à 0.3 [31]

III.3.2 Le modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) proposé peu de temps après le modèle NRTL, il a été établi par Abrams et Prausnitz en 1975 [35], puis repris par Maurer et Prausnitz en 1978 [64] est également basé sur le concept de composition locale [66]. Toutefois, il exprime le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la taille et de la forme des molécules par l'intermédiaire, dans l'expression du coefficient d'activité, d'un terme dit « combinatoire » où interviennent les paramètres de volume et de surface moléculaires. De même, dans le calcul des interactions moléculaires, on tient compte de la surface des molécules, et des fractions surfaciques, pour définir un terme dit « résiduel ». On aboutit aux relations :

$$g^E = g^{E,combinatoire} + g^{E,résiduel} \quad (III.26)$$

Ou bien :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (III.27)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \end{array} \right. \quad (III.28a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \end{array} \right. \quad (III.28b)$$

Chapitre III : Thermodynamique des équilibres entre phases

ϕ_i et θ_i Les fractions de volume et de surface de la molécule i exprimées en fonction des paramètres structuraux r_i et q_i qui dépendent respectivement du volume et de la surface des molécules selon :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{III.29a})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{III.29b})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.29c})$$

Avec:

r_i : Paramètre de volume.

q_i : Paramètre de surface.

$z = 10$: Le nombre de coordination.

τ_{ij} : Paramètre ajustable pour chaque système binaire.

$$\tau_{ji} = \exp - \left(\frac{U_{ji} - U_{ii}}{RT} \right) \quad (\text{III.29d})$$

L'argument à l'intérieur de l'exponentiel est ce qui est connu comme étant le paramètre d'interaction entre j et i et on peut écrire :

$$a_{ji} = \frac{(U_{ji} - U_{ii})}{RT} \quad (\text{III.29e})$$

R : Constante universelle des gaz parfaits.

T : Température (K)

Généralement ces paramètres sont déterminés à partir des données expérimentales d'équilibre. Le modèle UNIQUAC donne le plus souvent de bonnes représentations des équilibres "liquide-vapeur" et "liquide-liquide" pour les systèmes binaires, ternaires et même quaternaires.

III.3.3 Extension du modèle UNIQUAC pour les systèmes d'électrolytes

Le modèle développé par Debye et Hückel en 1923 [24] est un modèle qui se base sur les équations fondamentales de l'électrostatique. Dans les expressions de type Debye et Hückel le coefficient d'activité d'une espèce i s'exprime en fonction de la force ionique (I) du milieu, de la constante diélectrique du solvant (D_s) et de la température (T).

Cependant, le modèle de Debye et Hückel est un modèle ne présentant un intérêt que dans le cas des fortes dilutions, par contre il a été démontré que tout modèle devait tendre, à dilution infinie, vers le comportement du modèle de Debye – Hückel. C'est ainsi que la quasi-totalité des modèles développés contient un terme de Debye-Hückel complété par des expressions diverses pour tenir compte des autres interactions.

III.3.3.1 Extensions simples du modèle de Debye et Hückel (1923)

a) Sander et col (1986) (UNIQUAC Electrolyte)

Le modèle UNIQUAC-électrolytes développé par Sander et col. [36, 37] est une extension du modèle UNIQUAC non électrolyte, dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès, le terme correspondant à l'équation UNIQUAC modifiée est complété par un terme de type Debye-Hückel [24], qui tient compte des interactions « long-range », avec des modèles décrivant l'énergie libre d'excès G^E , tels que UNIQUAC qui représentent les interactions « short-range ». Donc la fonction d'excès asymétrique peut s'écrire :

$$G^{E*} = G_{D-H}^{E*} + G_{UNI}^{E*} \quad (\text{III.30})$$

G_{D-H}^{E*} : Terme de Debye- Huckel.

G_{UNI}^{E*} : Terme "UNIQUAC".

Et la relation entre les fonctions d'excès symétriques et asymétriques peut s'écrire :

$$\frac{G_{UNI}^{E*}}{RT} = \frac{G_{UNI}^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \gamma_{i,UNI}^{\infty,W} \quad (\text{III.31})$$

où $\gamma_{i,UNI}^{\infty,W}$ est le coefficient d'activité à dilution infinie, calculé selon le modèle UNIQUAC, de l'ion dans l'eau.

Le coefficient d'activité d'un solvant n et de l'ion dans le mélange liquide peut s'écrire :

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (\text{III.32})$$

γ_n^{D-H} est le terme de Debye- Huckel.

γ_n^C, γ_n^R sont, respectivement, les contributions combinatoires et résiduelles utilisées dans le modèle UNIQUAC.

Le terme de Debye-Hückel est donné par l'expression suivante [67]:

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n} \left(1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right). \quad (\text{III.33})$$

M_n : La masse molaire du solvant n.

I : La force ionique.

d_n : La densité du solvant pur.

d_s : La densité du solvant calculé comme suit :

$$d_s = \frac{M_s}{\sum x_n' \frac{M_n}{d_n}} \quad (\text{III.33a})$$

x_n' : La fraction molaire du solvant libre de sel.

$M_s = \sum x_n' M_n$ est la masse molaire du mélange liquide.

$$I = \frac{1}{2} \left(\sum_i m_i z_i^2 \right) \quad (\text{III.33b})$$

z_i : Le nombre de charge.

m_i : La molalité de l'ion définie auparavant.

Les constantes A et b sont données comme suit :

$$A = \frac{1.327757 \times 10^5 d_s^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (\text{III.33c})$$

$$b = \frac{6.359696 d_s^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (\text{III.33d})$$

b) Kaewsichan et col (2001) (UNIQUAC Electrolytes)

Contrairement à Sander et col. [36, 37], Kaewsichan et col. [68] ont pris en compte des électrolytes et non des ions seuls. Cependant, les ensembles anion-cation constitués d'au moins un ion en faible concentration, ces hypothèses se traduisent par l'estimation de paramètres de surface d'électrolytes.

$$\theta_{z_a^c, z_c^a} = \theta_a \frac{z_c x_c}{\sum_{c'} z_{c'} x_{c'}} + \theta_c \frac{z_a x_a}{\sum_{a'} z_{a'} x_{a'}} \quad (\text{III.34})$$

Où $\sum_{c'}$ et $\sum_{a'}$ sont les sommations sur tous les cations et anions, respectivement.

Le paramètre de surface d'une paire d'ions $q_{z_a^c, z_c^a}$ est calculé suivant la relation :

$$q_{z_a^c, z_c^a} = z_a q_c + z_c q_a \quad (\text{III.35})$$

Ainsi les coefficients d'activité résiduels des ions sont reliés aux coefficients d'activité résiduels correspondant aux paires d'ions par la relation :

$$\ln\gamma_{z_a,z_c}^{*,R} = \frac{z_a}{z_a+z_c} \ln\gamma_c^{*,R} + \frac{z_c}{z_a+z_c} \ln\gamma_a^{*,R} \quad (\text{III.36})$$

Pour résoudre l'équation, les auteurs ont supposé que pour chaque paire d'ions $\gamma_c^{*,R}$ est égal à $\gamma_a^{*,R}$, ainsi :

$$\ln\gamma_{z_a,z_c}^{*,R} = \ln\gamma_c^{*,R} = \ln\gamma_a^{*,R} \quad (\text{III.37})$$

L'équation ci-dessus représente donc la relation entre le coefficient d'activité d'une paire d'ions et celui d'un ion seul, ainsi on a :

$$\ln\gamma_c^{*,R} = \sum_a \left[\frac{\theta_{z_a^c, z_c^a}}{\sum_{a'} \theta_{z_a^c, z_c^{a'}}} \right] = \ln(\gamma_c^{*,R})_a \quad (\text{III.38})$$

$$\ln\gamma_a^{*,R} = \sum_c \left[\frac{\theta_{z_a^c, z_c^a}}{\sum_{c'} \theta_{z_a^c, z_c^{c'}}} \right] = \ln(\gamma_a^{*,R})_c \quad (\text{III.39})$$

Où les parenthèses indiquent des moyennes et les paramètres d'interaction du modèle sont déterminés par la régression des données expérimentales.

III.3.4 Ajustement des paramètres d'interactions

III.3.4.1 Estimation des paramètres d'interaction pour le système binaire

Le modèle UNIQUAC contient des paramètres qui doivent être estimés en utilisant les données d'équilibre expérimentales en minimisant par exemple la fonction objectif suivante :

$$F = \sum_i \sum_j \left[(\gamma_j x_j)^j - (\gamma_j x_j)^u \right]_i^2 \quad (\text{III.40})$$

$(\gamma_j x_j)^I$ et $(\gamma_j x_j)^II$: Les activités du constituant j dans les phases I et II, respectivement et ceci pour chaque ligne d'attache i où la sommation est sur un nombre suffisant de celles-ci.

La fonction F est minimisée par l'intermédiaire d'une procédure de recherche séquentielle développée par Nelder et Mead [69], cette méthode est une extension de la méthode du Simplex.

III.3.4.2 Estimation des paramètres d'interaction pour les systèmes ternaires

Les paramètres d'interaction binaire des modèles UNIQUAC et NRTL sont ajustés à partir des points expérimentaux et calculés de manière à minimiser une fonction qui est basé sur la composition des deux phases [70] selon l'expression suivante :

$$F = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk} - x_{ijk}^c)^2 \quad (\text{III.41})$$

Où N représente le nombre de lignes d'équilibres liquide-liquide ; x et x^c sont les fractions molaires expérimentales et calculées ; i, j et k représentent respectivement le composé, la phase et la ligne d'équilibre.

La qualité des corrélations est mesurée par le calcul de l'écart type en utilisant la formule suivante :

$$RMSE = \sqrt{\sum_{k=1}^N \left(\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \frac{(x_{ijk} - x_{ijk}^c)^2}{6N} \right)} \quad (\text{III.42})$$

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Résultats expérimentaux

Les résultats issus des mesures expérimentales effectuées concernant le système phénol-eau ainsi que les systèmes ternaires : eau + 1-propanol + 1-pentanol et eau + éthanol + 1-pentanol sont présentés pour les cas : sans et avec l'un des deux sels (NaCl, KCl) considérés.

IV.1.1 Système phénol - eau sans sel

Le diagramme de phase (T, x) a été déterminé pour le système phénol- eau, les résultats sont présentés dans le tableau IV.1 où on peut constater la nette variation de la miscibilité de l'eau et du phénol avec la température ainsi que le montre la figure IV.1. Cette dernière présente la courbe binodale ; les deux arcs de la courbe binodale se rejoignent en un point où les deux phases en équilibre sont identiques : il s'agit du point critique, il lui correspond la température critique de dissolution supérieure d'une valeur de 340.35 K ; cette valeur est assez proche des différentes valeurs rapportées dans la littérature et qui sont de 339.15 K [71], 339.35 K [72] et 341.35 K [73], ce qui démontre la fiabilité de la procédure expérimentale utilisée dans ce travail.

Tableau IV.1 : Composition du diagramme de phases du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
299.15	0.0172	0.9827	340.05	0.1132	0.8867
313.65	0.0204	0.9795	339.85	0.1171	0.8828
315.15	0.0212	0.9787	339.45	0.1289	0.8710
322.65	0.0243	0.9756	336.35	0.1644	0.8355
329.15	0.0301	0.9698	333.05	0.1871	0.8128
334.75	0.0397	0.9602	328.75	0.2108	0.7891
336.45	0.0429	0.9570	322.85	0.2324	0.7675
339.05	0.0574	0.9425	314.55	0.2630	0.7369
339.85	0.0703	0.9296	304.55	0.2899	0.7100
340.05	0.0869	0.9130	288.95	0.3246	0.6753
340.35	0.1080	0.8919	288.55	0.3261	0.6738

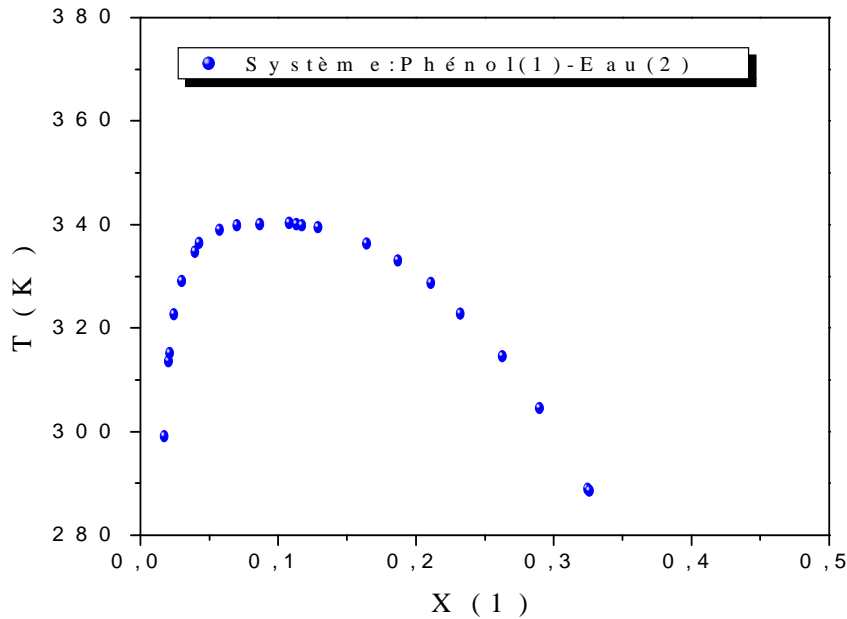


Figure IV.1 : Diagramme d'équilibre du système phénol (1) - eau (2)

IV.1.2 Système phénol – eau - Sel

L'eau et le phénol sont deux composés renfermant le groupement OH qui tend en général à induire une bonne affinité entre les constituants par les liaisons de type "hydrogène" qui peuvent s'établir, par conséquent, il est intéressant d'examiner l'effet que peut produire la présence de sel sur cette affinité.

IV.1.2.a Système phénol – eau - NaCl

Les résultats expérimentaux résultant de la présence de NaCl à différents pourcentages massiques de 0.5, 1, 1.5 et 2 % sont présentés comme suit :

Tableau IV.2.a : L'effet de NaCl (0.5 % en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
288.55	0.0147	0.9852	347.15	0.1155	0.8845
303.65	0.0165	0.9834	347.65	0.1256	0.8743
313.05	0.0185	0.9814	346.45	0.1556	0.8444
317.35	0.0202	0.9797	345.6	0.1688	0.8312
324.45	0.0230	0.9770	343.65	0.1898	0.8101
327.55	0.0244	0.9755	340.85	0.2115	0.7885
336.05	0.0314	0.9685	334.00	0.2470	0.7529
339.15	0.0341	0.9658	332.65	0.2504	0.7496
342.25	0.0451	0.9548	321.95	0.2913	0.7087
345.25	0.0544	0.9455	317.25	0.3107	0.6892
345.75	0.0745	0.9254	304.55	0.3465	0.6534
346.15	0.0805	0.9194	296.75	0.3651	0.6348
346.65	0.0891	0.9108	288.35	0.3909	0.6090

Tableau IV.2.b : L'effet de NaCl (1 % en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
287.75	0.0138	0.9862	354.05	0.1564	0.8436
299.15	0.0146	0.9854	353.35	0.1760	0.8240
299.65	0.0147	0.9853	352.35	0.1848	0.8152
309.65	0.0166	0.9834	346.85	0.2352	0.7648
330.85	0.0233	0.9767	341.75	0.2585	0.7415
333.15	0.0261	0.9739	340.85	0.2602	0.7398
339.15	0.0305	0.9695	332.95	0.3006	0.6994
346.15	0.0390	0.9609	323.65	0.3290	0.6709
347.75	0.0434	0.9566	320.95	0.3429	0.6571
348.55	0.0499	0.9501	317.55	0.3515	0.6485
350.85	0.0689	0.9311	316.75	0.3529	0.6470
351.75	0.0756	0.9244	293.95	0.4319	0.5681
352.65	0.0959	0.9040	288.45	0.4502	0.5498
353.85	0.1239	0.8760			

Tableau IV.2.c: L'effet de NaCl (1.5 % en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
298.15	0.0143	0.9857	361.85	0.1164	0.8836
300.65	0.0143	0.9857	363.05	0.1325	0.8675
308.15	0.0154	0.9846	364.55	0.1858	0.8142
317.25	0.0175	0.9825	361.15	0.2233	0.7767
326.95	0.0203	0.9797	349.55	0.2706	0.7294
337.85	0.0259	0.9741	336.65	0.3321	0.6679
345.75	0.0334	0.9666	326.85	0.3728	0.6272
348.75	0.0392	0.9608	323.65	0.3839	0.6161
351.55	0.0433	0.9567	313.35	0.4199	0.5800
354.35	0.0554	0.9446	306.35	0.4460	0.5539
356.75	0.0743	0.9257	305.55	0.4519	0.5481
359.05	0.0921	0.9079	298.65	0.4697	0.5303
360.35	0.1050	0.8950			

Tableau IV.2.d : L'effet de NaCl (2.0 % en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
290.15	0.0129	0.9871	365.05	0.1018	0.8982
298.75	0.0136	0.9864	366.35	0.1240	0.8760
300.75	0.0139	0.9861	367.05	0.1350	0.8650
328.35	0.0194	0.9806	368.15	0.1604	0.8396
344.55	0.0275	0.9725	368.55	0.1775	0.8225
350.25	0.0336	0.9664	367.05	0.2089	0.7911
352.65	0.0383	0.9617	362.45	0.2688	0.7312
353.45	0.0402	0.9598	350.05	0.3216	0.6784
356.55	0.0446	0.9554	346.15	0.3386	0.6614
356.95	0.0464	0.9536	344.15	0.3482	0.6518
359.85	0.0556	0.9444	328.45	0.4229	0.5771
361.85	0.0677	0.9323	320.05	0.4543	0.5457
363.65	0.0762	0.9238	302.55	0.5328	0.4672

IV.1.2.b Système phénol – eau - KCl

Les résultats expérimentaux résultant de la présence de KCl à différents pourcentages massiques sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.3.a : L'effet de KCl (0.5 % en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
293.55	0.0156	0.9844	345.05	0.0973	0.9027
302.65	0.0166	0.9834	346.15	0.1322	0.8678
316.95	0.0204	0.9796	345.25	0.1439	0.8561
325.45	0.0239	0.9761	344.45	0.1621	0.8379
333.35	0.0302	0.9698	340.85	0.1867	0.8133
338.65	0.0380	0.9620	336.25	0.2153	0.7847
340.65	0.0431	0.9569	330.45	0.2398	0.7602
342.95	0.0542	0.9458	322.65	0.2682	0.7318
343.95	0.0703	0.9297	316.45	0.2848	0.7152
344.75	0.0811	0.9189	307.65	0.3152	0.6848

Tableau IV.3.b : L'effet de KCl (1% en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
298.25	0.0153	0.9847	348.65	0.1608	0.8392
305.15	0.0164	0.9836	346.95	0.1845	0.8155
325.65	0.0222	0.9778	344.35	0.2040	0.7960
338.05	0.0312	0.9688	340.15	0.2283	0.7717
343.45	0.0408	0.9592	333.55	0.2542	0.7458
346.75	0.0510	0.9490	328.05	0.2735	0.7265
347.65	0.0627	0.9373	323.15	0.2930	0.7070
349.35	0.0830	0.9170	313.95	0.3173	0.6827
349.95	0.1086	0.8914	308.15	0.3311	0.6689
349.45	0.1254	0.8746	300.65	0.3511	0.6489
349.15	0.1473	0.8527			

Tableau IV.3.c : L'effet de KCl (1.5 % en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
296.15	0.0141	0.9859	356.25	0.1116	0.8884
301.35	0.0157	0.9843	353.15	0.1641	0.8359
313.15	0.0178	0.9822	351.25	0.1866	0.8134
329.15	0.0230	0.9770	348.05	0.2157	0.7843
333.25	0.0254	0.9746	343.65	0.2335	0.7665
338.65	0.0298	0.9702	340.15	0.2553	0.7447
344.15	0.0377	0.9623	328.65	0.2960	0.7040
347.35	0.0439	0.9561	323.15	0.3115	0.6885
348.35	0.0485	0.9515	315.65	0.3331	0.6669
350.95	0.0609	0.9391	304.75	0.3618	0.6382
354.75	0.0825	0.9175	290.15	0.3952	0.6048

Tableau IV.3.d : L'effet de KCl (2.0 % en masse) sur les valeurs des compositions du diagramme de phase du système : phénol (1) - eau (2)

T (K)	X (1)	X (2)	T (K)	X (1)	X (2)
294.65	0.0142	0.9858	356.35	0.0802	0.9198
302.05	0.0149	0.9851	359.15	0.1240	0.8760
304.45	0.0153	0.9847	360.35	0.1396	0.8604
310.25	0.0162	0.9838	359.35	0.1559	0.8441
324.35	0.0199	0.9801	357.75	0.1742	0.8258
330.05	0.0222	0.9778	354.75	0.2052	0.7948
337.15	0.0264	0.973	348.95	0.2396	0.7604
340.95	0.0292	0.9708	340.45	0.2749	0.7251
347.65	0.0363	0.9637	327.75	0.3207	0.6793
350.45	0.0402	0.9598	324.75	0.3277	0.6723
352.45	0.0443	0.9557	316.85	0.3502	0.6498
354.95	0.0697	0.9303	294.45	0.4030	0.5970

Les diagrammes de phases constituent une donnée indispensable pour l'étude thermodynamique des systèmes binaires, en effet la valeur de la température critique permet de définir le domaine de température dans lequel le phénol est totalement miscible dans l'eau sur toute la gamme de concentration ($x = 0-1$) ; tous les résultats obtenus expérimentalement en présence des sels ont donné les diagrammes de miscibilité montrés à la figure IV.2 :

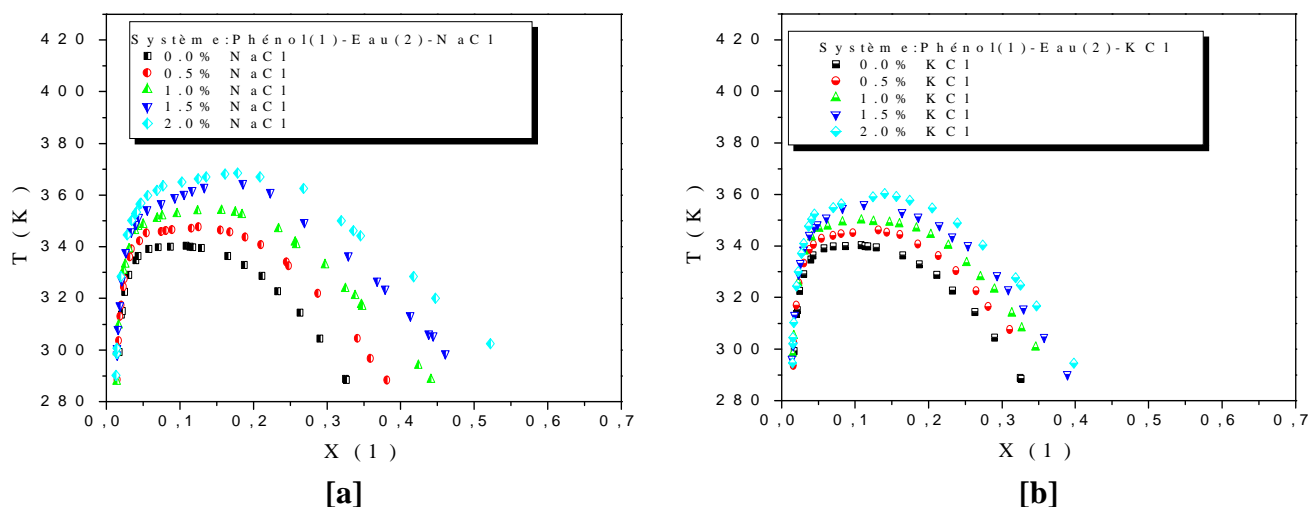


Figure IV.2 : L'effet de sel sur le diagramme d'équilibre du système phénol (1) - eau (2)

a) NaCl ; b) KCl

Toutes les courbes montrées dans la Figure IV.2 confirment que l'addition des sels NaCl ou KCl ont une influence certaine sur la solubilité du phénol dans l'eau et donc sur la miscibilité de ces deux constituants provoquant une élévation de la température critique de solution et une région hétérogène plus élargie d'où des fractions du phénol dans la phase organique plus importantes et ce pour chaque température, l'aire de cette région devient encore plus importante avec l'augmentation du pourcentage massique du sel tandis que la fraction molaire du phénol dans la phase aqueuse diminue, ce phénomène est connu sous le nom de « Salting out » [23,74,75]

IV.1.3 Etude des systèmes ternaires

Deux systèmes ternaires ont été étudiés (eau + 1-propanol + 1-pentanol) et (eau + éthanol + 1-pentanol) à 298.15 K, nous présentons en premier lieu les résultats issus des deux méthodes utilisées dans cette étude pour le système eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3), La composition des lignes d'équilibre est présentée dans les tableaux IV.4.1 et IV.4.2 et graphiquement sur les figures IV.3 et IV.4. Des essais de reproductibilité donnent l'incertitude absolue sur le titre molaire des composants en très faible concentration.

Il faut signaler que nous avons étudié l'effet de la température sur l'équilibre "liquide-liquide" de ce système par la technique équipée d'un échantillonneur. Une analyse des courbes

Chapitre IV : Résultats et discussion

binodales sur la figure IV.3 nous montre que lorsque la température passe de 298.15 à 323.15 K et sous une pression de 5 bars, la région d'immiscibilité est nettement favorisée, c'est-à-dire la quantité du 1-propanol nécessaire pour solubiliser l'eau et le 1-pentanol diminue lorsque la température s'élève, ce qui a été aussi observé par Ghanadzadeh et al. [76] sur d'autres alcools. Nous avons conclu que l'influence de la température étant très faible sur les valeurs de solubilité pour ce système, nous pouvions limiter notre travail à l'étude de l'effet de sel seulement.

Tableau IV.4.1: Composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système:

eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à P = 5 bars

Phase Aqueuse			Phase Organique		
X_1^I	X_2^I	X_3^I	X_1^{II}	X_2^{II}	X_3^{II}
T = 298.15 K					
0.9880	0.0076	0.0043	0.378	0.086	0.535
0.9800	0.0159	0.0040	0.415	0.161	0.424
0.9710	0.0255	0.0037	0.468	0.227	0.306
0.9940	0.0010	0.0045	0.351	0.014	0.635
0.9820	0.0142	0.0042	0.406	0.146	0.448
0.9750	0.0208	0.0040	0.439	0.197	0.364
0.9770	0.0192	0.0039	0.426	0.188	0.386
0.9650	0.0316	0.0036	0.505	0.252	0.243
T = 323.15 K					
0.9690	0.0278	0.0034	0.526	0.247	0.226
0.9890	0.0007	0.0105	0.365	0.011	0.624
0.9920	0.0046	0.0036	0.381	0.066	0.553
0.9820	0.0144	0.0035	0.464	0.169	0.366
0.9880	0.0082	0.0036	0.425	0.111	0.464
0.9750	0.0215	0.0034	0.474	0.226	0.299

Tableau IV.4.2 : Composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système :

eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K et P = 1 bar

Phase Aqueuse			Phase Organique		
X_1^I	X_2^I	X_3^I	X_1^{II}	X_2^{II}	X_3^{II}
0.9952	0.0000	0.0048	0.3749	0.0000	0.6251
0.9872	0.0081	0.0047	0.4171	0.1110	0.4719
0.9780	0.0179	0.0042	0.4651	0.1907	0.3442
0.9682	0.0262	0.0056	0.4989	0.2382	0.2629
0.9806	0.0141	0.0054	0.4407	0.1505	0.4088
0.9760	0.0182	0.0057	0.4603	0.1813	0.3585
0.9573	0.0369	0.0058	0.5460	0.2631	0.1909

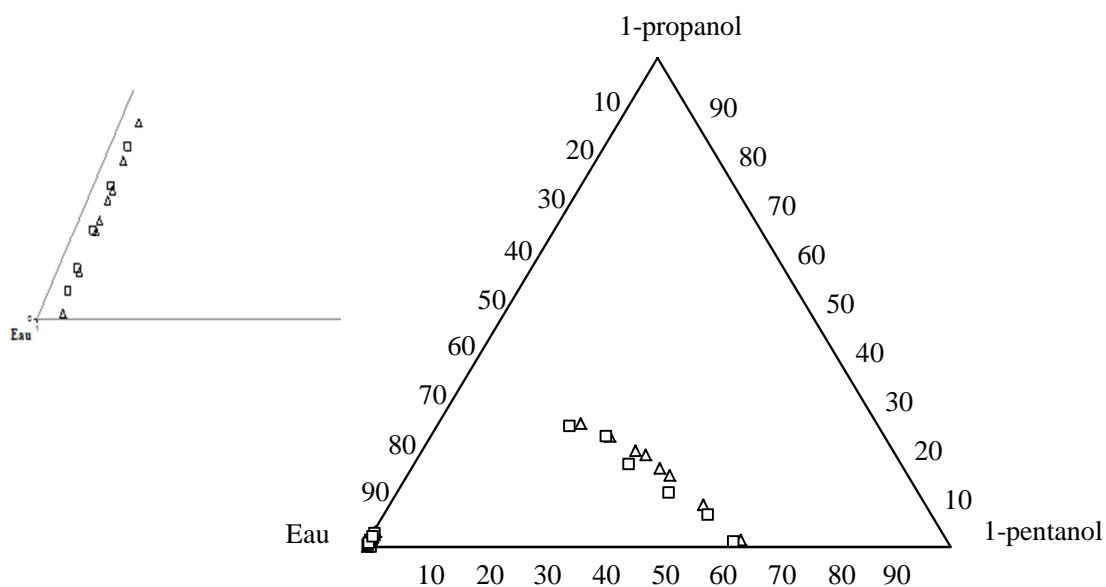


Figure IV.3: Diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3)

Δ 298.15 K; □ 323.15 K et P = 5 bars

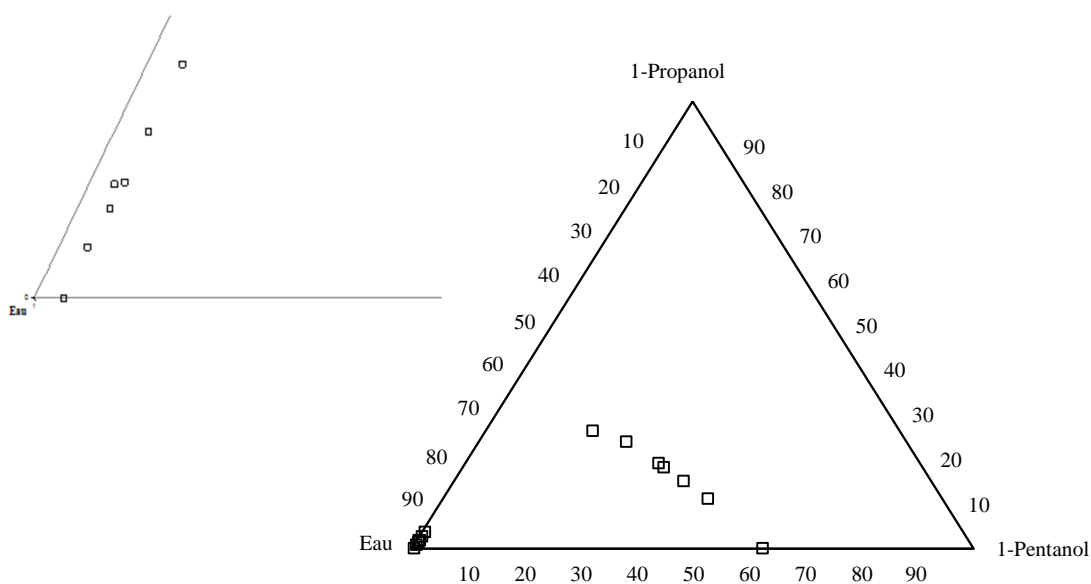


Figure IV.4 : Diagramme de phases du système eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à $T = 298.15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$

Une comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes montre que l'isotherme de solubilité est un peu sensible aux variations de la pression pour la phase organique comme le montre la figure suivante.

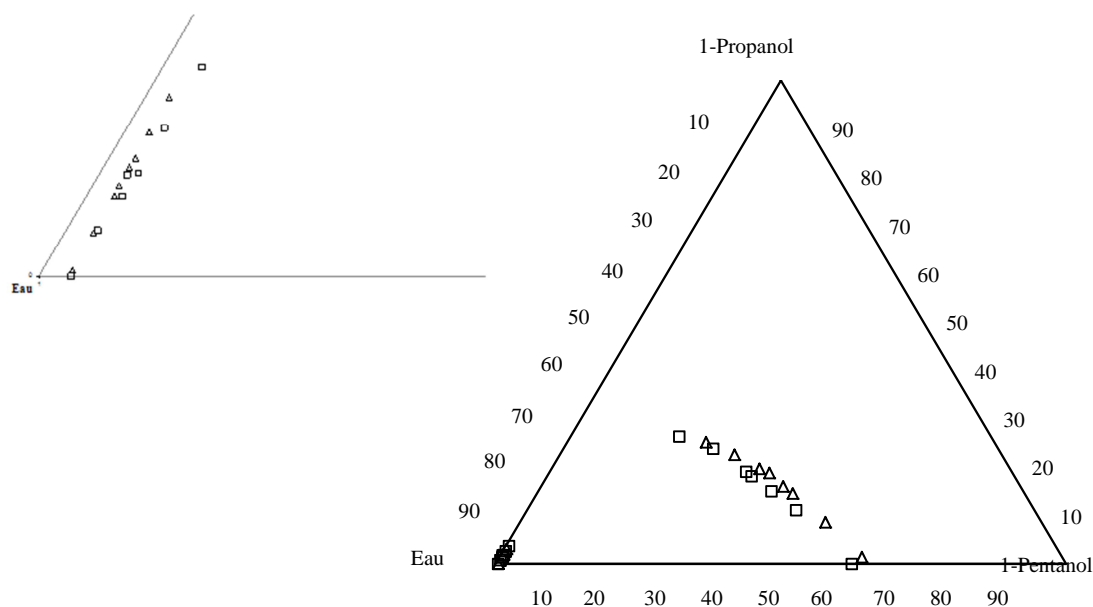


Figure IV.5: Diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à $T = 298,15 \text{ K}$, $\Delta 5 \text{ bars}$; 1 bar

Chapitre IV : Résultats et discussion

Nous continuons la présentation de nos résultats expérimentaux, la composition des lignes d'équilibre du système eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à 298.15 K et sous pression atmosphérique est présentée dans le tableau IV.4.3 et graphiquement sur la figure IV.6.

Tableau IV.4.3 : Composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1 atm

Phase aqueuse			Phase organique		
X_1^I	X_2^I	X_3^I	X_1^{II}	X_2^{II}	X_3^{II}
0,9952	0,0000	0,0048	0.3749	0,0000	0.6251
0,9676	0,0269	0,0055	0,4127	0,0911	0,4962
0,9495	0,0445	0,0060	0,4332	0,1306	0,4362
0,9241	0,0692	0,0067	0,4558	0,1835	0,3606
0,9220	0,0715	0,0065	0,4622	0,1975	0,3404
0,9108	0,0819	0,0073	0,4709	0,2124	0,3167
0,8981	0,0933	0,0086	0,4934	0,2351	0,2715

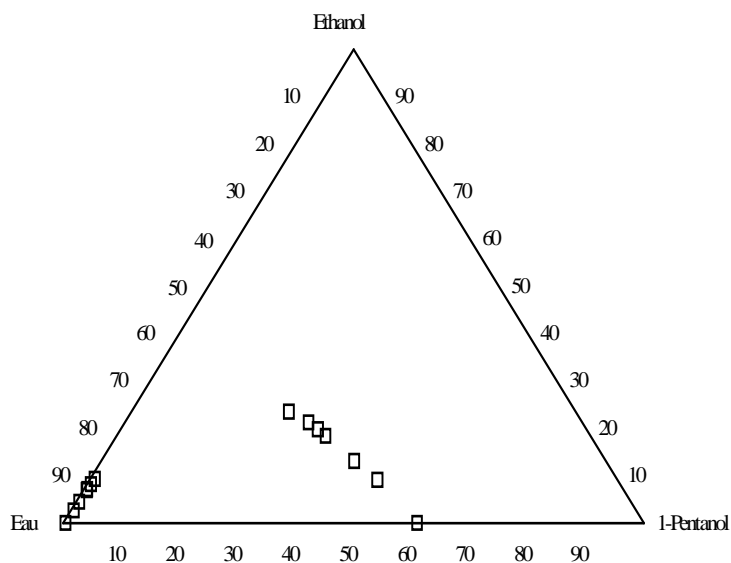


Figure IV.6 : Diagramme de phases du système eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1 atm

Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires pour délimiter le domaine diphasique, du point de vue applications la connaissance de cette région est essentielle dans les procédés industriels car elle est le siège des variations liées aux conditions opératoires du procédé. Les diagrammes de phases des deux systèmes étudiés montrent le cas le plus fréquent, où l'un des mélanges binaires [eau- 1-pentanol] présente une lacune de miscibilité (diagramme de type I) [77, 78]. Il en résulte dans leur diagramme ternaire un domaine de démixtion limité par une courbe binodale ; sur ces figures, le soluté est miscible en toutes proportions avec le diluant et le solvant, mais ces derniers ne sont pas totalement miscibles; donc, si à un mélange hétérogène eau-1-pentanol, on ajoute du 1-propanol (ou éthanol) celui-ci agira comme un « un tiers solvant » et en quantité suffisante, favorisera la formation d'un mélange homogène.

Les valeurs des coefficients de distribution du 1-propanol (ou éthanol) D_2 et des sélectivités S ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$D_2 = \frac{x_2^{II}}{x_2^I}$$

$$S = \frac{x_2^{II}/x_2^I}{x_1^{II}/x_1^I}$$

Où x est la fraction molaire expérimentale; les indices 1 et 2 correspondent respectivement à l'eau et au 1-propanol (ou éthanol) ; les exposant I et II correspondent respectivement à la phase aqueuse et organique. Les valeurs de la sélectivité doivent être supérieures à 1 et la séparation est d'autant plus complète que ce facteur de séparation est élevé [79].

L'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol (ou éthanol) dans la phase aqueuse est tracée sur la figure IV.7. Les meilleures sélectivités sont obtenues avec le 1-propanol.

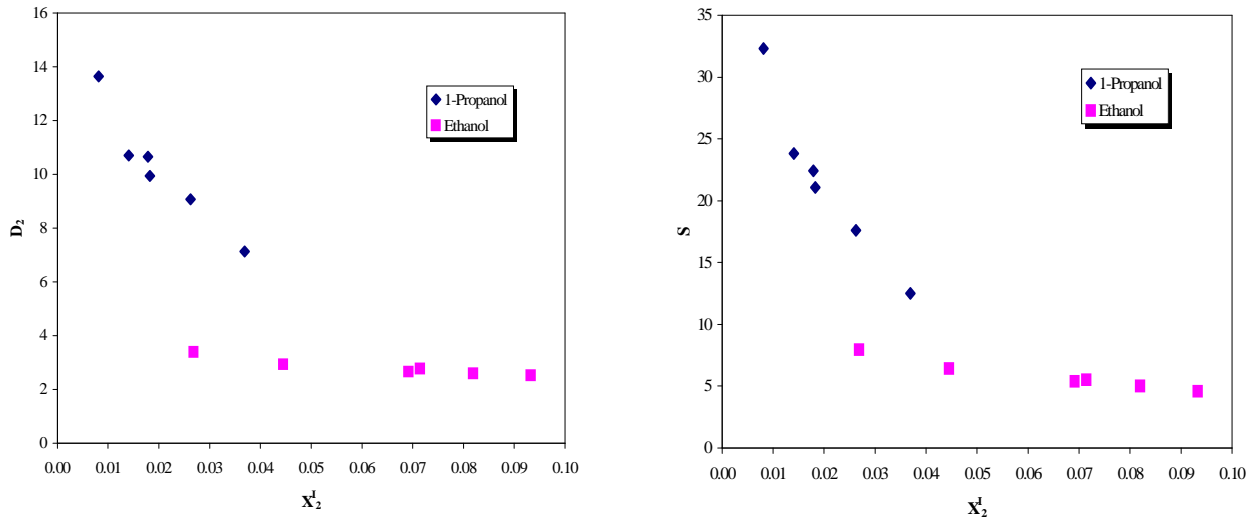


Figure IV.7 : Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol (ou éthanol) dans la phase aqueuse

IV.1.4 Système quaternaire eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) + Sel

Nous avons donné, dans les tableaux IV.5.a et IV.5.b, les compositions correspondant à l'effet de NaCl et KCl sur le système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) et les compositions des lignes d'équilibre correspondantes. Les résultats obtenus ont permis de tracer les diagrammes de phases présentés sur les figures IV.8 et IV.9 de façon à bien connaître l'allure des courbes en présence des sels.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.5.a: L'effet de NaCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm

Phase aqueuse			Phase organique		
X_1^I	X_2^I	X_3^I	X_1^{II}	X_2^{II}	X_3^{II}
5% NaCl					
0.9966	0.0000	0.0034	0.3523	0.0000	0.6477
0.9902	0.0067	0.0031	0.3633	0.1207	0.5161
0.9840	0.0134	0.0026	0.3971	0.2150	0.3879
0.9793	0.0184	0.0023	0.4281	0.2725	0.2994
0.9861	0.0109	0.0029	0.3943	0.1899	0.4158
0.9735	0.0244	0.0021	0.4623	0.3257	0.2120
0.9938	0.0026	0.0035	0.3444	0.0537	0.6019
10% NaCl					
0.9977	0.0000	0.0023	0.3107	0.0000	0.6893
0.9928	0.0053	0.0019	0.3410	0.1367	0.5223
0.9896	0.0089	0.0016	0.3655	0.2204	0.4141
0.9858	0.0127	0.0015	0.3799	0.2812	0.3389
0.9836	0.0152	0.0012	0.3892	0.3280	0.2827
0.9831	0.0158	0.0012	0.3937	0.3635	0.2429
0.9956	0.0023	0.0022	0.3195	0.0682	0.6123

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.5.b L'effet de KCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm

Phase aqueuse			Phase organique		
X_1^I	X_2^I	X_3^I	X_1^{II}	X_2^{II}	X_3^{II}
5% KCl					
0.9959	0.0000	0.0041	0.3624	0.0000	0.6376
0.9938	0.0027	0.0035	0.3654	0.0505	0.5841
0.9887	0.0076	0.0037	0.3905	0.1239	0.4855
0.9827	0.0141	0.0032	0.4168	0.1976	0.3856
0.9771	0.0199	0.0031	0.4447	0.2545	0.3008
0.9739	0.0234	0.0027	0.4661	0.2906	0.2434
0.9719	0.0261	0.0020	0.4822	0.3258	0.1920
10% KCl					
0.9970	0.0000	0.0030	0.3355	0.0000	0.6645
0.9953	0.0022	0.0025	0.3411	0.0527	0.6062
0.9913	0.0061	0.0025	0.3574	0.1303	0.5124
0.9872	0.0105	0.0023	0.3859	0.2083	0.4058
0.9845	0.0136	0.0019	0.4031	0.2665	0.3303
0.9810	0.0173	0.0017	0.4144	0.3120	0.2737
0.9790	0.0195	0.0015	0.4253	0.3563	0.2184

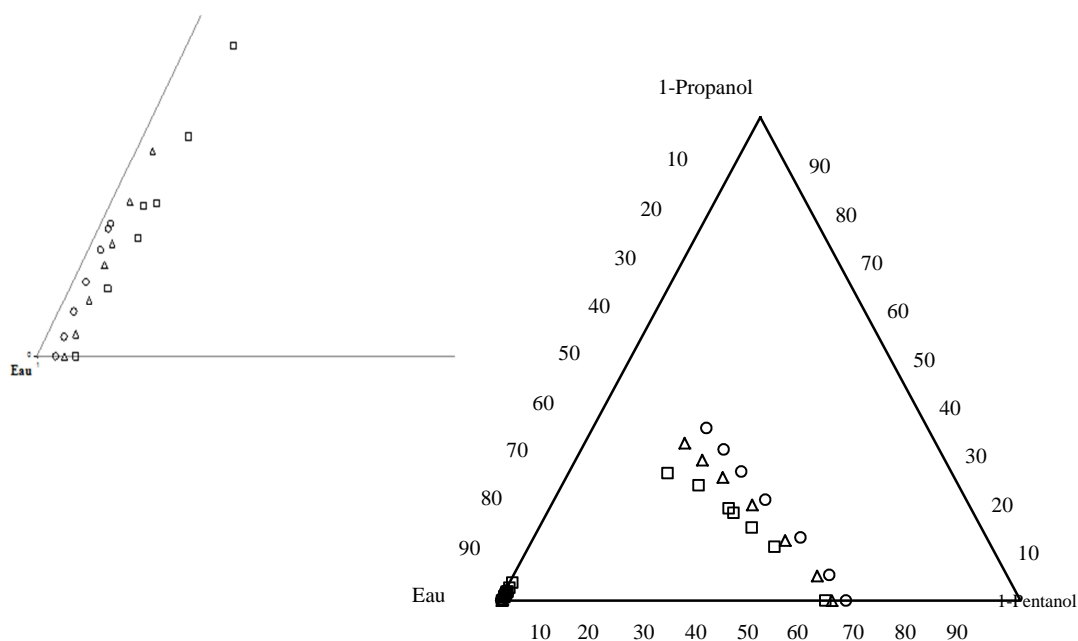


Figure IV.8 : L'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à $T = 298.15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$, \square : 0% sel, Δ : 5% NaCl, \circ : 10% NaCl

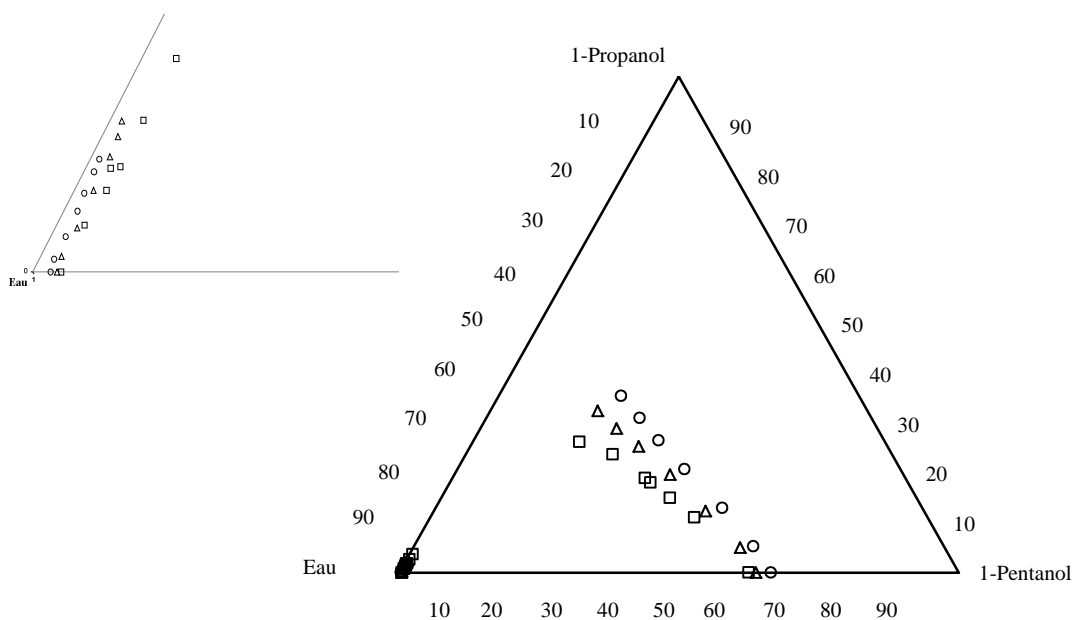


Figure IV.9 : L'effet de KCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à $T = 298.15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$, \square : 0% sel, Δ : 5% KCl, \circ : 10% KCl

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1.5 Système quaternaire eau (1) - éthanol (2) - 1-pentanol (3) - Sel

Nous avons mesuré la composition des lignes d'équilibre en présence du NaCl et KCl. Les résultats apparaissent dans les tableaux suivants :

Tableau IV.6.a : L'effet de NaCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm

Phase aqueuse			Phase organique		
X_1^I	X_2^I	X_3^I	X_1^{II}	X_2^{II}	X_3^{II}
5% NaCl					
0,9966	0,0000	0,0034	0,3523	0,0000	0,6477
0,9902	0,0067	0,0031	0,3633	0,1207	0,5161
0,9840	0,0134	0,0026	0,3971	0,2150	0,3879
0,9793	0,0184	0,0023	0,4281	0,2725	0,2994
0,9861	0,0109	0,0029	0,3943	0,1899	0,4158
0,9938	0,0026	0,0035	0,3444	0,0537	0,6019
10% NaCl					
0,9978	0,0000	0,0022	0,2996	0,0000	0,7004
0,9673	0,0303	0,0024	0,3244	0,1495	0,5260
0,9454	0,0520	0,0026	0,3456	0,2275	0,4269
0,9280	0,0690	0,0030	0,3922	0,2819	0,3259
0,9166	0,0799	0,0035	0,4227	0,3107	0,2666
0,9020	0,0931	0,0049	0,4497	0,3296	0,2207

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.6.b : L'effet de KCl sur la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm

Phase aqueuse			Phase organique		
X_1^I	X_2^I	X_3^I	X_1^{II}	X_2^{II}	X_3^{II}
5% KCl					
0,9962	0,0000	0,0038	0,3480	0,0000	0,6520
0,9814	0,0148	0,0038	0,3451	0,0603	0,5946
0,9601	0,0359	0,0040	0,3670	0,1353	0,4977
0,9350	0,0608	0,0043	0,4067	0,2120	0,3813
0,9113	0,0825	0,0062	0,4457	0,2561	0,2982
0,8928	0,0989	0,0083	0,4862	0,2837	0,2301
0,8842	0,1052	0,0106	0,4955	0,2930	0,2115
10% KCl					
0,9971	0,0000	0,0029	0,3241	0,0000	0,6759
0,9837	0,0134	0,0029	0,3205	0,0664	0,6131
0,9652	0,0320	0,0029	0,3448	0,1392	0,5160
0,9431	0,0538	0,0031	0,3713	0,2278	0,4009
0,9257	0,0710	0,0033	0,4081	0,2736	0,3183
0,9111	0,0843	0,0046	0,4388	0,3032	0,2581
0,9053	0,0899	0,0049	0,4552	0,3207	0,2241

L'allure des courbes de miscibilité en présence des sels, pour le système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol(3), est montrée sur les figures IV.10 et IV.11.

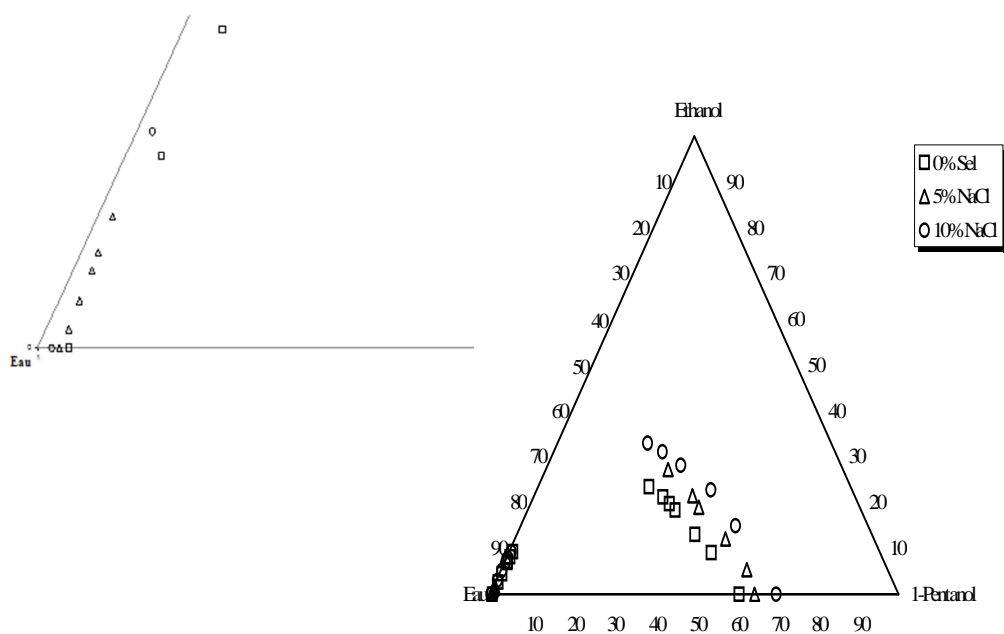


Figure IV.10 :L'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système :
eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm

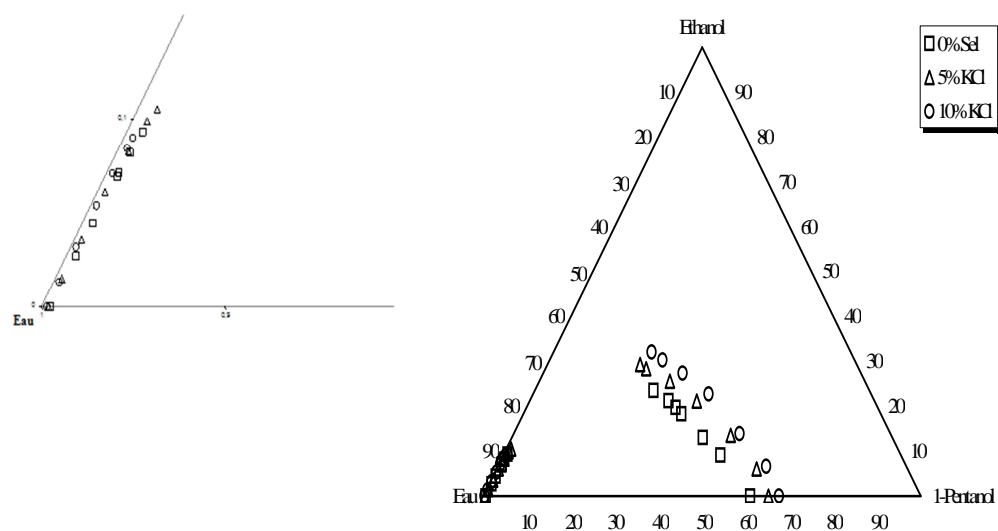


Figure IV.11 :L'effet de KCl sur le diagramme de phases du système :
eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm

D'après les figures IV.8 à IV.11 nous pouvons constater que les deux sels ont la même influence sur les diagrammes d'équilibre "liquide-liquide" des systèmes ternaires en comparaison avec les diagrammes du système binaire montrés à la figure IV.2, provoquant

une phase hétérogène plus large en présence des sels ; d'où une phase organique plus riche en 1-pentanol et une phase aqueuse plus riche en eau, en plus il n'y a pas de changement de la forme de la courbe de démixtion.

Ceci peut être expliqué par un déficit de molécules d'eau autour des molécules organiques, causées par la présence des espèces ioniques du sel, on peut expliquer cela en raison de la polarité de l'eau qui permet de dissoudre certains types de composés tel que le chlorure de sodium et le chlorure de potassium qui sont pratiquement insolubles dans l'alcool pur (solvant nettement moins polaire que l'eau) et dans les solvants apolaires [80]. La figure IV.12 illustre de façon schématique un solide ionique en train de se dissoudre dans l'eau.

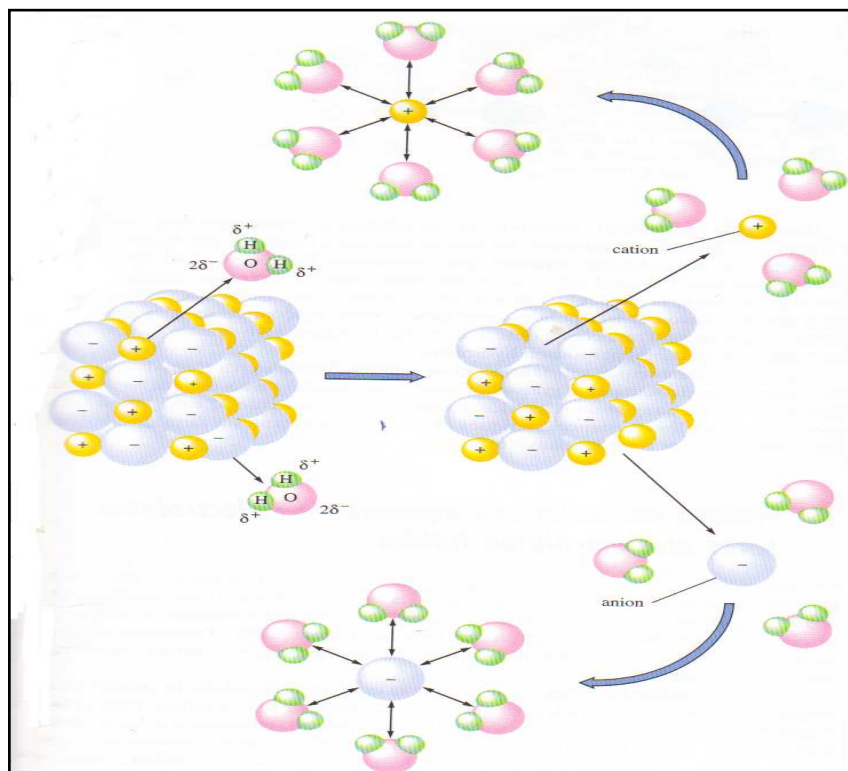
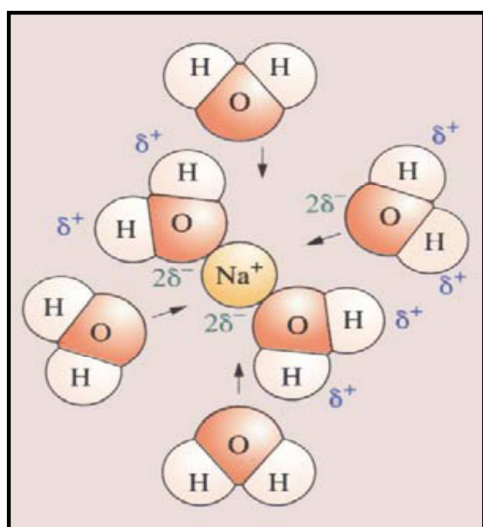
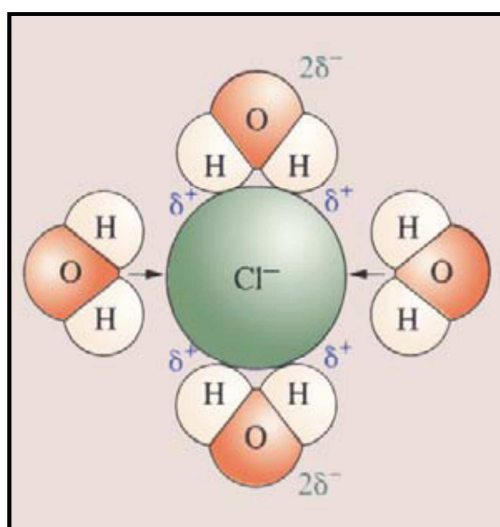


Figure IV.12 : Phénomène de d'hydratation d'un soluté par les molécules d'eau dans une solution saline, (figure extraite de la référence [80])

Les ions Na^+ et Cl^- , rangés régulièrement au sein du cristal, se séparent sous l'action des molécules d'eau et se mélangent à ces dernières, ces ions s'entourent d'un certain nombre de molécules d'eau (figure IV.13): c'est le phénomène d'hydratation (ou de la solvation) des ions.



Hydratation de l'ion sodium Na^+



Hydratation de l'ion chlorure Cl^-

Figure IV.13 : L'hydratation des ions sodium et des ions chlorure par les molécules d'eau

Deux sortes d'hydratations : ionique et hydrophobe se distinguent selon l'affinité de la surface avec l'eau ; dans le cas de l'hydratation ionique, les molécules d'eau s'orientent à proximité des ions sous l'influence des forces coulombiennes, de polarisation et des liaisons hydrogènes, l'environnement local autour des ions se resserre. Pour les surfaces hydrophobes, l'interaction directe avec l'eau est peu importante, les molécules d'eau ne pouvant développer des liaisons hydrogènes avec les groupements de la surface (figure IV.14), elles s'organisent différemment de manière à optimiser les liaisons hydrogènes entre elles.

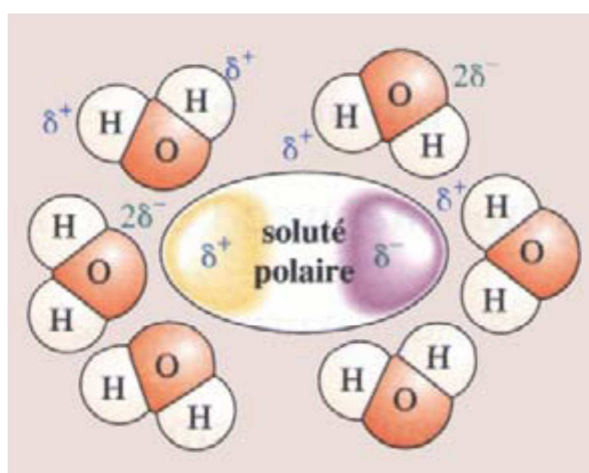


Figure IV.14 : Interactions électrostatiques entre un soluté polaire et les molécules d'eau

IV.2 Comparaison de l'effet des deux sels

Dans cette partie sont comparés les effets de sels engendrés par les deux composés NaCl et KCl sur l'équilibre "liquide-liquide" du système binaire (eau-phénol) (figure IV.16) ainsi que les systèmes ternaires (eau + 1-propanol + 1-pentanol) (figure IV.15) et (eau + éthanol + 1-pentanol) (figure IV.17)

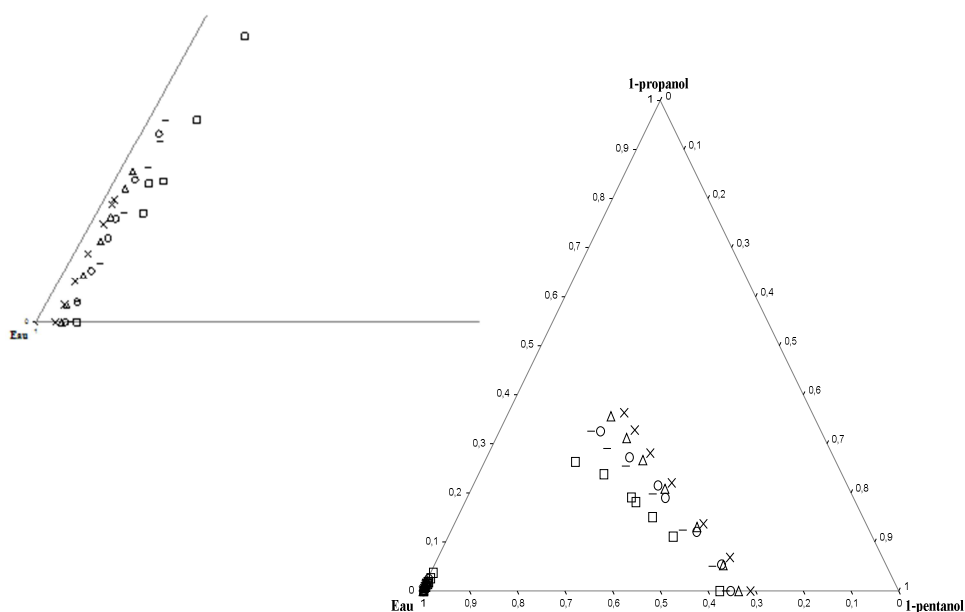


Figure IV.15 : Comparaison de l'effet de NaCl et KCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3) à $T = 298.15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$, \square : 0% sel,

\circ : 5% NaCl, \times : 10% NaCl, $-$: 5% KCl, Δ : 10% KCl.

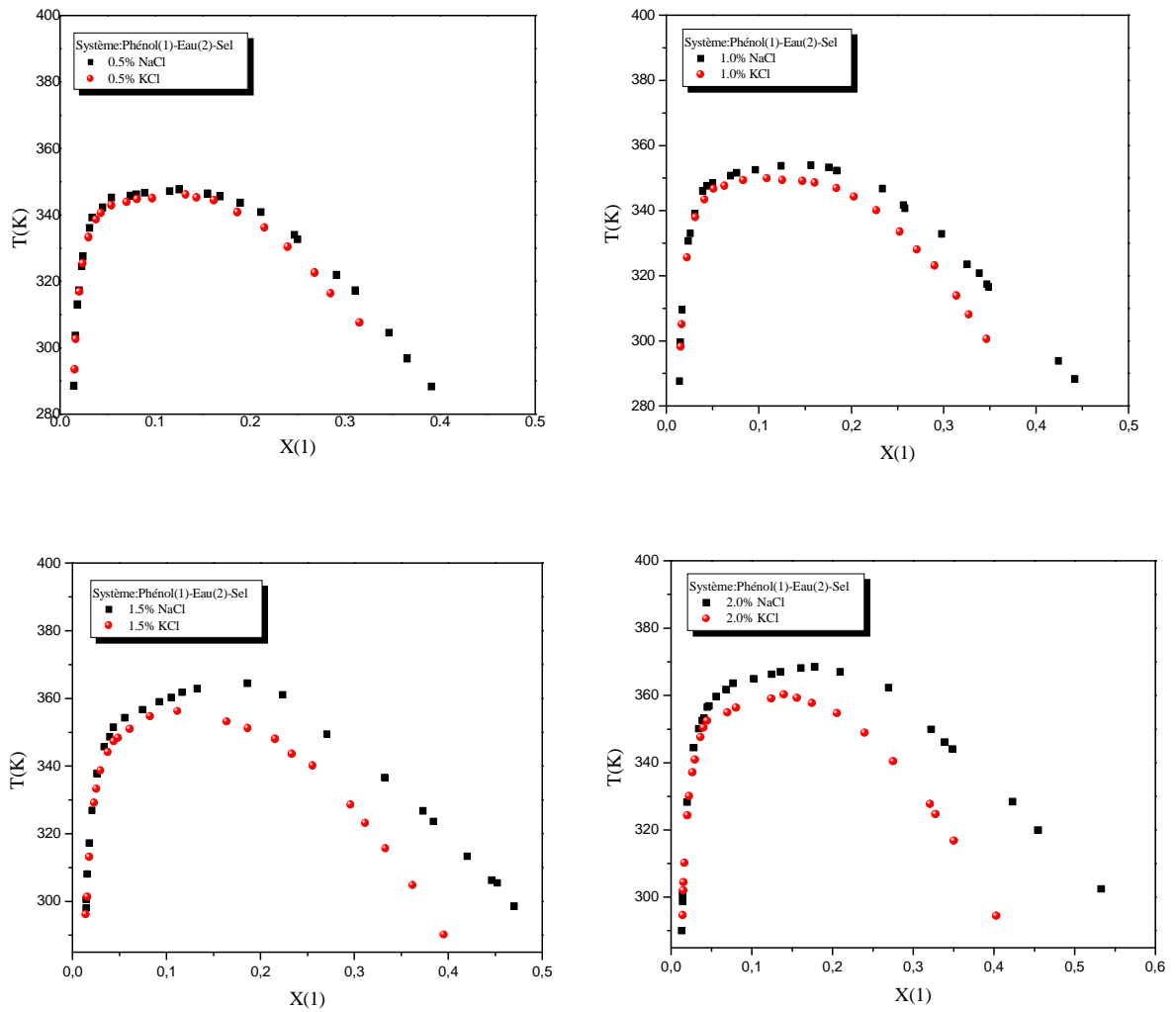


Figure IV.16 : Comparaison de l'effet de NaCl et KCl sur le diagramme d'équilibre du système Phénol (1) - Eau (2): a) 0.5% ; b) 1.0% ; c) 1.5% ; d) 2.0%.

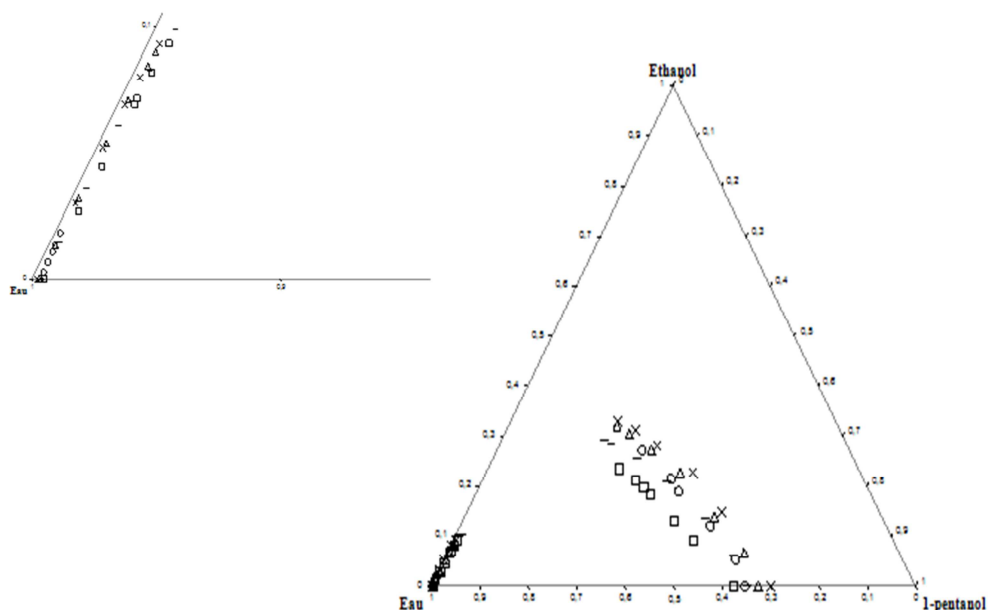


Figure IV.17 : Comparaison de l'effet de NaCl et KCl sur le diagramme de phases du système : eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3) à $T = 298.15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$, \square : 0% sel, \circ : 5% NaCl, x : 10% NaCl, \ominus : 5% KCl, Δ : 10% KCl.

On observe que la région hétérogène pour tous les systèmes étudiés est plus grande avec NaCl comme sel que KCl, donnant donc un effet de sel plus important. Ceci est en concordance avec les travaux rapportés dans [81,82] où les résultats sont très similaires. Donc on peut conclure que le 'salting out' est plus important avec NaCl que KCl, confirmant les résultats rapportés dans [23, 83]. Cette différence peut être expliquée en se basant sur le rayon et l'énergie d'hydratation. En effet bien que les deux ions aient le même niveau dans la première couche d'hydratation, ils peuvent plus ou moins fermement retenir les molécules d'eau, ils sont responsables de différents degrés de liaison hydrogène dans leurs environnements entraînant une augmentation ou une diminution de la structuration de l'eau [84].

Pour les cations monovalents (Na^+ et K^+), bien qu'ils possèdent le même nombre de charge, ils diffèrent par leur taille : le Na^+ possède un petit rayon ionique mais un rayon d'hydratation plus large que K^+ [85] d'où une énergie d'hydratation de 407 kJ/mol pour les ions Na^+ et 324 kJ/mol pour les ions K^+ [86].

Par ailleurs une classification des ions qui détiennent des interactions fortes avec les molécules d'eau et favorisent la structuration de l'eau sont nommés ions cosmotropes (Li^+ ,

Na^+), tandis que les ions qui favorisent la déstructuration de l'eau sont des ions chaotropes (K^+ , Cs^+) [87,88].

IV.3 Résultats théoriques

Dans cette partie, sont présentés tous les résultats obtenus par le biais de la modélisation des équilibres de phases liquides, sans et en présence des sels. A priori les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales ont été exploités pour déterminer les paramètres d'interaction en utilisant le modèle UNIQUAC pour le système binaire et les modèles NRTL et UNIQUAC pour les systèmes ternaires, par contre notre étude pour les systèmes contenant le sel est limitée à l'utilisation du modèle UNIQUAC électrolyte.

IV.3.1 Paramètres d'interaction pour le système phénol-eau

Toutes les valeurs obtenues à partir des mesures expérimentales sur le système binaire phénol-eau ont été exploitées pour déterminer les paramètres d'interaction nécessaires au calcul du coefficient d'activité en utilisant le modèle UNIQUAC, les valeurs sont présentées dans le tableau IV.7

Tableau IV.7: Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC pour le système : phénol (1)- eau (2)

T (K)	a_{12} (K)	a_{21} (K)
299.12	-260.86	558.59
300.51	-262.04	556.58
303.09	-263.41	551.60
305.47	-269.48	569.31
308.05	-271.07	565.19
310.43	-275.87	574.77
315.00	-285.62	595.20
318.00	-289.74	598.34
322.97	-299.26	614.89
325.11	-301.71	612.96
328.09	-304.78	612.90
330.49	-309.33	618.05
333.07	-311.92	615.75
335.47	-318.36	625.56
337.22	-321.33	624.15
337.84	-323.73	628.63
338.83	-323.08	621.84

La dépendance en température des paramètres énergétiques a_{ij} est présentée sur la figure IV.18. Dans ce graphe on trouve également les données disponibles dans la littérature [58]

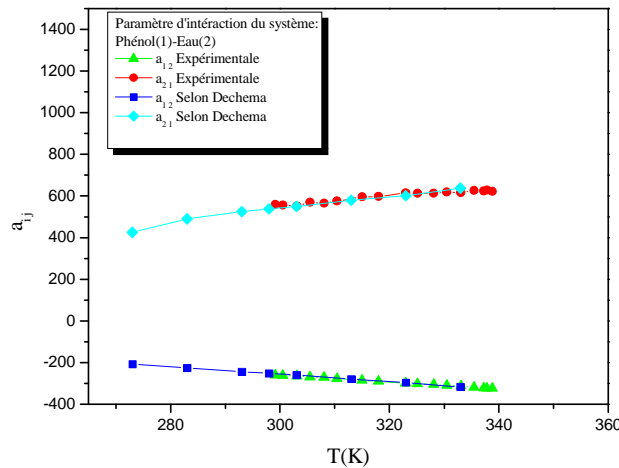


Figure IV.18 : Dépendance en température des paramètres d’interaction du système :
phénol (1)- eau (2) dans le cadre du modèle UNIQUAC

On peut constater que la concordance entre les deux ensembles de valeur est excellente, ce qui implique que les valeurs obtenues expérimentalement dans ce travail sont très fiables.

Ces résultats peuvent être exploités pour définir les variations des deux paramètres $a_{\text{phénol-eau}}$ et $a_{\text{eau-phénol}}$ en fonction de la température. Les deux fonctions sont quasi-linéaires et sont exprimées comme suit:

$$a_{\text{phénol-eau}} = -1.629 \cdot T + 228.68 \quad (\text{IV.3})$$

$$a_{\text{eau-phénol}} = 1.908 \cdot T - 14.75 \quad (\text{IV.4})$$

Ces expressions sont très importantes et utiles car elles permettent d’avoir les valeurs des paramètres d’interaction disponibles à une température donnée, évitant des mesures expérimentales.

La représentation des données expérimentales par celles calculées au moyen du modèle UNIQUAC est montrée à la figure IV.19, on peut voir facilement que la concordance entre les

différents ensembles de valeurs est assez encourageante, ce qui démontre la capacité du modèle UNIQUAC à calculer les données d'équilibre de phases d'un système totalement non-électrolytique.

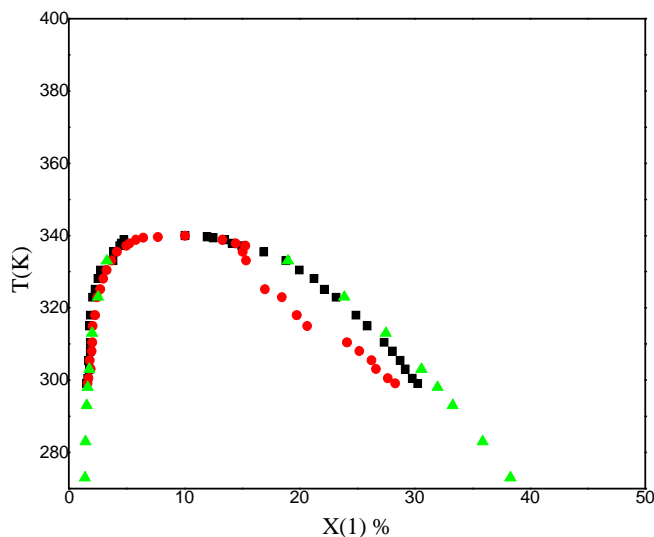


Figure IV.19 : Diagramme de phases du système: phénol (1)- eau (2)

(■) Données expérimentales, (●) UNIQUAC (ce travail), (▲) UNIQUAC (Dechema)

IV.3.2 Paramètres d'interaction pour le système phénol-eau-sel

Les paramètres d'interaction sont ajustés à partir des données d'équilibre « liquide-liquide » en présence de sel à l'aide du modèle thermodynamiques UNIQUAC. Comme proposé par Oscarson [89], le modèle ne prend en compte que les interactions binaires ; les paramètres d'interaction sont divisés en trois groupes : molécule-molécule, ion-molécule et cation-anion, les résultats sont indiqués dans les tableaux suivants :

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.8.a : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-0.05% NaCl)

a _{ij}	288.5	291.5	296.8	303.6	304.5	313.11	317.3	322.04	324.37	327.4	329.8	332.6
a ₁₂	-224	-228	-236	-245	-247	-265	-273	-276	-279	-285	-291	-290
a ₁₃	365	148	456	-19.8	38.7	97.1	186	105.4	61.9	207	109.3	139.6
a ₁₄	883	622	1349	377.3	245.4	177.1	659	484.1	106.8	-29.1	1423	636.4
a ₂₁	501	505	518	526.8	527.8	566.2	580	573.6	572.2	584.1	597.3	579.9
a ₂₃	-60.4	-93.6	-77.0	-181.9	-38.0	-80.6	-171	-223	-327.7	-279	-316	-308
a ₂₄	-23.6	-8.1	-108.2	-3.5	22.3	-45.9	-123.	-65.5	-167.5	-261	4.49	162.7
a ₃₁	-55.1	-70.2	1.0	17.5	36.8	76.1	-289	-49.6	-8.09	5.2	35.8	-70.2
a ₃₂	67.1	47.3	194.7	0.453	-136	-2.6	0.49	-3.11	-221.6	5.4	68.02	121.7
a ₃₄	-418.4	-658.7	-314	-333	-5.17	-83.9	-47.7	-264	-46.7	-709	-276	-345
a ₄₁	-91.0	2.3	-93.4	185.5	746.4	354.5	-195	103	1218	140.2	-116	519.9
a ₄₂	-11.6	55.1	-5.5	87.1	-12.4	0.160	14.6	-51.5	93.10	-174	189.3	257.9
a ₄₃	24.9	-23.1	-25.1	-32.0	-122	-276	-749	-29.9	-139	110.6	-121	43.6

Tableau IV.8.b : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-1% NaCl)

a _{ij}	287.6	294	299.6	305	309.6	315.2	317	320.9	323.9	327.3	331.1	332.9
a ₁₂	-188	-192	-211	-207	-221	-233	-231	-222	-249	-260	-242	-259
a ₁₃	335	614.9	173	328.6	140.3	680.9	162.8	215	217.2	311.4	521.2	104.9
a ₁₄	25.5	59.9	125	292	128.7	574.1	5.22	411.3	155.9	1055.1	496.5	62.15
a ₂₁	438	426.6	464	432	461.3	484.2	469	438.5	502.7	535.2	470.6	508.1
a ₂₃	40.7	307	-11.5	72.8	-103	109.7	6.76	-11.9	257.4	72.4	-152	-121
a ₂₄	-445	-10	-179	-152	-630	-2.4	-692	75.77	-82.3	-37.4	50.9	-564
a ₃₁	251	212.6	-16.9	260	174	121.2	296.8	125.6	152.3	-212.9	-112	296.2
a ₃₂	-224	-233	-24.0	-66.5	-39.8	-31.4	-241	-414	-184	-311.7	-418	-115
a ₃₄	107	490.8	47.2	-51.0	-6.7	-5.3	328	354.8	-249	-97.0	272.8	-0.76
a ₄₁	269	378.5	149	182	91.9	88.3	215.3	580.2	380.1	31.66	276.2	196.6
a ₄₂	62.3	-150	-38.5	-5.7	53.72	-32.9	80.4	68.94	-127	52.54	38.7	54.9
a ₄₃	358	64.9	-639	13.98	310.5	-289	639.1	10.44	282	914.8	202.2	-13.4

Suite **Tableau IV.8.b** :

a_{ij}	339.1	341.6	345.9	348.2	350.3	351.6	352.6	352.8	353.3
a_{12}	-281	-170	-171	-219	-79.0	-23.7	250.5	86.01	36.3
a_{13}	101.6	-410	135.8	337.8	-9.9	-5.16	432.4	434.7	30.7
a_{14}	71.47	88.2	624	204.7	-28.3	119.6	166.3	595.2	294.1
a_{21}	549.4	292.2	292.3	366.7	133.7	70.2	-130	-39.2	-3.01
a_{23}	-223	-129	-649	-284	-82.7	-239	-470	250	-7.39
a_{24}	-33.8	-342	-339	-207	-303	-264	-137	-277	-16.4
a_{31}	139.7	356.4	593.5	200.2	242.9	122.9	512.6	728	8.23
a_{32}	-69	-658	-523	-219	-318	-257	387	686	-127
a_{34}	335.7	729.4	477	-98.4	-208	-112	-208	-480	165.9
a_{41}	500.2	82.9	-83.9	111.2	698.1	211.5	192.5	211.6	168
a_{42}	-171	-148	-181	-265.4	-5.5	5.83	-157	-307	7.09
a_{43}	531	671.6	-47.2	1184.9	86.6	90.61	-131	-427	12.7

Tableau IV.8.c : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-1.5% NaCl)

a_{ij}	298.2	300.5	305.1	308.5	313.3	317.2	323.5	326.9	336.6	345.7	348.8
a_{12}	-160	-172	-165	-158	-200	-221	-188	-198	-244	-289	-258
a_{13}	78.6	187.7	367.7	64.4	219.3	897.4	183.1	820	609.2	113	244.8
a_{14}	8.60	379.2	386.8	24.8	199.1	264.1	557.7	217.7	-99.6	809.2	571.7
a_{21}	377.4	390.7	371.6	356.6	15.8	479.9	380.9	388	484.9	564.8	466.1
a_{23}	-502	-76.4	-65.6	-88.5	-56.8	165.4	-409	-69.1	-93.2	-84.6	159
a_{24}	129.4	-0.38	338.3	411.7	-1119	6.13	-471	-316	-130	-161	-32.4
a_{31}	49.2	85.4	71.6	-131	246.7	-221	315.2	434.2	-29.2	198.5	319.7
a_{32}	258.8	-33.3	-10.1	259.6	-114	3.31	30.9	-243	97.0	-8.5	-169
a_{34}	411.8	-440	-407	-1250	17.08	137.1	107.1	164.4	833.1	-80.4	-40.9
a_{41}	69.27	273.5	254.5	25.6	158	190.7	-18	410	207.6	529.3	549
a_{42}	-25.4	124.1	3.37	-52.5	81	-71	-266	105.4	-72.6	-30.2	15.1
a_{43}	-155	2.56	1423	518.6	-19	51.7	451.7	372.6	-56.7	-245	-50.5

Suite **Tableau IV.8.c** :

a_{ij}	351.4	354.2	356.7	359.1	360.3	361.1	363.1
a_{12}	-24.7	89.9	-106	553.7	-302	-271	-369
a_{13}	95.6	10005	114.9	403.1	373.5	933	3.87
a_{14}	61.5	777.8	113.3	373.9	170.4	8.04	939.7
a_{21}	91	-20.7	168.7	-205	488.3	436.5	785.7
a_{23}	154	1704	-114	-846	932.8	-198	-200
a_{24}	41.6	-518	-51	-1572	-65.9	-124	-355
a_{31}	106	11053	196.8	2378	349.4	1415.9	942.9
a_{32}	-157	-205	-66	-999	-420	185.1	-354
a_{34}	227	424.9	96.4	3074	-199	-82.6	-795
a_{41}	74.3	2373	195.4	853.3	58.2	1060	614.1
a_{42}	-557	-380	4.28	-731	-452	-313	-101
a_{43}	441.1	157.6	16.29	-1978	-136	-23.9	-2253

Tableau IV.8.d : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-2% NaCl)

a_{ij}	302.7	308.3	314.1	320.2	323.2	328.1	334.3	340.1	344.6	350.3	353.2	356.8
a_{12}	-124	-156	-151	-174	-180	-203	-228	-229	-245	-257	-228	-260
a_{13}	33.5	-0.17	591.9	80.37	218.6	218.4	127.1	-39.1	158.4	172.7	-684	-72.4
a_{14}	-145	854.7	-321	279.9	122.2	670.5	183.8	516	1201	2060	-218	1188
a_{21}	321.7	371.6	368	374.4	378.8	416.4	460.4	465.3	486.2	504.8	403.8	482.1
a_{23}	-98.6	-106	79.36	-119	-214	-326	-220	-65.3	229	403.7	-306	-256
a_{24}	-80.2	-40.6	12.39	159	-454	16.96	-66.2	-36.7	-335	17.69	-1280	-54.4
a_{31}	-24.6	-166	-187	-22.5	-55.3	-133	-85	163.2	30.7	9.59	378.1	-29.6
a_{32}	-97.2	-264	3.36	-285	-202	-140	-245	11	-203	-165	-332	-224
a_{34}	33.04	-33.5	440.2	-137	-170	1324	-362	14.9	-100	-623	-68.6	-202
a_{41}	700	879.5	-10.4	74.2	965	928.6	945.2	-87.3	420	220.7	-2.53	177
a_{42}	-207	174.9	-276	-365	-223	-265	-329	-75.9	-38.6	198.6	-35.8	69.2
a_{43}	3.20	-187	0.66	102.3	-374	160.9	-75.6	14.3	-69.5	-680	703.5	-208

Suite **Tableau IV.8.d** :

a _{ij}	359.9	361.9	363.5	364.8	366.5	367.2	367.9
a ₁₂	-184	-78.4	-158	339	204	-9.87	-42.1
a ₁₃	64.4	148.6	-72.9	-338	1538	-42.5	-855
a ₁₄	720	126.7	893.4	-126	2750	182	-1712
a ₂₁	304	150.1	248.7	-154	-112	40.84	-60.4
a ₂₃	-119	-188	-26.3	51.66	2607	4.24	-1415
a ₂₄	57.5	-923	49.99	292	-467	-2.16	113.9
a ₃₁	45.9	-56.2	-16.7	341	1996	30.97	340.5
a ₃₂	-143	169.7	-140	-220	163.	-38.4	-696
a ₃₄	-5.76	-289	36.12	-159	-239	7.01	482.7
a ₄₁	1.11	-96.9	-68.6	61.34	149	134	980.9
a ₄₂	172.5	-57.8	-159	80.53	-612	13.97	-724
a ₄₃	-234	-1190.	-169	-180	-380	-2.7	97.6

Tableau IV.9.a : Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-0.5%KCl)

a _{ij}	307,7	310,8	313,1	316,9	320,4	322,7	325,2	328,8	330,5	333,3	336,1	338,4
a ₁₂	-269	-273	-276	-279	-287	-288	-292	-291	-299	-299	-296	-177
a ₁₃	367,9	193,9	112	87,3	165,5	175	29,8	-179	178,6	8,8	-275	-438
a ₁₄	891,3	1754	929,9	874,4	544,7	507,1	957,9	377,7	839,6	131	428,6	248,9
a ₂₁	590,8	589	593,2	588,5	605,1	599,2	599,9	583,9	603,2	593,7	570,5	299,5
a ₂₃	-2,01	-183	-125	-72,1	-85	32,4	-111	127,6	-83,4	-187	-369	-403
a ₂₄	-3,26	0,11	-65,6	-94,8	-162	52,1	-39,6	60,5	-6,9	27,3	-397	7,6
a ₃₁	199,6	64,66	96,6	0,286	20,9	205,6	-72,5	6268	291,2	20	1368	726,4
a ₃₂	57,6	-25,7	23,7	-210	10,8	166,6	219,9	-8,4	9,48	5,88	-86,2	-821
a ₃₄	880,1	-340	-474	-318	-730	-389	676	-1880	-185	-271	-207	432,9
a ₄₁	152,1	23,63	-50	210	28,6	53,4	-145	2285	159,7	742,1	5385	544
a ₄₂	19,1	77,3	37,8	216,7	17,9	22,3	334,7	100,9	-6,7	3,7	-7,9	-98,5
a ₄₃	-8,3	55,43	4,53	64,4	-44,9	-81,9	-456	-106	49,05	48,6	-474	-456

Suite Tableau IV.9.a

a _{ij}	340,4	342,9	343,7	344,5	345	345,5
a ₁₂	-51,1	-165	-87,7	-101	15,33	24,2
a ₁₃	3298	1179	1,48	1400	192	186,1
a ₁₄	2452	12903	2,1	843,8	205,6	93,9
a ₂₁	132,1	271	146,8	158,6	24,68	15,8
a ₂₃	1,68	-1113	-11,3	80,6	-46,9	-56,3
a ₂₄	1803	1206	-18,5	-536	-199	-169
a ₃₁	9413	20949	10,2	2077	333,3	116,8
a ₃₂	-706	197,9	-557	-83,2	-50	44,47
a ₃₄	199,5	34488	-5,7	-770	56,2	-5,17
a ₄₁	3172	5671	102,4	204,1	389,5	153,9
a ₄₂	-931	-914	-258	46,8	-170	-404
a ₄₃	-784	2296	13,1	-300	-122	41,7

Tableau IV.9.b Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-1%KCl)

a _{ij}	300,5	304,9	308,1	310,8	314	318,1	323,1	325,6	328,1	330,8	333,6	338,1
a ₁₂	-251	-255	-257	-259	-263	-256	-273	-283	-282	-285	-298	-300
a ₁₃	5,67	66,6	118,9	99,7	96,5	216,4	92,5	105,1	-68,1	114,4	-56,5	179,6
a ₁₄	697,3	893,6	1091	1050	654,9	-228	973,2	897,5	880,5	514,4	852,2	1092
a ₂₁	565,5	562,8	553,4	553,1	556,5	520,5	565	591,7	572,2	574,9	610	601,3
a ₂₃	-12,2	-55,7	299,9	-24,2	52,6	-621	-119	-32	-389	-7,6	-184	48,8
a ₂₄	-309	-182	-38,1	54,8	65,35	-31,5	6,93	-28,1	93	-105	23,4	-34,6
a ₃₁	92,7	-15	8,9	-4,9	-14,3	3,33	16,24	-55,5	-27,4	-35,5	-148	3,34
a ₃₂	108,3	-208	-305	-120	-144	-215	-308	-161	-107	-286	-251	-247
a ₃₄	-15,9	-154	-192	-261	-158	383,1	-213	-117	-158	52,6	-170	-177
a ₄₁	43,5	54,1	87,3	116,6	-65,7	413,6	29,36	119,7	401	853,7	46,4	-100
a ₄₂	201,4	-13,2	112,7	154,9	-174	-456	-93,8	84,4	241,6	242,7	47,37	44,1
a ₄₃	2365	57,7	-467	240,6	74,4	47,57	118,7	45,3	-720	-118	-77,4	140,7

Suite **Tableau IV.9.b**

a _{ij}	340	343,5	344,2	346,5	347,6	348,7	349,1	349,4	349,6
a ₁₂	-304	-246	-271	-211	-142	-116	171,7	26,8	28,5
a ₁₃	123,3	51,1	278,6	-24,8	92,21	-50	168,7	112,1	39,83
a ₁₄	932,7	986,3	506,5	-51,8	600,1	151,5	24,93	-63,3	53,64
a ₂₁	606,7	434,8	491,2	349,3	229,7	188,7	-74,2	34,4	29,1
a ₂₃	-110	-397	-60,2	-199	-85,7	-158	-631	-84,3	-25,8
a ₂₄	280,5	153,5	16,47	-101	-29,1	8,44	-218	-402	-34,3
a ₃₁	-1,11	3,06	181,5	3,68	129,4	-5,03	-2,87	281,2	324,8
a ₃₂	-227	-514	-353	-432	-410	-358	-210	-78,3	-28,9
a ₃₄	-177,1	48,9	620	-163	-10,7	6,98	-75,7	150	10,99
a ₄₁	296,1	209,8	901	925,9	127,6	958,8	141,6	315,1	364
a ₄₂	76,6	20,84	217,9	-55,5	20,05	17,8	-171	-171	-227
a ₄₃	-15,6	-24,4	-17,5	75,99	22,8	-58,1	0,783	4	-95,9

Tableau IV.9.c Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-1.5%KCl)

a _{ij}	296	301,2	304,7	308	313	315,7	319,4	323	325,7	328,5	333,3	338,6
a ₁₂	-231	-238	-238	-243	-259	-257	-264	-265	-271	-275	-279	-284
a ₁₃	236,7	237,8	118,3	39,8	77,4	-18	189,2	83,4	-49,4	15,17	132,1	226
a ₁₄	1307	1058	957,5	1050	1088	1231	860,4	1051	819,8	665,6	988,8	604,2
a ₂₁	520	534,4	518,3	520,5	567,5	547,5	563,2	549,4	564,7	566,8	564,7	561,9
a ₂₃	-1,6	-297	-32,2	227,3	8,18	23,8	88,4	21,64	-364	-216	-267	-306
a ₂₄	-775	-301	-212	-579	-61,8	-375	-289	126,5	107,5	-92,4	212,7	121,8
a ₃₁	-32,4	4,05	29,48	16,05	-138	6,05	-13,2	-3,59	-14,4	-58,9	11,18	-2,93
a ₃₂	-40,4	-118	-245	-170	-295	-74,6	-72,6	-274	-134	-148	-10,6	-124
a ₃₄	-378	-116	-182	500,5	-321	-171	99,04	-394	-76,2	-183	-15,4	-35,7
a ₄₁	-14,3	175,9	52,01	142,8	54,9	181,6	195	6,03	156,8	53,8	265	135,4
a ₄₂	191,5	377,9	106,0	162,9	104,3	587,7	394,6	54,73	-67	81,9	122,4	-130
a ₄₃	1942	-124	-35,2	-39,1	-336	-828	-175	110,4	917	-196	16,9	295,4

Suite **Tableau IV.9.c**

a _{ij}	340,1	343,7	347,3	348,4	350,9	353	354,7	355,3
a ₁₂	-288	-304	-277	-252	40,4	-187	-38,3	-25
a ₁₃	126,1	40,9	244,6	15,61	360,3	81,34	68,8	0,75
a ₁₄	969,5	787,8	851,4	1114	623,6	430,4	131,4	-40,1
a ₂₁	569	604,7	507,8	438,3	23,3	293,2	96,27	75,71
a ₂₃	70,72	182,5	-45,9	-70,9	-264	302,8	-2,48	-1030
a ₂₄	14,19	52,04	252,7	107,4	-1,73	86,24	-215	27,8
a ₃₁	76,62	21,54	21,75	16,07	322,8	107,5	13,26	-3,03
a ₃₂	-227	-250	-128	-371	-342	-331	-209	-22
a ₃₄	68,8	-260	176,8	-2,29	-5,52	-164	-75,7	153,4
a ₄₁	-23,4	-68	144,3	-22,44	42,1	-44,9	562,7	544,5
a ₄₂	-65	-187	-34,6	-14,1	-228	-149	374,9	9,16
a ₄₃	-172	-192	-384	198,3	-280	39,13	4,23	31,85

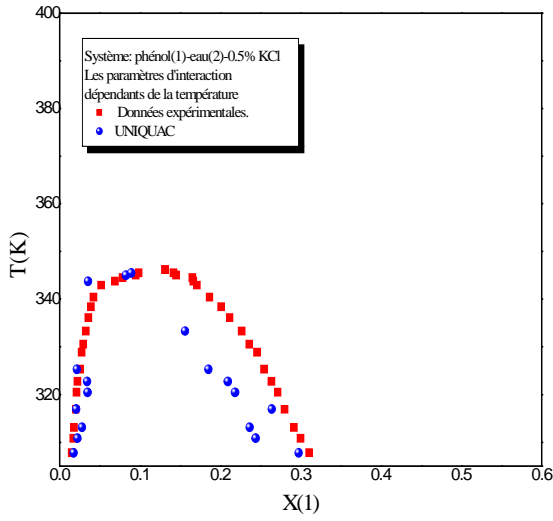
Tableau IV.9.d Variation des paramètres d'interaction avec la température (phénol-eau-2% KCl)

a _{ij}	294,7	298,7	302	304,5	310,2	313,7	316,8	320,3	324,3	329,9	333,4	337,1
a ₁₂	-221	-230	-232	-241	-246	-250	-251	-252	-247	-260	-264	-281
a ₁₃	68,94	47,9	132,1	50,3	87,65	90,03	43,23	27,02	122,4	55,63	47,25	114,5
a ₁₄	1051	822,2	905,7	815,8	838,9	625,2	1210	1232	1401	956	650,5	836,2
a ₂₁	507,2	528,7	522,8	549,5	549,5	549,1	543,9	534	509	529,8	529,2	576,7
a ₂₃	-326	-350	-130	-247	-158	64,49	-78,5	-62,8	-11,3	-138	-1,79	-191
a ₂₄	30,27	-221	58,4	24,9	66,08	56,9	13,6	-3,18	-27	-110	17,43	70,6
a ₃₁	-11,6	-12,4	-10,9	-9,23	-6,32	-26,1	16,71	11,77	-3,45	15,4	61,25	-4,87
a ₃₂	5,297	-126	-112	-165	-20,3	-178	-246	-255	-373	-203	-213	-85,1
a ₃₄	-334	-345	103,4	-272	-305	-131	55,39	-114	-95,9	208,8	-124	-147
a ₄₁	48,22	183,6	230,1	38,76	11,44	774,4	145,9	49,5	-29,7	-10	-246	13,5
a ₄₂	10,7	132,1	201,2	-136	-77,6	249,8	50,4	119,5	145,5	137,3	-280	-51,1
a ₄₃	-47	-184	-3,38	-226	-85	-294	50,29	-250	-102	-290	168,1	-433

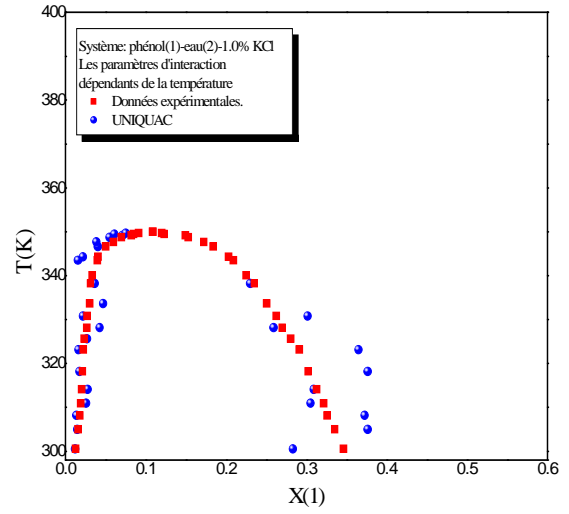
Suite **Tableau IV.9.d**

a _{ij}	340,8	344,5	347,5	348,8	350,4	352,3	354,8	356,1	357,8	359,1	359,7
a ₁₂	-283	-294	-282	-315	-272	-275	-234	-199	-111	-46,8	23,23
a ₁₃	84,23	7,09	-30	145,5	228,2	-97,3	-133	126,6	-108	-241	53,52
a ₁₄	725,7	1771	1466	3833	646,4	533,4	1052	205,3	1006	99,19	133,5
a ₂₁	566,6	587,4	536	649,6	497	500,4	384	309,8	161,8	79,97	9,005
a ₂₃	-24,7	-7,31	73,51	20,65	20,24	-70	-215	-136	-6,21	-112	-141
a ₂₄	-92,9	3,54	29,35	2,1	98,92	78,59	-79,6	-306	2,62	-500	3,73
a ₃₁	-37,9	-17,8	9,01	3,59	13,57	2,07	-32,6	-49,9	161,4	126,2	147,5
a ₃₂	-272	-276	-354	-195	-244	-287	-240	-190	-174	-225	7,925
a ₃₄	-150	-175	-141	242,8	204,1	-369	-87,1	-12,5	-22,5	15,64	13,16
a ₄₁	230,7	-15	71,2	39,35	289,5	22,23	-22,3	402,4	5,8	-1,84	26,85
a ₄₂	67,63	372,7	197,1	455,8	89,38	-143	-31,8	106,1	91	28,01	-35,7
a ₄₃	-289	-319	-32,2	-18,5	1,117	-57,8	15,9	-34,4	90,91	55,34	-15,4

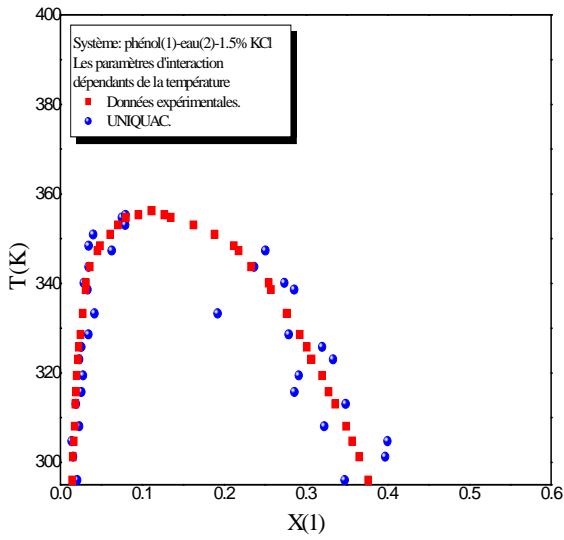
Ces résultats sont aussi exploités, pour obtenir les courbes d'équilibres pour les différents pourcentages en sel, nous montrons par la figure IV.20 les courbes d'équilibre calculées pour le système phénol- eau- en présence du KCl.



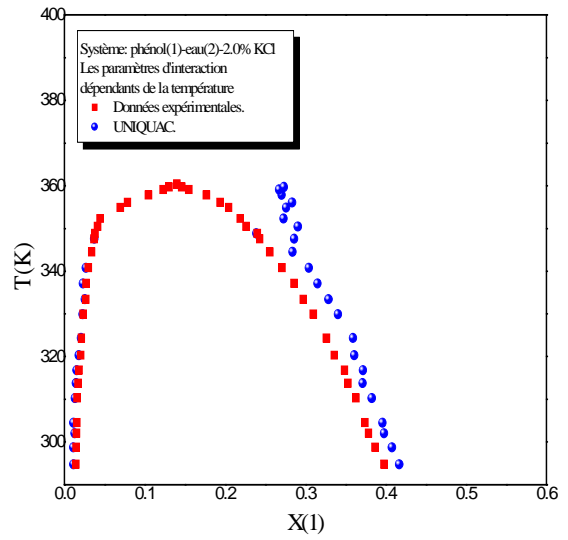
[a]



[b]



[c]



[d]

Figure IV.20 : Courbes d'équilibre calculée pour le système phénol- eau- KCl.

(paramètres dépendant de T) a) 0.5 % ; b) 1.0 % ; c) 1.5 % ; d) 2.0 %.

IV.3.3 Paramètres d'interaction pour les systèmes ternaires

Le logiciel Simulis de Prosim (Toulouse, France) est utilisé avec les modèles thermodynamiques UNIQUAC et NRTL pour corréler les données expérimentales d'équilibre « liquide-liquide » ; les paramètres structurels de volume r_i et de surface q_i , adaptés au modèle de contribution du groupe UNIFAC, de Poling et al. [90] et de Prausnitz et al. [91] figurent dans le tableau IV.10

Les valeurs des paramètres d'interactions des deux modèles ainsi que l'écart type sont données dans les Tableaux IV.11 et IV.12

Tableau IV.10: Les paramètres structurels du modèle UNIQUAC

	r	q
Eau	0.9200 ^a	1.4000 ^a
1-propanol	3.2499 ^a	3.1280 ^a
1-pentanol	4.5987 ^a	4.2080 ^a
Ethanol	2.1055 ^b	1.9720 ^b

^a Poling et al. [90]

^b Prausnitz et al. [91]

Tableau IV.11 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC des systèmes ternaires

Système ternaire	ij	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD
Eau (1) +1-propanol (2) +1-pentanol (3)	12	-636.04	1472.92	0.0044
	13	15061.10	-880.06	
	23	-1211.80	219.91	
Eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3)	12	-1955.59	3537.70	0.0035
	13	5241.73	-570.78	
	23	145.34	-61.14	

Tableau IV.12 : Paramètres d'interactions binaire du modèle NRTL des systèmes ternaires

Système	ij	$\Delta g_{ij}[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$\Delta g_{ji}[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	α	RMSD
Eau (1) +1-propanol (2) +1-pentanol (3)	12	3186.94	39.29	0.3	0.0052
	13	15442.14	1252.26		
	23	-3251.95	-3709.30		
Eau (1) + éthanol (2) + 1-pentanol (3)	12	2213.70	4342.38	0.3	0.0019
	13	15573.96	1107.68		
	23	425.96	1664.94		

Quel que soit le modèle utilisé pour la corrélation des données d'équilibre « liquide-liquide », un bon accord entre les valeurs expérimentales et les résultats obtenus par les deux modèles est observé au regard de la moyenne des écarts relatifs ainsi que la représentation des données calculées par UNIQUAC et NRTL (figure IV.21 et IV.22) indiquent que les deux modèles donnent des corrélations satisfaisantes.

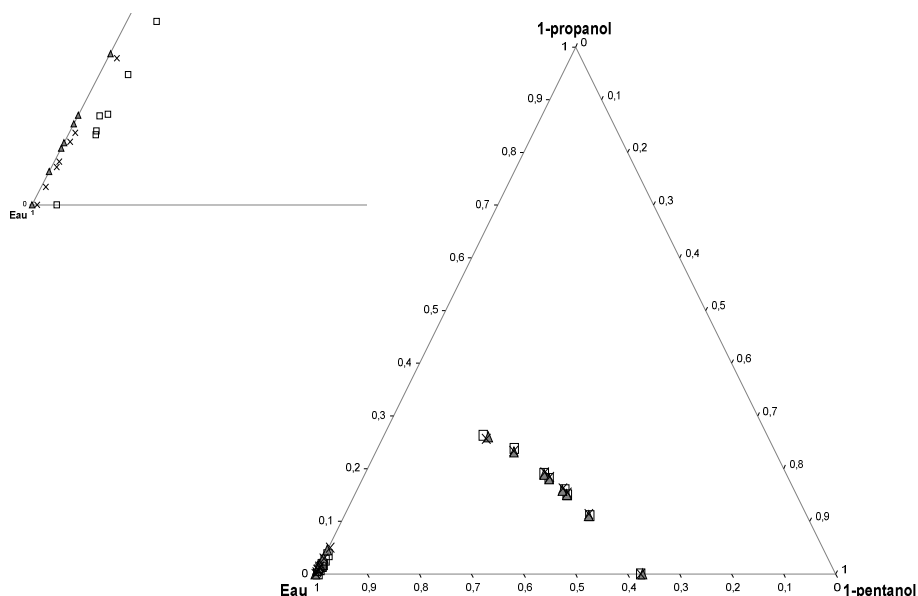


Figure IV.21 : Diagramme de phase du système: eau (1)+ 1-propanol(2)+ 1-pentanol (3) à $T = 298.15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$, (□) Données expérimentales, (▲) UNIQUAC, (x) NRTL

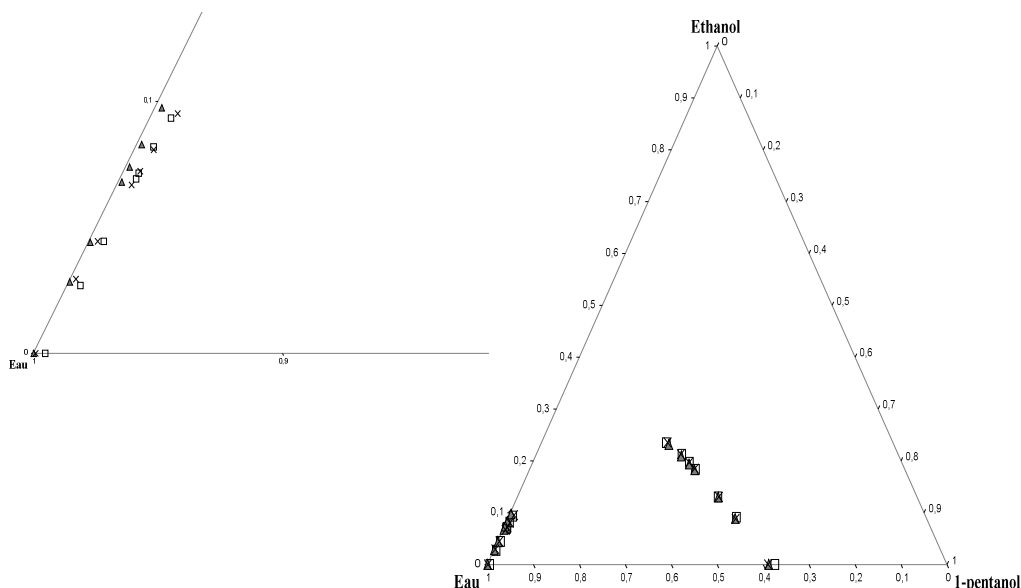


Figure IV.22 : Diagramme de phase du système: eau (1)+ éthanol(2)+ 1-pentanol (3) à T = 298.15 K et P = 1atm, (□) Données expérimentales, (▲) UNIQUAC, (x) NRTL

IV.3.4 Paramètres d'interaction pour les systèmes quaternaires

Les données expérimentales d'équilibre « liquide-liquide » en présence du sel ont été corrélées à l'aide du modèles thermodynamiques UNIQUAC électrolyte, les valeurs des paramètres d'interactions ainsi que l'écart type sont indiquées dans les Tableaux IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16.

Tableau IV.13 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +1-propanol (2) +1-pentanol (3) + NaCl(4)

ij	5%NaCl			10%NaCl		
	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD
12	1922,07	-360,64	0.0051	2101,06	-215,77	0.0035
13	2798,34	247,29		3303,44	329,44	
14	418,4	418,4		418,4	418,4	
23	-1000,34	1400,46		-1292,89	2111,13	
23	-1101,18	1507,43		-1234,06	1962,54	
34	418,4	418,4		418,4	418,4	

Tableau IV.14: Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +1-propanol (2) +1-pentanol (3) + KCl(4)

ij	5%KCl			10%KCl		
	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD
12	2011,08	-372,64	0.0051	2064,66	-271,48	0.0021
13	2856,84	262,41		3145,35	343,55	
14	418,4	418,4		418,4	418,4	
23	-1067,24	1397,22		-1356,38	1807,01	
23	-1101,18	1507,43		-1221,13	1977,15	
34	418,4	418,4		418,4	418,4	

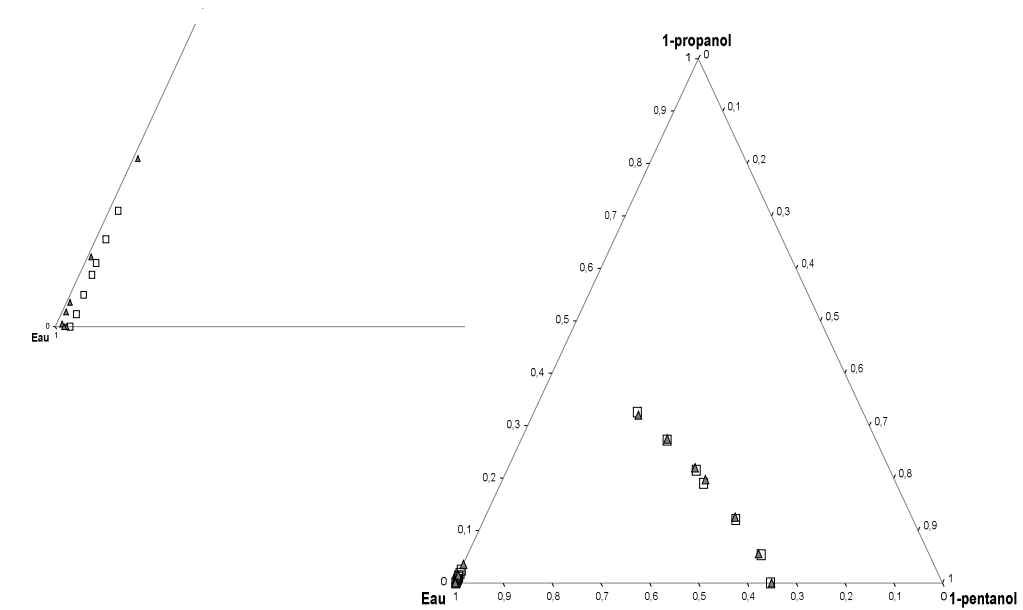
Tableau IV.15 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +éthanol (2) +1-pentanol (3) + NaCl(4)

ij	5%NaCl			10%NaCl		
	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD
12	4103,80	-1367,80	0.0056	2610,66	-836,72	0.0092
13	3229,01	143,42		3862,38	145,09	
14	418,4	418,4		418,4	418,4	
23	-902,86	93,30		-81,73	999,25	
23	329,15	669,98		856,23	99,05	
34	418,4	418,4		418,4	418,4	

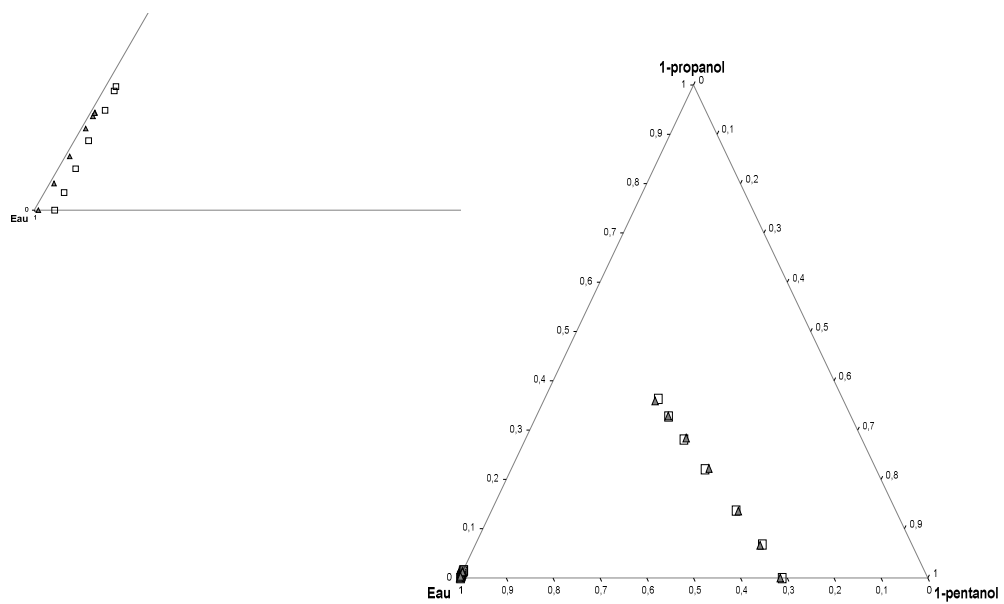
Tableau IV.16 : Paramètres d'interactions binaire du modèle UNIQUAC pour le système quaternaire eau (1) +éthanol (2) +1-pentanol (3) + KCl(4)

ij	5% KCl			10% KCl		
	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD	Δu_{ij} [J.mol ⁻¹]	Δu_{ji} [J.mol ⁻¹]	RMSD
12	1581,02	-222,16	0.0047	2423,91	-593,20	0.0037
13	3167,76	257,43		3569,24	291,55	
14	418,4	418,4		418,4	418,4	
23	-739,31	2184,32		-343,87	1822,35	
23	359,89	665,66		225,68	418,50	
34	418,4	418,4		418,4	418,4	

Pour comparaison, nous avons tracé dans les mêmes figures IV.23 et IV.24 nos données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle UNIQUAC, qui donne des corrélations satisfaisantes.



[a]

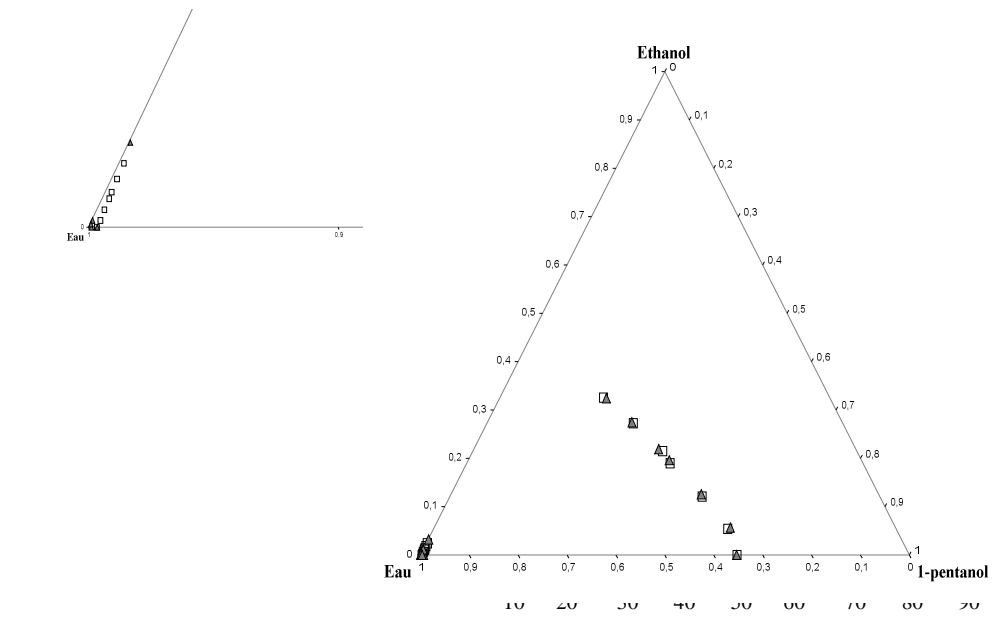


[b]

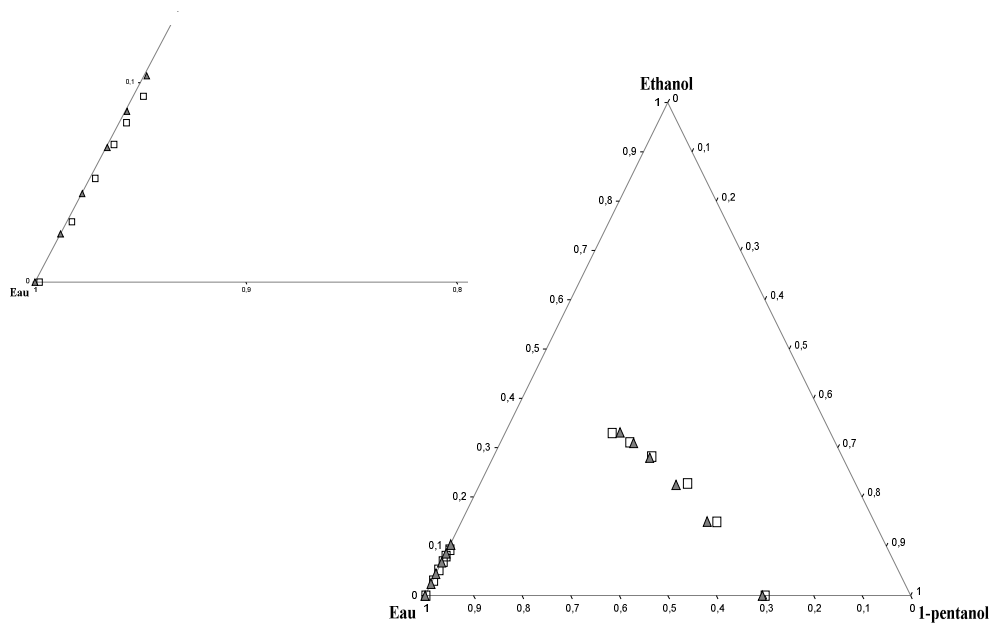
Figure IV.23: Diagramme de phase du système quaternaire: eau (1) +1-propanol(2) +

1-pentanol (3) + NaCl (4), à T = 298.15 K et P = 1 atm,

□ données expérimentales ; ▲ UNIQUAC ; [a] : 0.5 % NaCl, [b] :1% NaCl



[a]



[b]

Figure IV.24: Diagramme de phase du système quaternaire: eau (1) +éthanol (2) +

1-pentanol (3) + NaCl (4), à $T = 298.15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$

□ données expérimentales ; ▲ UNIQUAC ; [a] : 0.5 % NaCl, [b] : 1% NaCl

IV.4 Traitement empirique des données expérimentales

La fiabilité des données expérimentales obtenues peut être vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias [92], Bachman [93] et Hand [94] représentées par les équations (IV.1), (IV.2) et (IV.3) respectivement.

$$\ln\left(\frac{1-x_3^{II}}{x_3^{II}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-x_1^I}{x_1^I}\right) \quad (\text{IV.1})$$

$$x_3^{II} = a + b \left(\frac{x_3^{II}}{x_1^I}\right) \quad (\text{IV.2})$$

$$\ln\left(\frac{x_2^{II}}{x_3^{II}}\right) = a + b \ln\left(\frac{x_2^I}{x_1^I}\right) \quad (\text{IV.3})$$

Où x_1^I est la fraction molaire d'eau en phase aqueuse, x_3^{II} est la fraction molaire du 1-pentanol dans la phase organique, x_2^I et x_2^{II} sont les fractions molaires du 1-propanol (ou éthanol) dans la phase aqueuse et organique respectivement, a et b sont des constantes.

Othmer et Tobias ont constaté que le tracé des valeurs conjuguées $\left(\frac{1-x_3^{II}}{x_3^{II}}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1-x_1^I}{x_1^I}\right)$ en coordonnées logarithmiques aboutit à une droite, utile pour l'interpolation et l'extrapolation. Cela nous donne une indication de la qualité des données.

En outre, Bachman et Hand montrent respectivement que les tracés de x_3^{II} en fonction de $\left(\frac{x_3^{II}}{x_1^I}\right)$ et de $\left(\frac{x_2^{II}}{x_3^{II}}\right)$ en fonction de $\left(\frac{x_2^I}{x_1^I}\right)$ doivent conduire à des lignes droite aussi.

Les paramètres des corrélations sont indiqués dans les tableaux IV.17 et IV.18 et sont également présentés dans les figures IV.26 à IV.28 pour le système eau (1) + 1-propanol (2)

Chapitre IV : Résultats et discussion

+ 1-pentanol (3) ; des lignes droites sont obtenues, cela signifie la bonne cohérence de nos résultats expérimentaux.

Tableau IV.17 : Constantes des équations de Bachman, Othmer-Tobias et Hand du système eau (1) + 1-propanol (2) + 1-pentanol (3)

Concentration du sel	Corrélations								
	Bachman			Othmer-Tobias			Hand		
	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2
0 %	1.013	- 0.0121	1	0.8595	3.9436	0.9602	1.1693	4.0962	0.9896
5 % NaCl	1.0079	- 0.0084	1	0.9287	4.43	0.9345	1.2538	4.92609	0.99104
10 % NaCl	1.0079	- 0.0075	1	0.8624	4.3129	0.965	1.2082	5.0929	0.9922
5 % KCl	1.0108	- 0.0102	1	0.8746	4.1204	0.9624	1.1838	4.4633	0.9919
10 % KCl	1.0086	- 0.0082	1	0.8741	4.2802	0.9617	1.225	4.9843	0.9906

Tableau IV.18 : Constantes des équations de Bachman, Othmer-Tobias et Hand du système eau (1) + éthanol(2) + 1-pentanol (3)

Concentration du sel	Corrélations								
	Bachman			Othmer-Tobias			Hand		
	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2
0 %	1.0948	- 0.0636	0.9994	0.4127	1.6849	0.923	1.3086	2.7777	0.9885
5 % NaCl	1.0081	- 0.0085	1	0.9201	4.3882	0.9335	1.2443	4.8696	0.9889
10 % NaCl	1.0525	- 0.0411	0.9995	0.5101	2.0828	0.8977	1.214	3.0566	0.9894
5 % KCl	1.0589	- 0.0452	0.9996	0.5524	2.1957	0.8897	1.2454	2.9043	0.9955
10 % KCl	1.0594	- 0.0454	0.9997	0.496	1.9495	0.8826	1.2208	3.0001	0.9971

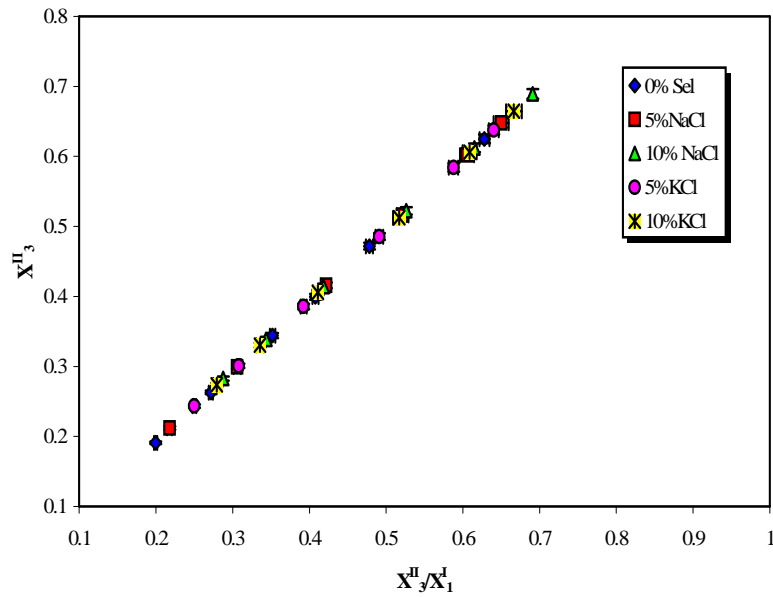


Figure IV.25: corrélations de Bachman pour le système : eau (1) + 1-propanol (2)
+ 1-pentanol (3) + sel (4)

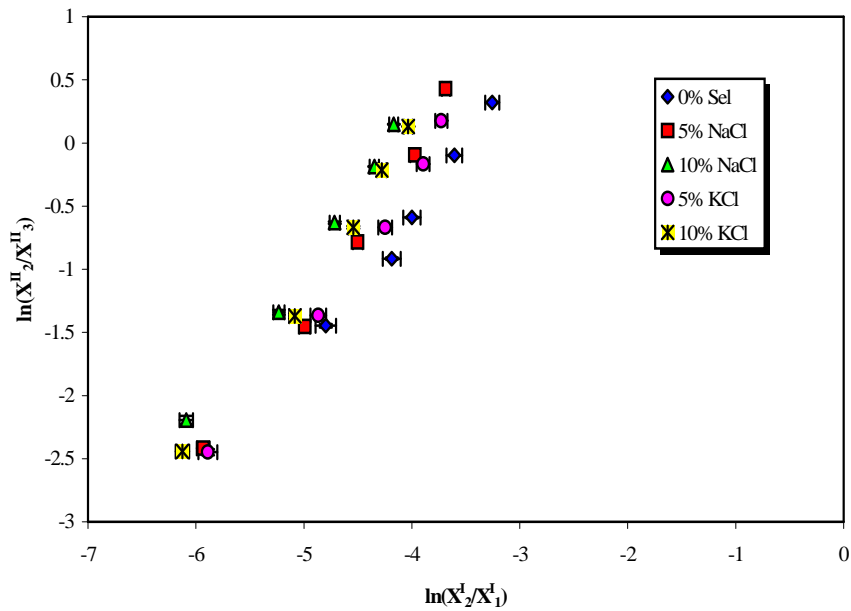


Figure IV.26: corrélation d'Othmer-Tobias pour le système : eau (1) + 1-propanol (2)
+ 1-pentanol (3) + sel (4)

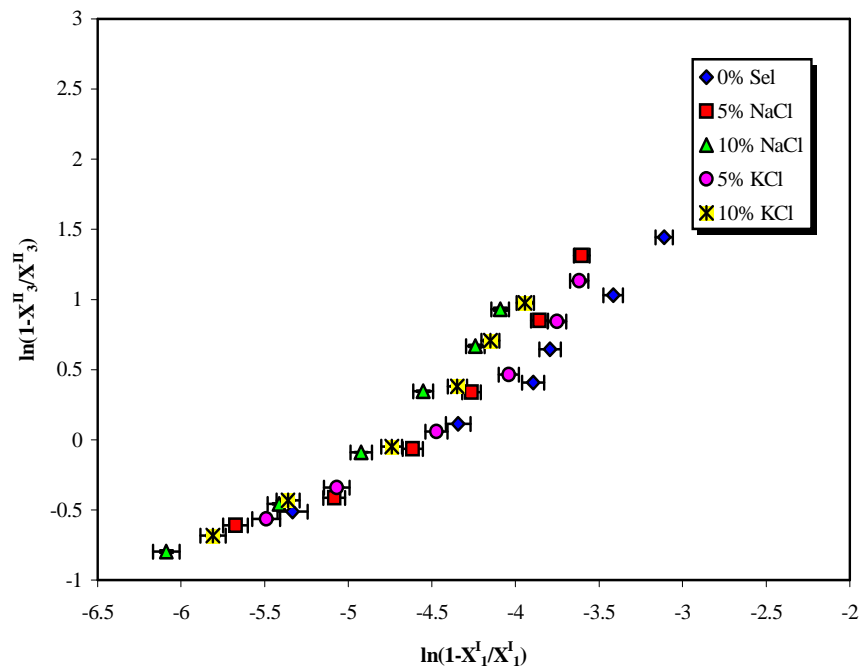


Figure IV.27: corrélation de Hand pour le système : eau (1) + 1-propanol (2)
+ 1-pentanol (3) + sel (4)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La connaissance des données physico-chimiques est un élément essentiel en génie des procédés, notamment celle des équilibres entre phases, phénomènes importants pour la conception et la simulation de beaucoup de procédés de séparation comme la distillation et l'extraction liquide-liquide.

L'objectif de ce travail était d'obtenir des données expérimentales adaptées à la représentation des équilibres liquide-liquide d'un système binaire (phénol- eau) [95] et de deux systèmes ternaires (eau + 1-propanol + 1-pentanol) [96] et (eau + éthanol + 1-pentanol), des modifications de la solubilité du phénol et 1-pentanol dans l'eau consécutives à l'addition d'un sel à la solution ont été observées, ce phénomène est nommé « salting-out » lors d'une diminution de solubilité ou « salting in » lors d'une augmentation de solubilité, l'étude physico-chimique de ce phénomène a permis de recueillir quelques renseignements sur les interactions entre ions et molécules neutres et sur la structure de l'eau en tant que solvant de solutions électrolytiques et ce dans le cadre du « salting out ».

Le « salting out » peut être expliqué par un déficit de molécules d'eau autour des molécules organiques, causé par la présence des espèces ioniques du sel, suite à la polarité de l'eau qui lui permet de dissoudre certains types de composés tel que le chlorure de sodium et le chlorure de potassium qui sont pratiquement insolubles dans l'alcool pur (solvant nettement moins polaire que l'eau) et dans les solvants apolaires.

La charge et la taille des ions jouent un rôle important pour déterminer l'effet de sel, les cations monovalents Na^+ et K^+ , bien qu'ils possèdent le même nombre de charges, ils diffèrent par leur taille : le Na^+ possède un petit rayon ionique mais un rayon d'hydratation plus large que K^+ d'où un salting-out plus élevé.

Au cours de cette étude, une méthode synthétique a été utilisée pour le système binaire dont le principe repose sur l'apparition du point trouble. Pour les systèmes ternaires un appareillage a été spécialement développé et mis en place pour effectuer des mesures d'équilibre « liquide-liquide » entre phases, il est basé sur une méthode « statique-analytique ». L'analyse des

Conclusion générale

échantillons s'effectue par chromatographie en phase gazeuse, la nécessité d'acquérir de bonnes données d'équilibres « liquide- liquide » est importante, mais il est également indispensable de pouvoir les représenter avec précision au moyen de modèles adaptés et d'être ainsi capables de calculer les équilibres entre phases dans toutes les conditions d'utilisation, pour cela les modèles thermodynamiques UNIQUAC et NRTL sont utilisés.

Enfin, la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus a été vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias, Bachman et Hand, se sont montrées un excellent garant.

Plusieurs perspectives à ces travaux peuvent être envisagées. Le dispositif expérimental permettant d'établir les diagrammes de phases des systèmes « liquide-liquide » qui a été développé au laboratoire est une initialisation de poursuite des mesures sur des nouveaux systèmes.

Nos outils de modélisations (ajustement des paramètres d'interactions, recalcul des compositions d'équilibre) ont montré des failles sérieuses pour la phase organique du système binaire (phénol- eau) qui requièrent un travail ultérieur conséquent, des pistes sont à l'étude pour l'utilisation d'autres modèles thermodynamique qui permet de mieux corréler les données expérimentales mesurées.

Des études complémentaires ouvrent également des perspectives d'emploi d'autres sels minéraux et l'étude de leurs influences sur l'équilibre thermodynamique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] J.P Novak, J. Matous, J. Pick, Liquid-liquid equilibria, studies in modern thermodynamics 7, Elsevier Amsterdam (1987)
- [2] J.T. Chen, Y.M. Lin, Fluid Phase Equilibr. 259 (2007) 189-194.
- [3] A. Chafer, J.de la Torre, R. Munoz, M.C. Burguet, Fluid Phase Equilibr. 238 (2005) 72-76.
- [4] I. Kirbaslar, S. Cehreli, D. Ustun, E. Keskinocak, Braz. J. Chem. Eng. 17n°2 (2000).
- [5] I. Ashour, S.I. Abu-Eishah, J. Chem. Eng. Data. 51 (2006) 859-863.
- [6] S. Cehreli, D. Ozmen, U. Dramur, Fluid Phase Equilibr. 239 (2006) 156-160.
- [7] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, Kh. Bahrpaima, Fluid Phase Equilibr. 277 (2009) 126-130.
- [8] M. Roche, J.Desbarres, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, Chimie des solutions , Edition Technique & Documentation Lavoisier, Paris (1990)
- [9] L.Schuffenecker, B.Proust, G.Scacchi, J.F.Foucaut, L.Martel, M.Bouchy. Thermodynamique et cinétique chimiques (Collection: Info-Chimie) Edition Technique & Documentation Lavoisier, Paris (1991)
- [10] W.M. Latimer, K.S.Pitzer, C.M. Slansky, J. Chem. Phys. 7 (1939) 108-111.
- [11] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. De Azevedo, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Prentice-Hall Inc, Third edition, New Jersey (1999)
- [12] D. J. Shah , K. K. Tiwari, Effect of salt on the distribution of acetic acid between water and organic solvent, Journal of Chemical and Engineering Data, 26 (4),(1981) 375–378
- [13] V. Rothmund. Z.Physk.Chem.Stoechiom. Verwandtschaftsl. 33 (1900) 401.
- [14] H.R. Kruyt, C. Robinson, Proc. Acad. Sci. Amsterdam , 29 (1926),1244.
- [15] P.Debye, J. McAulay, Z.Phys. Chem. 26 (1925), 22
- [16] G. Kortum, Z. Electrochem. 42, (1936), 287.
- [17] K.Linderstrøm-Lang, On the Salting-out Effect, N°4 Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg, édition H. Hagerup (1924)

Références bibliographiques

- [18] W.F. McDevit, F.A.Long. J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1773
- [19] Tammann, G. Z. Anorg. Allg. Chem. 158 (1926) 1
- [20] Euler, H. Z. Phys. Chem. 31 (1899) 360
- [21] G. Z. Geffcken, Phys. Chem. 49, (1904) 257
- [22] Tammann, G. Z. Anorg. Allg. Chem. 158(1926) 25
- [23] F.A.Long, W.F. McDevit, Chem. Rev. 51 (1952), 119
- [24] P. Debye, E. Hückel, « The theory of electrolytes, lowering of freezing point and related phenomena », *Physikalische Zeitschrift*, 24 (1923) 185–206.
- [25] H. Planche, H.Renon, Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Non Primitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances. *J. Phys. Chem.*, 85 (25), (1981)3924-3929.
- [26] F.X.Ball, H.Planche , W.Fürst , H.Renon, Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model. *AIChE Journal*, 31 (8), (1985),1233-1240.
- [27] E.A.Guggenheim, J.C.Turgeon, Specific Interactions of Ions, *Trans. Faraday. Soc.*, 51(1955) 747.
- [28] L.A.Bromely, Approximate Individual Ion Values of B in Extended Debye-Hückel Theory for Univalent Aqueous Solutions at 298.115 K, *Chem. Thermo.*, 4 (1972) 669.
- [29] K.S.Pitzer, Thermodynamics of Electrolytes.I. Theoretical Basis and General Equations, *Chem. Phys.*, 2 (1973) 268.
- [30] K.S.Pitzer, G.Mayorga, Thermodynamics of Electrolytes II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with one or Both Ions Univalent, *Phys. Chem.*, 3 (1974) 539.
- [31] H. Renon, J.M. Prausnitz; «Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures» *AIChE J.*,14 (1968) 135-144.
- [32] D.M.Austgen, Model of Vapour-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas – Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 1060.

Références bibliographiques

- [33] J.L.Cruz, H. Renon, A new Thermodynamics Representation of Binary Electrolytes Solutions non Ideality in the Whole range of Concentration, *AICHE*, 24 (1978) 817.
- [34] F.X.Ball, W.Fürst, H.Renon, Representation of Deviation From Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model, *AICHE*, 31 (1985) 392.
- [35] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, «Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems» *AIChE J.*, 21 (1975) 116-128.
- [36] C. Christensen, B. Sander, A. Fredenslung, P. Rasmussen. « Toward the Extension of UNIQUAC to Mixtures with Electrolytes » *Fluid Phase Equilibria*. 13 (1983) 297.
- [37] B. Sander, A. Fredenslung, P. Rasmussen, « Calculations of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/ salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science*, 41(5) (1986) 1171-1183.
- [38] J.D. Raal, A.L. Muhlbauer, *Phase Equilibria: Measurement and Computation*, Taylor & Francis, Washington 1997.
- [39] R.D. Weir, Th.W. de Loos, *Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases, experimental thermodynamics, volume VII*. Elsevier Amsterdam, 2005.
- [40] J. Matous, K. Rehak, J.P. Novak, *Liquid-liquid equilibrium, Experimental thermodynamic*, Elsevier Amsterdam (2005).
- [41] Y. Coulier, *Etude thermodynamique de solutions aqueuses d'amines démixantes pour le captage du dioxyde de carbone, thèse de doctorat, université de Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France, 2011*
- [42] J. Arnatus, R. de Cooman, P. Vandeweerd, R. Koningsveld, H. Berghmans, *Thermochimica Acta* 238 (1994), 1-16
- [43] Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, L. Rodier, J.Y. Coxam, Temperatures of liquid-liquid separation and excess molar volumes of {N-methylpiperidine-water} and {2-methylpiperidine-water} systems *Fluid Phase Equilibria* 296 (2010) 206-212
- [44] H.Huemer, K. Woertl and F.Moser, A new apparatus for measurement of liquid-liquid equilibrium data, and results for the water-methanol-dichloromethane system at 20 and 60°C, *Fluid Phase Equilibria*. 11, (1983) 311-323.

Références bibliographiques

- [45] G.Hradetzky and D.A.Lempe, Phase equilibria in binary and higher systems methanol + hydrocarbon(s): Part I. Experimental determination of liquid-liquid equilibrium data and their representation using the NRTL equation, *Fluid Phase Equilibria*. 69, (1991) 285-301.
- [46] R.Davison, W.H.Smith, J.Donald and W.Hood, *Journal of chemical and engineering data*, Vol 5, N° 4 (1960)
- [47] Laugier S., Richon D., New Apparatus to Perform Fast Determinations of Mixture Vapor-Liquid Equilibria up to 10 MPa and 423 K, *Rev. Sci. Instrum.*, 1986, 57, 469-472.
- [48] Guilbot P., Valtz A., Legendre H., Richon D., Rapid on-line sampler injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis, *Analisis*, 28 (2000), 426-431.
- [49] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*, 65thed, CRC Press, Boca Raton, 1984-1985.
- [50] J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, 4^e édition, Paris, 1995.
- [51] R. S. Boumedine, S. Horstmann , K.Fischer, E. Provost , W. Fürst , J. Gmehling Experimental determination of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 218 (2004),149-155.
- [52] P.J. Huttenhuis , N.J. Agrawal, J.A. Hogendoorn, G.F. Versteeg, Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine, *J. Petro. Science & Eng.* 55(2007) 122-134.
- [53] G. N. Lewis, M. Randall, «Thermodynamics and the free energy of chemical substances ». Mc Graw Hill, New York, (1923)
- [54] J. Vidal « Thermodynamique, application au génie chimique et à l'industrie pétrolière ». Editions Technip, Paris (1997)
- [55] B. J.Alder, T. E.Wainwright, *Molecular Dynamics: II. Behaviour of a Small Number of Elastic Spheres*, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1439.
- [56] B. Predel, M. Hoch, M. Pool, «Phase Diagrams and Heterogenous Equilibria», Springer Heidelberg, Germany (2004).
- [57] M.B. King, «Phase Equilibrium in mixtures», Pergamon press (1969).
- [58] J.M. Sørensen, W. Arlt, «Liquid-liquid equilibrium data collection », DECHEMA Frankfurt, Germany (1980).
- [59] R.W. Hobson, R.J. Hartman and E.W. Kanning. « A solubility study of dipropylamine » *Journal of the American Chemical Society* 63 (1941) 2094-2095.

Références bibliographiques

- [60] J. Mathous, J.P. Novak, J. Sobr and J. Pick. « Phase equilibrium in system Tetrahydrofuran-water ». *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 37 (1972) 2653-2663.
- [61] R.E. Treybal, « Liquid Extraction », Mac Graw Hill Book Company, New York (1951).
- [62] M. Vanwinkle, « Distillation », Mac Graw Hill Chemical Engineering series, New York (1967).
- [63] R. Treybal, « Mass transfer operations », Mac Graw Hill Book Company, Singapore (1981).
- [64] G. Maurer, J.M. Prausnitz « Derivation and Extension of the UNIQUAC equation » *Fluid Phase Equilibria*, 2 (1978) 91- 99.
- [65] J.P. Wauquier ; « Le raffinage du pétrole, Procédés de séparation ». Edition Technip; Paris (1998).
- [66] G. M. Wilson, « Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing ». *Journal of the American Chemical Society*, 86(2), (1964) 127–130.
- [67] I. Kikic, M. Fermeglia, P. Rasmussen, « UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibrium in Mixed solvent-salt systems » *Chemical Engineering Science*, 46 (1991) 2775-2780.
- [68] L. Kaewsichan, O. Al-bofersen, V.F. Yesavage, M.S. Selim « Predictions of the solubility of acid gases in monoethanolamine (MEA) and methyldiethanolamine (MDEA) solutions using the electrolyte-UNIQUAC model ». *Fluid Phase Equilibria*, 183 (2001) 159-171
- [69] J.A.Nelder, R.Mead. *The Computer Journal*.7 (1964) 308-313.
- [70] G.Varhegyi, C.H.Eon, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 16 (1977) 182.
- [71] J.Mesplède, J.I. Queyrel ; *Précis de chimie*
- [72] P.Souchay ; *Chimie physique thermodynamique*, 3^{ème} édition, Masson, Paris (1968)
- [73] P.Fauconnier ; *Cours de chimie générale et minérale*, 2^{ème} édition revue et corrigée, SEDES, Paris (1967)
- [75] Phulwinder K. Grover, Rosemary L. Ryall, *Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences*, *ChemInform*, Volume 36, Issue 15 (2005)
- [77] S.I.Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley and Sons, New York (1998)
- [78] R.E.Treybal, *liquid-liquid extraction*, second Edition, Mac Graw-Hill, New York (1963)

Références bibliographiques

- [79] J.P. Wauquier ; « Le raffinage du pétrole, Procédés de séparation ».Edition Technip; 1998
- [80] S.Zumdahl, Chemistry, 4th edition, Houghton Mifflin Company (1997)
- [81] V.Gomis, F.Ruiz, G.De vera, E.Lopez. Fluid Phase Equilibr., 98 (1994) 141-147
- [82] T.C.Tan, S.Aravinth. Liquid-liquid equilibria of water/acetic acid/1-butanol system - effects of sodium (potassium) chloride and correlations. Fluid Phase Equilibr., 163 (1999) 243-257.
- [83] E.O.Eisen and J.Joffe « Salt effects in liquid-liquid Equilib » Journal Chem. Eng. Data, 11(1966) 480- 484
- [84] J.R. De Xammar Oro, Role of co-solute in biomolecular stability: glucose, urea and the water structure, Journal of Biological Physics. 27(2001) 73-79
- [85] L.Vrbka, J.Vondrasck, B.jagoda, R.Vocha and P.Jungwirth, Proceedings of the national academy of sciences of the USA. 103 (2006) 15440-15444.
- [86] L.Antropov, Electrochimie théorique, Edition Mir. Moscou (1979)
- [87] K.D.Collins, Sticky ions in biological systems, Proceedings of the national academy of science. 92 (1995) 5553-5557
- [88] K.D.Collins, Charge density-dependent strength of hydration and biological structure Biophysical Journal. 72 (1997) 65-76
- [89] J.L. Oscarson, X. Chen, R.M. Izatt, Research Report No 130: « A Thermodynamically Consistent Model for the Prediction of Solubilities and Enthalpies of Solution of Acid Gases in Aqueous Alkanolamine Solutions » Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, August, 1995.
- [90] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'connell, The properties of Gases and Liquids, 5th ed, McGraw-Hill, 2000.

Références bibliographiques

- [91] J.M. Prausnitz, T.F. Anderson, E.A. Grens, C.A. Eckert, R. Hsieh, J.P. O'connell, Computer Calculation, Hemisphere Publishing Co, New York, 1989.
- [92] D.F. Othmer, P.E. Tobias, « Liquid-Liquid Extraction Data Toluene and Acetaldehyde Systems » Ind. Eng. Chem.34 (1942) 690-692.
- [93] I. Bachman, Ind.Eng.Chem. Anal. Ed.12 (1940) 38-39.
- [94] D.B. Hand, J.Phys.Chem.34, 1961 (1930)
- [95] S.GHIZELLAOUI, A-H MENIAI « Experimental study and modeling of the salt effect on phase equilibria for binary hydroxylic liquid systems». Desalination 185 (2005) 457-472.
- [96] S.GHIZELLAOUI, C.COQUELET, D.RICHON, A-H MENIAI «Liquid- liquid equilibrium of (Water + 1-propanol + 1- pentanol) system at 298.15 and 323.15 K». Fluid Phase Equilibria 296 (2010) 42

ANNEXES

Annexe 1

Le serveur de propriétés thermodynamiques Simulis® Thermodynamics

1. Présentation du progiciel Simulis Thermodynamics®

Simulis® Thermodynamics est un composant logiciel jouant le rôle de serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases, développé par la société Prosim SA. A travers la technologie COM, propriété de MS Microsoft, on peut accéder à Simulis® dans différents environnements sous Windows supportant ce middleware : ce sera une macro complémentaire dans MSEXCEL, une toolbox dans MATLAB ou un module "pluggable" dans tout autre programme nécessitant des propriétés physico chimiques.

Simulis® Thermodynamics met à la disposition des ingénieurs et des développeurs de logiciels des modèles de propriétés physico-chimiques et les routines de calculs associées .

Ces calculs peuvent être intégrés dans tout type d'application de portée plus large (calcul d'équipement, modélisation de système, etc.) assurant ainsi la cohérence et la qualité des calculs effectués. Il permet spécialement :

- D'accéder au calcul de tout type de propriétés de transfert (chaleur spécifique, viscosité,...), thermodynamiques (enthalpie, facteur de compressibilité, ...) ou d'équilibre entre phases (LV, LL, LLV, formation de sels) sur les systèmes multi constituants.
- D'accéder à une bibliothèque de modèles thermodynamiques (équations d'état, coefficients d'activité...).
- D'accéder à la base de données DIPPR riche de plus de 1700 constituants.
- De satisfaire au standard CAPE-OPEN (1.0 et 1.1), standard d'interopérabilité logicielle en simulation des procédés permettant ainsi d'utiliser les modèles thermodynamiques développés dans Simulis® au sein de tout simulateur compatible CAPE-OPEN (ProSimPlus®, Pro-II®, BelsimVali®, INDISS®, gPROMS®...)
- De proposer des services de visualisation graphique des propriétés, d'exportation sous format excel, de tracé de diagrammes ternaires...

2. Bref aperçu de l'objet COM Simulis® Thermodynamics

Simulis® Thermodynamics est un composant logiciel jouant le rôle de serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres thermodynamiques entre phases. Ce composant fait partie de la gamme Simulis® composée aujourd'hui de :

Simulis® Conversion, un environnement de gestion des grandeurs et de conversion d'unités.

Simulis® Properties, un serveur de propriétés des corps purs incluant lui-même Simulis® Conversion.

Simulis Thermodynamics®, un composant constitué lui-même de :

- Simulis® Properties, et tout ce qui lui est associé
- Thermodynamics, un ensemble de près de 40 modèles thermodynamiques (équations d'état, modèles de coefficients d'activité) plus de 15 modèles de calculs de flash / d'équilibre entre phase
- Binaries, une base de données de paramètres d'interaction binaires
- Parameters, une interface avec les paramètres des méthodes numériques de résolution des équations (principalement basées sur un algorithme de Newton Raphson)

3. La base component plus et le vecteur PUR

La base de données Component Plus contient les propriétés de nombreux composés chimiques dont toutes les substances d'importance industrielle. Pour chacun de ces composés chimiques, elle propose plusieurs propriétés intrinsèques constantes (masse molaire, température critique, pression critique...) et les coefficients des corrélations qui permettent d'atteindre 15 propriétés dépendantes de la température (chaleur spécifique, tension de vapeur, viscosité liquide...). Ces propriétés sont stockées dans un espace mémoire qui n'est qu'un vecteur appelé explicitement 'PUR'. Ce dernier contient toutes les données thermodynamiques de corps purs citées ci-dessus ; classées par grandes familles

La dernière case 'propriétés utilisateurs' est l'espace mémoire que nous utilisons pour stocker les paramètres moléculaires de l'équation SAFT.

4. La résolution des équilibres entre phases dans Simulis® Thermodynamics

Deux types de méthodes existent pour calculer les équilibres entre phases. La première façon d'aborder le problème est dite « hétérogène » et consiste à appliquer aux deux phases en présence des modèles différents : les fugacités en phase liquide sont calculées à partir d'un état de référence, qui est caractérisé par le corps pur dans les mêmes conditions d'état

physique, de température et de pression. La loi des solutions idéales est corrigée en utilisant un modèle d'enthalpie libre d'excès ou de coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC..). Les fugacités en phases vapeur sont quant à elles calculées par une équation d'état (gaz parfait, SRK, PR,...). Ces méthodes sont utilisées pour représenter l'hétérogénéité du système traité et sont classiquement appelées méthodes "hétérogènes". Leur application couvre plutôt le domaine des basses pressions et nous rappelons qu'elles ne satisfont pas la continuité existant dans la zone critique entre l'état vapeur et l'état liquide.

Annexe 2

Publications

- S.GHIZELLAOUI, A-H MENIAI « **Experimental study and modeling of the salt effect on phase equilibria for binary hydroxylic liquid systems**». Desalination 185 (2005) 457-472.
- S.GHIZELLAOUI, C.COQUELET, D.RICHON, A-H MENIAI «**Liquid- liquid equilibrium of (Water + 1-propanol + 1- pentanol) system at 298.15 and 323.15 K**». Fluid Phase Equilibria 296 (2010) 42-45.

Communications:

- « **Experimental Study and Modeling of the Salt Effect on Phase Equilibria for Binary Hydroxylic Liquid Systems**». 17th IUPAC conference on chemical thermodynamics July 28- August 02,2002 , University of Rostock, Rostock,GERMANY.
- « **Etude Thermodynamique de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide** »2nd International symposium on hydrocarbons and chemistry, March 21-23 2004, université M'Hamed Bougara de Boumrdès, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie.
- « **Etude expérimentale et modélisation des équilibres de phase liquide-liquide** ». 1^{er} Colloque Franco-Algérien sur la Chromatographie ; Alger du 01 au 03 décembre 2004
- « **Thermodynamic modelling of phase equilibrium for water, ethanol and benzene using UNIQUAC and NRTL models** ». 1^{ères} Journées de Chimie de l'EMP (Bordj El Bahri); 28-29 Mars 2005.
- « **Liquid- liquid equilibrium of (Water + 1-propanol + 1- pentanol) system at 298.15 and 323.15 K**» Colloquium to promote experimental work in Thermophysical Properties for scientific research and industry” in Honor to Prof. Dominique Richon. September 3 and 4, 2009 a l' école des Mines de Paris, Paris, FRANCE.
- «**Thermodynamic study and modeling of ternary liquid-liquid systems.** » 1st Conferences in Chemistry 25-27 October 2010, Damas; Syrie.

RESUMES

RESUME

Toutes les substances ont des propriétés qui les distinguent les unes des autres, il est utile et en général indispensable de les connaître. Pour cela, la meilleure approche est de réaliser des mesures de haute qualité au moyen de techniques expérimentales dans un domaine où leurs performances sont adaptées et optimales.

Dans ce travail, un nouvel appareil a été proposé, des mesures expérimentales d'équilibres « liquide-liquide » ont été effectuées sur différents systèmes impliquant l'eau et des composés possédant un groupe hydroxyle « OH ».

Le choix de ces systèmes a été motivé par le fait que généralement les composés hydroxylés tendent à avoir une bonne miscibilité avec l'eau. Ceci peut être expliqué par la similitude des forces intermoléculaires caractérisées par la présence de la liaison hydrogène. En conséquence, il est intéressant d'examiner l'influence de cette affinité par la présence du sel.

Les résultats expérimentaux ont été également employés pour ajuster les paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques tels : UNIQUAC et NRTL.

Dans cette étude les résultats pour les systèmes (eau-phénol), (eau- 1-propanol- 1-pentanol) et (eau- éthanol- 1-pentanol) ont été considérés, d'abord sans puis en présence des sels NaCl et KCl.

La fiabilité des données expérimentales obtenue a été vérifiée avec succès par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias, Bachman et Hand.

Mots clés :

Equilibre liquide- liquide, Effet de sel, Miscibilité, Liaison hydrogène, Coefficient d'activité.

ملخص

جميع المواد لها خواص معينة تميزها عن بعضها البعض من المفيد و الضروري معرفتها وأفضل أسلوب هو إجراء قياسات ية عال الجودة باستخدام تقنيات تجريبية في مجال حيث أدائها كاف و أمثل.

خلال هذا البحث، أجريت قياسات تجريبية للتوازن « سائل - سائل » لأنظمة مختلفة بوجود الماء مركب و آخر له جذر هيدروكسيل .

إن اختيار هاته الأنظمة يعود إلى أن هاته المركبات عموما تميل إلى أن تكون جيدة الإمتزاج بالماء . يمكن تفسير ذلك من خلال تشابه قوى التداخل بين الجزيئات التي تتميز بوجود رابطة هيدروجينية، و عليه من المهم دراسة فعل هذه الألفة بوجود الملح. لقد استعملت النتائج التجريبية للحصول على دلائل الأفعال المتبادلة اللازمة للأنظمة الترموديناميكية مثل NRTL و UNIQUAC.

من خلال دراستنا اعتمدت عدة أنظمة كيميائية، لكن مثلت نتائج النظام (فينول- ماء)، (ماء +1-بروبانول+ 1- بنتانول)(إيثانول+ ماء +1- بنتانول) بوجود وغياب الأملاح كلوريد الصوديوم و كلوريد البوتاسيوم. تم التأكد من مدى موثوقية المعطيات جريبية التي حصلنا عليها بنجاح من خلال تطبيق العلاقات المتبادلة توبياس-أوثر، باكمان و هاند.

الكلمات المفتاحية:

التوازن سائل- سائل ، معامل الفاعلية ، فعل الأملاح ، UNIQUAC, NRTL.

ABSTRACT

All substances have the properties that distinguish them from each other; it is useful and often necessary to know them. To do this, best approach is to perform high quality measurements using experimental techniques in an area where their performances are adequate and optimal.

In this work, new equipment was designed and built up, experimental measurements of "liquid-liquid" equilibrium were performed for different systems involving water and different compounds having the hydroxyl group "OH".

The choice of these systems has been motivated by the fact that, generally these compounds tend to have a good miscibility with water. This may be explained by the similarity of intermolecular forces characterised by the presence of hydrogen bonding, consequently, it is interesting to examine how this affinity is influenced by the presence of salt.

The experimental results have also been used to adjust the interaction parameters of thermodynamic models such: NRTL and UNIQUAC.

In this study the results for the systems (water- phenol), (water- 1-propanol- 1-pentanol) and (water- ethanol- 1-pentanol) were considered both without and with the presence of salts NaCl and KCl.

The reliability of the experimental data obtained was successfully verified by applying the Othmer-Tobias, Bachman and Hand correlations.

Key words:

Liquid-liquid equilibrium, salt effect, activity coefficient, UNIQUAC, NRTL.