

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
الكيمياء الصناعية
.....:

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de
Magister en : Chimie Industrielle

Option : Génie chimique

**Etude expérimentale de l'effet de sel
sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes
(Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane)
et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle)**

Présenté par :
Ahlem AIDA OUI

Soutenu publiquement le

Devant le jury composé de :

Pr. MOUMMI Nouredine
Dr. DJEKHABA Salim
Dr. BENTEMAM Hachemi
Dr. HASSEINE Abdelmalek

Pr.
M.C.A
M.C.A
M.C.A

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur

Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Biskra

« La science est une chose merveilleuse... tant qu'il ne faut pas en vivre ! »

Albert Einstein

DEDICACE

A MON PERE ET MA MERE,

*Mes parents, Je voudrais vous rendre un hommage mérité et vous dire
combien je suis fier de l'éducation que vous nous avez donnée. Enfin ! Merci*

tout simplement d'être... mes parents

A MES SŒURS ET MES FRÈRES,

*Qui je sais que ma réussite est très importante pour vous. Que Dieu vous paye
pour tous vos bienfaits.*

*A MON ONCLE, MES GRANDS-MÈRES,
MES TANTES, MES COUSINS ET MES COUSINES,
Reconnaissance infinie.*

*A MES CHÈRES AMIES ET TOUS MES
COLLÈGUES,*

Continuons dans la voie de la consolidation de nos liens d'amitié.

Bonne chance à nous tous... Amicalement

REMERCIEMENTS

Au Nom D'Allah, Le Clément, Le Miséricordieux, Le tout puissant pour la santé, la patience et la force de mener à bien ce modeste travail.

En premier lieu, je tiens à remercier mon encadreur, Monsieur HASSEINE Abdelmalek pour son accueil, sa gentillesse, sa disponibilité, son aide, ses précieux conseils scientifiques, son soutien et ses encouragements tout au long la période que j'ai passé au sein du département. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse restera pour moi un exemple.

J'adresse des vifs remerciements à Monsieur BARKAT Djemal le chef de département.

Mes plus profonds remerciements vont à Monsieur MOUMMO Noureddine d'avoir accepté la charge de président de jury.

Aussi, je suis très honorée de la présence des Messieurs DJEKHABA Salim et BENTEMAM Hachemi, et je les remercie d'avoir accepté de siéger au jury de ce mémoire. Merci pour les remarques, suggestions et critiques qui m'ont permis d'améliorer le contenu tout en me donnant de nouvelles voies de recherche pour l'avenir.

Je tiens particulièrement à remercier le personnel de département de CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sans oublier les deux personnes qui font toute leurs efforts pour me faciliter le travail: D. LAJADJ et K. MARZOUGU.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Résumé

Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle)

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche de sels performants susceptibles d'améliorer l'extraction de l'acide acétique et l'éthanol à partir d'un milieu aqueux en utilisant comme solvants le dichlorométhane et l'acétate d'éthyle.

En effet, la présence du sel peut influencer la solubilité d'un constituant dans un autre, en l'augmentant ou en la diminuant donnant lieu au « *Salting-out* » et « *Salting-in* » respectivement. L'addition d'un sel dans une solution aqueuse introduit des forces ioniques qui affectent l'équilibre et qui influent directement sur le coefficient de distribution du soluté.

L'effet de NaCl et Na₂SO₄ sur l'équilibre liquide-liquide du système (Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane) à une température ambiante de 20°C et une pression atmosphérique, est étudié expérimentalement dans ce travail. Les fractions massiques des sels dans le mélange global sont 5%, 10% et 20%. Il a été remarqué que l'équilibre entre phases est modifié en faveur de la phase extrait et le « *Salting-out* » dans le cas du Na₂SO₄ est le plus important que celui du NaCl.

Une deuxième étude est faite sur l'effet du KCl et l'effet du NaNO₃ sur l'équilibre du système (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle). L'augmentation du pourcentage massique de sel a diminué la concentration du soluté dans la phase aqueuse et l'a augmenté dans la phase organique. Le « *Salting-out* » dans le cas du NaNO₃ est le plus important que celui du KCl.

A partir des résultats expérimentaux, on peut conclure que lorsqu'on augmente le pourcentage de sel dans la solution saline, l'équilibre entre phases est modifié en faveur de la phase extraite.

Mots clés: Equilibre liquide-liquide, Acide Acétique, Ethanol, l'effet du sel.

Abstract

Experimental study of the effect of a salt on the liquid-liquid equilibrium of systems (Water+ Acetic Acid+ Dichloromethane) and (Water+ Ethanol+ Ethyl Acetate)

This work comes within the framework of a research of powerful salts likely to improve the extraction of acetic acid and ethanol from an aqueous solution by using dichloromethane and ethyl acetate as solvents. In fact the presence of a salt can influence the solubility of a compound by either increasing it or decreasing it, leading to Salting-out and Salting-in, respectively. The addition of a salt in an aqueous solution introduces ionic forces which affect LLE and which influence directly the distribution coefficient of the solute.

The effect of NaCl and Na₂SO₄ on the liquid-liquid equilibrium data of the ternary system (Water+ Acetic Acid+ Dichloromethane) at an ambient temperature of 20°C and an atmospheric pressure is studied experimentally in this work. The mass fractions of salts in the total mixture are 5%, 10% and 20%. It is noted that the equilibrium between phases is modified preferably to the extracted phase and the « *Salting-out* » effect of Na₂SO₄ is more important than the effect of NaCl.

Second study is realized on the effect of KCl and the effect of NaNO₃ on the equilibrium of the system (Water + Ethanol+ Ethyl Acetate). The increasing of the mass fraction of salt decreased the concentration of the solute in the aqueous phase and it's increased in the organic phase. And the « *Salting-out* » effect of NaNO₃ is more important than the effect of KCl.

From the experimental results, it can be conclude that when the percentage of salt increases in the salt solution, the equilibrium between phases is modified in favor of the extracted phase.

Key-words: Liquid-Liquid Equilibrium, Acetic Acid, Ethanol, salting effect.

تجريبية لتأثير الملح على توازن سائل (+ +)
كلورو ميثان (+ ايثانول + خلات الايثيل)

يدرج هذا العمل في اطار البحث عن أملاح قادرة على تحسين استخراج حمض الخل والايثانول من وسط مائي باستخدام ثنائي كلورو ميثان و خلات الايثيل كمذيبين.

إن وجود الملح يؤثر على ذوبانية العناصر الموجودة في إن مفهوم « *Salting-out* » تتمثل في زيادة ذوبانية المذاب و مفهوم « *Salting-in* » يمثل النقصان في ذوبانيته. إضافة الملح إلى محلول مائي تؤدي إلى توليد قوى أيونية تؤثر على التوازن لديها تأثير مباشر على معامل توزيع المذاب.

تأثير كلوريد الصوديوم و سولفات الصوديوم على التوازن سائل (+ + ثنائي كلورو ميثان)
20°C ، ولوحظ انه يتم إزاحة التوازن لصالح المحلول المستخرج. و التمليح التدريجي في حالة السولفات الصوديوم يكون احسن منه كلوريد الصوديوم.

كما تمت دراسة ثانية تختص بتأثير كلوريد البوتاسيوم و نترات الصوديوم (+ ايثانول + خلات الايثيل). الزيادة في النسبة المئوية للملح تخفض تركيز المذاب في المحلول المائي و تؤدي إلى زيادته في المحلول العضوي و التمليح التدريجي في حالة نترات الصوديوم يكون احسن منه بوتاسيوم الصوديوم. من النتائج التجريبية، يمكن أن نستخلص أن زيادة نسبة الملح في المحلول المائي تؤدي إلى انزياح التوازن باتجاه المحلول المستخرج.

كلمات مفتاحية: - سائل، حمض الخل، ايثانول، تأثير الملح.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	<i>ii</i>
RESUME	<i>iii</i>
ABSTRACT	<i>iv</i>
	<i>v</i>
SOMMAIRE	<i>vi</i>
NOMENCLATURE	<i>viii</i>
LISTE DES FIGURES	<i>xii</i>
LISTE DES TABLEAUX	<i>xiv</i>
INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
CHAPITRE I	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE
<hr/>	
I.1. Notions sur l'extraction liquide-liquide	3
I.2. Détermination de l'équilibre liquide-liquide	5
I.2.1. Introduction	5
I.2.2. Condition d'équilibre	5
I.2.3. Aspects thermodynamiques	6
I.3. Représentation graphique des équilibres liquide-liquide	8
I.3.1. Lecture des diagrammes ternaires	9
I.3.2. Règle des mélanges : relation barycentrique	10
I.4. Composition des phases à l'équilibre	12
I.4.1. Les droites d'équilibre	12
I.4.2. Coefficient de distribution	12
I.4.3. Sélectivité	13
CHAPITRE II	LES SOLUTIONS ELECTROLYTES ET L'EFFET DE SEL
<hr/>	
II.1. Les solutions électrolytes	15
II.1.1. Définition	15
II.1.2. Propriétés des électrolytes	16
II.1.2.1. Force ionique	16
II.1.2.2. Coefficient d'activité moyen	16
II.1.2.3. Coefficient osmotique	17
II.1.2.4. Molalité	18
II.2. La solvation dans les solutions aqueuses des sels	18
II.3. L'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques	20
II.3.1. Définition	20
II.3.2. Théories de l'effet de sel	22
II.3.2.1. Théorie d'hydratation	23

II.3.2.2. Théorie de dipôle d'eau	24
II.3.2.3. Théorie électrostatique	25
II.3.2.4. Théorie de la pression interne	26
II.3.2.5. Théorie basée sur les forces de Van Der Waals	28
II.3.3. Signification générale de l'effet « salting-out »	28
II.3.4. Application de l'effet de sel	29
<hr/>	
CHAPITRE III <i>MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS ELECTROLYTES</i>	
<hr/>	
III.1. Modèles thermodynamiques pour les systèmes non électrolytes	30
III.1.1. Modèle de Wilson	30
III.1.2. Modèle NRTL	30
III.1.3. Modèle UNIQUAC	31
III.1.4. Modèle UNIFAC	31
III.2. Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes	32
III.2.1. Modèle Debye-Huckel	32
III.2.2. Modèles de composition locale	35
III.2.2.1. Modèle NRTL-électrolyte	35
III.2.2.2. Modèle UNIQUAC-électrolyte	36
<hr/>	
CHAPITRE IV <i>PROCEDURE EXPERIMENTALE</i>	
<hr/>	
IV.1. Produits chimiques utilisés	38
IV.2. Techniques expérimentales	39
IV.2.1. Construction de la courbe binodale	39
IV.2.2. Construction des droites d'équilibre	51
<hr/>	
CHAPITRE V <i>RESULTATS ET DISCUSSION</i>	
<hr/>	
V.1. Résultats expérimentaux	52
V.1.1 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane)	52
V.1.1.1 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) sans sel	52
V.1.1.2 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) avec sel	54
V.1.2 Système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle)	62
V.1.2.1 Système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) sans sel	62
V.1.2.2 Système ((Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) avec sel	63
V.2 Prédiction des résultats d'équilibre liquide-liquide pour le système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle+KCl)	69
<hr/>	
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	71
<hr/>	
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	72
<hr/>	
<i>ANNEXES</i>	
<hr/>	
<i>ANNEXE 1</i>	77
<hr/>	
<i>ANNEXE 2</i>	81
<hr/>	



NOMENCLATURE

LISTE DES SYMBOLES

Lettres Latines :

Symbole	Description
a	Activité
A	Diluant
A^{DH}	Constante de Debye-Hückel
B	Soluté
C	Solvant
c	Nombre de constituants
c	Concentration molaire
c_s	Concentration d'électrolyte
D	Coefficient de distribution
D	Constante diélectrique
DH	Debye-hückel
e	La charge de l'électron
E	Phase extraite
f	Fugacité
F	Energie libre
F	Force de Coulomb
g	Enthalpie libre
g_{ji}	L'énergie d'interaction entre les espèces i et j
G	Enthalpie libre (énergie de Gibbs)
H	Enthalpie
i	Constituant

I	Force ionique
k_s	Constante dépend du sel
L_0	Phase aqueuse initiale
Ln	Logarithme népérien
m	Masse
M	Masse molaire
Min.F	Fonction minimale
n	Nombre de mole
N	Nombre de constituant
N_{av}	Nombre d'Avogadro
N_i	Nombre de moles d'ion
N_p	Nombre de phase à l'équilibre
N_{sel}	Nombre de moles en sel
N_t	Nombre de tie-lines
p	Pression
q_i	Paramètre de taille du corps pur correspondant à la surface
r	Rayon ionique
r	Distance séparant les deux ions de centre à centre
r_e	Rayon de la sphère d'eau
r_i	Paramètre de taille du corps pur correspondant au volume
R	Phase raffinat
R	Constante universelle des gaz parfaits
$rmsd$	Root mean square deviation
s	Solubilité de l'électrolyte dans la solution
S	Entropie
s_0	Solubilité du non-électrolyte dans l'eau

S_0	Phase solvant pur
T	Température
u_{ji} et u_{ii}	Energies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle
U	Energie interne
U	L'énergie potentielle du système biparticulaire
ν	Nombre de degré de liberté du système
V	Volume
w_i	Fraction massique du constituant (i)
x	Titre molaire du soluté dans le raffinat
X_i	Fraction massique de l'espèce i
y	Titre molaire ou massique du soluté dans l'extrait
Z^\pm	Nombre de charges porté par chaque ion

Lettres Grecques :

Symbole	Description
α_{ji}	Paramètre ajustable du modèle NRTL
	Sélectivité
ε	La constante diélectrique du milieu.
ϕ	Nombre de phases
ϕ	Coefficient osmotique
	Coefficient d'activité
γ_\pm	Coefficient d'activité moyen
μ	Potentiel chimique
μ_i^K	Potentiel chimique du constituant (i) dans la phase (K)
ν^\pm	Coefficients stœchiométriques

τ_{ji} Paramètre ajustable du modèle NRTL

Exposant :

Symbole	Description
°	Etat sans sel
-	Anion
+	Cation
<i>Aqu</i>	Phase aqueuse
<i>Org</i>	Phase organique



LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

<u>Figure (I.1)</u>	Schéma du processus de l'Extraction Liquide-Liquide.	4
<u>Figure (I.2)</u>	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.	9
<u>Figure (I.3)</u>	Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.	11
<u>Figure (I.4)</u>	Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible.	12
<u>Figure (I.5)</u>	Courbe de distribution.	13
<u>Figure (II.1)</u>	Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.	19
<u>Figure (II.2)</u>	Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).	19
<u>Figure (II.3)</u>	Représentation schématique de la théorie d'hydratation.	23
<u>Figure (II.4)</u>	Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau.	24
<u>Figure (II.5)</u>	Représentation schématique de la théorie électrostatique.	25
<u>Figure (II.6)</u>	Représentation schématique de la théorie de la pression interne.	26
<u>Figure (II.7)</u>	Représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals.	27
<u>Figure (IV.1)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane).	45
<u>Figure (IV.2)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 5% NaCl.	45
<u>Figure (IV.3)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 10% NaCl.	46
<u>Figure (IV.4)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 20% NaCl.	46
<u>Figure (IV.5)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau+Acide Acétique+ Dichlorométhane) à 5% Na ₂ SO ₄ .	47
<u>Figure (IV.6)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 10% Na ₂ SO ₄ .	47
<u>Figure (IV.7)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 20% Na ₂ SO ₄ .	48

<u>Figure (IV.8)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle).	48
<u>Figure (IV.9)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 5% KCl.	49
<u>Figure (IV.10)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 10% KCl.	49
<u>Figure (IV.11)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 5% NaNO ₃ .	50
<u>Figure (IV.12)</u>	Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 10% NaNO ₃ .	50
<u>Figure (V.1)</u>	Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) représentant la courbe de solubilité et les droites d'équilibre.	54
<u>Figure (V.2)</u>	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A.Acétique+Dichlorométhane+ NaCl) à 5%, 10% et 20% du sel.	56
<u>Figure (V.3)</u>	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide Acétique» entre les deux phases à 5%, 10% et 20% du NaCl.	57
<u>Figure (V.4)</u>	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A.Acétique+Dichlorométhane+ Na ₂ SO ₄) à 5%, 10% et 20% du sel.	58
<u>Figure (V.5)</u>	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide Acétique» entre les deux phases à 5%, 10% et 20% du Na ₂ SO ₄ .	59
<u>Figure (V.6)</u>	Comparaison de l'effet des deux sels NaCl et Na ₂ SO ₄ aux différents pourcentages sur la distribution de l'acide acétique.	60
<u>Figure (V.7)</u>	Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Ethanol + Acétate d'éthyle) représentant la courbe de solubilité et les droites d'équilibre.	63
<u>Figure (V.8)</u>	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle+ KCl) à 5% et 10% du sel.	64
<u>Figure (V.9)</u>	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Ethanol» entre les deux phases à 5% et 10% KCl.	66
<u>Figure (V.10)</u>	Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle+ NaNO ₃) à 5% et 10% du sel.	67
<u>Figure (V.11)</u>	Comparaison des courbes de distribution du soluté «Ethanol» entre les deux phases à 5% et 10% du NaNO ₃ .	68
<u>Figure (V.12)</u>	Comparaison de l'effet des deux sels KCl et NaNO ₃ aux différents pourcentages sur la distribution de l'éthanol.	69



***LISTE
DES TABLEAUX***

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (IV.1)	Caractéristiques des produits chimiques utilisés.	38
Tableau (IV.2)	Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau (A)+Acide Acétique (B)+Dichlorométhane (C)).	40
Tableau (IV.3)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A) +Acide Acétique (B) +Dichlorométhane (C)+NaCl (S)).	41
Tableau (IV.4)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A) + Acide Acétique (B) + Dichlorométhane (C) + Na ₂ SO ₄ (S)).	42
Tableau (IV.5)	Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau (A)+Ethanol (B)+Acétate d'éthyle (C)).	43
Tableau (IV.6)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+Ethanol (B)+Acétate d'éthyle (C)+KCl (S)).	43
Tableau (IV.7)	Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau (A)+Ethanol (B)+Acétate d'éthyle (C)+ NaNO ₃ (S)).	44
Tableau (V.1)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B)+ Dichlorométhane (C)).	52
Tableau (V.2)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B)+ Dichlorométhane (C)).	53

Tableau(V.3)	Données xpérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A) + Acide Acétique(B) + Dichlorométhane (C)+ NaCl (S)).	55
Tableau (V.4)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A) + Acide Acétique(B) + Dichlorométhane (C)+ NaCl (S)).	56
Tableau (V.5)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane + Na ₂ SO ₄).	57
Tableau (V.6)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B) + Dichlorométhane (C) + Na ₂ SO ₄ (S)).	59
Tableau (V.7)	Caractéristiques des ions.	61
Tableau (V.8)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A) + Ethanol (B)+ Acétate d'éthyle (C)).	62
Tableau (V.9)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B)+ Dichlorométhane (C)).	63
Tableau (V.10)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+ Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + KCl (S)).	64
Tableau (V.11)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A) + Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + KCl (S)).	65
Tableau (V.12)	Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A) + Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + NaNO ₃ (S)).	66
Tableau (V.13)	Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A) + Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + NaNO ₃ (S)).	67
Tableau (V.14)	Valeurs des paramètres d'interaction binaires pour le système (Eau+ Ethanol+Acétate d'éthyle) à 20°C et à 5% et 10% KCl.	70



INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les électrolytes jouent un rôle important dans l'industrie chimique et sont utiles dans des domaines de science et de technologie très variés tels que les procédés de cristallisation, le contrôle de la pollution des eaux, les effets «*salting-in*» et «*salting-out*» dans l'extraction et la distillation. Ceci peut être expliqué par le fait que la présence du sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système qui dépend en grande partie des forces intermoléculaires mises en jeu.

En effet l'addition d'un sel à de tels systèmes cause une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant l'hydratation des molécules organiques. Par conséquent ces derniers sont encouragés à migrer hors du milieu aqueux, donnant ce qui connu comme étant le phénomène de «*salting-out*». Inversement, par ajout d'un solvant polaire, les cages de solvation (hydratation) peuvent être détruites, créant une certaine disponibilité de molécules d'eau pour les molécules organiques qui deviennent hydratées, donnant cette fois le phénomène de «*salting-in*».

Cet effet de sel peut être exploité pour agir sur les courbes de solubilité en augmentant ou en diminuant l'aire délimitée par la courbe binodale et aussi pour influencer l'inclinaison des pentes des lignes d'attache reliant les phases en équilibre. La présence d'un sel dans une solution aqueuse peut de manière significative changer la composition en équilibre d'un système où si la concentration du composé organique (soluté) augmente dans la phase aqueuse on a l'effet de «*salting-in*» qui n'a pas une grande importance dans les problèmes de séparation des phases, par contre si elle diminue on a l'effet de «*salting-out*» qui est l'objectif principal dans le procédé de l'extraction liquide par solvant organique.

On peut définir l'extraction liquide-liquide comme une technique de séparation qui met à profit les différentes de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié. L'adjonction à la charge d'un solvant partiellement miscible provoque l'apparition d'une seconde phase liquide vers laquelle transfèrent sélectivement les constituants les plus solubles.

L'une des préoccupations dans ce domaine est surtout de choisir un solvant efficace qui peut être commercialement disponible et de trouver les moyens d'altérer la distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat. Parmi ces moyens on peut citer *l'effet du sel* «*salting-effect* » qui va faire l'objet de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire de magister a pour objectif de compléter la nécessité de toute modélisation thermodynamique d'une base des données expérimentales fiables. Il s'agit de déterminer des données des équilibres liquide-liquide des systèmes partiellement miscibles (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) en présence de deux sels chlorure et sulfate de sodium (NaCl et Na_2SO_4) à différentes pourcentages (5%, 10% et 20%) et le deuxième système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) en présence de KCl et NaNO_3 à 5% et 10% en masse. Ensuite, une petite partie concerne le calcul des paramètres d'interactions en prenant comme exemple le système (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle+ KCl).

Le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre I, nous mètrons l'accent sur les notions de base de l'extraction par solvant comme nous citons une présentation des équilibres liquide-liquide et nous montrerons leur représentation graphique, aussi nous rappelons les deux principaux paramètres qui sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction.

Le chapitre II sera consacré à une généralité sur les électrolytes ainsi que des concepts de base de la thermodynamique des solutions électrolytes utiles pour ce travail sont donnés. Ensuite une revue bibliographique sur les aspects théoriques et quantitatifs de l'effet du sel est présentée dans le même chapitre.

Le chapitre III présentera les modèles thermodynamiques les plus utilisés tout en insistant sur les idées fondamentales qui ont été à la base de leur développement.

Les deux derniers chapitres IV et V mentionneront les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour différents systèmes étudiés et les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, ce travail ne pouvait s'ouvrir que par une introduction générale et se fermer que par une conclusion générale.

A decorative border with a repeating floral and vine pattern runs vertically along the left and right edges of the page.

CHAPITRE I

SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre on va présenter une revue bibliographique sur l'extraction liquide-liquide ou bien l'extraction par solvant ainsi que leur principe de base et leur mécanisme. De même on présentera quelques généralités sur l'équilibre liquide-liquide et on détaillera leur représentation graphique.

I.1 Notions sur l'extraction liquide -liquide:

L'extraction liquide- liquide est un procédé physique consiste à séparer un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. D'autre part, elle permet de transférer le soluté d'une phase liquide (L_0) vers une autre phase liquide non miscible (S_0), est une opération de transfert de matière sans transfert de chaleur [1]. On utilise le phénomène de la solubilité différente envers deux phases liquides, étant en général une solution aqueuse s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R) et l'autre une solution organique s'enrichit en soluté, elle est alors appelée extrait (E). Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes est différente et elles peuvent donc être séparées par décantation [2-4].

Dans cette opération, il est essentiel que la solution d'alimentation et le solvant soient au moins partiellement si pas totalement non-miscibles et, essentiellement, trois étapes soient impliquées [5]:

- (a) Mettre le mélange d'alimentation et le solvant en contact intime dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs);
- (b) Séparation des deux phases résultantes par décantation gravimétrique ou centrifuge;
- (c) Déplacement et récupération du solvant dans chaque phase.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre. Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour

effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase [2].

La décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre [6].

Un procédé d'extraction par solvant nécessite le plus souvent deux étapes principales complémentaires: l'étape d'extraction proprement dite, et l'étape de régénération du solvant, qui sépare le solvant des constituants qui s'y trouvent solubilisés, en général par distillation. L'étape d'extraction proprement dite peut être réalisée en discontinu (*Batch*) ou en continu. La figure ci-dessous peut résumer le procédé d'une extraction liquide-liquide [7].

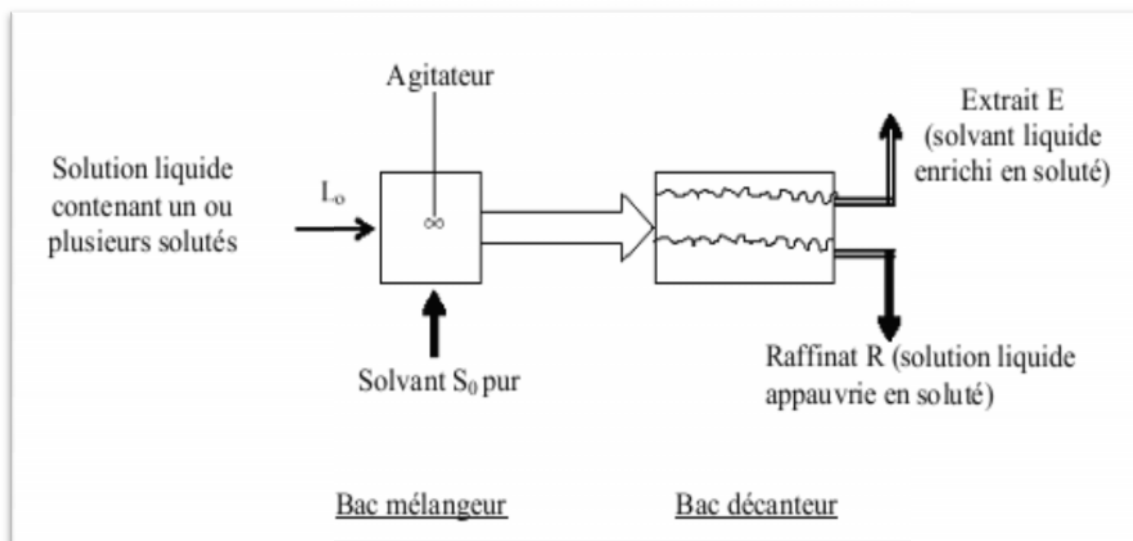


Figure (I.1): Schéma du processus de l'Extraction Liquide-Liquide.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tels que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc [8]. Elle possède quelques avantages tels que [6,9]:

- **Grande capacité** de production pour une consommation d'énergie réduite; exemple: séparation paraffines/aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- **Sélectivité**, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie).
- **Des produits thermosensibles** peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple : production de vitamines).

- **Cas des produits lourds et très dilués**, et en particulier pour des solutions aqueuses. Dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans des effluents aqueux.

Egalement, elle peut provoquer des problèmes [4], comme :

- saturation d'un soluté dans une phase;
- réaction d'un soluté avec une phase;
- modification des conditions physico-chimiques (ex: T).
- nécessité des grands volumes de solvants;
- difficile à automatiser.

I.2 Détermination de l'équilibre liquide- liquide:

I.2.1 Introduction :

Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité [10,11].

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé [12]. Comme pour la distillation, des données fiables concernant l'équilibre sont indispensables pour la conception et le dimensionnement des colonnes d'extraction. La détermination des caractéristiques de l'équilibre liquide-liquide est plus facile que celle de l'équilibre liquide-vapeur. Malgré cela la quantité des données existantes concernant l'équilibre liquide-liquide est faible par rapport à celle qui est disponible pour l'équilibre liquide-vapeur [4,13].

I.2.2 Condition d'équilibre :

Si on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse.

Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes.

Cet état d'équilibre est traduit par la règle des phases introduite par GIBBS :

$$\phi + \nu = c + 2 \quad (\text{I.1})$$

Où :

ϕ : est le nombre de phases misent en jeu,

ν : est le nombre de degré de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)

c : est le nombre de constituants.

Donc selon la règle des phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, diluant, solvant) présente trois degrés de liberté $\nu = 3$ [12]. C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la composition des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par un seul variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants [14].

I.2.3 Aspects thermodynamiques :

Seules les transformations réversibles peuvent évoluer dans le système d'équilibre, ce qui donne quatre principales conditions d'équilibre :

- 1- pour S et V constantes $\longrightarrow U$ est minimale.
- 2- pour S et P constantes $\longrightarrow H$ est minimale.
- 3- pour V et T constantes $\longrightarrow F$ est minimale.
- 4- pour P et T constantes $\longrightarrow G$ est minimale.

Comme les transformations liées au changement de composition du système sont étudiées sous pression et température constantes, l'état d'équilibre est basé sur la quatrième condition, l'énergie G (énergie de Gibbs) est minimale si :

$$dG=0 \quad (\text{I.2})$$

Pour un système ternaire à deux phases, si sa température et sa pression sont fixées on peut écrire :

$$dG = \left(\frac{\partial G^R}{\partial T_1^R} \right)_{T, P_2, P_3} dT_1^R + \left(\frac{\partial G^R}{\partial P_2^R} \right)_{T, P_1, P_3} dP_2^R + \left(\frac{\partial G^R}{\partial P_3^R} \right)_{T, P_1, P_2} dP_3^R + \left(\frac{\partial G^E}{\partial T_1^E} \right)_{T, P_2, P_3} dT_1^E + \left(\frac{\partial G^E}{\partial P_2^E} \right)_{T, P_1, P_3} dP_2^E + \left(\frac{\partial G^E}{\partial P_3^E} \right)_{T, P_1, P_2} dP_3^E \quad (\text{I.3})$$

Pour un système isolé $dn_i^R + dn_i^E = 0$;

Donc :

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1^R} \right)_{T,P,n_2,n_3} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1^E} \right)_{T,P,n_2,n_3} \right] dn_1^R + \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_2^R} \right)_{T,P,n_1,n_3} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2^E} \right)_{T,P,n_1,n_3} \right] dn_2^R + \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_3^R} \right)_{T,P,n_1,n_2} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_3^E} \right)_{T,P,n_1,n_2} \right] dn_3^R \quad (\text{I.4})$$

Pour $dG=0$:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1^R} \right)_{T,P,n_2,n_3} &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1^E} \right)_{T,P,n_2,n_3} \\ \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_2^R} \right)_{T,P,n_1,n_3} &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2^E} \right)_{T,P,n_1,n_3} \\ \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_3^R} \right)_{T,P,n_1,n_2} &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_3^E} \right)_{T,P,n_1,n_2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.5})$$

Si on pose que : $\left(\frac{\partial G^K}{\partial n_i^K} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i^K$ alors que le système d'équations (I.5) peut s'écrire

sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^R &= \mu_1^E \\ \mu_2^R &= \mu_2^E \\ \mu_3^R &= \mu_3^E \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.6})$$

Où μ_i^K : représente le potentiel chimique du constituant (i) dans la phase (K) [15].

D'après la dernière équation (I.6) la condition thermodynamique d'équilibre d'un quelconque des constituants entre les deux phases liquides s'écrit :

$$\mu_i^E = \mu_i^R \quad (\text{I.7})$$

Ou : $f_i^E = f_i^R \quad (\text{I.8})$

Si on rapporte les potentiels chimiques à l'état de référence habituel (corps pur, pression et température du système, état liquide), on voit qu'il y a aussi égalité des activités :

$$a_i^E = a_i^R \quad (\text{I.9})$$

Et, par dérivation, des coefficients d'activité :

$$\begin{aligned}\gamma_1^E &= \gamma_1^R(x_1, x_2, x_3, T) \\ \gamma_2^E &= \gamma_2^R(x_1, x_2, x_3, T) \\ \gamma_3^E &= \gamma_3^R(x_1, x_2, x_3, T)\end{aligned}\tag{I.10}$$

On pourra, par application de la condition d'équilibre suivante:

$$\gamma_i^E x_i^E = \gamma_i^R x_i^R \quad i= 1,2,3.\tag{I.11}$$

déterminer la composition des phases en équilibre. Réciproquement, si ces compositions sont connues, l'application de la relation (I.11) contribuera à la détermination des coefficients d'activité, ou plus exactement, des coefficients d'une équation décrivant leurs variations avec la composition. La relation (I.11) ne permette cependant d'atteindre que le rapport des coefficients d'activité d'un constituant dans les deux phases liquides. Pour représenter valablement un système ternaire comportant une lacune de solubilité, il faudra donc, de préférence, disposer à la fois de données d'équilibre liquide-liquide [16,17].

I.3 Représentation graphique des équilibres liquide-liquide:

Les données d'équilibre liquide-liquide ternaire à température et pression fixes sont représentées le plus souvent en triangle équilatéral ou sur un diagramme de Janecke (cordonnées rectangulaires), nous limiterons notre étude au diagramme triangulaire. Ces représentations sont généralement associées respectivement à un diagramme de distribution ou un diagramme de sélectivité [13].

Les sommets du triangle correspondant aux corps pur, les points se trouvant sur les côtés correspondants aux systèmes binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondants aux mélange ternaire [10].

I.3.1 Lecture des diagrammes ternaires :

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure (I.2) rappelle les règles de lecture du diagramme [14].

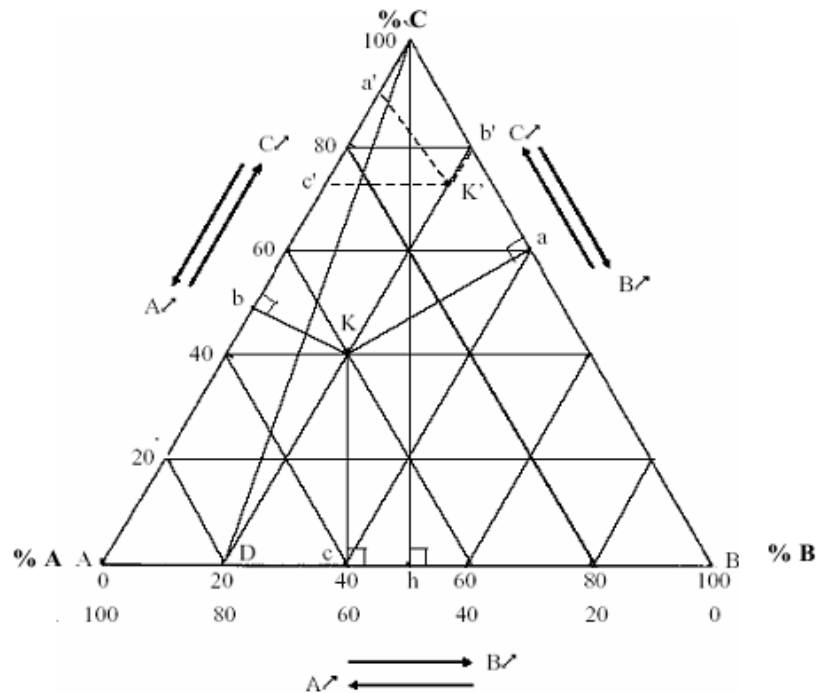


Figure (I.2): Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Il y a différentes manières pour déterminer les concentrations des trois composants :

1- Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés $Ka + Kb + Kc$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\% A = Ka = 40 \% A$$

$$\% B = Kb = 20 \% B$$

$$\% C = Kc = 40 \% C$$

Soit $Ch = 100 \% = Ka + Kb + Kc = 1$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

2- On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC :

$CA = Ca' + a'c' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100 \% = Ca' + Cb' + Ac'$ et les fractions de chaque constituant sont :

$$\% A = Ca' = 10 \% A$$

$$\% B = Cb' = 20 \% B$$

$$\% C = Ac' = 70 \% C$$

3- Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique.

I.3.2 Règle des mélanges (Relation barycentrique) :

Considérons un mélange ternaire (A+B+C) de masse R (kg) qui est mélangé à un mélange ternaire (A+B+C) de masse E (kg) mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A+B+C) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure (I.3).

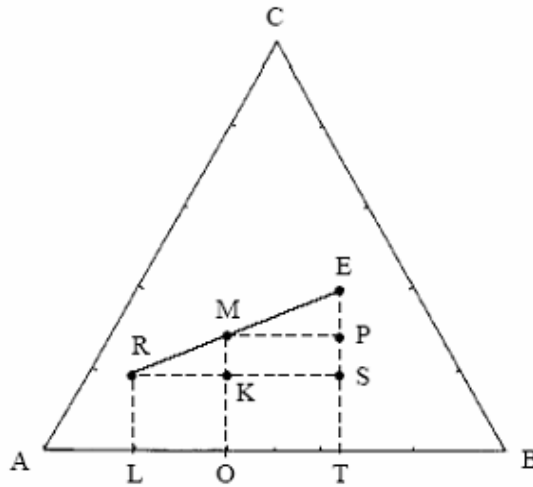


Figure (I.3): Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

○ **Bilan massique global:**

$$R + E = M$$

R : masse (kg) du mélange R.

E : masse (kg) du mélange E.

M : masse (kg) du mélange M.

○ **Bilan massique sur le constituant C:**

$$Rx_R + Ex_E = Mx_M$$

$$x_R = \overline{RL} = \%C \text{ dans } R$$

$$Rx_R + Ex_E = (R + E)x_M$$

$$x_E = \overline{ET} = \%C \text{ dans } E$$

Soit :

$$x_M = \overline{MO} = \%C \text{ dans } M$$

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} \quad (\text{I.12})$$

Les relations dans les triangles semblables donnent $\frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}$ (I.13)

Les relations (I.12) et (I.13) conduisent à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}} \quad (\text{I.14})$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E. Ainsi lorsque :

- $\frac{R}{E} > 1$: le point M est plus proche de R que de E.
- $\frac{R}{E} < 1$: le point M est plus proche de E que de R.

Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés des coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants [18].

I.4 Composition des phases à l'équilibre:

I.4.1 Les droites d'équilibre:

Le segment de droite qui joint les deux points figuratifs de deux phases en équilibre (E et R) et qui contient le point M (point figuratif du mélange global) est appelé *droite d'équilibre* (figure 1.4).

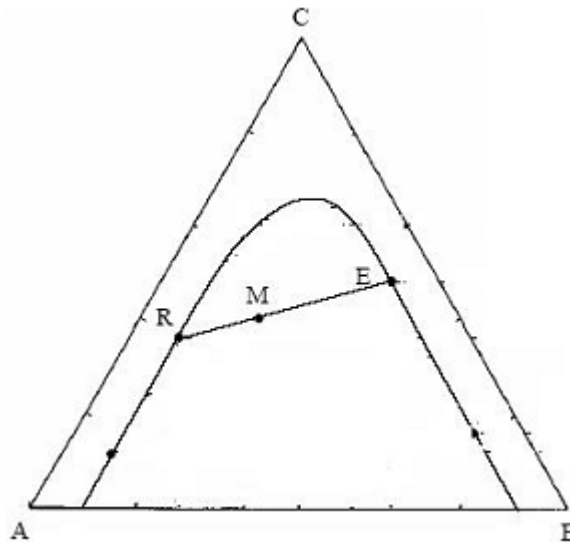


Figure (I.4): Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible.

On détermine les droites d'équilibre à partir des données expérimentales, on réalise des séries des mélanges ternaires formant deux phases. L'analyse des deux phases en équilibre permet à déterminer les compositions des points figuratifs de chacune des

deux phases (E et R) et de les situées sur le triangle de composition, la droite qui relie ces deux points représente une droite d'équilibre (figure I.4) [19].

I.4.2 Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution «D» représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température. Il est peu influencé par la pression [12].

$$D = \frac{y_B}{x_B} \quad (\text{I.15})$$

Où :

y_B et x_B : sont les titres en soluté dans les deux phases extrait et raffinat respectivement.

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La relation $y=f(x)$ est représentée par une courbe appelée *courbe de distribution* mentionnée dans la figure (I.5).

La courbe de distribution traduit la relation entre la teneur en soluté de l'extrait et celle du raffinat en équilibre. Il peut arriver que la courbe de distribution coupe la première bissectrice, on dit alors qu'il y a solutropie.

Chaque point de la courbe représente un équilibre et se déduit de la position des droites d'équilibre sur le diagramme triangulaire [20].

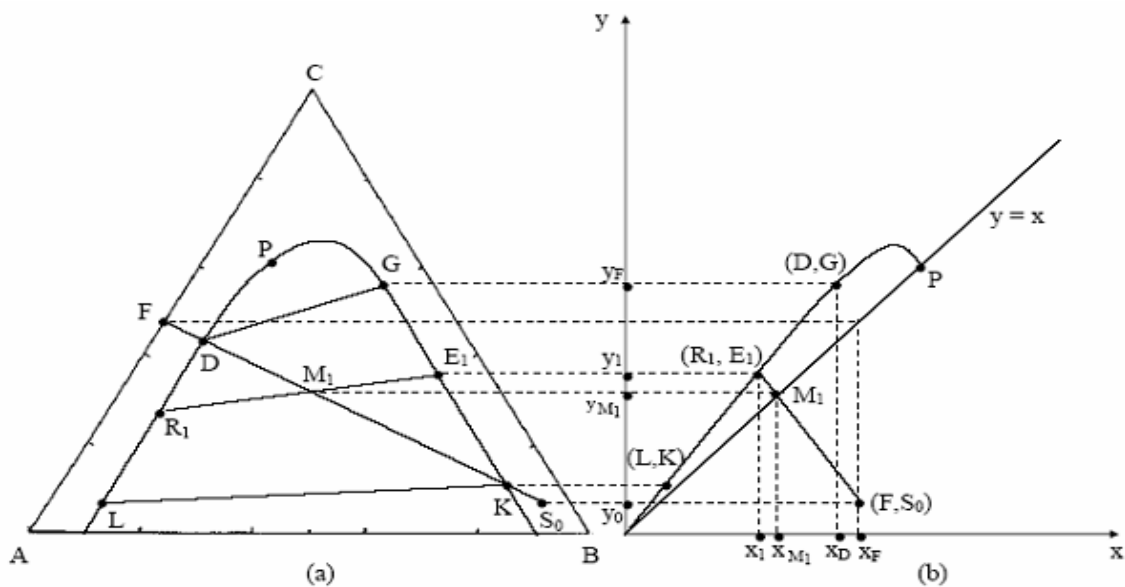


Figure (I.5): Courbe de distribution.

I.4.3 Sélectivité :

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant [12]. Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations y_B et x_B par les concentrations des phases sans solvant Y_B et X_B , ces concentrations sont exprimées comme suit :

$$Y_B = \frac{y_B}{y_A + y_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{x_B}{x_A + x_B} \quad (\text{I.16})$$

Ou plus simplement la sélectivité est le rapport des coefficients de distribution du soluté et de diluant.

$$\beta = \frac{D_B}{D_A} = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (\text{I.17})$$

- Le solvant est sélectif pour le constituant B (l'extrait s'enrichit en soluté) si : $D_B > D_A$ donc $\beta > 1$.
- Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si : $D_B < D_A$ donc $\beta < 1$.

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant [20].

CHAPITRE II

*LES SOLUTIONS
ELECTROLYTES ET
L'EFFET DE SEL*

Ce chapitre est consacré à une expression générale sur les solutions électrolytes et leurs propriétés ainsi que le comportement d'un électrolyte dans l'eau. Une revue bibliographique sur l'effet de sel et leurs théories ainsi que la caractérisation mathématique de ce phénomène sont exposés.

II.1 Les solutions électrolytes:

II.1.1 Définition :

Une solution électrolytique est de façon générale constituée de trois catégories d'espèces :

- 1) Les ions issus de la dissolution de sels ou de la dissociation d'électrolytes moléculaires.
- 2) Le solvant dont sa présence est indispensable afin de stabiliser les ions.
- 3) Eventuellement on trouve également des solutés moléculaires, que ce soit la forme moléculaire d'électrolytes partiellement dissociés ou bien d'autres molécules solubilisées dans la solution ionique.

Le degré de dissociation des électrolytes (sel) dépend fortement de la nature du solvant mis en œuvre. En effet, le pouvoir dissociant de celui-ci est, en particulier, en fonction de sa constante diélectrique D [21].

On peut définir un électrolyte $A_{\nu^-}C_{\nu^+}$ comme un composé qui se dissocie dans un solvant en ions suivant la réaction ci-dessous:



ν^- et ν^+ étant les coefficients stœchiométriques de l'anion A^{Z^-} et du cation C^{Z^+} .

Z^- et Z^+ les valeurs du nombre de charges porté par chaque ion.

Ces grandeurs sont reliées entre elles par le principe de l'électroneutralité :

$$\nu^- |Z^-| = \nu^+ |Z^+| \quad (\text{II.2})$$

L'électrolyte est dit «fort» si la dissociation est totale, l'équilibre (II.1) est alors totalement déplacé vers la droite. Si la dissociation est partielle, il y a coexistence de la forme moléculaire du soluté et des espèces ioniques issus de la dissociation et on parlera d'un électrolyte «faible» [22].

Les ions présents en solution peuvent être soit libre et indépendants les uns des autres, soit associés en paires (cation/anion). La force d'interaction entre ces particules vaut selon la loi de Coulomb :

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle :

→ r : est la distance séparant les deux ions de centre à centre.

→ U : est l'énergie potentielle du système biparticulaire, où :

$$U = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (\text{II.4})$$

→ ϵ : est la constante diélectrique du milieu.

→ e : est la charge de l'électron ($e = 4,8029 \cdot 10^{-10} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

La relation (II.3) devient donc :

$$F = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi\epsilon r^2} \quad (\text{II.5})$$

II.1.2 Propriétés des électrolytes:

II.1.2.1 Force ionique :

Comme on le verra dans le chapitre suivant (Modèle Debye-Hückel) [23], la force ionique est une grandeur liée à la contribution des interactions électrostatiques :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (\text{II.6})$$

Où :

c_i : la concentration de l'ion i .

Z_i : le nombre de charge l'ion i .

Il est possible également de définir cette force ionique en fonction de la molalité (nombre de mole par kg de solvant) ou de la concentration [21].

II.1.2.2 Coefficient d'activité moyen:

Malgré des discussions récentes concernant l'activité d'un ion isolé (Wilczek-Vera et al, 2006) [24], 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 [21].

Pour une solution d'électrolyte fort $A_{\nu^-}C_{\nu^+}$ dans un solvant S [25]:

$$G = \sum N_i \mu_i = N_s \mu_s + N_+ \mu^+ + N_- \mu^- \quad (\text{II.7})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Sachant que : } N_+ = \nu^+ N_{sel} \\ N_- = \nu^- N_{sel} \end{array} \right\} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{D'où : } N_{sel} = \frac{N_- + N_+}{\nu^- + \nu^+} \quad (\text{II.9})$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + N_{sel} RT \nu^+ \ln \gamma_+ + N_{sel} RT \nu^- \ln \gamma_- \quad (\text{II.10})$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + N_{sel} RT \ln \gamma_+^{\nu^+} + N_{sel} RT \ln \gamma_-^{\nu^-} \quad (\text{II.11})$$

Et comme le nombre de moles d'ion (N_{ion}) est proportionnel au nombre de moles en sel (N_{sel}) :

$$N_{ion} = N_+ + N_- = (\nu^+ + \nu^-) N_{sel} \quad (\text{II.12})$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + \frac{N_- + N_+}{\nu^- + \nu^+} RT \ln \gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-} \quad (\text{II.13})$$

On ne peut pas séparer expérimentalement le produit $\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-}$, d'où l'introduction d'une notion géométrique d'un seul coefficient moyen de l'ion : $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-})^{1/(\nu^- + \nu^+)}$

On écrit alors :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\nu^+ \ln \gamma_+ + \nu^- \ln \gamma_-}{\nu^+ + \nu^-} \quad (\text{II.14})$$

II.1.2.3 Coefficient osmotique:

Le coefficient d'activité moyen du solvant est généralement exprimé à l'aide d'une grandeur différente, appelée le coefficient osmotique (ϕ). Le coefficient osmotique est une grandeur sans dimension et en fonction de la température [25]. Il est relié à l'activité du solvant par la relation suivante :

$$\phi = -\ln(a_s) \frac{x_s}{\sum_{ion} x_{ion}} \quad (\text{II.15})$$

II.1.2.4 Molalité:

Pour l'étude des solutions d'électrolytes, beaucoup de modèles se basent sur des concentrations en soluté exprimées en molalité, et non en fraction molaire [25].

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 :

$$m_i = \frac{n_i}{m_s} = \frac{x_i}{x_s M_s} \quad (\text{II.16})$$

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.

On peut passer de la fraction molaire à la molalité et inversement.

II.2 La solvation dans les solutions aqueuses des sels:

Les sels se dissolvent dans un solvant lorsque leur molécules ou leurs ions sont attirées par les molécules du solvant et se séparent du cristal. Les interactions existantes en solution entre les molécules ou les ions séparés du sel et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé *solvation* [26].

L'eau est un excellent solvant grâce à sa polarité. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs. L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques, et dissocie donc facilement les ions.

Les figures suivantes (II.1 et II.2) représentent un schéma qui explicite le phénomène de la solvation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogène créées entre les molécules du solvant. Les cavités d'hydratation sont également représentées, qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

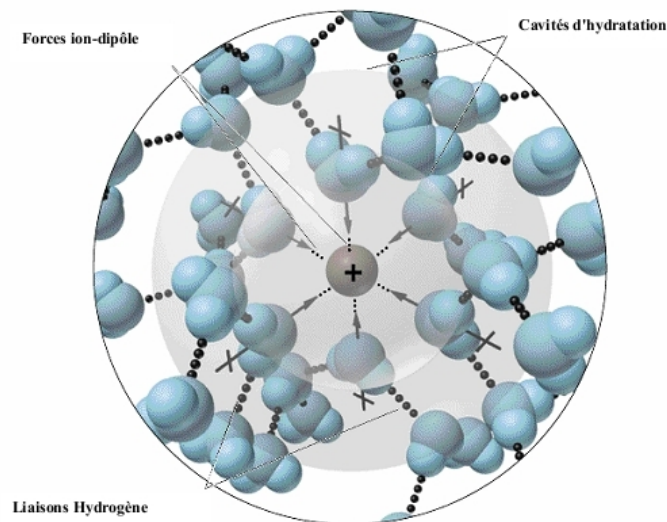


Figure (II.1): Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attire par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

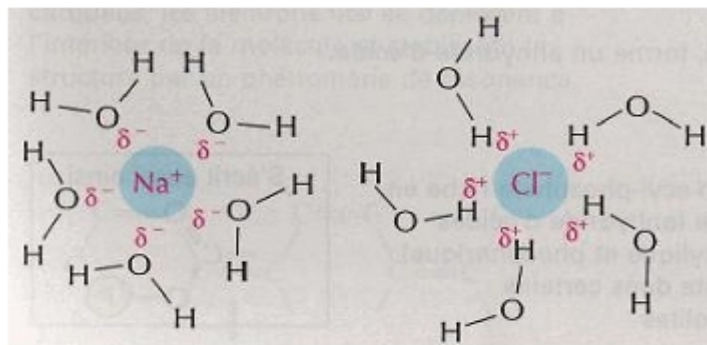


Figure (II.2): Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. La solvation est d'autant plus importante que les ions sont petits, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion. Hribar et al[27] ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux [28].

II.3 L'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques:

Parmi les plusieurs critères de sélection des solvants, le coefficient de distribution et le facteur de sélectivité qui sont des valeurs importantes puisqu'ils mesurent le pouvoir de la séparation du solvant. Pour augmenter le coefficient de distribution ainsi que le facteur de sélectivité d'un solvant, on peut ajouter un sel. La présence du sel dans la phase liquide a une influence substantielle sur l'équilibre du système et peut provoquer l'effet « *salting-out* » ou l'effet « *salting-in* », cette dernière effet peut être utilisée pour récupérer des sels à partir des solutions aqueuses concentrées [29].

Cependant, une attention limitée est donnée pour appliquer ce phénomène dans les opérations industrielles. En fait, relativement peu de données ont été réalisées sur l'effet des divers sels sur l'extraction des non-électrolytes à partir de la solution aqueuse [30].

II.3.1 Définition:

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel «*salting effect*». Ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentrations du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet «*salting-out*» et l'effet «*salting-in*», respectivement [29]. Mathématiquement, l'influence de l'électrolyte sur la solubilité d'un non-électrolyte peut être exprimée par l'équation physique suivante qui est généralement connue sous le nom d'équation de Setschenow [31]:

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^{\circ}}{x_{2Aqu}} = k_s x_{sAqu} \quad (\text{II.17})$$

Où :

x_{2Aqu} et x_{2Aqu}° : les concentration du non-électrolyte (soluté) dans la phase aqueuse avec et sans sel, respectivement, en équilibre avec la même concentration du soluté dans la phase organique.

x_{sAqu} : la concentration du sel dans la phase aqueuse.

k_s : une constante dépend du sel.

Une valeur positive pour cette constante indique le «*salting-out*», et une valeur négative indique le «*salting-in*».

Il doit noter que l'équation du Setschenow tient compte seulement pour des solutions contenant des concentrations élevées d'électrolyte (supérieur à 2 ou 3 M) [26].

Des études initiales par Brønsted ont montré la valeur numérique de la constante du sel (k_s), qu'elle peut-être égale au produit de ses composants cationique et anionique, mais plus tard, le travail de Larsson et Gross a prouvé que cette constante être:

$$k_s = k^+ + k^- \quad (\text{II.18})$$

Où : k^+ et k^- sont les constantes cationique et anionique du sel, respectivement.

Puisque les différents cations et anions ont des constantes du sel différentes, leurs combinaisons (tel que les différents sels) sont différenciées selon leurs propensions pour provoquer l'effet «*salting-out*». Ceci est dû à leur structure variable, leur taille, leur densité, hydratation et le constant diélectrique (également connu comme la polarisabilité) des sels [29].

L'équation (II.17) de Setchenow est utilisée par Swabb et Morgan [32] pour exprimer l'effet de sel :

$$\ln \left[\frac{(W_{2Aqu} / W_{1Aqu})^\circ}{(W_{2Aqu} / W_{1Aqu})} \right] = k_s \frac{W_{sAqu}}{W_{1Aqu}} \quad (\text{II.19})$$

$\frac{W_{2Aqu}}{W_{1Aqu}}$: rapport des fractions massiques du soluté par le diluant dans la phase aqueuse.

$\frac{W_{sAqu}}{W_{1Aqu}}$: rapport des fractions massiques du sel par le diluant dans la même phase.

k_s : une constante.

Swabb et Morgan [32], étudiaient l'effet du sulfate de sodium sur la distribution de l'acide acétique entre le benzène et l'éther isopropyl, pouvaient corréliser leurs résultats en utilisant l'équation de Setchenow [31].

Sur la base de considérations thermodynamiques, d'autres expressions empiriques ont été aussi dérivées, dont l'une des plus importantes est celle de McDevit et Long [33] et qui est exprimée comme suit :

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^\circ}{x_{2Aqu}} = k_s x_{sAqu} + k_c (x_{2Aqu} - x_{2Aqu}^\circ) \quad (\text{II.20})$$

k_c et k_s sont des constantes.

On remarque qu'on trouve la même équation proposée par Setchenow si l'un des deux termes suivants k_c ou $(x_{2Aqu} - x_{2Aqu}^\circ)$ est négligeable.

La corrélation des données d'équilibre pour les systèmes ternaires tombe dans deux catégories générales graphiques et mathématiques, les méthodes graphiques récapitulées par Treybal [34] exigent beaucoup de données pour leurs applications réussies. Des corrélations mathématiques [35-38] permettent d'exprimer les données d'équilibre comme fonction linéaire de deux variables de concentration. Cependant, la corrélation de Hand [39] introduit la distribution du soluté comme variable :

$$\log \left(\frac{x_{2Org}}{x_{3Org}} \right) = \log A_0 + B_0 \log \frac{x_{2Aqu}}{x_{1Aqu}} \quad (\text{II.21})$$

Avec x_{2Aqu} et x_{1Aqu} sont les concentrations du soluté et de l'eau respectivement dans la phase aqueuse.

x_{2Org} et x_{3Org} sont les concentrations du soluté et du solvant dans la phase organique. En exprimant les constants logarithmiques A_0 et B_0 comme des fonctions linéaires de la concentration en sel.

Eisen et Joffe [40] ont repris cette dernière corrélation en l'exprimant comme suit pour les systèmes quaternaires en présence de sel :

$$\log \left(\frac{x_{2Org}}{x_{3Org}} \right) = a + bx_s + (c + dx_s) \ln \left(\frac{x_{2Aqu}}{x_{1Aqu}} \right) \quad (\text{II.22})$$

x_s : la concentration du sel exprimé en (mole sel/mole d'eau), a , b , c et d sont des constantes qui dépendent de la nature du soluté et du sel ainsi que la température, ils sont indépendantes de la concentration du sel.

II.3.2 Théories de l'effet de sel:

L'effet de l'addition des sels dans les solutions des non-électrolytes est très complexe, principalement parce qu'il existe un grand nombre de différents types d'interactions intermoléculaires qui sont produits entre l'ion et le solvant, l'ion et le non électrolyte et le non-électrolyte et le solvant.

Plusieurs théories qualitatives et quantitatives accentuent les différents interactions intermoléculaires ont été présentés dans ce qui suit [30,41,42]:

II.3.2.1 Théorie d'hydratation:

Cette théorie, qui constitue la plus ancienne et la plus simple explication de l'effet «*salting-out*», montre que les ions en solution sont en attraction et sont par conséquent entourés par une couche des molécules d'eau, généralement ce processus désigné sous le nom d'hydratation ionique.

Quand un électrolyte (sel) est ajouté à une solution d'un non-électrolyte (soluté), ils se disputent entre eux sur les molécules d'eau. Comme prévu, la compétition est gagnée par les ions d'électrolyte (ou des ions avec une affinité relativement forte pour l'eau), et ceux du non-électrolyte (ou des ions avec une affinité relativement faible pour le solvant) perdent. D'autre part, l'addition de l'électrolyte permettant au coefficient d'activité du non-électrolyte de se changer. L'augmentation du coefficient d'activité se nomme l'effet «*salting-out*» tandis que la diminution se nomme l'effet «*salting-in*». Selon la théorie d'hydratation, le «*salting-out*» est le résultat du changement de rôle des molécules d'eau qui, initialement, se comportaient comme des molécules de solvant. C'est dû de l'orientation préférentielle des molécules d'eau autour les ions du sel qui peut causer la diminution d'hydratation et par conséquent la solubilité des ions du non-électrolyte. Le nombre de molécules d'eau entourant chaque ion de sel est nommé *le nombre d'hydratation de l'ion*.

Bien que cette avère un succès considérable quand elle est appliquée aux solutions aqueuses des non-électrolytes, cependant, cette théorie n'explique pas la grande variation dans les nombres d'hydratation obtenu par l'effet «*salting-out*». On peut représenter cette théorie par un schéma simple dans la figure (II.3).

THEORIE D'HYDRATATION

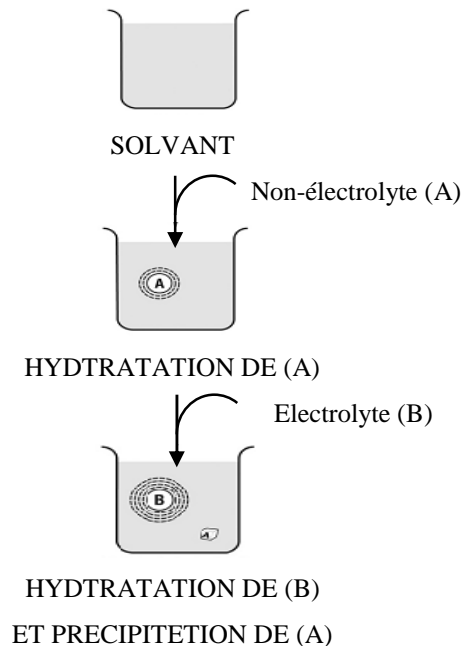


Figure (II.3): Représentation schématique de la théorie d'hydratation.

II.3.2.2 Théorie de dipôle d'eau :

Pour surmonter le problème de «*salting-in*», Kruyt et Robinson en 1926 ont suggéré que la structure du solvant joue un rôle important dans la détermination des effets du sel, un facteur qui a reçu très peu d'attention jusqu'en 1945. La théorie a été en grande partie ignorée jusqu'en 1981, quand elle a été encore développée par Treiner, mais plus tard a été étendue dans les années 90 par autre chercheurs. Ils sont montrés que les variations des effets spécifiques des sels aux différents non-électrolytes pourraient résulter du fait que les dipôles d'eau autour un ion sont orientés. Ainsi, s'il y a une orientation préférée des molécules d'eau vers un soluté polaire, alors les ions du même signe devraient avoir une tendance de favoriser sa solubilité «*salting-in*», tandis que ceux du signe opposé, qui devrait orienter les molécules d'eau défavorablement, devraient avoir une tendance pour diminuer sa solubilité «*salting-out*». Ce modèle est illustré sur la figure (II.4). Il est également possible que la structure de l'électrolyte elle-même pu jouer un rôle axial en déterminant l'effet de sel.

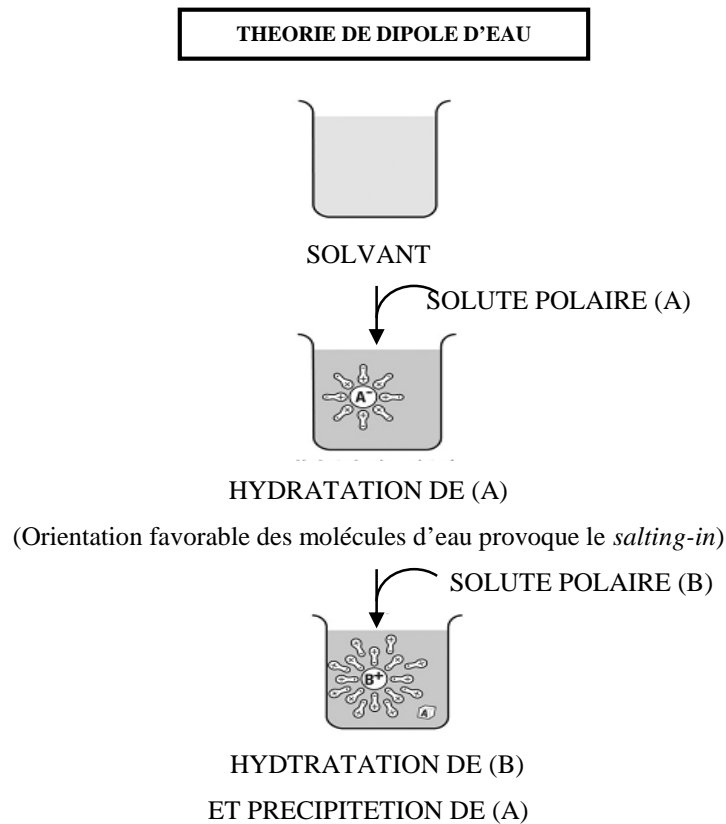


Figure (II.4): Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau.

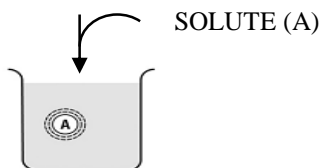
II.3.2.3 Théorie électrostatique:

La théorie électrostatique explique les effets du sel en basant sur le changement du constant diélectrique de la solution. Debye et McAulay [43], Debye et Butler [44] ont dérivé des équations pour le calcul du coefficient d'activité des non-électrolytes dans les solutions diluées de sel. D'après leur équations, l'effet «*salting-out*» aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non-électrolyte est inférieure que celle de l'eau, dans le cas contraire c'est l'effet «*salting-in*». Cette théorie prédise la dépendance de la constante du sel (k_s) avec la taille des molécules du non-électrolyte, c'est-à-dire le degré de «*salting-in*» des solutés non-polaires augmente avec la taille des ions. Ce modèle est montré dans la figure (II.5).

THEORIE ELECTROSTATIQUE

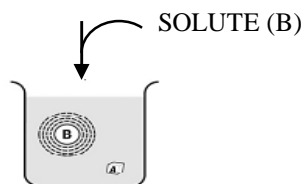


SOLVANT



HYDRATATION DE (A)

(La solution saturée en A a une constante diélectrique plus élevée que celle de l'eau, le salting-in)



HYDRATATION DE (B)
ET PRECIPITATION DE (A)

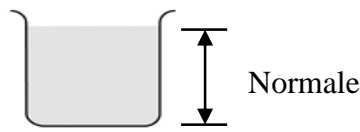
(La solution saturée en B a une constante diélectrique plus élevée que celle de l'eau, le salting-out)

Figure (II.5): Représentation schématique de la théorie électrostatique.

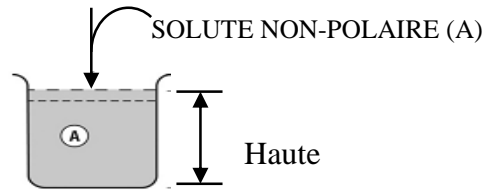
II.3.2.4 Théorie de la pression interne:

En 1899, Euler a fait une observation empirique que la dissolution aqueuse de l'acétate d'éthyle a causée un rétrécissement du volume d'eau. Il a également noté que l'ordre croissant de ces contractions de volume sur la dissolution des différents sels était reliée, dans le même ordre, à une augmentation de l'effet «*salting-out*». Plus tard, selon le concept de la pression interne proposé par Tammann [45] et appliqué par McDevit et Long, une explication peut-être donnée par la contraction en volume totale lors de l'addition du sel dans l'eau. En d'autre terme c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvations rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non-électrolyte et ayant pour résultat l'effet «*salting-out*». Inversement, une augmentation du volume total lors de l'addition du sel produirait l'effet opposé connu comme «*salting-in*». Cette théorie est schématiquement représentée sur la figure (II.6).

THEORIE DE LA PRESSION INTERNE

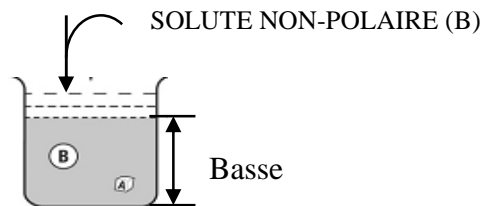


SOLVANT



HYDRATATION DE (A)

(Basse pression interne des molécules du solvant provoque le salting-in)



HYDRATATION DE (B)
ET PRECIPITATION DE (A)

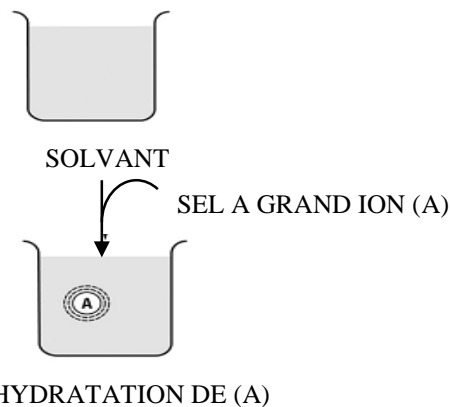
(Haute pression interne des molécules du solvant provoque le salting-out)

Figure (II.6): Représentation schématique de la théorie de la pression interne.

II.3.2.5 Théorie basée sur les forces de Van Der Waals:

Cette théorie se base sur des interactions électrostatiques résultant entre les ions et les molécules neutres. Des telles interactions intermoléculaires, lesquelles connues par les forces de Van Der Waals, peuvent être groupées en deux types : attractives et dispersives. Ces derniers ont été suggérés pour jouer un rôle appréciable dans l'effet de sel. Une représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals est présentée sur le schéma (II.7).

THEORIE DES FORCES DE VAN DER WAALS



(Diminution des forces de Van Der Waals provoque le salting-in)

Figure (II.7): Représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals.

Le concept des forces de Van Der Waals est soutenu par le fait qui a prévu l'effet «*salting-in*» des ions (également connu sous le nom d'hydrotropisme). Pour expliquer plus loin l'effet «*salting-in*», Desnoyer et al ont démontré que la dissolution des sels à grands ions augmente la structure d'eau, diminue l'entropie du système, laquelle augmente la solubilité, et par conséquent cause le «*salting-in*». La théorie basée sur les forces de Van Der Waals explique seulement l'effet «*salting-in*».

II.3.3 Signification générale de l'effet «*salting-out*»:

Le phénomène «*salting-out*» est d'intérêt fondamental. Son étude peut fournir plusieurs d'information d'importance théorique à comprendre la nature complexe des interactions entre les ions et les molécules du solvant.

Puisque le «*salting-out*» augmente la récupération des solutés, il a tout à fait beaucoup d'applications industrielles. Par exemple, il est employé pour la purification des produits chimiques (synthétiques et semi-synthétiques), pharmaceutiques, pétrolières et la purification des enzymes [30].

II.3.4 Application de l'effet de sel:

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide a connu un grand développement, de par l'importance de ce phénomène et leurs applications dans divers secteurs : industriel, agricole, médical...etc. Ceci est aussi démontré par le grand nombre de travaux de recherches scientifiques menés au cours, qui sont rapportés dans la littérature et qui font intervenir ces espèces électrolytes.

Cependant, l'effet de sel sur la distribution du soluté entre deux phases liquides dans les opérations d'extraction a suscité peu d'attention où le seul travail sur l'utilisation de la solution de sel est dû à Meissner et al qui ont étudié la déshydratation extractive d'une solution de méthylethylcétone dans l'eau par le chlorure de calcium. Ce type d'étude peut être d'une signification importante dans de tels systèmes où le soluté préfère la phase aqueuse à la phase organique. Ramana Rao et Subba Reddy et al, Narayana et al ont étudié l'effet de chlorure de sodium, chlorure de calcium, chlorure d'ammonium et sulfate de potassium sur la distribution de l'acide acétique entre la phase aqueuse et la phase de benzène. Dans le système étudié, l'augmentation de la concentration du soluté dans la phase du solvant s'est produite avec l'augmentation de la concentration en sel entre 10% et 20%. Les résultats ont montré que l'addition des sels peut changer favorablement la sélectivité d'un solvant.

L'effet de chlorure de sodium, chlorure de lithium, chlorure de magnésium et le chlorure de potassium sur la distribution de l'acide acétique, l'acide propénoïque et l'acide butyrique entre la phase de benzène et la phase aqueuse à la température 25°C a été étudié par Edwin et al, Maulin et al. Ces derniers ont trouvé que pour tous les systèmes étudiés, le système (Eau+Acide Acétique+Benzène) exhibe une solutropie avec l'addition du chlorure de magnésium et l'effet du chlorure de lithium diminue avec l'augmentation du nombre d'atome de carbone dans l'acide carboxylique.

CHAPITRE III

*MODELISATION
THERMODYNAMIQUE
DES SOLUTIONS
ELECTROLYTES*

Ce chapitre a donc pour but de donner une idée générale sur les modèles thermodynamiques les plus utilisés pour la modélisation des systèmes non-électrolytes et aussi des systèmes électrolytes tout en insistant sur les idées fondamentales qui ont été à la base de leur développement.

III.1 Modèles thermodynamiques pour les systèmes non-électrolytes:

Pour les systèmes non-électrolytes, les modèles thermodynamiques les plus utilisés sont : le modèle de Wilson, le modèle UNIQUAC, le modèle NRTL et le modèle UNIFAC,...etc. [46].

III.1.1 Modèle de Wilson:

Ce modèle tient compte 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. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables a été appliquée par Orye [47] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non-idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Cependant comme indiqué par Scatchard [48], l'adaptation de l'équation proposée aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire.

Prausnitz et al [49] indiquèrent des méthodes permettant de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales.

III.1.2 Modèle NRTL (Non Random Two Liquid Equation):

Le modèle NRTL proposé par Renon [50,51] assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Il tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent d'une façon non aléatoire. En fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Le modèle

NRTL donne une meilleure corrélation pour tous les types de mélange comme il peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants.

Ce modèle est également fondé sur le concept de composition locale [46], mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

III.1.3 Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical):

Abrams et Prausnitz [52] ont dérivé à partir de la mécanique statistique, une nouvelle expression pour l'énergie libre d'excès pour les mélanges de molécules qui diffèrent largement dans la taille et la forme. Le modèle UNIQUAC proposé par Prausnitz considère le système comme étant un ensemble de molécules et comme dans les modèles de Wilson et NRTL, des concentrations locales sont employées. Ce modèle se compose de deux termes: un terme combinatoire qui prend en considération la différence de la taille et de la forme des molécules, et un deuxième terme résiduel qui tient en compte des interactions entre molécules. Abrams et Prausnitz ont constaté que pour les systèmes liquide-vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle et avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et multi-composants de non-électrolytes tels que : les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles,etc.

III.1.4 Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) :

Le modèle UNIFAC proposé par Fredenslund [53] est une extension de la théorie UNIQUAC des mélanges liquides. L'idée fondamentale du développement de cette théorie est que tandis qu'il y a des milliers de composés chimiques d'intérêt pour la technologie chimique, le nombre des groupes fonctionnels qui constituent ces composés est beaucoup plus petit. Par conséquent, si on suppose que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, on obtient une technique possible pour corréler les propriétés d'un très grand nombre de fluides en termes d'un nombre beaucoup plus restreint de paramètres qui caractérisent la contribution des différents groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand

nombre de mélanges binaires et multi-composants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau, les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275°K à 400°K.

III.2 Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes:

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces qui existent entre les espèces du mélange. Les systèmes électrolytes sont caractérisés par la présence des espèces moléculaires et des espèces ioniques, ayant pour résultat trois différents types d'interaction : ion-ion, molécule-molécule et ion-molécule [54].

Les interactions ion-ion sont dominées par les forces électrostatiques entre les ions. Ces forces électrostatiques sont inversement proportionnelles au carré de la distance séparant ces ions, et a ainsi un domaine plus grand que les autres forces intermoléculaires qui dépendent des puissances plus élevées de la distance réciproque. Excepté à courte distance, où d'autres forces sont relativement insignifiantes comparées aux forces électrostatiques inter-ioniqes.

Différents types de forces résultent des interactions entre molécule-molécule. Ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires. Toutes ces forces sont connues être des forces à courte distance en nature.

Les forces d'interaction ion-molécule sont également des forces à courte distance en nature. Les forces qui dominent sont des forces électrostatiques entre ions et dipôles permanents.

III.2.1 Modèle Debye-Hückel:

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Hückel [55]. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions, qui est physiquement raisonnables dans le cas

des solutions dilués mais cela n'est pas vraie lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes.

Dans la version initiale de ce modèle, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles dans un milieu continu où leurs interactions sont définies par un potentiel électrostatique. Dans la cadre de ce modèle, le coefficient d'activité moyen s'exprime par [56]:

$$\ln \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- A^{DH} \sqrt{I} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Où : } I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (\text{III.2})$$

I : est la force ionique de la solution, exprimée en concentration.

Z_i : est charge portée par les ions.

c_i : est la concentration de l'ion i .

A^{DH} : est la constante de Debye-Hückel dépendante de la température et de la constante diélectrique D_s du solvant.

$$A^{DH} = \sqrt{\frac{2\pi N_{av}}{1000}} \frac{e^2}{2,303(k_B D_s T)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{III.3})$$

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

N_{av} : est le nombre d'Avogadro ($6,0225 \cdot 10^{23}$)

T : est la température.

Les hypothèses émises sont:

- Les électrolytes se dissocient complètement dans l'eau sous forme ionique.
- Les ions sont assimilés à des sphères dures non polarisables.
- La seule force prise en compte est d'origine électrostatique.

- La répartition des ions est désordonnée.
- Le solvant eau est considéré comme un milieu diélectrique continu.

La validité de ce modèle a été démontrée pour les très fortes dilutions, cependant ce modèle appelé loi limite de Debye-Hückel n'est, dans la pratique, valable que dans un domaine de concentration très faible. Il a été ensuite étendu en tenant compte du diamètre des ions, par l'intermédiaire d'un paramètre " a' " appelé distance minimale d'approche [57,58]. La valeur de ce paramètre correspond généralement au rayon hydraté des ions, pour intégrer finalement l'influence de la solvation. Ce qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen des sels dans l'échelle des molarités. On a alors :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-Z_+ Z_- A^{DH} \sqrt{I}}{1 + B^{DH} a' \sqrt{I}} \quad (\text{III.4})$$

B^{DH} : constante dépendante de la température et de la concentration.

En utilisant la forme générale (III.4), on peut étendre le domaine de validité jusqu'à 0,05m avec un diamètre approprié. Au delà, le modèle prévoit, contrairement aux résultats expérimentaux, une déviation négative par rapport à l'idéalité [59].

A très forte dilution, le terme $B\sqrt{I}$ devient négligeable devant 1, ce qui conduit à la loi limite de Debye-Hückel. L'intérêt de la loi limite de Debye-Hückel n'est donc pas dans son application en tant que telle, mais plutôt dans le fait que tout modèle thermodynamique cohérent doit tendre, à dilution infinie, vers cette expression. Elle sert donc de référence pour tous les modèles [60].

Pour décrire mieux les forces d'interaction solvant-solvant et solvant-ion, des modèles de la thermodynamique des non-électrolytes ont été utilisés donnant naissance à ce qu'on appelle des modèles semi-empiriques. Dans ces modèles, il est habituel d'admettre deux contributions:

- une résultante des forces à longue distance et ;
- l'autre résulte des forces à courte distance.

Les termes de Debye-Hückel sont souvent utilisés pour représenter les forces à longue distance. Pour les forces à courte distance, les modèles les plus utilisés sont les modèles NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC, ...etc.

III.2.2 Modèles de composition locale:

Le concept de composition locale a été introduit par Wilson (1964). Dans la littérature on trouve principalement deux extensions de modèles de ce type au cas des solutions ioniques. Il s'agit du modèle NRTL-électrolyte et du modèle UNIQUAC-électrolyte [61].

Si on désire traiter des solutions ioniques contenant plusieurs espèces moléculaires (par exemple des solvants mixtes), il est préférable d'utiliser des modèles reposant sur un formalisme de non-électrolytes. Les modèles de composition locale supposent que la répartition spatiale des espèces n'est pas aléatoire, du fait des différences entre les énergies d'interaction [62].

De manière générale, ces modèles décrivent l'enthalpie libre d'excès comme une somme de contributions :

$$G^E = G_{ELEC}^E + G_{NRTL}^E \text{ ou } G^E = G_{ELEC}^E + G_{UNIQUAC}^E \quad (\text{III.5})$$

Où G_{ELEC}^E représente une contribution propre aux ions contenant, au minimum, un terme de type Debye-Hückel.

III.2.2. A) 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 [63] exprimé par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{iii}} = \frac{x_j}{x_i} G_{ji} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \\ \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \end{cases}$$

g_{ji} : représente l'énergie d'interaction entre les espèces i et j .

x_i : la fraction molaire globale du composé i .

τ_{ji} et α_{ji} : sont des paramètres ajustables du modèle.

α_{ji} : est un paramètre qui tient compte du caractère non aléatoire de la distribution de i et j autour de i .

L'extension du modèle aux électrolytes a été proposée par Austgen [63]. Il fait intervenir un nombre important des 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 Renon et Ball et al [64,65].

III.2.2. B) Modèle UNIQUAC-électrolyte:

Ce modèle développé à partir de la théorie de composition locale [66], a été étendu pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solution aqueuse et en solvants mixtes. 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. Ainsi, l'enthalpie libre molaire d'excès totale s'écrit :

$$g^E = g_{ELEC}^E + g_{UNIQUAC}^E \quad (\text{III.7})$$

Le terme UNIQUAC est la somme de deux contributions énergétiques différentes :

- Une contribution qui tient compte des différences de taille entre les particules (terme combinatoire) :

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\substack{\text{UNIQUAC} \\ \text{combinatoire}}} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \\ \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \end{cases}$$

r_i et q_i sont des paramètres de taille du corps pur correspondant, respectivement, au volume et à la surface.

- La deuxième contribution tient compte des interactions entre les divers composés. Elle est exprimée par le terme résiduel suivant :

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\substack{\text{UNIQUAC} \\ \text{résiduel}}} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \psi_{ji} \right) \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \psi_{ji} = \exp \left(\frac{-a_{ji}}{T} \right) \\ a_{ji} = u_{ji} - u_{ii} \end{cases}$$

u_{ji} et u_{ii} sont des énergies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle.

Ce modèle a été étendu initialement pour représenter l'influence d'électrolytes forts sur les équilibres de solvants purs et de mélanges de solvants. La représentation des coefficients d'activité moyens des espèces ioniques, et l'activité de l'eau dans des solutions binaires d'électrolytes forts est satisfaisante [67]. A forte concentration, un terme supplémentaire de type Guggenheim a été ajouté afin d'améliorer la représentation des données expérimentales. L'inconvénient de ce modèle est que le terme UNIQUAC fait intervenir beaucoup de paramètres binaires, dont certains dépendent de la température.

CHAPITRE IV

*PROCEDURE
EXPERIMENTALE*

Dans ce chapitre, on présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données de la courbe de solubilité et les droites d'équilibre pour les deux systèmes ternaires (Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane) et (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) en présence de différents sels (NaCl , Na_2SO_4 , KCl , NaNO_3) à une température ambiante 20°C et une pression atmosphérique. Toutes les expériences sont réalisées au niveau du laboratoire de chimie industrielle.

IV.1 Produits chimiques utilisés:

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques des produits chimiques utilisés ainsi que leur source et leur degré de pureté, et certaines de leurs propriétés physiques telles que la masse molaire, la densité et l'indice de réfraction.

Tableau (IV.1): Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Caractéristiques Substance	Pureté (%)	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Densité (d)	Indice de réfraction (η_D^{20})
Eau H_2O	–	ENPEC	18	0,998	1,332
Acide Acétique CH_3COOH	99,5	EDEN-LABO	60	1,049	1,37
Dichlorométhane CH_2Cl_2	Min 99	BIOCHEM Chemopharma	85	1,3	1,421
Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	95	BIOCHEM Chemopharma	46	0,789	1,359
Acétate d'éthyle $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	–	–	88	0,895	1,370
Chlorure de sodium NaCl	99,5	BIOCHEM Chemopharma	58,5	–	–
Chlorure de potassium KCl	99,5	BIOCHEM Chemopharma	74,5	–	–
Sulfate de sodium Na_2SO_4	99,0	BIOCHEM Chemopharma	142	–	–
Nitrate de sodium NaNO_3	99,0	BIOCHEM Chemopharma	85	–	–

IV.2 Techniques expérimentales:

La mesure expérimentale de l'équilibre liquide-liquide doit réaliser deux choses:

- Il faut localiser la position de la courbe de solubilité;
- Il faut déterminer la composition des phases coexistantes, qui situent les extrémités des droites d'équilibre.

Pour construire les courbes binodales ou les isothermes de la solubilité en utilisant la méthode du « Cloud Point » (point trouble) décrite par Letcher et Siswana. Les droites d'équilibres ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite par Briggs et Comings.

IV.2.1 Construction de la courbe binodale:

D'une manière générale, on détermine les points de la courbe binodale en rajoutant à un binaire hétérogène le troisième produit jusqu'à atteindre l'homogénéité. On repère le volume versé, et on calcule la composition du mélange.

La construction de la courbe de solubilité se fait en deux parties. Dans la première partie, on doit préparer une série des mélanges binaires hétérogènes (solvant+eau) de volumes connus. L'eau utilisée est mélangée avec des quantités bien déterminées du sel (5%, 10% et 20% en masse). Ensuite, les mélanges préparés ont été titré par du soluté à l'aide d'une burette. Les mélanges ont été maintenu dans un état d'agitation constante par un agitateur de type (Nahita Modèle 690) jusqu'à la disparition de la turbidité au point trouble. On note le volume du soluté versé, et à l'aide d'une micropipette, une petite quantité de la solution est prise afin de mesurer l'indice de réfraction de chaque échantillon préparée en utilisant un réfractomètre du type (WYA Abbe Réfractomètre (2WA-J)). La deuxième partie s'agit de suivre les mêmes étapes précédentes, mais cette fois les mélanges binaires initiaux sont (soluté + diluant), on ajoute le troisième élément (solvant) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

Les fractions massiques de chaque constituant sont déterminées par la relation suivante :

$$w_i = \frac{m_i}{m_T}$$

Avec:

w_i : La fraction massique du constituant (i) (Soluté, Solvant, Eau).

m_i : La masse initiale en (g) du constituant (i).

m_T : La masse totale en (g) du nouveau mélange. (Après titrage)

Les tableaux (IV.2- IV.7) résumet et rassemblent les résultats obtenus pour les systèmes (Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane) et (Eau+ Ethanol+Acétate d'éthyle +Sel) en absence et en présence de sel aux différents pourcentages massiques.

Tableau (IV.2): Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau (A)+Acide Acétique (B)+Dichlorométhane (C)).

w_A	w_B	w_C	n_D
0,946	0	0,054	1,3389
0,8212	0,12928	0,04952	1,3419
0,73998	0,19415	0,06587	1,3476
0,65951	0,27686	0,06363	1,3534
0,60287	0,31635	0,08078	1,3555
0,5585	0,35169	0,08981	1,3584
0,48433	0,40664	0,10903	1,363
0,41518	0,43573	0,1491	1,3675
0,13471	0,38005	0,48524	1,3763
0,10068	0,34643	0,55289	1,3882
0,08712	0,32916	0,58372	1,3923
0,04604	0,26845	0,68551	1,3988
0,0372	0,22968	0,73312	1,3985
0,02312	0,20224	0,77464	1,4069
0,01642	0,1034	0,88018	1,4156
0,03074	0,05378	0,91548	1,4176
0,0489	0	0,954	1,42

Tableau (IV.3): Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau (A)+Acide Acétique (B)+Dichlorométhane (C)+NaCl (S)).

<i>5% NaCl</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,9178	0	0,0822	1,3375
0,7746	0,1554	0,07	1,3535
0,6029	0,309	0,0881	1,3615
0,4487	0,429	0,1223	1,3705
0,2378	0,4396	0,3226	1,384
0,1379	0,3943	0,4678	1,3895
0,0742	0,3274	0,5984	1,3995
0,0521	0,2285	0,7194	1,403
0,0481	0,1113	0,8406	1,4196
0,0683	0	0,9317	1,4205
<i>10% NaCl</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,9345	0	0,0655	1,346
0,7878	0,1613	0,0509	1,369
0,6172	0,3234	0,0594	1,3755
0,4403	0,4463	0,1134	1,38
0,2048	0,4667	0,3285	1,383
0,1345	0,4103	0,4552	1,384
0,0695	0,3461	0,5844	1,387
0,0532	0,2449	0,7019	1,3915
0,036	0,1219	0,8421	1,3965
0,0535	0	0,9465	1,415
<i>20% NaCl</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,923	0	0,077	1,3385
0,78087	0,15832	0,06081	1,3585
0,6148	0,3058	0,0794	1,3665
0,4588	0,4579	0,0833	1,375
0,2135	0,493	0,2935	1,3875
0,0947	0,4023	0,503	1,3915
0,0453	0,3114	0,6433	1,3965
0,0271	0,218	0,7549	1,407
0,0095	0,1193	0,8712	1,416
0,03	0	0,97	1,42

Tableau (IV.4): Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système
(Eau (A)+ Acide Acétique (B)+Dichlorométhane (C)+Na₂ SO₄ (S)).

<i>5% Na₂ SO₄</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,8904	0	0,1096	1,339
0,8259	0,0915	0,0826	1,346
0,6633	0,2772	0,0595	1,359
0,4405	0,4353	0,1242	1,3715
0,3543	0,461	0,1847	1,3805
0,1286	0,413	0,4584	1,39
0,0845	0,3621	0,5534	1,3965
0,0304	0,2205	0,7491	1,414
0,0191	0,114	0,8669	1,4195
0,0512	0	0,9488	1,42
<i>10% Na₂ SO₄</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,9065	0	0,0935	1,34
0,8371	0,0915	0,0714	1,353
0,6922	0,2661	0,0417	1,3635
0,4493	0,4423	0,1084	1,3715
0,3397	0,4903	0,17	1,3755
0,2139	0,4689	0,3172	1,385
0,0694	0,3647	0,5659	1,3925
0,0211	0,24	0,7389	1,413
0,0336	0,122	0,8444	1,42
0,0512	0	0,9488	1,421
<i>20% Na₂ SO₄</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,923	0	0,077	1,347
0,8346	0,1246	0,0408	1,3545
0,678	0,2901	0,0319	1,3645
0,4425	0,4743	0,0832	1,37
0,3047	0,538	0,1573	1,3795
0,1053	0,4503	0,4444	1,3815
0,0371	0,3647	0,5982	1,389
0,0073	0,2392	0,7535	1,4025
0,0108	0,1353	0,8539	1,4175
0,0327	0	0,9673	1,423

Tableau (IV.5): Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau (A)+Ethanol (B)+Acétate d'éthyle (C)).

w_A	w_B	w_C	n_D
0,9019	0	0,0981	1,337
0,82207	0,0937	0,0843	1,344
0,75214	0,1338	0,1141	1,347
0,69062	0,1743	0,1351	1,3515
0,61662	0,205	0,1784	1,355
0,50525	0,2176	0,2772	1,3575
0,36676	0,205	0,4283	1,36
0,2352	0,1896	0,5752	1,365
0,1594	0,1678	0,6728	1,369
0,11444	0,1346	0,751	1,37
0,08115	0,0911	0,8278	1,3705
0,07103	0	0,929	1,3715

Tableau (IV.6): Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+Ethanol (B)+Acétate d'éthyle (C)+KCl (S)).

<i>5% KCl</i>			
w_A	w_B	w_C	n_D
0,9056	0	0,0944	1,339
0,8412	0,079	0,0798	1,3405
0,7415	0,154	0,1045	1,3425
0,6232	0,21	0,1668	1,3475
0,5157	0,226	0,2583	1,352
0,3425	0,2072	0,4503	1,3575
0,203	0,186	0,611	1,3615
0,1431	0,162	0,6949	1,364
0,1123	0,1219	0,7658	1,367
0,0867	0,071	0,8423	1,3695
0,0765	0	0,9235	1,37
<i>10% KCl</i>			
w_A	w_B	w_C	n_D
0,9065	0	0,0935	1,336
0,8355	0,095	0,0695	1,3395
0,7394	0,1672	0,0934	1,341
0,6268	0,226	0,1472	1,345
0,5	0,2528	0,2472	1,3506

0,3157	0,2285	0,4558	1,3556
0,1864	0,1912	0,6224	1,3612
0,131	0,154	0,715	1,3647
0,1102	0,103	0,7868	1,3685
0,0855	0,055	0,8595	1,37
0,0825	0	0,9175	1,3705

Tableau (IV.7): Données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le système (Eau (A)+Ethanol (B)+Acétate d'éthyle (C)+ NaNO₃(S)).

<i>5% NaNO₃</i>			
w_A	w_B	w_C	n_D
0,9137	0	0,0863	1,3395
0,8132	0,1166	0,0702	1,3455
0,709	0,1912	0,0998	1,354
0,5988	0,2448	0,1564	1,362
0,4742	0,2581	0,2677	1,369
0,2815	0,2285	0,49	1,374
0,1644	0,1885	0,6471	1,378
0,1115	0,1513	0,7372	1,379
0,0732	0,0844	0,8424	1,382
0,0594	0	0,9406	1,386
<i>10% NaNO₃</i>			
w_A	w_B	w_C	n_D
0,9243	0	0,0757	1,34
0,8154	0,1353	0,0493	1,3435
0,6818	0,218	0,1002	1,349
0,5845	0,2688	0,1467	1,355
0,4509	0,2955	0,2536	1,358
0,2598	0,2475	0,4927	1,365
0,1396	0,1966	0,6638	1,37
0,1003	0,146	0,7537	1,374
0,0734	0,0977	0,8289	1,378
0,0604	0	0,9396	1,38

Les courbes d'étalonnage sont construites à partir des données expérimentales obtenues précédemment, en traçant la variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions massiques du diluant, du soluté et du solvant pour chaque système. Ces courbes seront utilisées pour la détermination des données d'équilibre.

L'ensemble des résultats est représenté par les figures suivantes :

1) Système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane):

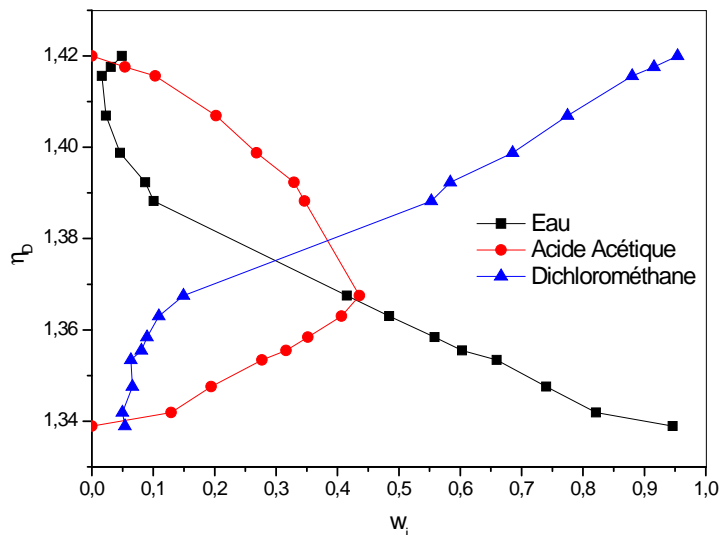


Figure (IV.1): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane).

2) Système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane + NaCl):

- Avec 5% NaCl :

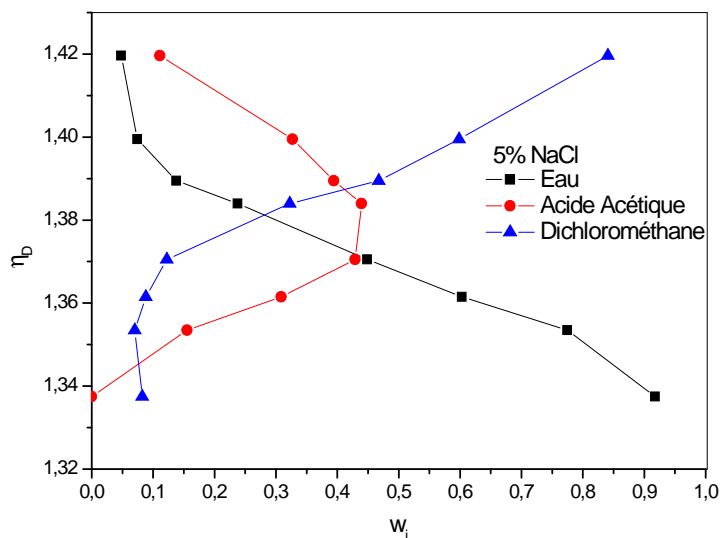


Figure (IV.2): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 5% NaCl.

- Avec 10% NaCl :

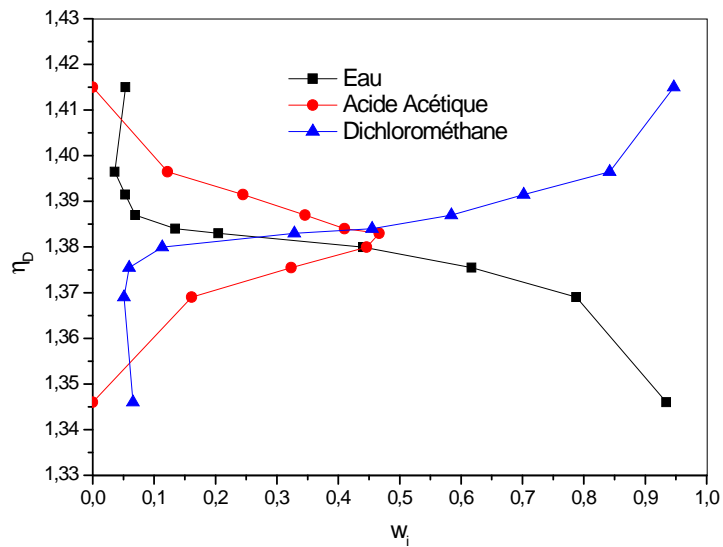


Figure (IV.3): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 10% NaCl.

- Avec 20% NaCl :

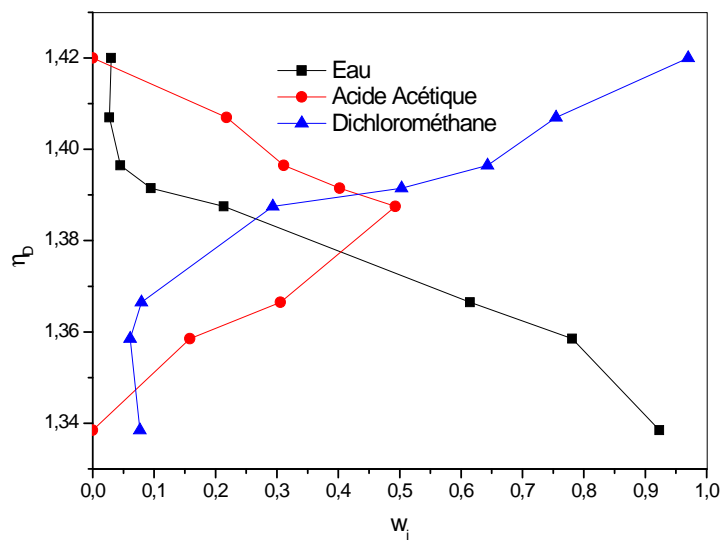


Figure (IV.4): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 20% NaCl.

3) Système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane + Na_2SO_4):

- Avec 5% Na_2SO_4 :

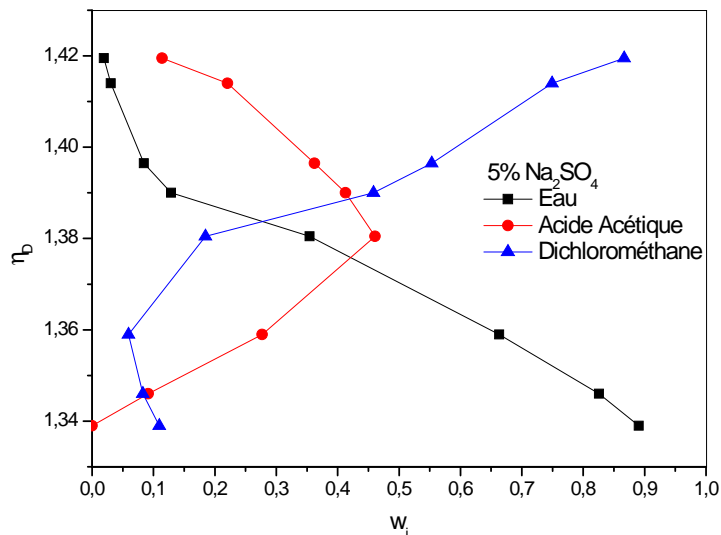


Figure (IV.5): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 5% Na_2SO_4 .

- Avec 10% Na_2SO_4 :

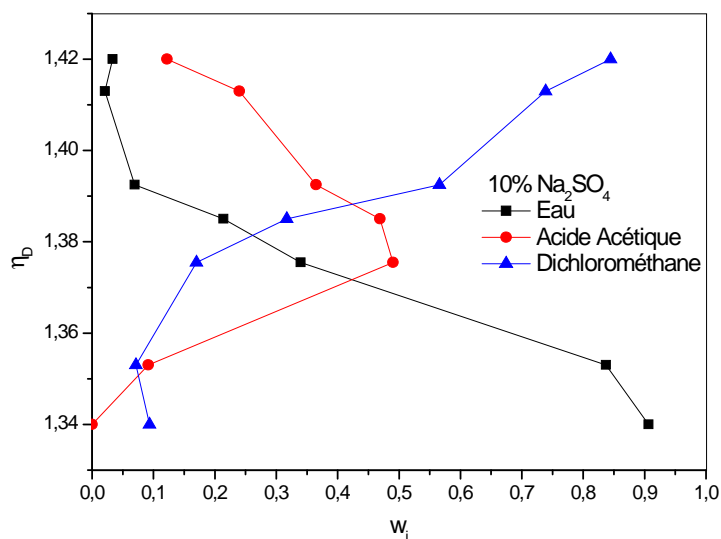


Figure (IV.6): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 10% Na_2SO_4 .

- Avec 20% Na_2SO_4 :

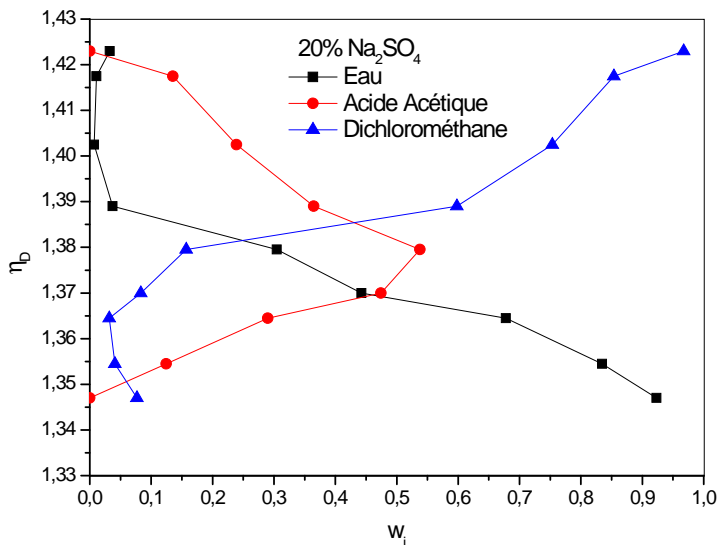


Figure (IV.7): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) à 20% Na_2SO_4 .

4) Système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) :

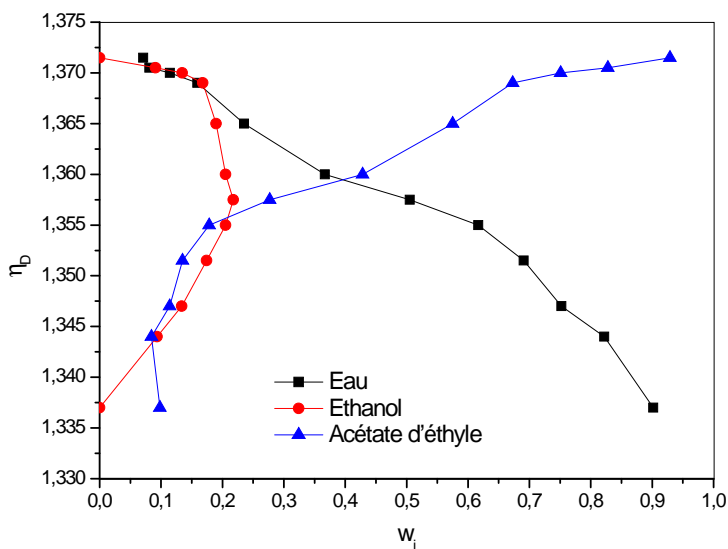


Figure (IV.8): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle).

5) Système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle + KCl):

• 5% KCl :

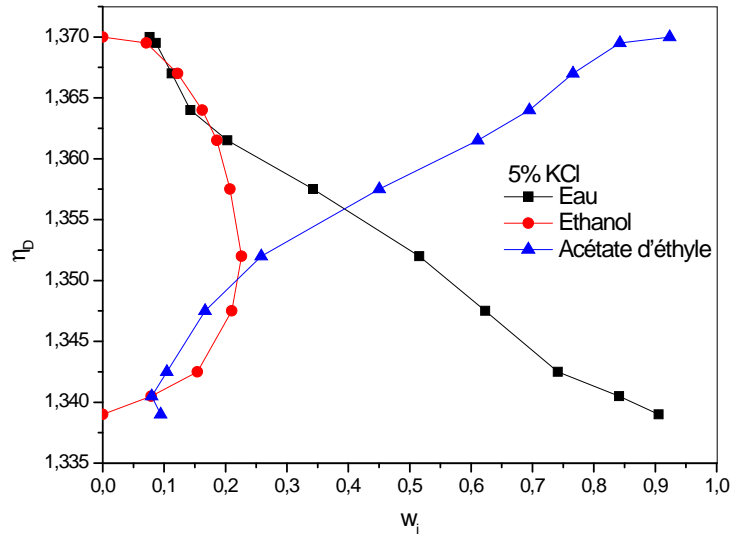


Figure (IV.9): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 5% KCl.

• 10% KCl :

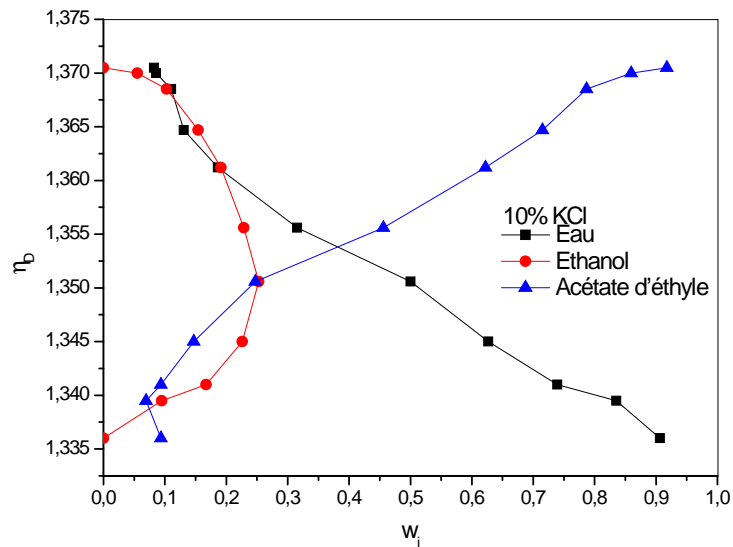


Figure (IV.10): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 10% KCl.

6) Système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle + NaNO₃):

- 5% NaNO₃ :

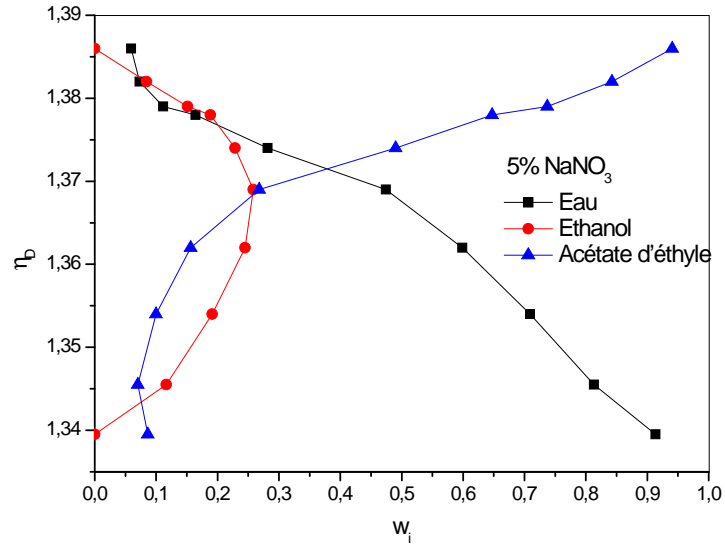


Figure (IV.11): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 5% NaNO₃.

- 10% NaNO₃ :

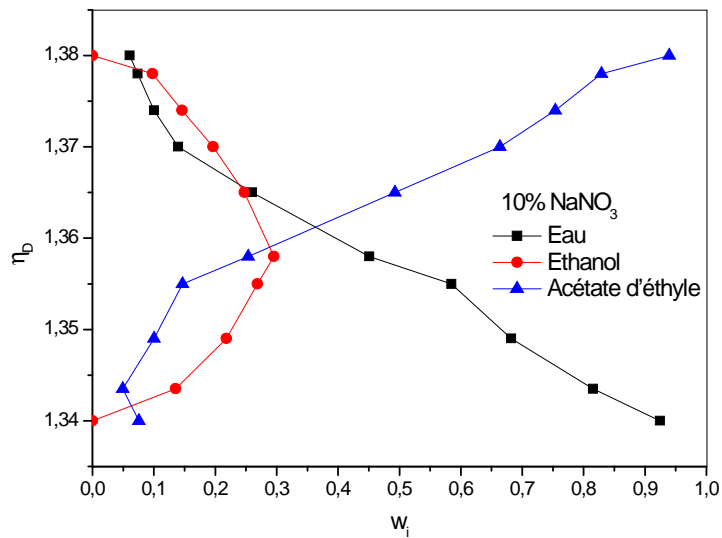


Figure (IV.12): Courbe d'étalonnage du système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) à 10% NaNO₃.

IV.2. 2 Construction des droites d'équilibre:

Pour tracer point à point les droites d'équilibre (tie-lines) des systèmes considérés on suit les étapes suivantes :

En ajoutant des quantités du sel bien déterminés aux mélanges ternaires du (solvant + soluté + diluant) de masse égale à 10g mais avec des concentrations différentes, de telle façon à obtenir des systèmes quaternaires avec des pourcentages massiques en sel égaux à 5%, 10% et 20%. Toutes les pesées sont faites à l'aide d'une balance électronique de type YP402N avec une précision de 0.01g.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 3 heures jusqu'à dissolution complète du sel et afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 250 mL pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

Les compositions de chaque constituant ont été déterminées par extrapolation à partir des courbes d'étalonnage obtenues précédemment.

Les résultats obtenus pour les droites d'équilibre seront illustrés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

*RESULTATS
ET DISCUSSIONS*

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide obtenus pour les deux systèmes considérés (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle) en absence et en présence des sels (NaCl, Na₂SO₄, KCl, NaNO₃) en utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions. A la fin de ce chapitre on cite les paramètres d'interactions du système (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle+ KCl) obtenus par l'application du modèle thermodynamique UNIQUAC.

V.1 Résultats expérimentaux:

Les résultats expérimentaux obtenus à une température ambiante de 20°C pour les deux systèmes (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle) en présence des sels (NaCl et Na₂SO₄) pour le premier système et les sels (KCl et NaNO₃) pour le deuxième système à différents pourcentages massiques du sel, selon la procédure expérimentale décrite précédemment, sont présentés dans les tableaux et les figures ci-dessous.

V.1.1 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane):

Les données d'équilibre pour le système ternaire (Eau+Acide Acétique+ Dichlorométhane) sont présentées pour les cas en absence et en présence des deux sels (NaCl et Na₂SO₄).

V.1.1.1 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) sans sel:

Les résultats sont montrés dans les tableaux et les figures suivants :

A) Courbe de solubilité:

Tableau (V.1): Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B)+ Dichlorométhane (C)).

w_A	w_B	w_C	n_D
0,946	0	0,054	1,3389
0,8212	0,12928	0,04952	1,3419

0,73998	0,19415	0,06587	1,3476
0,65951	0,27686	0,06363	1,3534
0,60287	0,31635	0,08078	1,3555
0,5585	0,35169	0,08981	1,3584
0,48433	0,40664	0,10903	1,363
0,41518	0,43573	0,1491	1,3675
0,13471	0,38005	0,48524	1,3763
0,10068	0,34643	0,55289	1,3882
0,08712	0,32916	0,58372	1,3923
0,04604	0,26845	0,68551	1,3988
0,0372	0,22968	0,73312	1,3985
0,02312	0,20224	0,77464	1,4069
0,01642	0,1034	0,88018	1,4156
0,03074	0,05378	0,91548	1,4176
0,0489	0	0,954	1,42

B) Droites d'équilibre:

Tableau (V.2): Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B)+ Dichlorométhane (C)).

Phase Aqueuse			Phase Organique		
W _A	W _B	W _C	W _A	W _B	W _C
0,6789	0,2564	0,0647	0,0219	0,0478	0,9303
0,6437	0,2877	0,0686	0,029	0,0807	0,8903
0,5807	0,3339	0,0854	0,0315	0,1167	0,8518
0,5328	0,3712	0,096	0,032	0,1491	0,8189

La représentation graphique des données des deux tableaux (V.1 et V.2) est montrée dans la figure suivante :

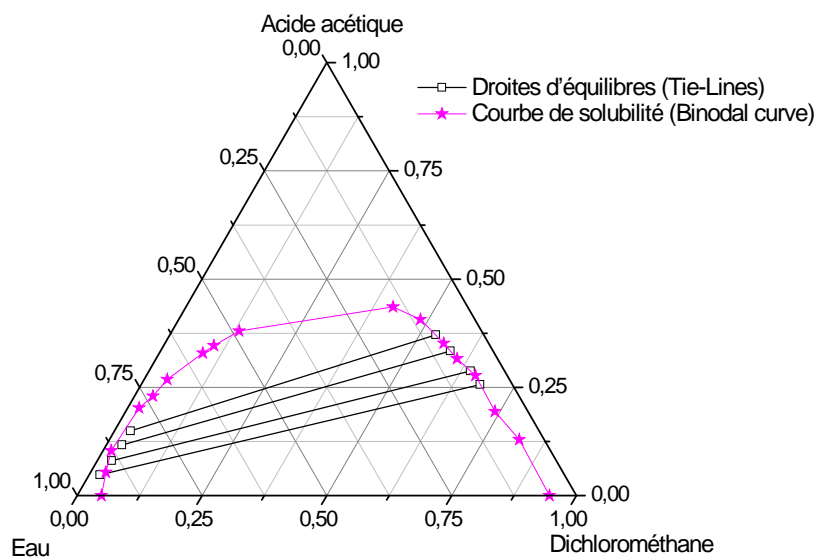


Figure (V.1): Diagramme d'équilibre du système ternaire

(Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) représentant la courbe de solubilité et les droites d'équilibre.

V.1.1.2 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) avec sel:

Les tableaux (V.3-V.6) présentent les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide pour le système (Eau + Acide Acétique +Dichlorométhane) et cela en présence du NaCl et Na₂SO₄ aux différents pourcentages massiques 5%, 10% et 20% alors que les figures (V.2 et V.4) montrent les différentes courbes de solubilité (binodales) correspondantes. Les courbes de distribution du soluté entre les deux phases aqueuse et organique sont montrées dans les figures (V.3 et V.5).

▪ Avec NaCl:

Dans cette partie on a examiné le système (Eau+Acide Acétique +Dichlorométhane) en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium. Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5%, 10% et 20% en sel sont montrés dans la section suivante.

A) Courbe de solubilité:

Tableau (V.3): Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A) + Acide Acétique(B) + Dichlorométhane (C)+ NaCl (S)).

<i>5% NaCl</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,9178	0	0,0822	1,3375
0,7746	0,1554	0,07	1,3535
0,6029	0,309	0,0881	1,3615
0,4487	0,429	0,1223	1,3705
0,2378	0,4396	0,3226	1,384
0,1379	0,3943	0,4678	1,3895
0,0742	0,3274	0,5984	1,3995
0,0521	0,2285	0,7194	1,403
0,0481	0,1113	0,8406	1,4196
0,0683	0	0,9317	1,4205
<i>10% NaCl</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,9345	0	0,0655	1,346
0,7878	0,1613	0,0509	1,369
0,6172	0,3234	0,0594	1,3755
0,4403	0,4463	0,1134	1,38
0,2048	0,4667	0,3285	1,383
0,1345	0,4103	0,4552	1,384
0,0695	0,3461	0,5844	1,387
0,0532	0,2449	0,7019	1,3915
0,036	0,1219	0,8421	1,3965
0,0535	0	0,9465	1,415
<i>20% NaCl</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,923	0	0,077	1,3385
0,78087	0,15832	0,06081	1,3585
0,6148	0,3058	0,0794	1,3665
0,4588	0,4579	0,0833	1,375
0,2135	0,493	0,2935	1,3875
0,0947	0,4023	0,503	1,3915
0,0453	0,3114	0,6433	1,3965
0,0271	0,218	0,7549	1,407
0,0095	0,1193	0,8712	1,416
0,03	0	0,97	1,42

Les données de ce tableau sont figurées dans la figure (V.2).

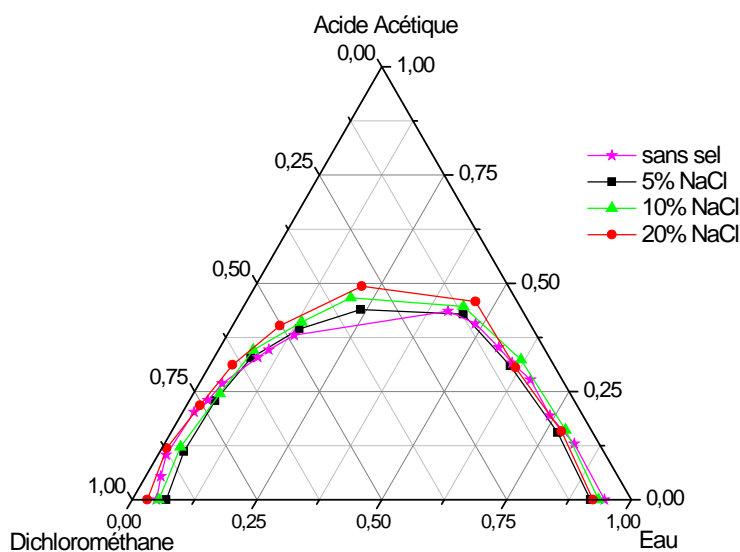


Figure (V.2): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A.Acétique+Dichlorométhane+ NaCl) à 5%, 10% et 20% du sel.

B) Droites d'équilibre:

Tableau (V.4): Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A) + Acide Acétique(B) + Dichlorométhane (C)+ NaCl (S)).

Phase Aqueuse				Phase Organique			
5% NaCl							
W _A	W _B	W _C	W _S	W _A	W _B	W _C	W _S
0,6617	0,1948	0,0713	0,0722	0,1234	0,0627	0,8111	0,0028
0,619	0,2288	0,0907	0,0615	0,1166	0,088	0,7928	0,0026
0,5638	0,2628	0,1132	0,0602	0,0942	0,1311	0,7722	0,0025
0,5235	0,3002	0,1189	0,0574	0,0671	0,1818	0,7486	0,0025
10% NaCl							
W _A	W _B	W _C	W _S	W _A	W _B	W _C	W _S
0,662	0,1873	0,0751	0,0756	0,2188	0,0792	0,6985	0,0035
0,6375	0,208	0,0794	0,0751	0,2007	0,1147	0,6812	0,0034
0,6114	0,2345	0,0803	0,0738	0,1729	0,1627	0,6614	0,003
0,5808	0,2675	0,084	0,0677	0,1581	0,2184	0,6206	0,0029
20% NaCl							
W _A	W _B	W _C	W _S	W _A	W _B	W _C	W _S
0,6958	0,1733	0,0533	0,0776	0,176	0,0918	0,7288	0,0034
0,6619	0,2061	0,0566	0,0754	0,2371	0,1387	0,621	0,0032
0,6285	0,2345	0,0657	0,0713	0,2614	0,1906	0,545	0,003
0,5709	0,2551	0,1062	0,0678	0,3064	0,2311	0,4598	0,0027

Pour plus d'exploitation des résultats de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane), les résultats sont présentés en termes de coefficient de distribution sur la figure ci-dessous.

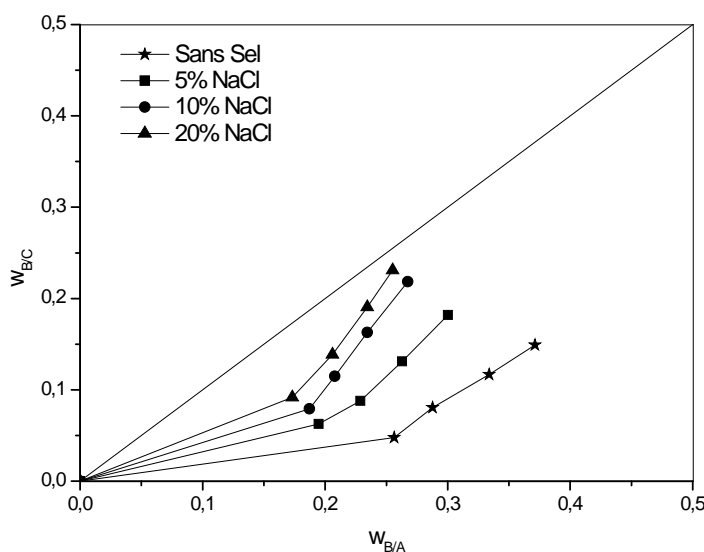


Figure (V.3): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide Acétique» entre les deux phases à 5%, 10% et 20% du NaCl.

▪ Avec Na₂SO₄:

Le même système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) est examiné en présence d'un sel bivalent et qui est le sulfate de sodium. Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux suivants.

A) Courbe de solubilité :

Tableau (V.5): Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B) + Dichlorométhane (C) + Na₂SO₄ (S)).

5% Na ₂ SO ₄			
W _A	W _B	W _C	n _D
0,8904	0	0,1096	1,339
0,8259	0,0915	0,0826	1,346
0,6633	0,2772	0,0595	1,359
0,4405	0,4353	0,1242	1,3715
0,3543	0,461	0,1847	1,3805
0,1286	0,413	0,4584	1,39
0,0845	0,3621	0,5534	1,3965
0,0304	0,2205	0,7491	1,414
0,0191	0,114	0,8669	1,4195
0,0512	0	0,9488	1,42

<i>10% Na₂SO₄</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,9065	0	0,0935	1,34
0,8371	0,0915	0,0714	1,353
0,6922	0,2661	0,0417	1,3635
0,4493	0,4423	0,1084	1,3715
0,3397	0,4903	0,17	1,3755
0,2139	0,4689	0,3172	1,385
0,0694	0,3647	0,5659	1,3925
0,0211	0,24	0,7389	1,413
0,0336	0,122	0,8444	1,42
0,0512	0	0,9488	1,421
<i>20% Na₂SO₄</i>			
W_A	W_B	W_C	n_D
0,923	0	0,077	1,347
0,8346	0,1246	0,0408	1,3545
0,678	0,2901	0,0319	1,3645
0,4425	0,4743	0,0832	1,37
0,3047	0,538	0,1573	1,3795
0,1053	0,4503	0,4444	1,3815
0,0371	0,3647	0,5982	1,389
0,0073	0,2392	0,7535	1,4025
0,0108	0,1353	0,8539	1,4175
0,0327	0	0,9673	1,423

Ces résultats expérimentaux sont représentés dans la figure suivante :

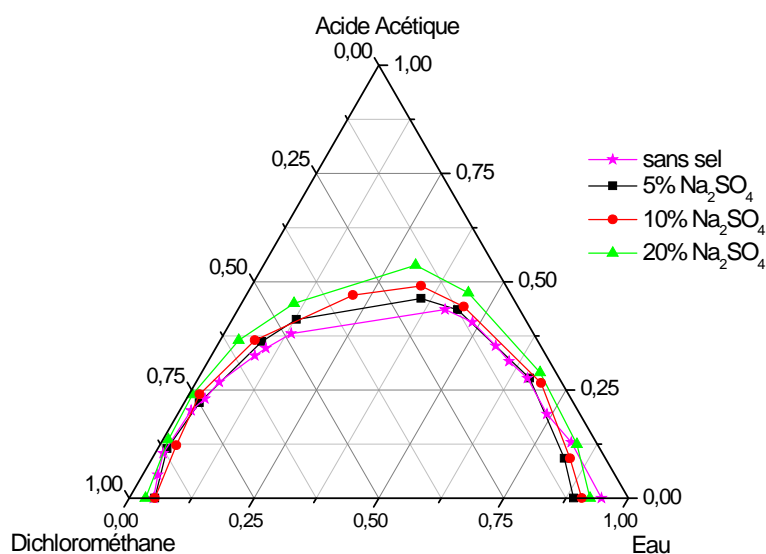


Figure (V.4): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+A.Acétique+Dichlorométhane+ Na₂SO₄) à 5%, 10% et 20% du sel.

Tableau (V.6): Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B) + Dichlorométhane (C) + Na₂SO₄ (S)).

Phase Aqueuse				Phase Organique			
5% Na ₂ SO ₄							
w _A	w _B	w _C	w _S	w _A	w _B	w _C	w _S
0,6803	0,1807	0,0762	0,0628	0,0833	0,0842	0,83	0,0025
0,672	0,2005	0,0659	0,0616	0,0833	0,1235	0,7908	0,0024
0,6507	0,2213	0,0672	0,0608	0,0475	0,1767	0,7736	0,0022
0,596	0,2476	0,1017	0,0547	0,0501	0,2363	0,7115	0,0021
10% Na ₂ SO ₄							
w _A	w _B	w _C	w _S	w _A	w _B	w _C	w _S
0,6999	0,1629	0,0672	0,0701	0,0237	0,1044	0,8685	0,0034
0,6604	0,1873	0,0823	0,07	0,0655	0,1564	0,7748	0,0033
0,6281	0,2156	0,0888	0,0675	0,0725	0,2033	0,7211	0,0031
0,6199	0,2316	0,0833	0,0652	0,0782	0,2691	0,65	0,0027

Remarque : A 20% du Na₂SO₄, nous n'obtenons pas des données d'équilibre car à cette concentration il se produit une précipitation du sel ce qui engendre l'obtention d'une troisième phase c'est la phase solide.

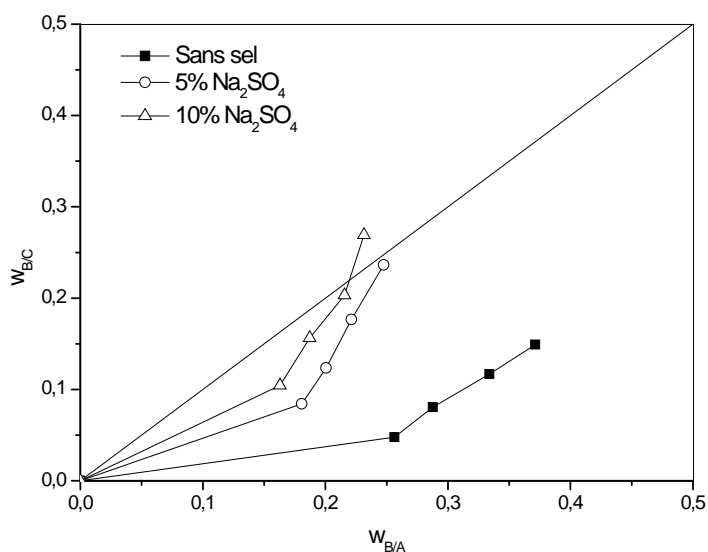


Figure (V.5): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Acide Acétique » entre les deux phases à 5%, 10% et 20% du Na₂SO₄.

Il est bien clair d'après les résultats concernant les deux sels chlorure et sulfate de sodium montrés dans les figures précédentes (V.2, V.4), respectivement, que la présence du sel a engendré la diminution des solubilités mutuelles de l'eau et de l'acide acétique d'où l'élargissement de zone hétérogène à deux phases et le rapprochement de la courbe binodale du sommet représentant l'acide acétique. Ceci devient encore plus important avec l'augmentation du pourcentage du sel ajouté.

Les courbes de distribution représentées dans les figures (V.3 et V.5) concernant les deux sels chlorure de sodium et sulfate de sodium confirment que l'addition des sels a effectivement altéré la distribution de l'acide acétique entre l'eau et le dichlorométhane. Ces courbes sont situées au dessous de la première bissectrice ce qui indique que le coefficient de distribution (le rapport entre la quantité du soluté dans la phase organique sur celle dans la phase aqueuse) est toujours inférieur à 1 ou d'une autre manière que $w_{B/A}$ est plus grand que $w_{B/C}$ c'est-à-dire la phase aqueuse est plus riche en soluté que la phase organique et ceci est dû à la nature du soluté qui présente une grande affinité avec l'eau.

On distingue aussi que les pentes des courbes de distribution augmentent avec l'addition des sels menant à des phases organiques riches en acide acétique et par conséquent ce phénomène peut être expliqué par l'effet « *salting-out* » de soluté.

La figure ci-dessous représente une comparaison de l'effet des deux sels chlorure et sulfate de sodium sur le système étudié (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane).

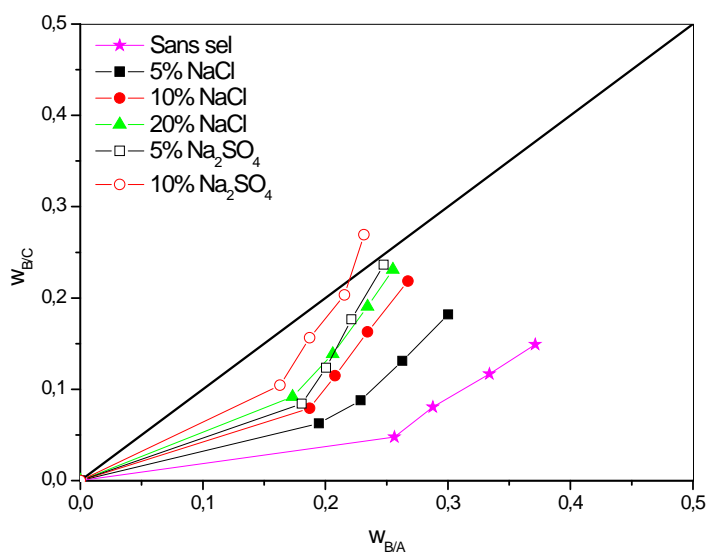


Figure (V.6) : Comparaison de l'effet des deux sels NaCl et Na₂SO₄ aux différents pourcentages sur la distribution de l'acide acétique.

On peut constater que l'addition des sels a provoqué l'effet «*salting-out*» de l'acide acétique de la phase aqueuse vers la phase organique. Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécules d'eau autour des molécules organiques (soluté) causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel (solvatation) encourageant ainsi la migration des molécules du soluté vers la phase organique.

La figure (V.6) montre que l'effet de Na₂SO₄ est plus important que celui de NaCl, par conséquent, le «*salting-out*» de l'acide acétique par le sulfate de sodium est plus prononcé que par le chlorure de sodium. L'augmentation de la concentration du sel dans la phase aqueuse augmente la dispersion du soluté vers la phase organique.

Cette différence de résultats peut être expliquée en se basant sur le nombre de solvatation et le rayon d'hydratation des ions du sel. Et comme le cation (Na⁺) est le même pour les deux sels alors que la différence réside dans la solvatation des anions (Cl⁻ et SO₄²⁻). En effet, le nombre de solvatation est défini par le nombre total de molécules de solvant (l'eau dans ce cas) entourant les ions du sel. Les rayons d'hydratation sont calculés en tenant compte uniquement de la première sphère d'hydratation. Selon [68] ils sont donnés par la relation suivante : $r_{hyd} = r + 2r_e$, où : $r_e = 1,25 \text{ \AA}$: représente le rayon de la molécule d'eau qui est présentée sous forme d'une sphère.

r : le rayon ionique.

Tableau (V.7) : Caractéristiques des ions.

<i>ion</i>	<i>Rayon ionique</i> (\AA)	<i>Rayon</i> <i>d'hydratation</i>	<i>Nombre de</i> <i>solvatation</i>
Cl ⁻	1,81	4,31	6
SO ₄ ²⁻	2,3	4,8	8
NO ₃ ⁻	1,79	4,29	6-9
Na ⁺	1,2	3,7	4-8
K ⁺	1,38	3,88	4-8

Les anions faiblement hydratés ont une plus petite taille. La taille des anions Cl^- et SO_4^{2-} est dans l'ordre : $SO_4^{2-} > Cl^-$. D'après les données du tableau (V.7), il est noté que l'effet «salting-out» augmente avec l'augmentation de rayon d'hydratation et le nombre de solvation. Par conséquent, les résultats expérimentaux obtenus se concordent avec les résultats théoriques.

V.1.2 Système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle):

Les données d'équilibre pour le système ternaire (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) sont présentées pour les cas en absence et en présence des deux sels (KCl et $NaNO_3$).

V.1.2.1 Système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) sans sel:

Les résultats sont montrés dans les tableaux et les figures suivants :

A) Courbe de solubilité:

Tableau (V.8): Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A) + Ethanol (B)+ Acétate d'éthyle (C)).

w_A	w_B	w_C	n_D
0,9019	0	0,0981	1,337
0,82207	0,0937	0,0843	1,344
0,75214	0,1338	0,1141	1,347
0,69062	0,1743	0,1351	1,3515
0,61662	0,205	0,1784	1,355
0,50525	0,2176	0,2772	1,3575
0,36676	0,205	0,4283	1,36
0,2352	0,1896	0,5752	1,365
0,1594	0,1678	0,6728	1,369
0,11444	0,1346	0,751	1,37
0,08115	0,0911	0,8278	1,3705
0,07103	0	0,929	1,3715

B) Droites d'équilibre:

Tableau (V.9): Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A)+ Acide Acétique (B)+ Dichlorométhane (C)).

Phase Aqueuse			Phase Organique		
W _A	W _B	W _C	W _A	W _B	W _C
0,8648	0,0572	0,078	0,0553	0,0413	0,9034
0,8204	0,1009	0,0787	0,0742	0,0813	0,8445
0,7667	0,1364	0,0969	0,0932	0,1224	0,7844
0,7124	0,17	0,1176	0,1346	0,1583	0,7071

La représentation graphique des données des deux tableaux (V.8 et V.9) est montrée dans la figure suivante :

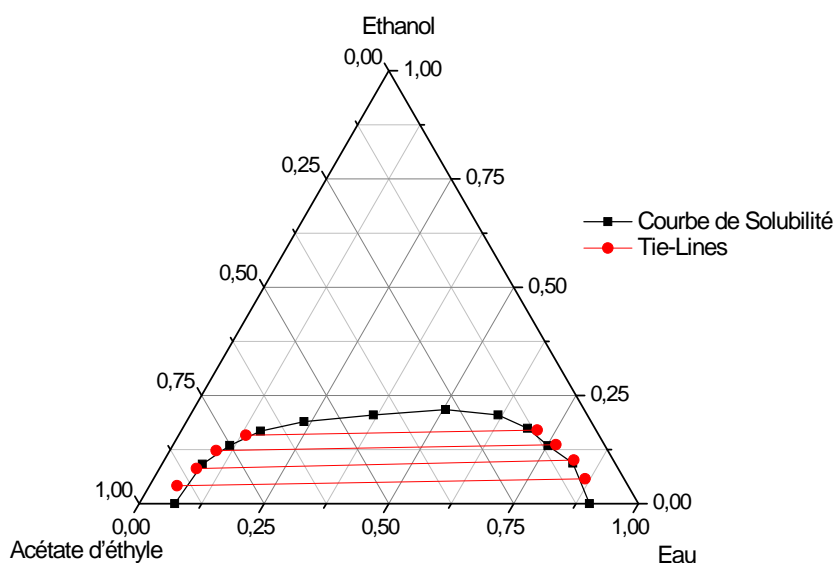


Figure (V.7): Diagramme d'équilibre du système ternaire

(Eau + Ethanol + Acétate d'éthyle) représentant la courbe de solubilité et les droites d'équilibre.

V.1.2.2 Système ((Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) avec sel:

Les tableaux V.10-V.13 présentent les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide pour le système (Eau + Ethanol +Acétate d'éthyle) et cela en présence du KCl et NaNO₃ aux différents pourcentages massiques 5%, 10% et 20% alors que les figures (V.8 et V.10) montrent les différentes courbes de solubilité (binodales) correspondantes.

Les courbes de distribution du soluté entre les deux phases aqueuse et organique sont montrées dans les figures (V.9 et V.11).

▪ **Avec KCl:**

Dans cette partie on a examiné le système (Eau+Ethanol +Acétate d'éthyle) en présence du chlorure de potassium. Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5% et 10% en sel sont montrés dans la section suivante.

A) **Courbe de solubilité:**

Tableau (V.10): Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+ Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + KCl (S)).

<i>5% KCl</i>			
w_A	w_B	w_C	n_D
0,9056	0	0,0944	1,339
0,8412	0,079	0,0798	1,3405
0,7415	0,154	0,1045	1,3425
0,6232	0,21	0,1668	1,3475
0,5157	0,226	0,2583	1,352
0,3425	0,2072	0,4503	1,3575
0,203	0,186	0,611	1,3615
0,1431	0,162	0,6949	1,364
0,1123	0,1219	0,7658	1,367
0,0867	0,071	0,8423	1,3695
0,0765	0	0,9235	1,37
<i>10% KCl</i>			
w_A	w_B	w_C	n_D
0,9065	0	0,0935	1,336
0,8355	0,095	0,0695	1,3395
0,7394	0,1672	0,0934	1,341
0,6268	0,226	0,1472	1,345
0,5	0,2528	0,2472	1,3506
0,3157	0,2285	0,4558	1,3556
0,1864	0,1912	0,6224	1,3612
0,131	0,154	0,715	1,3647
0,1102	0,103	0,7868	1,3685
0,0855	0,055	0,8595	1,37
0,0825	0	0,9175	1,3705

Les données de ce tableau sont figurées dans la figure (V.8).

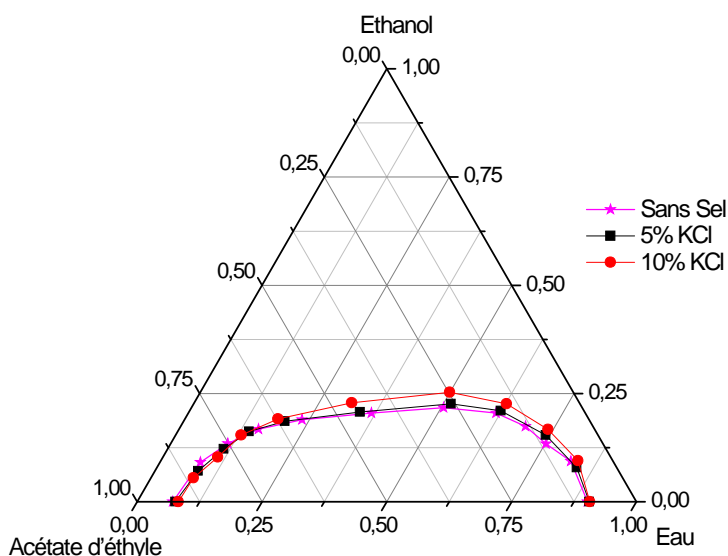


Figure (V.8): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle+ KCl) à 5% et 10% du sel.

B) Droites d'équilibre:

Tableau (V.11): Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A)+ Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + KCl (S)).

Phase Aqueuse				Phase Organique			
5% KCl							
W _A	W _B	W _C	W _S	W _A	W _B	W _C	W _S
0,8176	0,0522	0,0871	0,0431	0,0573	0,0434	0,8962	0,0031
0,7728	0,0939	0,0918	0,0415	0,0593	0,0848	0,8527	0,0032
0,731	0,129	0,1015	0,0385	0,0827	0,1258	0,7871	0,0044
0,6939	0,1585	0,1141	0,0335	0,1434	0,1666	0,6808	0,0092
10% KCl							
W _A	W _B	W _C	W _S	W _A	W _B	W _C	W _S
0,7892	0,0448	0,0783	0,0877	0,0642	0,0459	0,8825	0,0074
0,7553	0,0787	0,0821	0,0839	0,0583	0,0946	0,8406	0,0065
0,7239	0,1076	0,0881	0,0804	0,0711	0,1431	0,7778	0,008
0,6961	0,1308	0,0957	0,0774	0,1073	0,1891	0,6914	0,0122

Pour plus d'exploitation des résultats de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane), les résultats sont présentés en termes de coefficient de distribution dans la figure suivante.

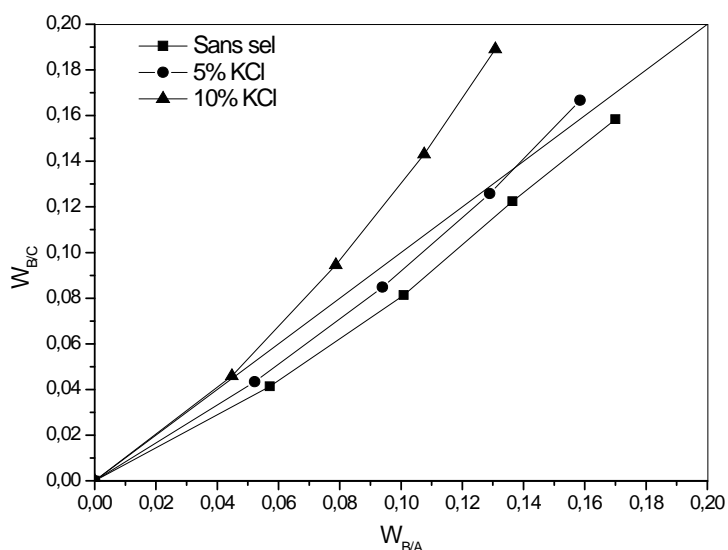


Figure (V.9): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Ethanol» entre les deux phases à 5% et 10% KCl.

▪ Avec NaNO₃:

Le même système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) est examiné en présence du nitrate de sodium. Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux suivants.

A) Courbe de solubilité :

Tableau (V.12): Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système (Eau (A)+ Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + NaNO₃ (S)).

5% NaNO ₃			
W _A	W _B	W _C	n _D
0,9137	0	0,0863	1,3395
0,8132	0,1166	0,0702	1,3455
0,709	0,1912	0,0998	1,354
0,5988	0,2448	0,1564	1,362
0,4742	0,2581	0,2677	1,369
0,2815	0,2285	0,49	1,374
0,1644	0,1885	0,6471	1,378
0,1115	0,1513	0,7372	1,379
0,0732	0,0844	0,8424	1,382
0,0594	0	0,9406	1,386

10% NaNO ₃			
W _A	W _B	W _C	n _D
0,9243	0	0,0757	1,34
0,8154	0,1353	0,0493	1,3435
0,6818	0,218	0,1002	1,349
0,5845	0,2688	0,1467	1,355
0,4509	0,2955	0,2536	1,358
0,2598	0,2475	0,4927	1,365
0,1396	0,1966	0,6638	1,37
0,1003	0,146	0,7537	1,374
0,0734	0,0977	0,8289	1,378
0,0604	0	0,9396	1,38

Ces résultats expérimentaux sont représentés dans la figure suivante :

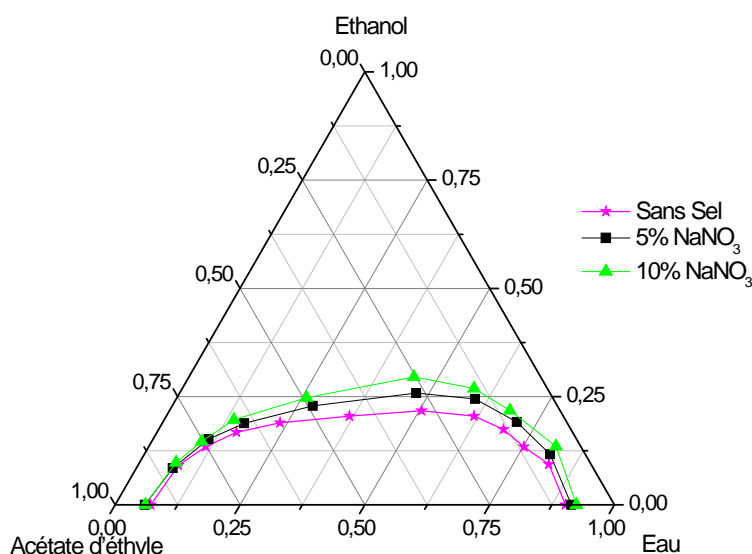


Figure (V.10): Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle+ NaNO₃) à 5% et 10% du sel.

B) Droites d'équilibre:

Tableau (V.13) : Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) pour le système (Eau (A) + Ethanol (B) + Acétate d'éthyle (C) + NaNO₃ (S)).

Phase Aqueuse				Phase Organique			
5% NaNO ₃							
W _A	W _B	W _C	W _S	W _A	W _B	W _C	W _S
0,8614	0,0466	0,0389	0,0531	0,0707	0,0468	0,8793	0,0032
0,8044	0,0866	0,0641	0,0449	0,0861	0,0909	0,8199	0,0031
0,7557	0,1228	0,0803	0,0412	0,1036	0,1294	0,7641	0,0029
0,7069	0,1511	0,1023	0,0397	0,1678	0,172	0,6581	0,0021

10% NaNO ₃							
W _A	W _B	W _C	W _S	W _A	W _B	W _C	W _S
0,8592	0,0398	0,0566	0,0444	0,0813	0,05	0,8651	0,0036
0,8115	0,0708	0,0742	0,0435	0,0893	0,098	0,8093	0,0034
0,7726	0,1002	0,0855	0,0417	0,06	0,1462	0,7912	0,0026
0,7332	0,1216	0,106	0,0392	0,0495	0,1942	0,7538	0,0025

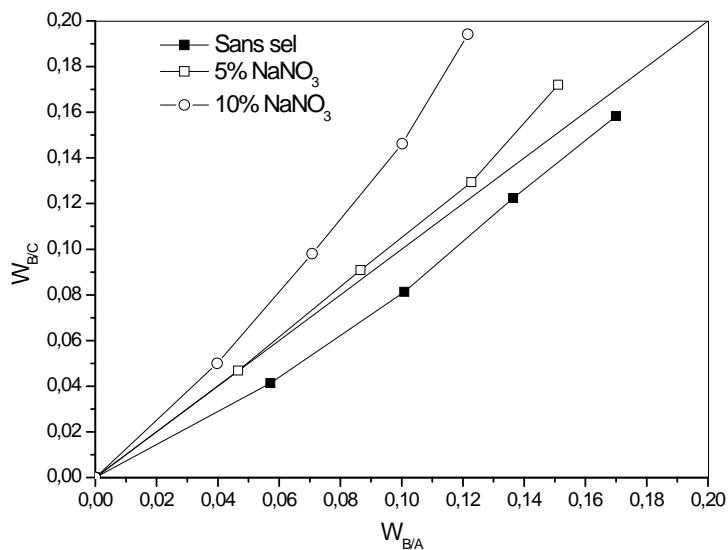


Figure (V.11): Comparaison des courbes de distribution du soluté «Ethanol» entre les deux phases à 5% et 10% du NaNO₃.

Dans la figure ci-dessous une comparaison de l'effet des deux sels chlorure de potassium et nitrate de sodium sur le système étudié (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) est montrée.

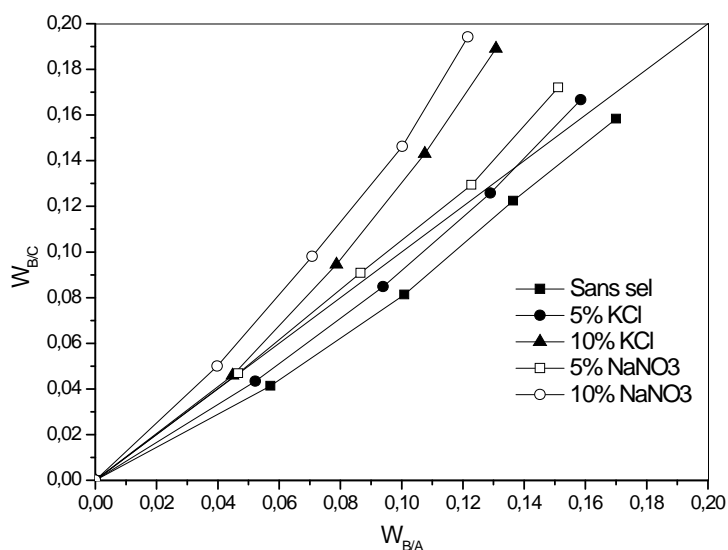


Figure (V.12) : Comparaison de l'effet des deux sels KCl et NaNO₃ aux différents pourcentages sur la distribution de l'éthanol.

Les courbes représentées dans les figures (V.8 et V.10) ainsi que celles de distribution montrées dans les figures (V.9 et V.11) confirment que l'addition du nitrate de sodium pourrait facilement améliorer la distribution de l'éthanol entre l'eau et l'acétate d'éthyle et diminuer la solubilité mutuelle de l'eau et l'éthanol avec l'augmentation du pourcentage du sel.

Il est évident d'après la figure (V.12) que l'effet «*Salting-out*» de l'éthanol est plus important dans le cas de NaNO₃ que celui de KCl.

V.2 Prédiction des résultats d'équilibre liquide-liquide pour le système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle+KCl):

Les résultats expérimentaux pour le système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle+KCl) ont été utilisés dans cette partie de ce chapitre pour déterminer les paramètres d'interaction nécessaires au calcul du coefficient d'activité et au calcul d'équilibre, utilisant le modèle UNIQUAC.

Les paramètres d'interaction sont calculés en combinant la méthode d'algorithme génétique et la technique de l'algorithme de Levenberg–Marquardt pour résoudre le problème inverse de l'équilibre liquide-liquide qui consiste à minimiser la fonction objective qui prend en compte tout les composants, elle est exprimé comme suit :

$$\min .F = \sum_{k=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^N w_{ik}^{jl} (x_{ik}^{jl} - x_{ik}^{1jl})^2 \quad (\text{V.1})$$

N_t : Nombre des droites d'équilibre (Tie-Lines) à 5% et 10% KCl.

N_p : Nombre des phases à l'équilibre.

N : Nombre des constituants.

Cette fonction est forcée à une valeur minimale en faisant varier les paramètres d'interaction pour finalement adapter les compositions des droites d'équilibre calculées aux valeurs expérimentales à l'aide de la technique de l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

La qualité de l'ajustement, entre les résultats obtenus expérimentalement et celles calculés par le modèle UNIQUAC, a été estimée par le biais de la *rmsd* (root mean square deviation) qui est exprimé comme suit :

$$rmsd = \left(\frac{-F}{N_p N_t N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.2})$$

Dans ce travail deux pourcentages de sel ont été considérés, deux phases liquides d'équilibre ont été obtenues (extrait et raffinat), huit droites d'équilibre pour les deux

pourcentages de sel et cinq constituants (Eau, Ethanol, Acétate d'éthyle, K^+ et Cl^-) ont été impliqués, conduisant à des valeurs numériques :

$$N_p = 2, N_t = 15 \text{ et } N = 5.$$

L'ensemble des paramètres d'interaction obtenus est présenté dans le tableau (V.14) ci-dessous.

Tableau (V.14) : Valeurs des paramètres d'interaction binaires pour le système (Eau+ Ethanol+Acétate d'éthyle) à 20°C et à 5% et 10% KCl.

$a(K)\times 10^3$	<i>Eau</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Acétate d'éthyle</i>	K^+	Cl^-
<i>Eau</i>	0,00	5.9239	5.1167	0.2868	-7.3098
<i>Ethanol</i>	-6.6479	0,00	-5.8681	-6.5325	7.1050
<i>Acétate d'éthyle</i>	0.3139	3.8293	0,00	9.9758	-7.8203
K^+	3.5427	-3.3723	-2.9011	0,00	-0.6770
Cl^-	-5.8361	-2.6087	-1.5435	-6.7963	0,00

$$\rightarrow \text{rmsd KCl: } 1.12 \times 10^{-4}.$$

Pour évaluer la fiabilité de ces paramètres, ils ont été utilisés par le modèle UNIQUAC décrit dans le chapitre III pour calculer les différents coefficients d'activité pour les constituants du système et par conséquent les compositions d'équilibre.

En raison de la nature complexe du problème pour les systèmes quaternaires avec des sels minéraux en solution, il est généralement assez difficile d'obtenir une bonne corrélation.

Le modèle UNIQUAC-électrolyte donne une valeur de *rmsd* de l'ordre 1.12×10^{-4} .

A decorative border with a repeating floral and vine pattern runs vertically along the left and right edges of the page. The central area is a plain light gray background.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les solutions aqueuses contenant les sels, sont d'une grande importance vis-à-vis des procédés de séparation, et ce en raison du fait que la présence d'un sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système. L'effet de sel est fréquemment utilisé en raison de sa commodité d'emploi et du faible besoin d'énergie pour sa mise en œuvre.

L'accent est mis, dans ce mémoire sur l'étude des caractéristiques de l'**effet de sel** sur l'équilibre liquide-liquide. Il s'en suit que la distribution permanente du soluté entre raffinat et extrait, pour ces différents systèmes nous a permis de mettre en évidence l'effet « *Salting-out* ».

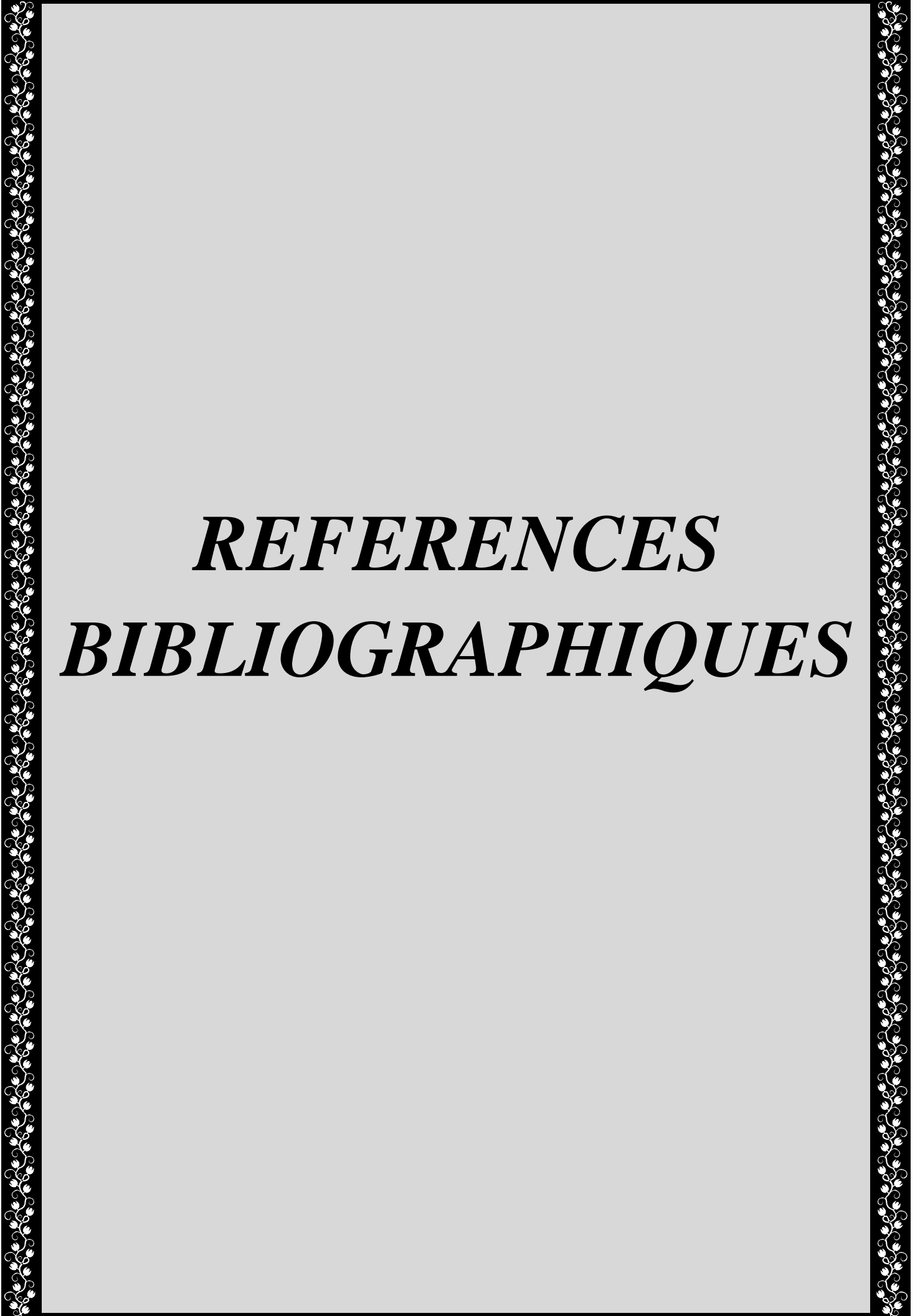
Nous avons étudié deux systèmes (Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane) en présence des sels tels que le chlorure et le sulfate de sodium. Ces derniers ont affecté l'équilibre où le système est séparé en deux phases différentes. L'augmentation des pourcentages massiques des deux sels diminue la concentration du soluté (Acide Acétique) dans la phase aqueuse et l'a augmentée dans la phase organique. Il est remarqué que l'effet « *Salting-out* » dans le cas du Na_2SO_4 est le plus important que celui du NaCl .

Une deuxième étude est faite sur l'influence de chlorure de potassium et nitrate de sodium sur l'équilibre du système (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle). Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet « *Salting-out* » dans le cas des deux sels KCl et NaNO_3 . Dans ce cas, l'effet du NaNO_3 est plus prononcé que celui du KCl .

Nous avons constaté que l'addition du sel a bien favorisé l'extraction du soluté de la phase aqueuse vers l'autre phase organique ce qu'on peut l'expliquer qualitativement par la théorie d'hydratation : « les espèces ioniques du sel ont provoqué l'insuffisance des molécules d'eau autour des molécules organiques ce qui encourage la migration du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique ».

D'après ce travail, nous avons pu aussi constater que la mesure des données d'équilibre n'est pas toujours une tâche aisée, et donc il serait très important d'orienter le travail vers la détermination des paramètres d'interaction pour les systèmes contenant des espèces ioniques.

D'autre part, les données expérimentales du système (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle) à 5% et 10% du KCl ont été exploitées pour l'optimisation des paramètres d'interactions solvant-solvant et solvant-sel.

A decorative border with a repeating floral and vine pattern runs vertically along the left and right edges of the page.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] Buch .M.A, « Etude Thermodynamique et Cinétique de L'extraction Liquide-Liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) Phosphorique », Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2001.
- [2] Waals .S.M, « Chemical Process Equipments-Selection and Design », Ed. Elsevier, 1990, p.483-485.
- [3] Ahuja .S, Alsante .K.M, « Handbook of isolation and characterization of impurities in pharmaceuticals », volume 5, Ed. Academic Press, 2003, p.174-177.
- [4] Humphrey .J.L, Keller II .G.E, « Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement », Ed. Dunod, 2001, p.105-108,112-114.
- [5] Richardson .J.F, Harker .J.H, Backhurst .J.R, « Chemical Engineering », Volume 2, fifth edition, Ed. Butterworth-Heinemann, 2002, p. 721-728.
- [6] Wauquier .J.P, « Le raffinage de pétrole : procédés de séparation », tome 2, Ed. Technip, 1998, p.65-67.
- [7] Barceló .D, Petrovi .M, « Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle », volume 50, Ed. Elsevier, 2007, p.189-190.
- [8] Lo .T.C, Baird .M.H.I and Hanson .C, « Handbook of Solvent Extraction », Ed. John Wiley & Sons, New York, NY USA, 1983.
- [9] Grievink .J, Schijndel .J.V, European Symposium on Computer Aided Process Engineering-12, Elsevier (2002) 313-315.
- [10] Moulin .J.P, Pareau .D, Rakib .M, Stambouli .M, « Techniques de l'ingénieur », Génie des Procédés, J1073.
- [11] Vidal .J, « Thermodynamique : Méthodes Appliquées au raffinage et au génie chimique », Tome 2, Ed. Technip, Paris, 1974.
- [12] Bouraqadi .I.A, « Extraction Par Solvant : Étude et Modélisation du Système Tributylphosphate - Acides Monocarboxyliques », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [13] Sengers .J.V, Kayser .R.F, Peters .C.J, White .H.J, « Equations of state for fluids and fluid mixtures », Ed. Elsevier p.376-378.
-

- [14] Merzougui .A, « Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline », mémoire de Magistère, Université Biskra, 2010.
- [15] Poling .B.E, Prausnitz .J.M, O'Connell .J.P, « Properties of Gases and Liquids», 5th edition, Ed. McGraw-Hill, 2001.
- [16] Letcher .T.M, « Thermodynamics solubility and environmental issues », Elsevier (2007)88-91.
- [17] Treybal .R.E, « Liquid Extraction », First edition (1951), McGRAW-HILL, Engineering series.
- [18] Richardson .J.F, Harker .J.H, Backhurst .J.R, « Chemical Engineering », Volume 2, fifth edition, Ed. Butterworth-Heinemann, 2002, p. 721-728.
- [19] Moulin .J.P, « Génie des Procédés: Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation », Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [20] Archane .A, « Etude de L'absorption des Gaz Acides dans des Solvants Mixtes, Développement d'une approche expérimentale originale et modélisation des données par une équation d'état d'électrolytes », thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2009.
- [21] Zemaitis .J.F, Clark .D.M and Rafal .M, Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, Design Institute for Physical Properties (DIPPR) (1986).
- [22] Robinson .R.A, Stokes .R.H, Electrolyte Solutions, Second ed., London, 1965.
- [23] Wilczek-Vera .G, Rodil .E, Vera .J.H, « A Complete Discussion of Rationale Supporting the Experimental Determination of Individual Ionic Activities», Fluid phase Equilibria, 2006, 244, 33-45.
- [24] Inchekel .R, « Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures », thèse de Doctorat, Ecole des Mines, Paris, 2008.
- [25] Bourayou .N, « Etude Expérimentale de l'effet du sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles », thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [26] Hribar .B, Southall .N.T, Vlachy .V and Dill .K.A, « How Ions Affect the Structure of Water », J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 12302.
- [27] Lee .S.H and Rasaiah .J.C, « Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility », J. Phys. Chem. , 100 (1996) 1420.

- [28] Govindarajan .M, Sabarathinam .P.L, « Salt effect on liquid-liquid equilibrium of the methyl isobutyl ketone-acetic acid-water system at 35°C », *Fluid Phase Equilibria* 108 (1995) 269-292.
- [29] Grover .P.K, Ryall .R.L, « Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences », *Chemical Reviews*, 2005, Vol. 105, No. 1.
- [30] Setschenow .J.Z, *Anorg. Allg. Chem.*, cf. ref 13. 1926,158,25.
- [31] Swab .L.E, Morgan .E.L, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1952, 48-40.
- [32] McDevit .W.F, Long .F.A, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 1773.
- [33] Treybal .R.E, *Liquid Extraction*. 2nd ed., p.29-30, McGraw-Hill, New York,1963.
- [34] Bachman .I, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*12, 1940, 38-39.
- [35] Brown .T.F, *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 103.
- [36] Conway .J.B, Philip .J.B, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 1083.
- [37] Othmer .D.F, Tobias .P.E, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1942, 690-693.
- [38] Hand .D.B, *J. Phy. Chem.* 1930, 34, 1961.
- [39] Eisen .E.O, Joffe .J, *J. Chem. Eng. Data*, 1966, 11, 480.
- [40] Meniai .A.-H., Bourayou .N, « Effect of calcium chloride on the liquid-liquid equilibria of the water–acetone system », *Desalination* 206 (2007) 198–204.
- [41] Hasseine .A, Meniai .A.-H., Korichi .M, « Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane +2-propanol) and (water + xylene + methanol) », *Desalination*, 242 (2009) 264–276.
- [42] Debye .P, McAulay, *J. Phys. Z.*, 1925, 26, 22.
- [43] Buter .J.A.V, *J. Phys. Chem*, 1929, 33, 1015.
- [44] Tamman .G.Z, *Anorg. Allg. Chem.*, cf. ref 13, 1926, 158, 25.
- [45] Boukhalfa .N, « Validation d'un modèle thermodynamique pour les électrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvant », thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2006.
- [46] Orye .R.V, and Prausnitz .J.M, *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 18.
- [47] Scatchard .G and Wilson .G.M, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 133.
- [48] Prausnitz .J.M, Eckert .C.A, Orye .R.V, O'Connell .J.P, « Computer Calculations for Multicomponents Vapor-Liquid Equilibria », Prentice-Hall, 1967.
- [49] Renon .H, and Prausnitz .J.M, « Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures », *AICHE Journal*, 1968, 14, 135.
- [50] Renon .H and J. M. Prausnitz, *AICHE Journal*, 1969, 15, 5, 785.

- [51] Abrams .D.S and Prausnitz .J.M, AICHE Journal. 1975, 21, 1, 116.
- [52] Fredenslund .A, Russell .L.J, and Prausnitz .J.M, « Group Contribution Coefficients in Non ideal Liquid Mixtures », AICHE Journal, 1975, 21, 6, 1086.
- [53] Robinson .R.A., Stokes .R.H., Electrolyte Solutions, Second ed., London, 1965.
- [54] Debye .P and Hückel .E, « Zur Theorie der Elektrolyte II : das Grensgesetz für die Elektrische Leitfähigkeit», Phys. Z., 24b (1923) 385.
- [55] Debye .P and Hückel .E, Phys. Z., 25 (1924) 97.
- [56] Maurer .G, Electrolyte Solutions, Fluid Phase Equil., 13 (1983) 269.
- [57] Millot .G, « Etudes des Phénomènes de Solvatation dans les Solutions d'Electrolytes, Application à la Modélisation des Propriétés Thermodynamiques par l'intermédiaire d'une équation d'Etat », thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [58] Guggenheim .E.A and Turgeon .J.C, « Specific Interactions of Ions », Trans. Faraday. Soc., 51 (1955) 747.
- [59] Austgen .D.M, « Model of Vapour-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas – Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation », Ind. Eng. Chem. Res., 28 (1989) 1060.
- [60] Cruz .J.L and Renon .H, « A new Thermodynamics Representation of Binary Electrolytes Solutions non Ideality in the Whole range of Concentration », AICHE, 24 (1978) 817.
- [61] Ball .F.X, Fürst .W and Renon .H, « Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model », AICHE, 31 (1985) 392.
- [62] Christensen .C, Sander .B, Fredenslung .A and Rasmussen .P, « Toward the Extension of UNIQUAC to Mixtures with Electrolytes », Fluid Phase Equilibria, 13 (1983) 297.
- [63] Sander .B, Fredenslung .A and Rasmussen .P, « Calculations of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation », Chem. Eng. Sci., 41a (1986) 1171.
- [64] Andropov .L, « Electrochimie Théorique », Mir, Moscou, 1979.



ANNEXES

Données des courbes d'étalonnage

1.1 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) sans sel:

V _A	V _B	V _C	m _A	m _B	m _C	n _D
19,0	0,0	0,8	18,92	0,00	1,08	1,3389
16,5	2,5	0,8	16,42	2,59	0,99	1,3419
14,8	3,7	1,0	14,80	3,88	1,32	1,3476
13,2	5,3	1,0	13,19	5,54	1,27	1,3534
12,1	6,0	1,2	12,06	6,33	1,62	1,3555
11,2	6,7	1,4	11,17	7,03	1,80	1,3584
9,7	7,8	1,7	9,69	8,13	2,18	1,363
8,3	8,3	2,3	8,30	8,71	2,98	1,3675
2,7	7,2	7,5	2,69	7,60	9,70	1,3763
2,0	6,6	8,5	2,01	6,93	11,06	1,3882
1,7	6,3	9,0	1,74	6,58	11,67	1,3923
0,9	5,1	10,5	0,92	5,37	13,71	1,3988
0,7	4,4	11,3	0,74	4,59	14,66	1,3985
0,5	3,9	11,9	0,46	4,04	15,49	1,4069
0,3	2,0	13,5	0,33	2,07	17,60	1,4156
0,6	1,0	14,1	0,61	1,08	18,31	1,4176
1,0	0,0	14,7	0,98	0,00	19,08	1,42

1.2 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) avec sel:

- Chlorure de sodium :

5% NaCl						
V _A	V _B	V _C	m _A	m _B	m _C	n _D
18,4	0,0	1,3	18,36	0,00	1,64	1,3375
15,5	3,0	1,1	15,49	3,11	1,40	1,3535
12,1	5,9	1,4	12,06	6,18	1,76	1,3615
9,0	8,2	1,9	8,97	8,58	2,45	1,3705
4,8	8,4	5,0	4,76	8,79	6,45	1,384
2,8	7,5	7,2	2,76	7,89	9,36	1,3895
1,5	6,2	9,2	1,48	6,55	11,97	1,3995
1,0	4,4	11,1	1,04	4,57	14,39	1,403
1,0	2,1	12,9	0,96	2,23	16,81	1,4196
1,4	0,0	14,3	1,37	0,00	18,63	1,4205

<i>10% NaCl</i>						
V_A	V_B	V_C	m_A	m_B	m_C	n_D
18,7	0,0	1,0	18,69	0,00	1,31	1,346
15,8	3,1	0,8	15,76	3,23	1,02	1,369
12,4	6,2	0,9	12,34	6,47	1,19	1,3755
8,8	8,5	1,7	8,81	8,93	2,27	1,38
4,1	8,9	5,1	4,10	9,33	6,57	1,383
2,7	7,8	7,0	2,69	8,21	9,10	1,384
1,4	6,6	9,0	1,39	6,92	11,69	1,387
1,1	4,7	10,8	1,06	4,90	14,04	1,3915
0,7	2,3	13,0	0,72	2,44	16,84	1,3965
1,1	0,0	14,6	1,07	0,00	18,93	1,415
<i>20% NaCl</i>						
V_A	V_B	V_C	m_A	m_B	m_C	n_D
18,5	0,0	1,2	18,46	0,00	1,54	1,3385
15,6	3,0	0,9	15,62	3,17	1,22	1,3585
12,3	5,8	1,2	12,30	6,12	1,59	1,3665
9,2	8,7	1,3	9,18	9,16	1,67	1,375
4,3	9,4	4,5	4,27	9,86	5,87	1,3875
1,9	7,7	7,7	1,89	8,05	10,06	1,3915
0,9	5,9	9,9	0,91	6,23	12,87	1,3965
0,5	4,2	11,6	0,54	4,36	15,10	1,407
0,2	2,3	13,4	0,19	2,39	17,42	1,416
0,6	0,0	14,9	0,60	0,00	19,40	1,42

- **Sulfate de sodium :**

<i>5% Na₂SO₄</i>						
V_A	V_B	V_C	m_A	m_B	m_C	n_D
17,8	0,0	1,7	17,81	0,00	2,19	1,339
16,6	1,7	1,3	16,52	1,83	1,65	1,346
13,3	5,3	0,9	13,27	5,54	1,19	1,359
8,8	8,3	1,9	8,81	8,71	2,48	1,3715
7,1	8,8	2,8	7,09	9,22	3,69	1,3805
2,6	7,9	7,1	2,57	8,26	9,17	1,39
1,7	6,9	8,5	1,69	7,24	11,07	1,3965
0,6	4,2	11,5	0,61	4,41	14,98	1,414
0,4	2,2	13,3	0,38	2,28	17,34	1,4195
1,0	0,0	14,6	1,02	0,00	18,98	1,42

<i>10% Na₂SO₄</i>						
V _A	V _B	V _C	m _A	m _B	m _C	n _D
18,2	0,0	1,4	18,13	0,00	1,87	1,34
16,8	1,7	1,1	16,74	1,83	1,43	1,353
13,9	5,1	0,6	13,84	5,32	0,83	1,3635
9,0	8,4	1,7	8,99	8,85	2,17	1,3715
6,8	9,3	2,6	6,79	9,81	3,40	1,3755
4,3	8,9	4,9	4,28	9,38	6,34	1,385
1,4	7,0	8,7	1,39	7,29	11,32	1,3925
0,4	4,6	11,4	0,42	4,80	14,78	1,413
0,7	2,3	13,0	0,67	2,44	16,89	1,42
1,0	0,0	14,6	1,02	0,00	18,98	1,421
<i>20% Na₂SO₄</i>						
V _A	V _B	V _C	m _A	m _B	m _C	n _D
18,5	0,0	1,2	18,46	0,00	1,54	1,347
16,7	2,4	0,6	16,69	2,49	0,82	1,3545
13,6	5,5	0,5	13,56	5,80	0,64	1,3645
8,9	9,0	1,3	8,85	9,49	1,66	1,37
6,1	10,3	2,4	6,09	10,76	3,15	1,3795
2,1	8,6	6,8	2,11	9,01	8,89	1,3815
0,7	7,0	9,2	0,74	7,29	11,96	1,389
0,1	4,6	11,6	0,15	4,78	15,07	1,4025
0,2	2,6	13,1	0,22	2,71	17,08	1,4175
0,7	0,0	14,9	0,65	0,00	19,35	1,423

1.3 Système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) sans sel:

V _A	V _B	V _C	m _A	m _B	m _C	n _D
18,1	0,0	2,2	18,04	0,00	1,96	1,337
16,5	2,4	1,9	16,44	1,87	1,69	1,344
15,1	3,4	2,5	15,04	2,68	2,28	1,347
13,8	4,4	3,0	13,81	3,49	2,70	1,3515
12,4	5,2	4,0	12,33	4,10	3,57	1,355
10,1	5,5	6,2	10,11	4,35	5,54	1,3575
7,3	5,2	9,6	7,34	4,10	8,57	1,36
4,7	4,8	12,9	4,70	3,79	11,50	1,365
3,2	4,3	15,0	3,19	3,36	13,46	1,369

2,3	3,4	16,8	2,29	2,69	15,02	1,37
1,6	2,3	18,5	1,62	1,82	16,56	1,3705
1,4	0,0	20,8	1,42	0,00	18,58	1,3715

1.4 Système ((Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) avec sel:

- Chlorure de potassium :

5% KCl						
V _A	V _B	V _C	m _A	m _B	m _C	n _D
18,1	0,0	2,1	18,11	0,00	1,89	1,339
16,9	2,0	1,8	16,82	1,58	1,60	1,3405
14,9	3,9	2,3	14,83	3,08	2,09	1,3425
12,5	5,3	3,7	12,46	4,20	3,34	1,3475
10,3	5,7	5,8	10,31	4,52	5,17	1,352
6,9	5,3	10,1	6,85	4,14	9,01	1,3575
4,1	4,7	13,7	4,06	3,72	12,22	1,3615
2,9	4,1	15,5	2,86	3,24	13,90	1,364
2,3	3,1	17,1	2,25	2,44	15,32	1,367
1,7	1,8	18,8	1,73	1,42	16,85	1,3695
1,5	0,0	20,6	1,53	0,00	18,47	1,37
10% KCl						
V _A	V _B	V _C	m _A	m _B	m _C	n _D
18,2	0,0	2,1	18,13	0,00	1,87	1,336
16,7	2,4	1,6	16,71	1,90	1,39	1,3395
14,8	4,2	2,1	14,79	3,34	1,87	1,341
12,6	5,7	3,3	12,54	4,52	2,94	1,345
10,0	6,4	5,5	10,00	5,06	4,94	1,3506
6,3	5,8	10,2	6,31	4,57	9,12	1,3556
3,7	4,8	13,9	3,73	3,82	12,45	1,3612
2,6	3,9	16,0	2,62	3,08	14,30	1,3647
2,2	2,6	17,6	2,20	2,06	15,74	1,3685
1,7	1,4	19,2	1,71	1,10	17,19	1,37
1,7	0,0	20,5	1,65	0,00	18,35	1,3705

- Nitrate de sodium :

<i>5% NaNO₃</i>						
V_A	V_B	V_C	m_A	m_B	m_C	n_D
18,3	0,0	1,9	18,27	0,00	1,73	1,3395
16,3	3,0	1,6	16,26	2,33	1,40	1,3455
14,2	4,8	2,2	14,18	3,82	2,00	1,354
12,0	6,2	3,5	11,98	4,90	3,13	1,362
9,5	6,5	6,0	9,48	5,16	5,35	1,369
5,6	5,8	10,9	5,63	4,57	9,80	1,374
3,3	4,8	14,5	3,29	3,77	12,94	1,378
2,2	3,8	16,5	2,23	3,03	14,74	1,379
1,5	2,1	18,8	1,46	1,69	16,85	1,382
1,2	0,0	21,0	1,19	0,00	18,81	1,386
<i>10% NaNO₃</i>						
V_A	V_B	V_C	m_A	m_B	m_C	n_D
18,5	0,0	1,7	18,49	0,00	1,51	1,34
16,3	3,4	1,1	16,31	2,71	0,99	1,3435
13,7	5,5	2,2	13,64	4,36	2,00	1,349
11,7	6,8	3,3	11,69	5,38	2,93	1,355
9,0	7,5	5,7	9,02	5,91	5,07	1,358
5,2	6,3	11,0	5,20	4,95	9,85	1,365
2,8	5,0	14,8	2,79	3,93	13,28	1,37
2,0	3,7	16,8	2,01	2,92	15,07	1,374
1,5	2,5	18,5	1,47	1,95	16,58	1,378
1,2	0,0	21,0	1,21	0,00	18,79	1,38

Données des droites d'équilibre

2.1 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) sans sel:

Phase Aqueuse				Phase Organique			
m_A	m_B	m_C	n_D	m_A	m_B	m_C	n_D
4,75	1,79	0,45	1,3520	0,07	0,14	2,79	1,3402
4,51	2,01	0,48	1,3539	0,09	0,24	2,67	1,3409
4,06	2,34	0,60	1,3568	0,09	0,35	2,56	0,3413
3,73	2,60	0,67	1,3597	0,10	0,45	2,46	1,3431

2.2 Système (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane) avec sel:

- Chlorure de sodium :

Phase Aqueuse					Phase Organique				
<i>5% NaCl</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
5,24	1,46	0,53	0,26	1,3588	0,30	0,16	2,03	0,02	1,344
4,41	1,56	0,62	0,22	1,3604	0,36	0,28	2,54	0,02	1,3467
3,92	1,73	0,75	0,20	1,364	0,31	0,45	2,63	0,02	1,3507
2,93	1,59	0,63	0,15	1,366	0,31	0,85	3,52	0,02	1,3548
<i>10% NaCl</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
4,59	1,28	0,51	0,46	1,3738	0,64	0,25	2,20	0,06	1,3576
3,97	1,28	0,49	0,40	1,375	0,72	0,44	2,64	0,07	1,3624
3,27	1,23	0,42	0,33	1,3755	0,76	0,77	3,14	0,08	1,369
2,98	1,35	0,42	0,30	1,3763	0,72	1,08	3,07	0,07	1,3711
<i>20% NaCl</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
4,32	1,16	0,36	0,86	1,3624	0,49	0,30	2,41	0,10	1,3562
3,74	1,25	0,34	0,75	1,3642	0,79	0,54	2,43	0,16	1,3565
3,09	1,24	0,35	0,62	1,3657	1,04	0,90	2,56	0,21	1,3601
2,75	1,32	0,55	0,55	1,3686	1,24	1,12	2,22	0,25	1,3626

- Sulfate de sodium :

Phase Aqueuse					Phase Organique				
<i>5% Na₂SO₄</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
4,90	1,25	0,53	0,25	1,3555	0,25	0,26	2,55	0,01	1,3452
4,56	1,31	0,43	0,23	1,3563	0,28	0,43	2,75	0,01	1,3480
3,82	1,25	0,38	0,19	1,3580	0,21	0,77	3,37	0,01	1,3518
3,12	1,25	0,51	0,16	1,3618	0,25	1,17	3,54	0,01	1,3562
<i>10% Na₂SO₄</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
4,79	1,12	0,46	0,48	1,3592	0,08	0,33	2,74	0,01	1,3538
4,32	1,22	0,53	0,43	1,3607	0,22	0,55	2,71	0,02	1,3567
3,62	1,24	0,51	0,36	1,3622	0,29	0,87	3,08	0,03	1,3592
3,18	1,18	0,43	0,32	1,3630	0,36	1,32	3,18	0,04	1,3633

2.3 Système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) sans sel:

Phase Aqueuse				Phase Organique			
m_A	m_B	m_C	n_D	m_A	m_B	m_C	n_D
6,75	0,45	0,61	1,3402	0,12	0,09	1,98	1,3401
6,17	0,76	0,59	1,3440	0,18	0,20	2,09	1,3430
5,37	0,95	0,68	1,3463	0,28	0,37	2,35	1,3460
4,94	1,18	0,82	1,3497	0,41	0,48	2,16	1,3496

2.4 Système (Eau+Ethanol+Acétate d'éthyle) avec sel:

- Chlorure de potassium :

Phase Aqueuse					Phase Organique				
<i>5% KCl</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
6,34	0,41	0,68	0,33	1,3410	0,13	0,10	2,01	0,01	1,3398
5,88	0,71	0,70	0,32	1,3418	0,14	0,20	2,04	0,01	1,3406
5,00	0,88	0,69	0,26	1,3430	0,26	0,40	2,49	0,01	1,3417
4,62	1,06	0,76	0,22	1,3443	0,48	0,56	2,27	0,03	1,3435
<i>10% KCl</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
5,93	0,34	0,59	0,66	1,3400	0,16	0,11	2,19	0,02	1,3377
5,34	0,56	0,58	0,59	1,3407	0,17	0,28	2,46	0,02	1,3394
4,89	0,73	0,60	0,54	1,3415	0,23	0,46	2,52	0,03	1,3403

4,09 0,77 0,56 0,46 1,3424 0,44 0,78 2,85 0,05 1,3425

- Nitrate de sodium :

Phase Aqueuse					Phase Organique				
<i>5% NaNO₃</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
6,45	0,34	0,29	0,32	1,3420	0,18	0,12	2,29	0,01	1,3419
5,52	0,59	0,44	0,28	1,3460	0,27	0,29	2,60	0,01	1,3442
4,26	0,69	0,45	0,21	1,3496	0,45	0,57	3,35	0,02	1,3472
3,64	0,77	0,52	0,18	1,3534	0,79	0,84	3,21	0,04	1,3516
<i>10% NaNO₃</i>									
m_A	m_B	m_C	m_S	n_D	m_A	m_B	m_C	m_S	n_D
5,96	0,29	0,41	0,60	1,3431	0,21	0,14	2,38	0,02	1,3413
5,24	0,48	0,50	0,52	1,3450	0,27	0,32	2,64	0,03	1,3425
4,70	0,64	0,54	0,47	1,3465	0,21	0,53	2,89	0,02	1,3444
4,35	0,75	0,66	0,44	1,3480	0,18	0,74	2,86	0,02	1,3473

فمن نفسي والشيطان ***
