



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés/Industries pétrochimiques
Spécialité: Génie Chimique/ Raffinage et Pétrochimie

Présenté par:
BENHAROUNE Bariza
ZEMMOURI Karima

Thème

***ETUDE EXPERIMENTALE DE
L'EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE
LIQUIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES
TERNAIRE***

Soutenu le 16 /06/2019

Devant le Jury:

Dr: FERHAT Mohmmmed Fouad

Président

Université d'El Oued.

Mr: ROAUAHNA Noureddine

Examineur

Université d'El Oued.

Mme: LAMI Nassima

Rapporteur

Université d'El Oued

2018/2019

Remerciement

Nous devons faire nos derniers pas dans la vie universitaire, d'une pause aux années que nous avons passées à l'université avec nos professeurs distingués, qui nous ont fourni beaucoup d'efforts pour former la future génération du pays.

Avant de continuer, je remercie et remercie ceux qui ont reçu le message le plus sacré de la vie.

A ceux qui ont pavé la voie de la science et de la connaissance.

A tous nos distingués professeurs

"Soyez un scientifique ... Si vous ne pouvez pas aimer les scientifiques, si vous ne pouvez pas ne pas les détester"

Et une reconnaissance spéciale et merci

Dr Lami Nassima

Ce que nous lui disons avec les paroles du Messenger d'Allah, que la paix soit sur lui

"La baleine à la mer et l'oiseau au ciel pour atteindre l'instructeur des braves gens"

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements au Tliba Ali ainsi qu'aux responsables du laboratoire, *BERRA JAMILA*, et Département de science de matière et en particulier *Kenza Mouna*, et à nous tous qui avons enseigné l'optimisme et l'illumination à notre peuple et à ceux qui nous ont accompagnés lorsque nous avons perdu la route. En particulier à la beauté du p, ays

Résumé

Le présent travail s'intéresse à l'étude de l'influence des sels sur les équilibres liquide-liquide impliquant des systèmes binaires partiellement miscibles.

En fait, la présence du sel introduit des forces ioniques influent directement sur le coefficient de distribution du soluté sur sa solubilité soit en l'augmentant, soit en le diminuant, conduisant au «Salting-out» et «Salting-in» respectivement.

Le phénomène «salting-out» a été étudié de manière expérimentale pour les systèmes binaires partiellement miscibles tels que eau et butanol-1/ butanol-2 avec les solutés différents: NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃, (ZnCl₂, 2H₂O) et (AlCl₃, 6H₂O), sous forme de sels.

Les résultats expérimentaux ont clairement montré l'influence des différents sels sur les équilibres liquide-liquide des systèmes binaires étudiés et que la présence de sel modifie cet équilibre en faveur de la phase extraite.

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

Mots clé : équilibre liquide-liquide ; effet de sel ; solvation, 'salting-out'.

Abstract

The present work is concerned to the study of the influence of salts on liquid-liquid equilibria involving partially miscible binary systems.

In fact, the presence of salt introduces ionic forces directly influence the solute distribution coefficient on its solubility either by increasing or decreasing it, leading to "Salting-out" and "Salting-in" respectively.

The "salting-out" phenomena has been experimentally studied for partially miscible binary systems such as water and 1-butanol / 2-butanol with different solutes: NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃, (ZnCl₂, 2H₂O) and (AlCl₃, 6H₂O), in the form of salts.

The experimental results clearly showed the influence of the different salts on the liquid-liquid equilibrium of the binary systems studied and that the presence of salt modifies this equilibrium in favor of the extracted phase.

The reliability of the experimental data obtained has been successfully verified by the application of the Othmer-Tobias and Hand correlations.

Key words : Liquid-liquid equilibrium, salt effect, solvation, salting-out.

ملخص

هذا العمل يهتم بدراسة تأثير الأملاح على توازن سائل-سائل والمكون من أنظمة ثنائية قابلة للاختلاط جزئياً. ان تواجد الملح في هذه الأنظمة يؤدي الي خلق قوى أيونية تؤثر بشكل مباشر على معامل توزيع المذاب وعلى قابلية ذوبانه إما عن طريق زيادته أو نقصانه ، مما يؤدي إلى ظاهرة «Salting-out» و «Salting-in» على التوالي. تمت دراسة ظاهرة «Salting-out» تجريبياً للأنظمة الثنائية القابلة للامتزاج جزئياً مثل الماء و 1-بيوتانول / 2-بيوتانول بوجود مختلف الأملاح التالية: NaCl ، NaNO₃ ، Na₂CO₃ ، (ZnCl₂ ، 2H₂O) و (AlCl₃ ، 6H₂O). أظهرت النتائج التجريبية بوضوح تأثير الأملاح المختلفة على توازن سائل-سائل للأنظمة الثنائية التي تمت دراستها وأن وجود الملح يعدل هذا التوازن لصالح المرحلة المستخرجة. تم التحقق بنجاح من دقة البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها من خلال تطبيق الارتباطات Othmer-Tobias و Hand.

الكلمات المفتاحية : توازن السائل-السائل ، تأثير الملح ، إذابة ، "طررد بالتمليح" .

LISTE DE FIGURE

- Figure (I.1) :** Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (étage théorique)
- Figure (I.2):** principe de lecture des compositions sur le diagramme ternaire.
- Figure (I.3) :** Types de systèmes ternaires.
- Figure (I.4):** Phénomène de la solvatation de l'eau avec un ion.
- Figure (I.5):** Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).
- Figure (I.6):** Représentation schématique de la théorie d'hydratation.
- Figure (I.7):** Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau.
- Figure (I.8):** Représentation schématique de la théorie électrostatique.
- Figure (I.9):** Représentation schématique de la théorie de la pression interne.
- Figure (I.10):** Représentation schématique de la théorie des forces de *Van Der Waals*
- Figure (II.1) :** Courbe d'étalonnage, Eau-Butanol-1
- Figure (II.2) :** Courbe d'étalonnage, Eau-Butanol-2
- Figure (II.3) :** Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.
- Figure (III .1) :** Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-NaCl à 25°C
- Figure (III .2) :** Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-NaCl à 35° C
- Figure (III.3) :** Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-1-NaNO₃, à 25°C
- Figure (III.4) :** Les domaines d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-1-NaNO₃ à 35°C
- Figure (III.5) :** Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +Butanol- 1- (NaCl, NaNO₃) à 25°C
- Figure (III.6) :** Distribution du sel entre les deux phases organique et aqueuse pour le système binaire, Eau organique et aqueuse pour le système binaire, Eau-Butanol-1-NaCl à 25 et 35°C
- Figure (III.7) :** Distribution du sel entre les deux phases organique et aqueuse pour le système binaire, Eau-Butanol-1- NaNO₃ à 25 et 35°C
- Figure (III.8) :** Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-2-NaCl, à 25°C

Figure (III.9) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-2- NaNO_3 , à 25°C

Figure (III.10) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-2- Na_2CO_3 , à 25°C

Figure (III.11) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +Butanol-2-(NaCl , NaNO_3 et Na_2CO_3) à 25°C

Figure (III.12) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-2- ZnCl_2 à 25°C

Figure (III.13) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-2- ZnCl_2 à 25°C

Figure (III.15) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +Butanol-2 à 25°C

Figure (III.17) : Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, Eau +Butanol-2-(NaCl , ZnCl_2 , AlCl_3) à 25°C

Figure (III.18) : 'Salting-out' efficacité pour le système binaire, Eau +Butanol-2-(NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3) à 25°C .

Figure (III.19) : 'Salting-out' efficacité pour le système binaire, Eau +Butanol-2-(NaCl , ZnCl_2 , AlCl_3) à 25°C .

Figure (III.20) : Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique en sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau +Butanol-2- (NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3) à 25°C

Figure (III.21) : Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique en sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau +Butanol-2-(NaCl , ZnCl_2 , AlCl_3) à 25°C -

Figure (III.22) : Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau +Butanol-2-(NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3) à 25°C

Figure (III.23) : Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau +Butanol-2-(NaCl , ZnCl_2 , AlCl_3) à 25°C

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (II-1) :Caractéristiques des produits utilisés.

INTRODUCTION GENERALE

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

La représentation des équilibres «liquide-liquide» de solutions d'électrolytes est particulièrement complexe de par la nature des phénomènes physicochimiques mis en jeu, la dissociation partielle ou complète des sels. Cette complexité est encore augmentée dans le cas où la phase liquide est un mélange de solvants dont les caractéristiques électriques peuvent être fort différentes. De plus, lors de calcul des équilibres entre phases la présence de sel dissous dans le milieu peut avoir une influence importante sur les compositions des phases en équilibre, influence que l'on appelle «effet de sel». [2]

Cet effet peut donc être exploité pour agir sur les courbes de miscibilité 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 de phases, par contre si elle diminue on a l'effet de «*Salting-out*».[3]

L'objectif général de cette étude est de déterminer les données d'équilibre liquide-liquide du système binaire partiellement miscible (Eau+Butanol-1) à 25 et 35°C (Eau+Butanol-2) à 25°C en présence d'un sel inorganique, tels que : Chlorure de sodium (NaCl), Chlorure de

aluminium (AlCl_3) et Chlorure de Zinc (ZnCl_2), Carbonate de sodium (Na_2CO_3) et Nitrate de Sodium (NaNO_3).

Par ailleurs, le mémoire comporte une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, trois chapitres et une conclusion générale.

- ✦ Dans le premier chapitre, nous commençons par des généralités sur l'extraction liquide-liquide et de rappeler les éléments nécessaires à la description thermodynamique des solutions d'électrolytes ainsi que la modélisation de ces mêmes solutions.
- ✦ Dans le deuxième chapitre nous présentons les techniques et les procédés de mesures utilisés.
- ✦ Dans le troisième chapitre nous exposons nos résultats et leurs discussions.
- ✦ Le manuscrit se termine enfin par une conclusion générale et des perspectives pour un travail ultérieur.

I.1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1.1. Introduction

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir le paramètre opératoire du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation). Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, la 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 [4]. 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 partie de cette sélectivité, qu'illustrent déjà les valeurs des coefficients d'activité à dilution de l'hexane et du benzène dans les solvants polaires.

Bien entendu. Les équilibres liquide-liquide peuvent s'accompagner d'équilibres liquide-vapeur et la mise en œuvre des procédés de distillation azéotropique repose sur ces deux types d'équilibres entre phases.

Une revue relativement (Sorensen.1979), a examiné ces équilibres liquide-liquide du point de vue des données bibliographiques et a présenté les principales méthodes de calcul [5]

I.1.2-Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme le cas pour [6,7]:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotropique.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques).
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives figure (I.1) :

- La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs Électrique...etc

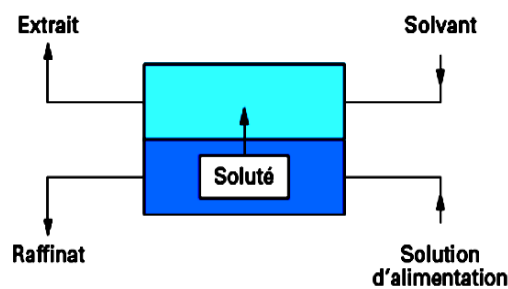


Figure (I.1) : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (étage théorique)

I.1.3. Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction :

I.1.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage :

Le coefficient de distribution ou de partage « m » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$m = \frac{c'}{c} = \frac{c_{in}v_{in} - cv}{cv'} \dots\dots\dots(I.1)$$

Où :

C' : la concentration totale de soluté dans l'extrait.

C : la concentration totale de soluté dans le raffinat.

V : volume totale de la phase extrait.

V' : volume totale de la phase raffinat.

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations de la concentration du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant. C'est une courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.

I.1.3.2 Sélectivité :

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la fraction massique en soluté dans l'extrait par rapport à la fraction massique en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Le degré de sélectivité d'un solvant est défini par :

$$\text{sélectivité} = \frac{\text{Rapport entre les fractions massiques de soluté et d'inerte dans l'extrait}}{\text{Rapport entre les fractions massiques de soluté et d'inerte dans le raffinat}}$$

I.1.3.3 Facteur de Séparation:

Dans le cas où l'on cherche à séparer deux solutés 1 et 2, on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β^* :

$$\beta^* = \frac{c'_1/c'_2}{c_1/c_2} = \frac{m_1}{m_2} \dots \dots \dots (I.2)$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants [4].

I.1.4. Classification de solvant

- ❑ **Les solvants protiques** (également appelés solvants protogènes) : possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.
- ❑ **Les solvants aprotiques polaires** : possédant un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple,

l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylesulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), le tétrahydrofurane (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$),.... etc.

- ▣ **Les solvants aprotiques apolaires**: possédant un moment dipolaire permanent nul. Par exemple, le benzène, les hydrocarbures: alcanes ramifiés ou linéaires, alcanes cycliques, alcènes,.... etc. [8]

I.1.5.Critère de choix de solvant

Dans un avant-projet d'extraction, le choix du solvant est une donnée essentielle qui doit tenir compte de nombreux facteurs parfois difficilement compatibles. Les critères de ce choix font appel à des considérations technique (sélectivité, propriété physique,...) et surtout à des considérations économiques ou pratique (facilité de purification, cout, toxicité, caractères, corrosif,...)[9]

I.1.5.1.Régénération de solvant :

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les couts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible.

I.1.5.2.propriétés de solvant :

- ✓ La séparation des phases par décantation est plus rapide et meilleure lorsque la différence de densité des deux phases est grande.
- ✓ le solvant doit être chimiquement stable et inerte vis-à-vis des autres composants et des parois des installations.
- ✓ la viscosité, la tension de vapeur et température d'ébullition doivent être faibles pour rendre plus aisé sa manipulation et son stockage.
- ✓ Le solvant doit être de préférence non toxique, non inflammable et bon marché

I.1.6.Application de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide s'est d'abord développée dans l'hydrométallurgie pour la récupération des métaux dans des solutions aqueuses puis a été généralisée :

- ◆ La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines.
- ◆ La séparation d'azéotropes.
- ◆ La séparation de produits thermo-sensibles.

- ♦ La concentration ou la purification de solutions diluées.
- ♦ L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique [11]

I.1.7. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

I.1.7.1. Avantages :

L'ELL présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 ml, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100 µl, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
- La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode électrospray.
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique . . .), polarité et permittivité, la densité (d) et la volatilité du solvant.

Un grand nombre d'analytes sont extractibles par ces techniques exceptions faites des molécules très polaires. Le choix du type d'extraction dépend des applications, extraction simple lorsque l'on se veut peu sélectif (screening), et extraction et purification lorsque l'on cherche de la spécificité.

I.1.7.2. Inconvénients et solutions :

- ↗ La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise

d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.

- ~ La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- ~ Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE.
- ~ Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo [12]) capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandent cependant un investissement supplémentaire en matériel.

I.1.8. diagrammes de phase ternaire et pseudo-ternaire

I.1.8.1. Règle de phase:

L'extraction liquide-liquide est régie comme d'autre phénomène par une loi due à *W.GIBBS* et que l'on connaît sous le nom de règle des phases, cette règle est exprimée par la formule suivante:

$$\Phi + v = Nc + 2 \leftrightarrow v = Nc + 2 - \Phi \dots \dots \dots (I.3)$$

Φ : nombre des phases

v: variance

Nc: nombre de constants

Pour un système ternaire avec deux phases la règle des phases donne

$$v=3+2-2 \text{ Soit : } v=3$$

C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la concentration de constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seule variable c'est la concentration de l'un de ses constituants.

A. Règle d'équilibres

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 U est minimale.
2. pour Set P constantes H est minimale.
3. pour V et T constantes F est minimale.
4. pour P et T constantes 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 :

$$dG=0 \dots \dots \dots (I.4)$$

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

$$dG = \left(\frac{\partial G_R}{\partial n_1^R}\right)_{T,P,n_2,n_3} dn_1^R + \left(\frac{\partial G_R}{\partial n_2^R}\right)_{T,P,n_1,n_3} dn_2^R + \left(\frac{\partial G_R}{\partial n_3^R}\right)_{T,P,n_1,n_2} dn_3^R + \left(\frac{\partial G_E}{\partial n_1^E}\right)_{T,P,n_2,n_3} dn_1^E + \left(\frac{\partial G_E}{\partial n_2^E}\right)_{T,P,n_1,n_3} dn_2^E + \left(\frac{\partial G_E}{\partial n_3^E}\right)_{T,P,n_1,n_2} dn_3^E \dots \dots \dots (I.5)$$

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

Donc :

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1^R}\right)_{T,P,n_2,n_3} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1^E}\right)_{T,P,n_2,n_3} \right] dn_1^R + \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_2^R}\right)_{T,P,n_1,n_3} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2^E}\right)_{T,P,n_1,n_3} \right] dn_2^R + \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_3^R}\right)_{T,P,n_1,n_2} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_3^E}\right)_{T,P,n_1,n_2} \right] dn_3^R \dots \dots \dots (I.6)$$

Pour $dG=0$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1^R}\right)_{T,P,n_2,n_3} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1^E}\right)_{T,P,n_2,n_3} \\ \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_2^R}\right)_{T,P,n_1,n_3} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2^E}\right)_{T,P,n_1,n_3} \\ \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_3^R}\right)_{T,P,n_1,n_2} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_3^E}\right)_{T,P,n_1,n_2} \end{array} \right. \dots \dots \dots (I.7)$$

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'équilibre (I.5) peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} \mu_1^R = \mu_1^E \\ \mu_2^R = \mu_2^E \\ \mu_3^R = \mu_3^E \end{cases} \dots\dots\dots (I.8)$$

μ_i^k : représente le potentiel chimique du constituant (*i*) dans la phase (*k*). [13]

I.1.8-2 Diagramme ternaire :

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituant A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux. Chaque sommet représente un constituant pur A,B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélange binaires (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.

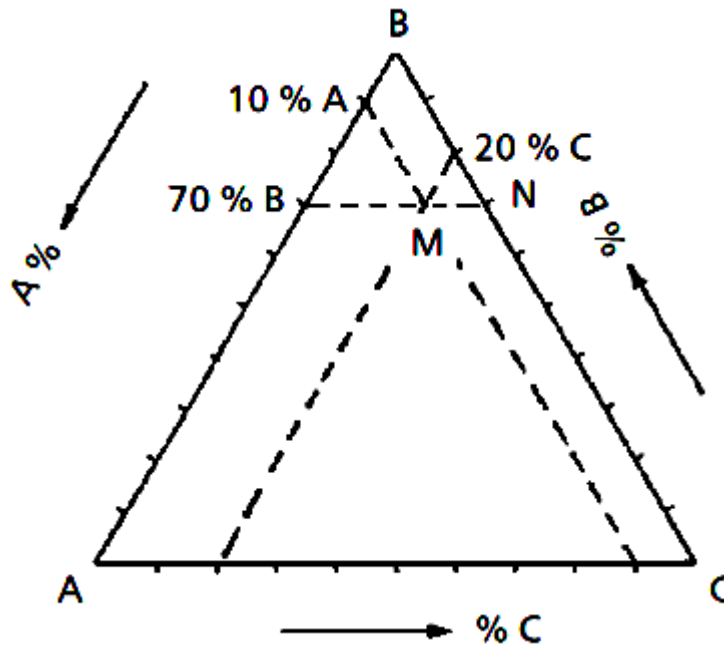


Figure (I.2):principe de lecture des compositions sur le diagramme ternaire.

Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est constant et égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le point M est à 10 % de A. Il en suit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C [9].

I.1.8.3. Type de diagrammes :

A température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants de mélange ternaire pris deux à deux. On a les types de mélange suivant (figure I.3):

- ✦ les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions ;
- ✦ l'un des mélanges binaires présente une lacune de miscibilité (solubilité partielle) (diagramme de type I);
- ✦ deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type II) ;
- ✦ les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type III) ;

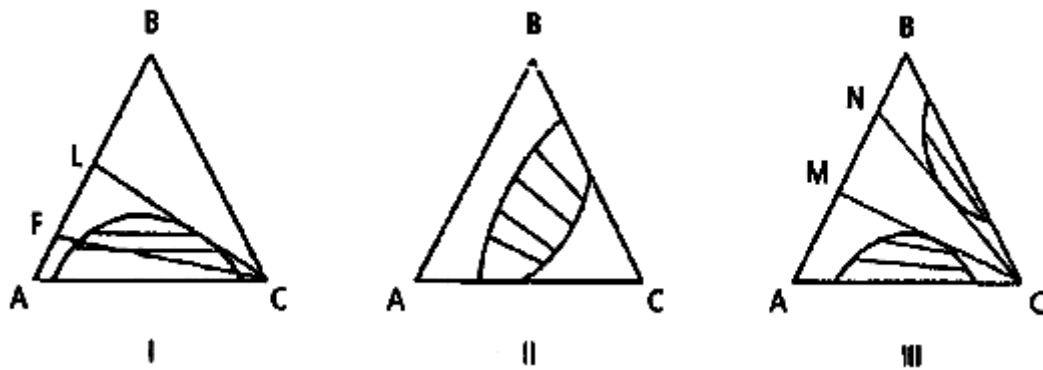


Figure (I.3) : Types de systèmes ternaires.

1.2. LES SOLUTIONS ELECTROLYTES ET L'EFFET DE SEL

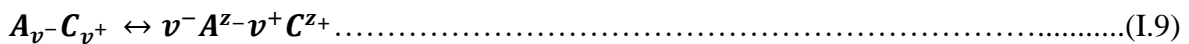
I.2.1. Les solutions électrolytes

I.2.1.1. 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. 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.
3. 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 son constant diélectrique D [14].

On peut définir un électrolyte $A_v^- C_v^+$ comme un composé qui se dissocie dans un solvant en ions suivant la réaction ci-dessous:



v^- et v^+ 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 :

$$v^- = |z^-| = v^+ |z^+| \dots \dots \dots (I.10)$$

L'électrolyte est dit «fort» si la dissociation est totale, l'équilibre (I.9) 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» [15].

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 :

$$F = -\frac{\partial u}{\partial r} \dots \dots \dots (I.11)$$

Dans laquelle :

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

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

$$U = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi\epsilon r} \dots\dots\dots(I.12)$$

ϵ : est la constante diélectrique du milieu.

e : est la charge de l'électron ($e = 4,8029.10^{-10} = 1,6021.10^{-19}C$).

La relation (I.11) devient donc :

$$F = \frac{z^- z^+ e^2}{4\pi\epsilon r^2} \dots\dots\dots(I.13)$$

I.2.1.2. Propriétés des électrolytes:

A. Force ionique :

Comme on le verra par la suite (Modèle *Debye-Hückel*) [16], la force ionique est une grandeur liée à la contribution des interactions électrostatiques:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \dots\dots\dots(I.14)$$

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 [14].

B. Coefficient d'activité moyen:

Malgré des discussions récentes concernant l'activité d'un ion isolé (*WilczekVera & al*, 2006) [17], 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 $A_v - C_v$ dans un solvant S [18]:

$$G = \sum N_i \mu_i = N_s \mu_s + N_+ \mu^+ + N_- \mu^- \dots\dots\dots(I.15)$$

Sachant que :

$$\left. \begin{matrix} N_+ = V^+ N_{sel} \\ N_- = V^- N_{sel} \end{matrix} \right\} \dots\dots\dots(I.16)$$

D'où :

$$N_{sel} = \frac{N_- + N_+}{v^- + v^+} \dots\dots\dots(I.17)$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + N_{sel} RT v^+ \ln \gamma_+ + N_{sel} RT v^- \ln \gamma_- \dots \dots \dots (I.18)$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + N_{sel} RT \ln \gamma_+^{v^-} + N_{sel} RT \ln \gamma_-^{v^+} \dots \dots \dots (I.19)$$

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

$$N_{ion} = N_+ + N_- = (v^+ + v^-) N_{sel} \dots \dots \dots (I.20)$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + \frac{N_- + N_+}{v^- + v^+} RT \ln \gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-} \dots \dots \dots (I.21)$$

On ne peut pas séparer expérimentalement le produit $\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-}$, d'où l'introduction d'une notation géométrique d'un seul coefficient moyen de l'ion :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-})^{1/(v^- + v^+)}$$

On écrit alors :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{v^+ \ln \gamma_+ + v^- \ln \gamma_-}{v^+ + v^-} \dots \dots \dots (I.22)$$

C. Coefficient osmotique:

Le coefficient d'activité moyen du solvant est généralement exprimé à l'aide d'une grandeur différente, appelée le coefficient osmotique (ϕ). C' est une grandeur sans dimension et en fonction de la température [18]. Il est relié à l'activité du solvant par la relation suivante:

$$\phi = -\ln(a_s) \frac{x_s}{\sum_{ion} x_{ion}} \dots \dots \dots (I.23)$$

D. 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 [18]. 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 :

$$m_i = \frac{n_i}{m_s} = \frac{x_i}{x_s M_s} \dots \dots \dots (I.24)$$

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.

I.2.2. La solvation dans les solutions aqueuses des sels

Les sels se dissolvent dans un solvant lorsque leurs molécules ou leurs ions sont attirés 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* [19].

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 (I.4 et I.5) 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.

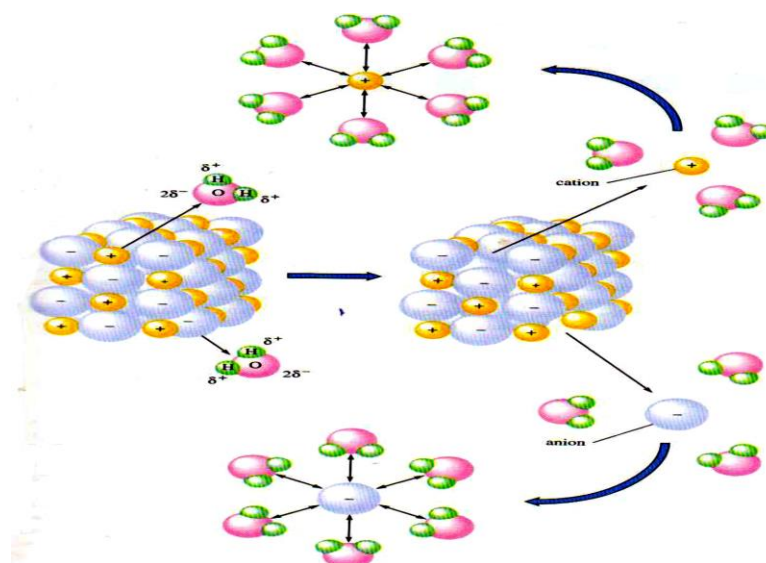


Figure (I.4): Phénomène de la solvation de l'eau avec un ion.[20]

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 & al* [21] 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 [22].

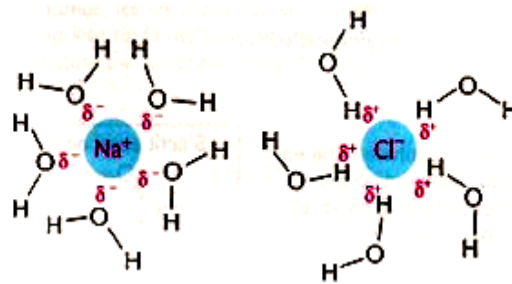


Figure (I.5): Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).

I.2.3.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*», ce dernier effet peut être utilisée pour récupérer des sels à partir des solutions aqueuses concentrés [23].

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 [24].

I.2.3.1.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 [23].

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* [25]:

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^{\circ}}{x_{2Aqu}} = k_S x_{SAqu} \dots \dots \dots (I.25)$$

Où :

x_{2Aqu} et x_{2Aqu}° : les concentrations 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 (I.25) tient compte seulement pour des solutions contenant des concentrations élevées d'électrolyte (supérieur à 2 ou 3 M)[26].

Des études initiales par *Bronsted* 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 & Gross* a prouvé que cette constante être:

$$k_s = k^+ \cdot k^- \dots \dots \dots (I.26)$$

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 différenciés selon leurs proportions pour provoquer l'effet «salting-out». Ceci est dû à leur structure variable, leur taille, leur densité, hydratation et la constante diélectrique (également connu comme la polarisabilité) des sels[23].

L'équation (I.25) est utilisée par *Swabb & Morgan* pour exprimer l'effet de sel :

$$\ln \left[\frac{(w_{2Aqu}/w_{1Aqu})^\circ}{(w_{2Aqu}/w_{1Aqu})} \right] = k_s \frac{w_{sAqu}}{w_{1Aqu}} \dots \dots \dots (I.27)$$

$\frac{w_{2Aqu}}{w_{1Aqu}}$: 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 & Morgan [26], 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* [25].

Sur la base de considérations thermodynamiques, d'autres expressions empiriques ont été aussi dérivées, dont l'une des plus importantes est celle de *Mc Devit & Long* [27] et qui est exprimée comme suit :

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^\circ}{x_{2Aqu}} = k_s x_{sAqu} + k_c (x_{2Aqu} - x_{2Aqu}^\circ) \dots \dots \dots (I.28)$$

k_c et k_s sont des constantes.

On remarque qu'on trouve la même équation proposée par *Setchenowski* l'un des deux termes suivants k_c ou $(x_{2\text{Aqu}} - x_{2\text{Aqu}}^\circ)$ 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* [28] exigent beaucoup de données pour leurs applications réussies. Des corrélations mathématiques [29-32] permettent d'exprimer les données d'équilibre comme fonction linéaire de deux variables de concentration. Cependant, la corrélation de *Hand* [33] introduit la distribution du soluté comme variable :

$$\log\left(\frac{x_{2\text{Org}}}{x_{3\text{Org}}}\right) = \log A_0 + B_0 \log \frac{x_{2\text{Aqu}}}{x_{1\text{Aqu}}} \dots\dots\dots (I.29)$$

Avec : $x_{2\text{Aqu}}$ et $x_{1\text{Aqu}}$ sont les concentrations du soluté et de l'eau respectivement dans la phase aqueuse. $x_{2\text{Org}}$ et $x_{3\text{Org}}$ sont les concentrations du soluté et du solvant dans la phase organique. En exprimant les constantes logarithmiques A_0 et B_0 comme des fonctions linéaires de la concentration en sel.

Eisen & Joffe [34] ont repris cette dernière corrélation en l'exprimant comme suit pour les systèmes quaternaires en présence de sel :

$$\log\left(\frac{x_{2\text{Org}}}{x_{3\text{Org}}}\right) = a + bx_s + (c + dx_s) \ln\left(\frac{x_{2\text{Aqu}}}{x_{1\text{Aqu}}}\right) \dots\dots\dots (I.30)$$

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.

I.2.3.2. 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. [24,35,36]

I.2.3.3. 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 (I.6).

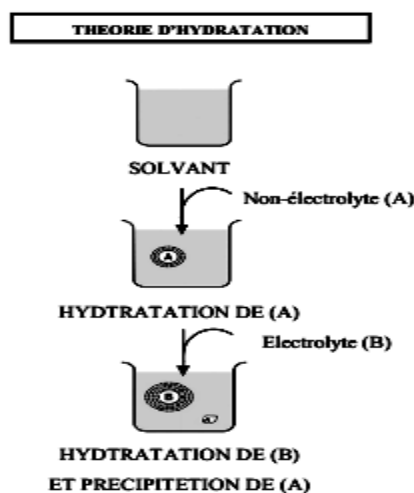


Figure (I.6): Représentation schématique de la théorie d'hydratation.

I.2.3.4. Théorie de dipôle d'eau :

Pour surmonter le problème de «*salting-in*», *Kruy t& 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 autres chercheurs. Ils ont 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 (I.7). Il est également possible que la structure de l'électrolyte elle-même pu jouer un rôle axial en déterminant l'effet de sel.

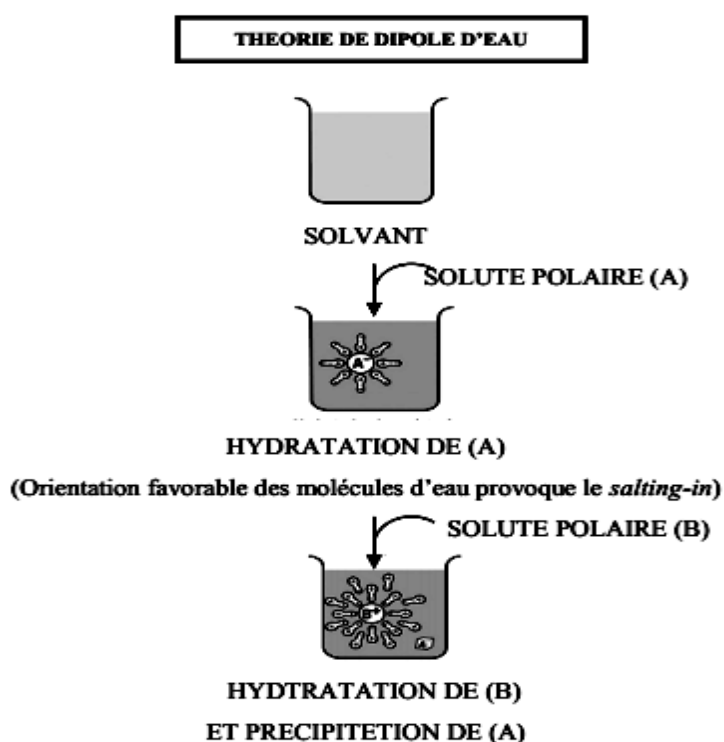


Figure (I.7): Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau.

I.2.3.5. Théorie électrostatique:

La théorie électrostatique explique les effets du sel en basant sur le changement du constant diélectrique de la solution. *Debye & McAulay* [37], *Debye & Butler* [38] 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 (I.8).

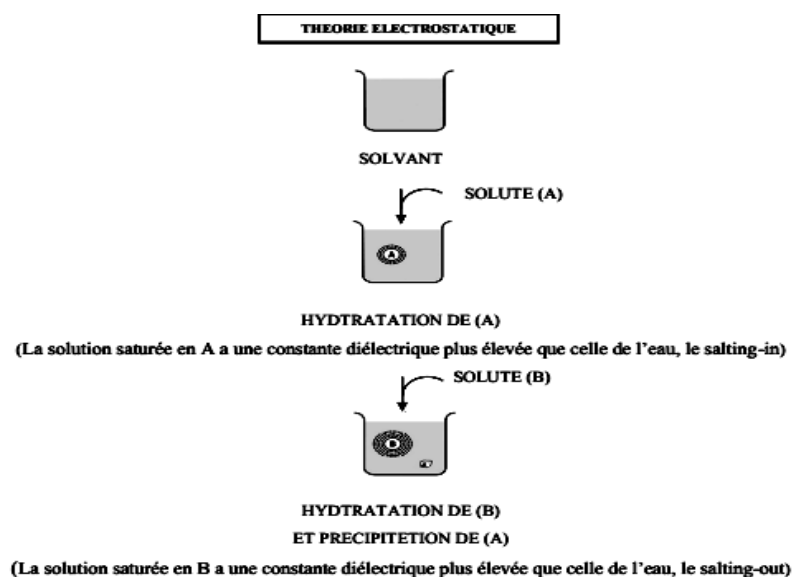


Figure (I.8):Représentation schématique de la théorie électrostatique.

I.2.3.6. 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* [39] et appliqué par *McDevit & 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 (I.9)

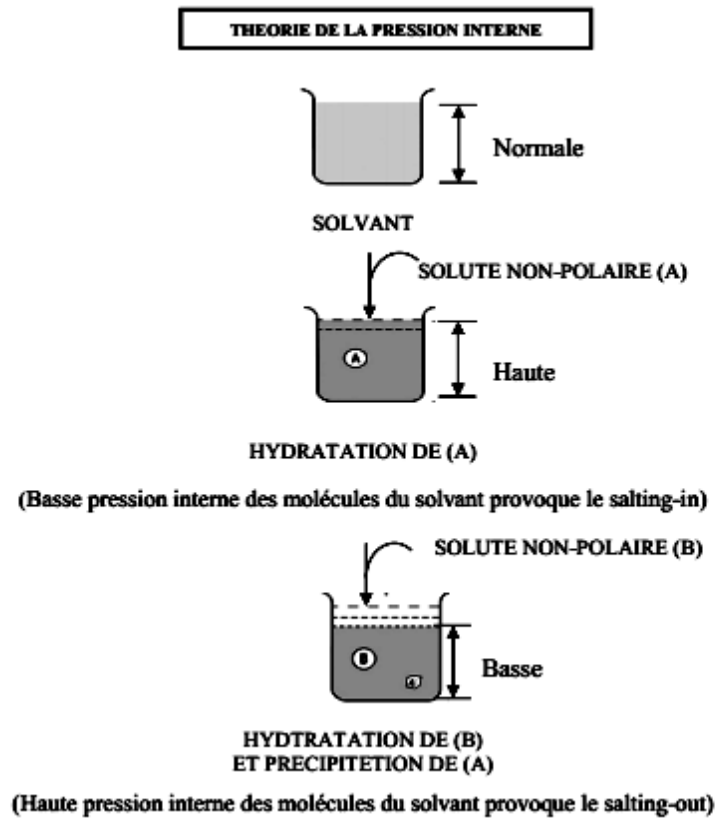


Figure (I.9): Représentation schématique de la théorie de la pression interne.

I.2.3.7. 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, les quelles 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 (I.10).

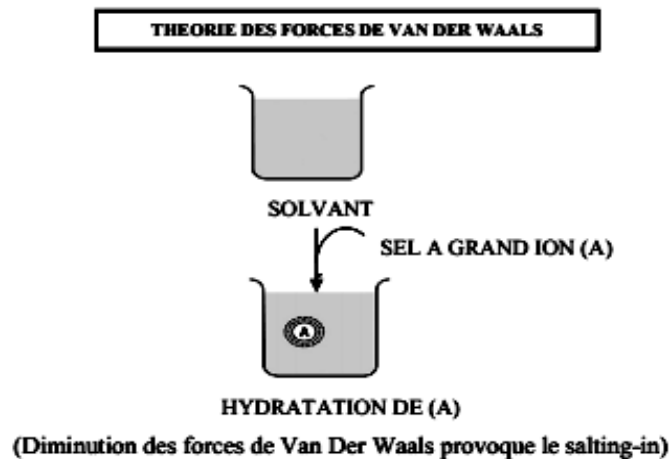


Figure (I.10): Représentation schématique de la théorie des forces de *Van Der Waals*

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'hydrootropisme). Pour expliquer plus loin l'effet «*salting-in*», *Desnoyer & 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*».

I.2.4 Signification générale de l'effet «*salting-out*»

Le phénomène «*salting-out*» est d'intérêt fondamental. Son étude peut fournir plusieurs informations 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 [24].

I.2.5 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 & 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, Subba Reddy & al* et *Narayana & 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.

I.3. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE SOLUTIONS

ELECTROLYTES

I.3.1. Modèle thermodynamique pour les systèmes non électrolytes

I.3.1.1. Modèle de Wilson :

Ce modèle développé en 1964 par *GM. Wilson*, est un modèle semi-théorique qui s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité [40]. Il tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Elles 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 par système binaire a été appliquée par *Orye* [41] pour une grande variété de mélanges liquides a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes fortement non idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de *Wilson* aux mélanges de liquides partiellement miscibles requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par *Scatchard* [42] *Prausnitz & al* [43] dévoile des méthodes permettant de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales.

I.3.1.2. Modèle *NRTL* (*Non Random Two Liquids*):

Le modèle *NRTL* proposé par *Renon* [44,45] 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. L'idée fondamentale sur laquelle est basée cette équation *NRTL*, est l'assimilation d'un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des deux constituants [47]. Elle tient compte du fait que les molécules voisines, les plus proches du centre d'attraction, se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires. On introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants. Le modèle *NRTL* donne une meilleure corrélation pour tous les types de mélange.

I.3.1.3. Le Modèle *UNIQUAC* (*Universal Quasi Chemical*):

Abrams & Prausnitz [48] dérivèrent à partir de la mécanique statistique, un nouveau modèle *UNIQUAC* sur une base théorique de thermodynamique statistique fournie par le

modèle de réseau quasi chimique de *Guggenheim*, en l'étendant aux mélanges des molécules qui diffèrent sensiblement dans la taille et la forme. Comme dans l'équation de *Wilson* et *NRTL*, des concentrations locales sont utilisées. Cependant, au lieu que les fractions locales de volume ou les fractions locales des surfaces soient utilisées. Le modèle *UNIQUAC* se compose de deux termes différents: un terme combinatoire qui prend en considération les différences de la taille et de la forme entre les particules, et un deuxième terme résiduel qui tient compte des interactions entre les diverses molécules. *Abrams & Prausnitz* ont constaté que pour les systèmes liquides- vapeur, le modèle *UNIQUAC* est plus précis que le modèle de *Wilson*. Leur modèle 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 à plusieurs constituants, de non électrolytes tels que : les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, ...etc.

I.3.1.4. Le Modèle UNIFAC (*UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient*) :

Le modèle *UNIFAC* proposé par *Fredenslund* [49] est une extension du modèle *UNIQUAC* des mélanges liquides. L'idée fondamentale de son développement repose sur le fait qu'il y'a des milliers de composé chimique, mais qui sont constitués d'un nombre assez réduit de groupements fonctionnels. Par conséquent, en supposant que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions individuelles apportées par chaque groupe fonctionnel présent dans la molécule [50], une technique est obtenue pour corréler les propriétés d'un très grand nombre de fluides, à partir seulement 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 à 400°K.

Les solutions d'électrolytes sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé. Du fait de forts écarts de l'idéalité dans ces solutions, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques. Ceci explique le grand nombre d'études consacrées à ces systèmes au cours des dix dernières années. Dans beaucoup de cas les modèles utilisés sont des extensions de modèles de non-

électrolytes (équations d'états ou modèles d'enthalpie libre d'excès) obtenus en ajoutant un terme spécifique pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions.

Cependant, les modèles ne seront précis que s'ils tiennent également compte des interactions entre les ions et les espèces moléculaires, parmi lesquelles les phénomènes de solvation des ions par les molécules du solvant.

I.3.2. Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes

I.3.2.1. Aspects thermodynamiques :

A. Echelles de concentrations :

Différents types d'échelles de concentrations peuvent être utilisées dans le cas des systèmes électrolytes. Le choix d'une échelle particulière dépend surtout du modèle considéré et il est assez important dans les systèmes comprenant le ou les solvants, généralement de l'eau, ainsi que les espèces ioniques.

Si une phase liquide contient n moles de solvant ($n=1, \dots, n_{\text{solvant}}$ ou n_{solvant} est le nombre des composants de solvant) et n_j moles d'ion j ($j=1, \dots, n_{\text{ion}}$ ou n_{ion} est le nombre des espèces ioniques), en supposant une dissociation totale des électrolytes, les fractions molaires du solvant x_{solvant} et de l'ion x_{ion} , sont définies par:

$$x_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \dots \dots \dots (I.31)$$

$$x_{\text{ion}} = \frac{n_{\text{ion}}}{\sum_m n_m + \sum_i n_i} \dots \dots \dots (I.32)$$

Où:

$m=1 \dots \dots, n_{\text{solvant}}; i=1 \dots \dots, n_{\text{ion}}$

\sum_m et \sum_i représentent les sommations sur tous composants de solvant et toutes les espèces ioniques respectivement.

Dans la thermodynamique des électrolytes, on utilise souvent d'une façon assez utile, la fraction molaire du solvant, libre de soluté (Salt free), qui est définie comme suit :

$$x'_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{\sum_m n_m} \dots \dots \dots (I.33)$$

x_n et x'_n sont reliées par l'équation :

$$x_n = x'_n (1 - \sum_i x_i) \dots \dots \dots (I.34)$$

B. Le potentiel chimique :

Dans un système ouvert, les fonctions thermodynamiques ne dépendent pas seulement de la pression et de la température mais aussi de la variable nécessaire pour décrire la taille du

système et sa composition. Le développement du second principe de la thermodynamique a conduit à attribuer une importance particulière à la fonction énergie libre.

Ce point de vue sera confirmé quand on aura établi que l'énergie libre molaire partielle n'est autre que le facteur de tension qui règle les variations de composition, de même que la température règle les échanges de chaleur, par exemple.

Le problème des équilibres de phases est exprimé mathématiquement par le biais du potentiel chimique " μ_i " d'un composant i qui est défini par *Gibbs*[51]:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{k \neq i}} \dots\dots\dots (I.35)$$

Où :

G est l'énergie libre de *Gibbs* de la solution.

Le potentiel chimique est donné sous forme intégrée par :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \dots\dots\dots (I.36)$$

Où :

μ_i° et f_i° sont respectivement, le potentiel chimique et la fugacité à l'état standard, le rapport $\frac{f_i}{f_i^\circ}$ est appelé activité a_i du constituant i .

C. Coefficient d'activité et l'état standard :

Dans le cas des solutions électrolytes, le choix de l'état standard est assez important où différents états standards peuvent être adoptés. Le potentiel chimique pour le solvant est exprimé par la relation habituelle suivante :

$$\mu_{solvant} = \mu_{solvant}^\circ + RT(x_{solvant}\gamma_{solvant}) \dots\dots\dots (I.37)$$

Avec :

$\mu_{solvant}^\circ$ le potentiel chimique standard du solvant pris à la température T et à la pression P du système.

$\gamma_{solvant}$ est le coefficient d'activité du solvant, défini selon la convention symétrique. Pour les solvants, l'état de référence est généralement le corps pur à l'état liquide:

$$\gamma_{solvant} \rightarrow 1 \quad \text{quand} \quad x_{solvant} \rightarrow 1$$

Pour les espèces ioniques, la convention non symétrique est adoptée. En utilisant la fraction molaire comme échelle de concentration, on obtient l'expression suivante pour le potentiel chimique d'un ion j :

$$\mu_{ion} = \mu_{ion}^* + RT \ln(x_{ion}\gamma_{ion}^*) \dots\dots\dots (I.38)$$

Où :

μ^*_{ion} est le potentiel chimique standard de l'ion sur la base de fraction molaire à la température T, la pression P et la composition du système.

γ^*_{ion} est souvent appelé coefficient d'activité rationnel non symétrique.

Dans le cas des systèmes d'électrolytes, pour le ou les solutés on choisit comme référence le plus souvent l'état infiniment dilué dans le solvant:

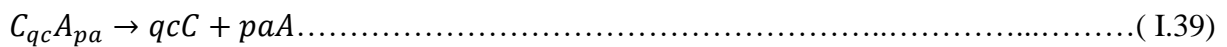
$$\gamma^*_{ion} \rightarrow 1 \quad \text{lorsque} \quad \sum_i x_{ion} \rightarrow 0$$

D. Le coefficient d'activité moyen des électrolytes :

Dans le cas des solutions d'électrolytes, la présence de cations implique nécessairement la présence d'anions pour assurer l'électroneutralité, d'où l'introduction de la notion de coefficient d'activité moyen. La majorité des données concernant les coefficients d'activité du soluté dans les solutions électrolytes dans la littérature sont en réalité les coefficients d'activité ioniques moyens et non pas les coefficients d'un seul ion.

Considérons un électrolyte de formule chimique générale $A\omega_a C\omega_c$ ou ω_c et ω_a sont les coefficients stœchiométriques du cation et de l'anion, respectivement, dissous dans un solvant.

Le processus de dissolution peut être décrit par l'équation suivante:



Nous rapportons les potentiels chimiques des cations et des anions, qui sont reliés à la fraction molaire, par le biais du coefficient d'activité selon les relations suivantes:

$$\mu_c = \mu_c^0 + RT \ln(\gamma_c X_c) \dots\dots\dots (I.40)$$

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln(\gamma_a X_a) \dots\dots\dots (I.41)$$

Avec :

γ_c et γ_a les coefficients d'activité individuels des cations et anions, respectivement.

Il faut noter que γ_c et γ_a sont les coefficients d'activité selon les conventions non symétriques par ce que l'état de référence est choisi comme étant une solution idéale hypothétique de concentration unitaire, donc on peut écrire :

$$\begin{matrix} \gamma_c \rightarrow 1 & \text{quand} & x_c \rightarrow 0 \\ \gamma_a \rightarrow 1 & \text{quand} & x_a \rightarrow 0 \end{matrix}$$

Avec :

μ_c et μ_a : les potentiels chimiques à l'état standard des cations et des anions respectivement

R la constante des gaz parfaits.

Le potentiel chimique décrivant la réaction dénotée par l'équation (I.39) s'écrit :

$$\mu_{ca} = qc\mu_c + pa\mu_a \dots\dots\dots(I.42)$$

En remplaçant les expressions de μ_c et μ_a données par les équations (I.40 et I.41) on obtient :

$$\mu_{ca} = qc(\mu_c^0 + RT\ln(\gamma_c x_c)) + pa(\mu_a^0 + RT\ln(\gamma_a x_a)) \dots\dots\dots(I.43)$$

$$\mu_{ca} = (qc\mu_c^0 + pa\mu_a^0) + RT[qc\ln(\gamma_c x_c) + pa\ln(\gamma_a x_a)] \dots\dots\dots(I.44)$$

$$\mu_{ca} = \mu_{ca}^0 + (qc + pa)RT\ln(\gamma_{,ca}^+ x_{,ca}^+) \dots\dots\dots(I.45)$$

Avec :

$$\gamma_{,ca}^+ = (\gamma_c^{qc} \gamma_a^{pa})^{\frac{1}{qc+pa}} \dots\dots\dots(I.46)$$

$$x_{,ca}^+ = (x_c^{qc} + x_a^{pa})^{\frac{1}{qc+pa}} \dots\dots\dots(I.47)$$

Avec $\gamma_{,ca}^+$, $x_{,ca}^+$ les coefficients d'activités et les fractions molaires moyennes respectivement.

E. Le coefficient osmotique:

Le coefficient d'activité moyen du solvant est généralement exprimé à l'aide d'une grandeur différente, appelée le coefficient osmotique " Φ " qui est une grandeur sans dimension et fonction de la température. Il est relié à l'activité du solvant par la relation suivante :

$$\Phi = - \frac{\ln(a_{solvant} x_{solvant})}{\sum_i x_{ion}} \dots\dots\dots(I.48)$$

Avec :

$a_{solvant}$: l'activité du solvant.

x_{ion} : la fraction molaire des ions.

$x_{solvant}$: la fraction molaire du solvant.

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

$$m_{soluté} = \frac{n_{soluté}}{m_{solvant}} = \frac{x_{soluté}}{x_{solvant} M_{solvant}} \dots\dots\dots(I.49)$$

Avec :

$x_{soluté}$ et $x_{solvant}$ sont les fractions molaires du soluté et du solvant.

$m_{solvant}$ est la masse molaire du solvant en kg.

I.3.2.2. Modèle de *Debye-Huckel* :

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de *Debye-Hückel*. L'hypothèse de base de cette théorie consiste à considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions [52]. 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. 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 appelé distance minimale d'approche.[53,54]

La valeur de ce paramètre correspond généralement au rayon hydraté des ions, pour intégrer finalement l'influence de la solvatation. Ce qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen des sels dans l'échelle de molarité.

Pour mieux décrire 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. En effet dans les modèles semi empiriques il est d'usage d'admettre deux contributions : une résultante des forces à longue distance et l'autre résulte des forces à courte distance. Les termes de *Debye-Huckel* 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* et *UNIFAC*.

I.3.2.3. Modèles de composition locale :

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.

A. Modèles *NRTL*- électrolyte:

Le premier travail publié sur les solutions électrolytes utilisant le modèle *NRTL* a été réalisé par *Cruz & Renon* [55]. Le modèle est utilisé pour la corrélation du coefficient d'activités ionique moyen et du coefficient osmotique pour des solutions aqueuses binaires des électrolytes partiellement ou complètement dissociées à 298.15 K. L'approche utilisée dans leur modèle consiste à supposer les paires d'ions comme des molécules non dissociées, et les ions libres sont supposés entourés principalement par les molécules de solvant. Leur modèle à quatre paramètres ajustables permet de donner une bonne représentation des solutions aqueuses d'électrolytes concentrées.

Le modèle proposé par *Chen & al* [56,57] est assez encourageant. Ces auteurs utilisent la forme modifiée de l'équation de *Debye-Huckel* proposé par *Pitzer* [58] pour représenter la contribution des forces à longue distance, et ils ont adopté la théorie *NRTL* [44] pour tenir compte de la contribution à courte distance. Deux hypothèses sont à la base du développement de ce modèle : d'abord, ils considèrent qu'il n'y a aucune interaction entre les espèces ioniques semblables (répulsion entre ions identiques). Ensuite, ils supposent que la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle (électroneutralité locale). Le modèle résultant est à deux paramètres ajustables et donne de bons résultats pour la corrélation des données thermodynamiques de plusieurs systèmes incluant un solvant et un électrolyte complètement dissocié, sur un large intervalle de concentration et de température.

Bien que le modèle de *Cruz-Renon* [55] et celui de *Chen* [56, 57] utilisent l'équation *NRTL* pour tenir compte des forces à courte distance, il existe une différence importante entre eux. *Cruz & Renon* suggèrent que les espèces ioniques soient complètement solvates par les molécules de solvants, *Chen & col.* Notent que cette suggestion devient peu réaliste, une fois appliquée aux concentrations élevées, puisque le nombre des molécules de solvant est insuffisant pour solvate complètement tous les ions. Dans le modèle de *Chen*, tous les ions sont effectivement, complètement entourés par les molécules de solvants dans le cas très diluée mais ils sont partiellement entourés par ces molécules dans le cas des concentrations élevées.

Prausnitz [58] a développé un nouveau modèle où le coefficient d'activité semblable à celui de *Chen* mais basé sur une combinaison plus raisonnable de la théorie de *Debye-Huckel* et du concept de composition locale.

Ball & al [59] ont modifié le modèle de *Cruz-Renon* [54] afin d'obtenir des équations avec peu de paramètres binaires ajustables de quatre à deux. Récemment, *Abovsky & al* [60] ont modifié légèrement le modèle de *Chen* [56,

57] en considérant les paramètres d'interaction dans le modèle *NRTL* dépendant de la concentration.

D'autres études récentes concernant la thermodynamique des solutions aqueuses d'électrolyte ont été faites par *Renon* [61] et par *Loehe & Donohue* [62] et *Aly* [63] *Tan* [64] exprime les paramètres d'interactions sel-solvant comme troisième polynôme d'ordre de concentration en sel en phase liquide.

B. Modèles *UNIQUAC*-électrolyte:

Ce modèle développé à partir de la théorie de composition locale [65], a été étendu [66,67] 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.

II. Méthodes expérimentales de l'étude de l'équilibre liquide-liquide

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les différents systèmes binaires (Eau/ butanol-1, Eau/ butanol-2) et en présence de différents sels monovalents, bivalents et trivalents. La détermination des données d'équilibre liquide-liquide a été réalisée par le biais de la réfractométrie, par le biais de courbes d'étalonnage donnant l'indice de réfraction pour différentes compositions des solutions considérées à différents pourcentages de sel. Ceci a permis de mesurer et aussi comparer l'effet de différents sels sur la miscibilité des différents systèmes considérés.

II.1. Produits chimiques utilisés:

II.1.1. le solvant

Le butanol a pour formule chimique $C_4H_{10}O$. Il existe sous plusieurs formes appelées isomères (butanol-1, butanol-2, 2-méthylpropanol-1 et 2-méthylpropanol-2). Il entre également dans la composition de nombreux produits industriels tels que : solvants, adhésifs ou peintures... Il peut être synthétisé à partir de sucre, d'amidon ou de mélasse. Sa production à des tarifs/taux compétitifs en fait un produit industriel de premier plan.

L'*alcool butylique* (butanol-1) est utilisé comme solvant pour les peintures, les vernis et laques, les résines naturelles et synthétiques, les gommes, les huiles végétales, les colorants et les alcaloïdes. Il est employé comme intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques et chimiques et dans diverses productions: cuir artificiel, textiles, verres de sécurité, colle caoutchouc, gomme-laque, imperméables, pellicules photographiques et parfums. [1, 2]

L'*alcool sec-butylique* (butanol-2) trouve lui aussi des applications comme solvant et comme produit chimique intermédiaire, dans les liquides de frein, les produits de nettoyage industriel, les encaustiques, les décapants pour peintures, les agents pour la flottation des minerais, les essences de fruits, les parfums, les matières colorantes.[3, 4, 5]

L'*alcool butylique* est potentiellement plus toxique que tous ses homologues inférieurs mais, en raison de sa moindre volatilité, les risques associés à sa production à l'échelle industrielle et à son utilisation à la température ordinaire sont sensiblement réduits.

Chez l'être humain, les vapeurs fortement concentrées peuvent provoquer une irritation des muqueuses. A l'état liquide, l'alcool butylique peut être absorbé par voie cutanée et provoquer

une irritation ou une dermatite. Ingré, il est modérément toxique. Il présente également un risque sérieux d'incendie.

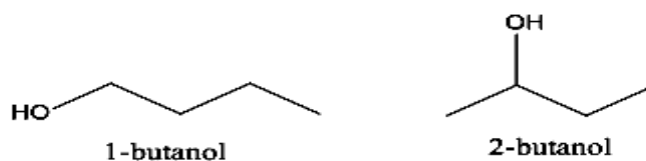


Figure (II.1) : structure de n-butanol

A/ Propriétés physiques

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques des solvants utilisés

Tableau (II.1) : Caractéristiques des solvants utilisés [6]

caractéristiques	Butanol-1	Butanol-2
Formule semi développée	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-CH_2(OH)-CH_3$
Etat Physique	<i>Liquide</i>	<i>Liquide</i>
Masse molaire	<i>74,12 g/mol</i>	<i>74,12 g/mol</i>
Densité	<i>0,8 g/cm³</i>	<i>0,8 g/cm³</i>
Solubilité	<i>77 g/l à 20°C</i>	<i>125 g/l à 20°C</i>
Point de fusion	<i>- 90 °C</i>	<i>- 115°C</i>
Point d'ébullition	<i>117 °C</i>	<i>100 °C</i>
Indice de réfraction η_D^{25}	<i>1,3974</i>	<i>1,3953</i>

B/ Propriétés chimiques

Le n-butanol est soluble dans l'eau ; il est miscible à l'alcool, à l'éther et à la plupart des solvants organiques. C'est par ailleurs un bon solvant des graisses, des huiles et des résines. Comme tous les alcools primaires, il subit les réactions d'oxydation et de déshydrogénation conduisant à la formation d'aldéhyde butyrique. Le butanol brûle avec une flamme très lumineuse.

Dans les conditions normales d'emploi, le butanol-1 est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation, d'estérification...).

L'oxydation du butanol-1 conduit dans une première étape à l'aldéhyde butyrique - qui reste le produit principal de la réaction avec l'air et l'oxygène à haute température - puis à un mélange d'acides, particulièrement l'acide butyrique.

Avec des oxydants puissants, spécialement avec les acides sulfurique et nitrique ou le peroxyde d'hydrogène, la réaction peut être dangereuse.

La déshydrogénation qui conduit également à l'aldéhyde butyrique avec un bon rendement se fait à chaud sur des catalyseurs à base de cuivre ou d'argent.

La plupart des métaux sont insensibles à l'action du butanol-1 ; toutefois, dans certaines conditions, il peut réagir avec l'aluminium pour former de l'hydrogène. [4, 5, 6]

II.1.2. les sels

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques des sels utilisés ainsi que leur source et leur degré de pureté, et certaines de leurs propriétés physiques telles que la masse molaire et la densité

Tableau (II-2) : Caractéristiques des sels utilisés.

Caractéristique Substance	Solubilité (g/l)	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)	Densité (d_{4}^{20})	Indice de réfraction (η_D^{20})
<i>Eau distillée</i>	/	99.99	18	1	1.344
<i>NaCl</i>	358 à 20°C	99.3	58.44	/	/
<i>ZnCl₂</i>	Très bonne à 25°C	96	136.30	/	/
<i>NaNO₃</i>	921 à 25°C	95	84.9947	/	/
<i>Na₂CO₃</i>	300 à 20°C	80 à 97	105.98	/	/
<i>AlCl₃</i>	458 à 20°C	98	133.34	/	/

II.2.Mode opératoire:

II.2.1. Courbe d'étalonnage:

A l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires Eau -Butanol-1 et Eau -Butanol-2 de composition bien déterminée, et on mesure l'indice de réfraction de chaque mélange. On note pour chaque fois la composition et l'indice correspondant.

L'ensemble des résultats sont regroupés dans les tableaux de l'annexe I et représentés par les deux figures ci-dessous.

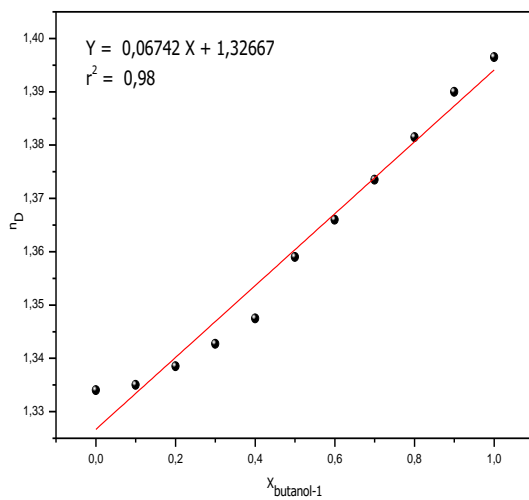


Figure (II.2) : Courbe d'étalonnage,
Eau-Butanol-1

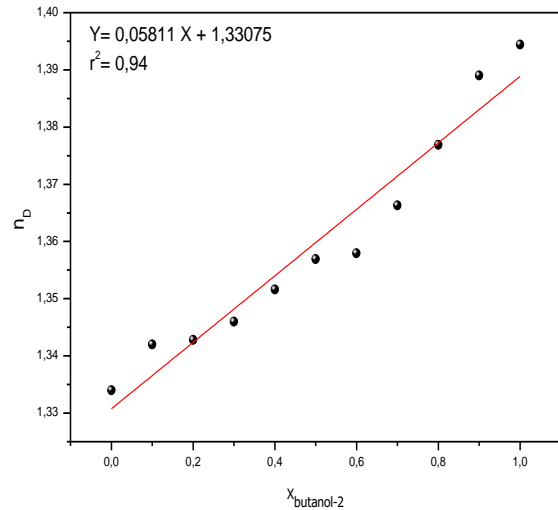


Figure (II.3) : Courbe d'étalonnage,
Eau-Butanol-2

II.3. Construction des droites de conjugaison :

Des quantités connues de solvant (Butanol-1 et 2), de l'eau et des sels sont bien déterminées et mélangées dans un bécher à une température constante de 25°C. Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique et après 20 heures au repos dans des ampoules à décanter, les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

On peut déterminer la composition de chaque phase sans sel à partir de la mesure de l'indice de réfraction du mélange binaire : Eau+ (butanol-1 ou butanol-2) après élimination de sel (par évaporation), en se référant aux courbes d'étalonnages tracées auparavant. Les différentes étapes précédentes sont rassemblées dans la figure (II.4):

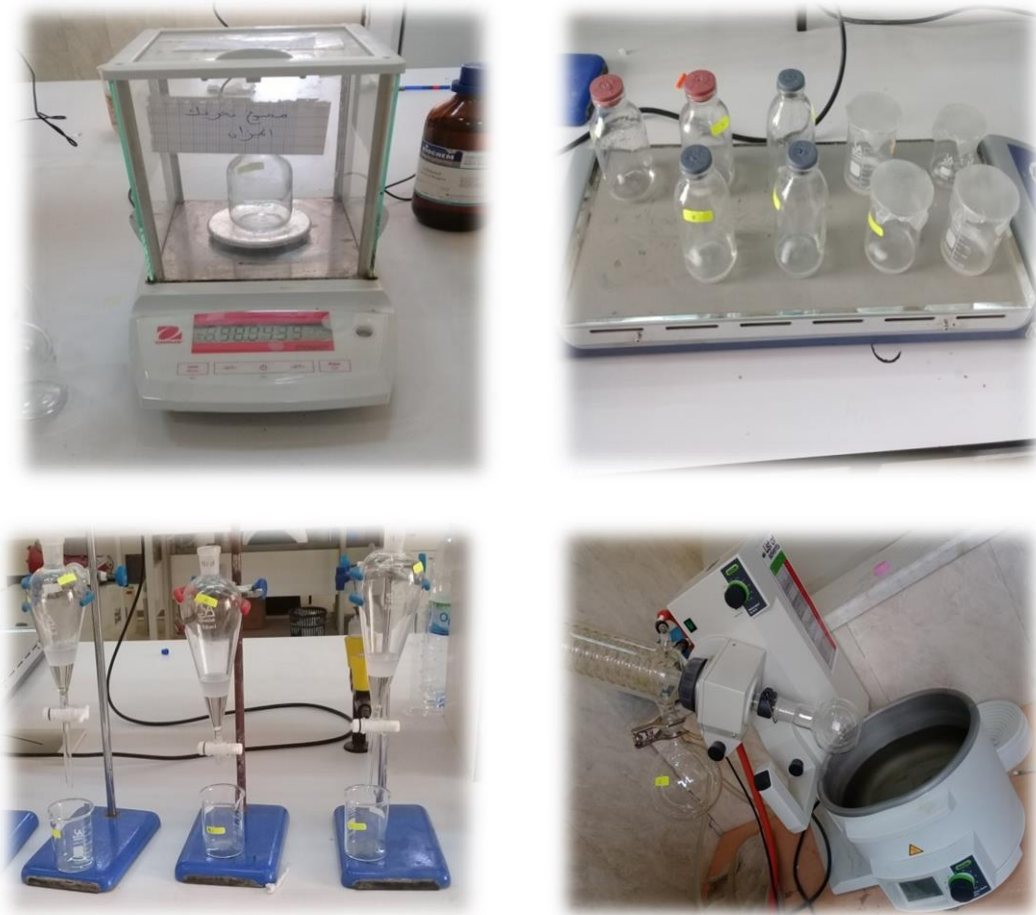


Figure (II.4) : Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

II.4. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des données expérimentales des droites d'équilibre obtenues (tie-line) peut être vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias ^[7] et Hand ^[8] avec des expressions définies par les équations (II.1) et (II.2), respectivement :

$$\ln\left(\frac{1-x_{33}}{x_{33}}\right) = a_1 + b_1 \cdot \ln\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right) \dots\dots\dots(II.1)$$

$$\ln\left(\frac{x_{21}}{x_{11}}\right) = a_2 + b_2 \cdot \ln\left(\frac{x_{23}}{x_{33}}\right) \dots\dots\dots(II.2)$$

Où : x_{11} et x_{21} sont les fractions massique de l'eau et le sel dans la phase aqueuse respectivement, tandis que x_{23} et x_{33} sont les fractions massiques de sel et de butanol dans la phase organique respectivement.

a_1 , b_1 , a_2 et b_2 sont les paramètres des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand respectivement. Ces paramètres seront présentés dans le chapitre suivant.

III.1. Résultats de l'équilibre liquide-liquide du système (Eau-Butanol-1/ Eau-Butanol-2)-Sels

Ce chapitre présente tous les résultats d'équilibre liquide-liquide obtenus expérimentalement pour les systèmes binaires considérés utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions. Les données expérimentales ont été soumises à un traitement empirique afin de tester différentes corrélations rapportées dans la littérature.

III.1.1. Équilibre liquide-liquide du système Eau-Butanol-Sels

A) Système Eau + Butanol-1 + (NaCl / NaNO₃)

~ Droites d'équilibres :

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes Eau+Butanol-1+(NaCl / NaNO₃) à 25 et 35°C sont regroupés dans les tableaux (1 à 4) dans l'annexe II et sont représentés dans les diagrammes d'équilibres (III.1) à (III.4).

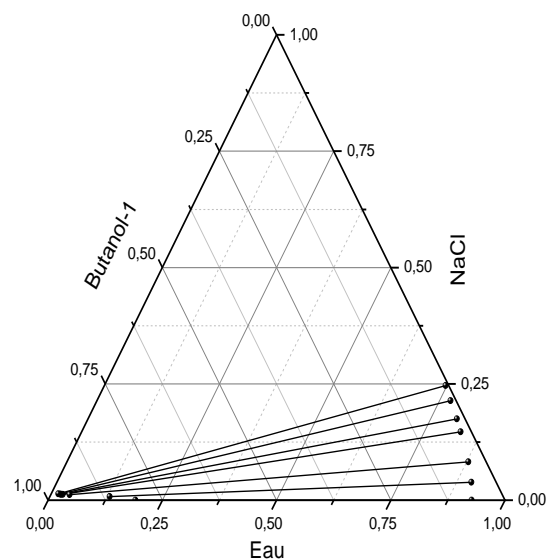
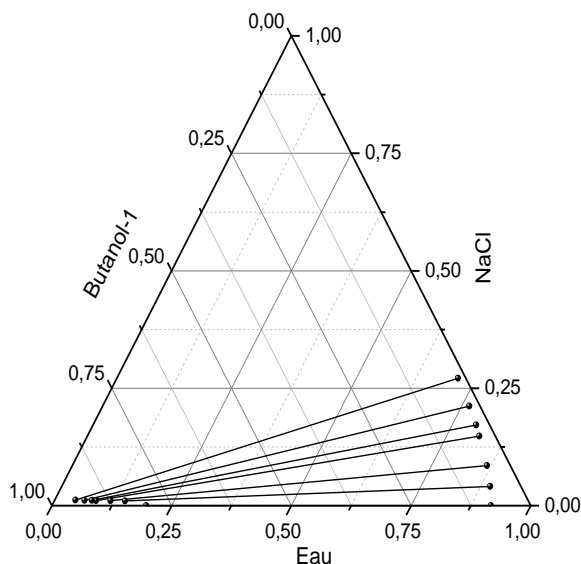


Figure (III.1) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-1-NaCl, à 25°C

Figure (III.2) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-1-NaCl, à 35°C

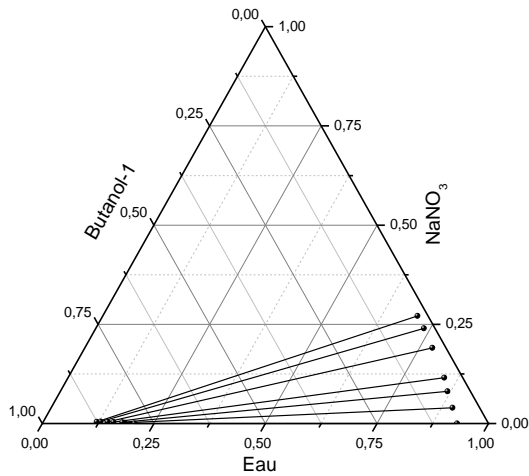


Figure (III.3) : Les données d'équilibres (conodales) du système *Eau-Butanol-1-NaNO₃*, à 25°C

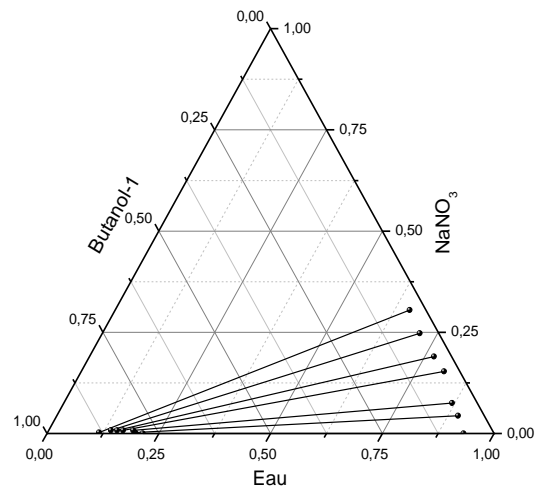


Figure (III.4) : Les données d'équilibres (conodales) du système *Eau-Butanol-1-NaNO₃*, à 35°C

~ Distribution de sel

La figure (III.5) montre la distribution des sels (NaCl, NaNO₃) à 25°C, il peut être remarqué que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité des sels dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique et 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 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. Notant bien d'après cette figure que la distribution pour le cas de NaCl est plus grande que celle de NaNO₃ dans les mêmes phases.

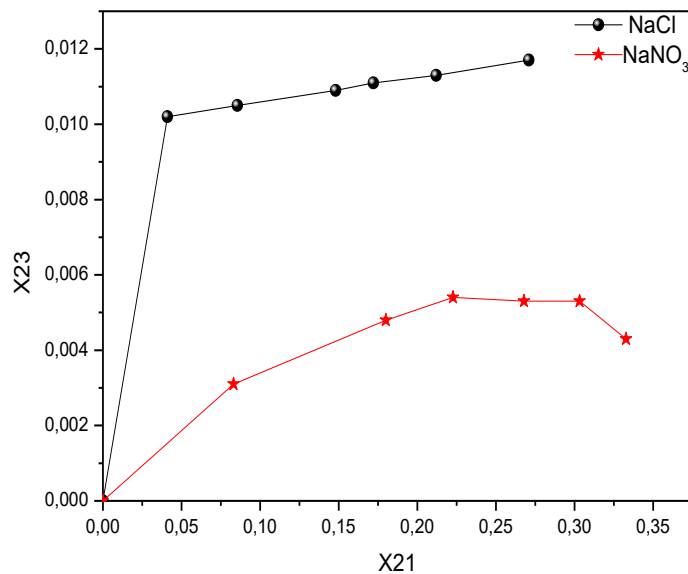


Figure (III.5) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, *Eau + Butanol-1- (NaCl, NaNO₃)* à 25°C.

Les figures (III.6), (III.7) montrent que l'augmentation de la température favorise le «salting-out» du butanol-1 par les deux sels mais légèrement pour le nitrate de sodium, ceci peut être expliqué par l'augmentation de la solubilité des sels et par conséquent leur concentration dans la phase aqueuse qui augmente la dispersion vers la phase organique.

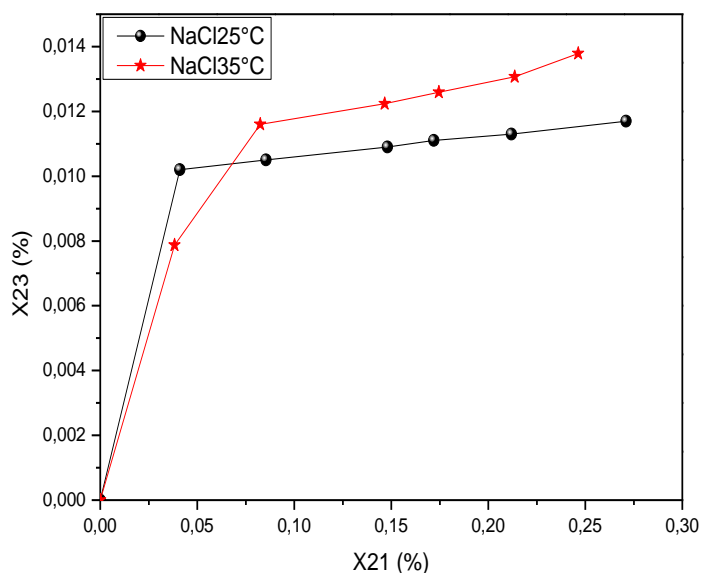


Figure (III.6) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, *Eau + Butanol-1-NaCl* à 25 et 35°C.

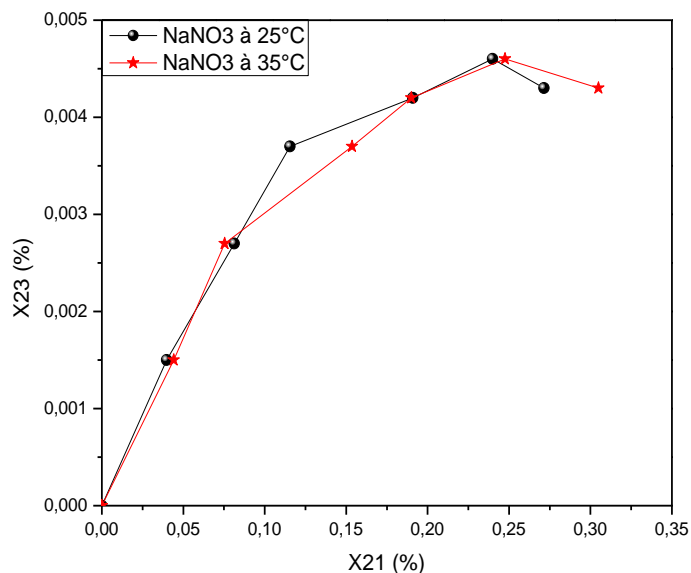


Figure (III.7) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, *Eau + Butanol-1- NaNO₃* à 25 et 35°C.

B) Système *Eau + Butanol-2 + (NaCl / NaNO₃ / Na₂CO₃)*

↪ Droites d'équilibres :

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes *Eau + Butanol-2 + (NaCl / NaNO₃ / Na₂CO₃)* à 25°C sont regroupés dans les tableaux (5 à 7) dans l'annexe II et sont représentés dans les diagrammes d'équilibres (III.8), (III.9) et (III.10)

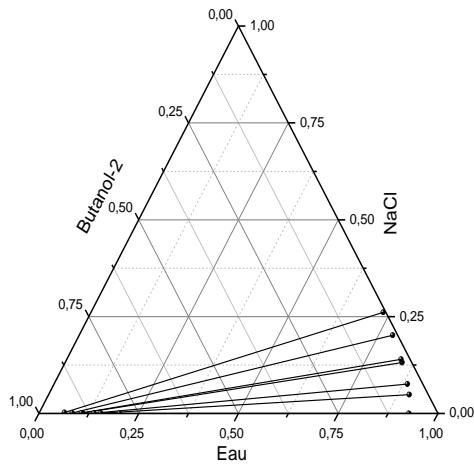


Figure (III.8) : Les données d'équilibres (conodales) du système *Eau-Butanol-2-NaCl*, à 25°C

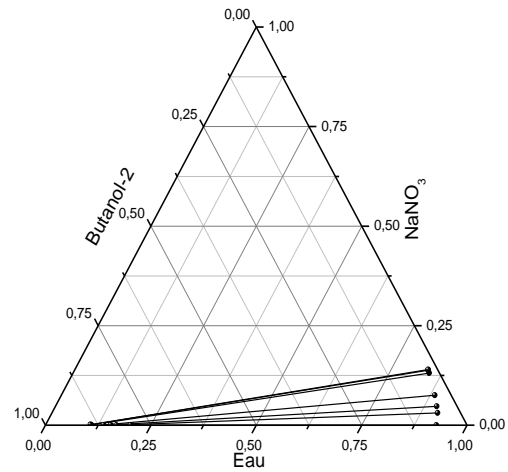


Figure (III.9) : Les données d'équilibres (conodales) du système *Eau-Butanol-2-NaNO₃*, à 25°C

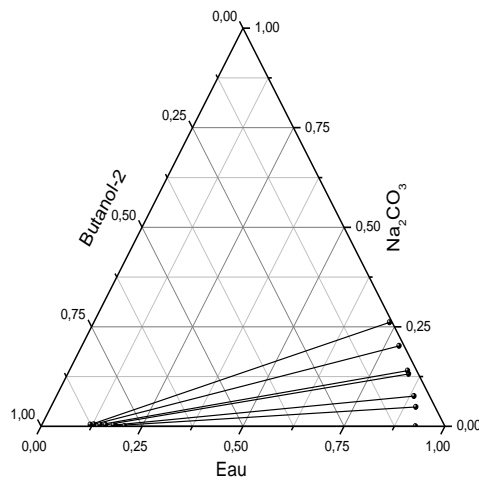


Figure (III.10) : Les données d'équilibres (conodales) du système *Eau-Butanol-2-Na₂CO₃*, à 25°C

~ Distribution de sel

La figure (III.11) montre la distribution des sels (*NaCl*, *NaNO₃* et *Na₂CO₃*) il peut être remarqué que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité des sels dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Notant bien d'après cette figure que la distribution pour le cas de *NaNO₃*, *Na₂CO₃* est plus grande que celle de *NaCl*.

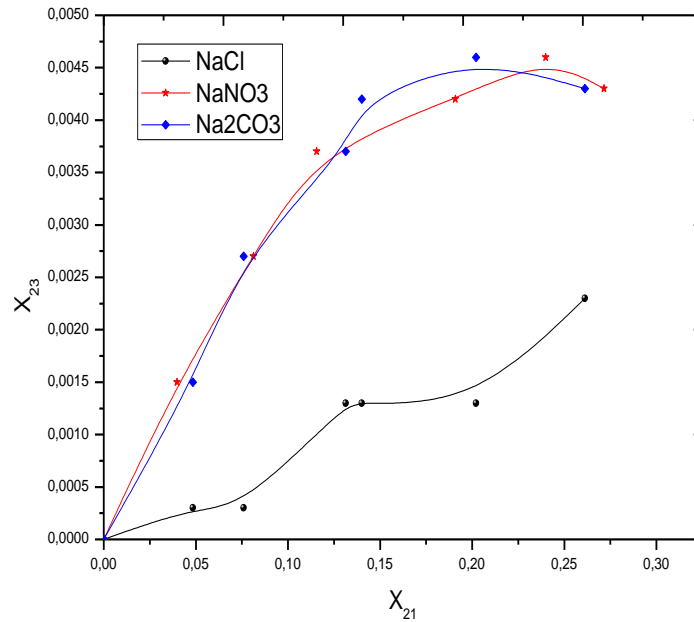


Figure (III.11) : Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau + Butanol-2- ($NaCl$, $NaNO_3$ et Na_2CO_3) à $25^\circ C$.

C) Système Eau + Butanol-2 + ($NaCl$ / $ZnCl_2$ / $AlCl_3$)

~ Droites d'équilibres :

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes Eau + Butanol-2 + ($ZnCl_2$ / $AlCl_3$) à $25^\circ C$ sont regroupés dans les tableaux (8 à 9) dans l'annexe II et sont représentés dans les diagrammes d'équilibres (III.12), (III.13)

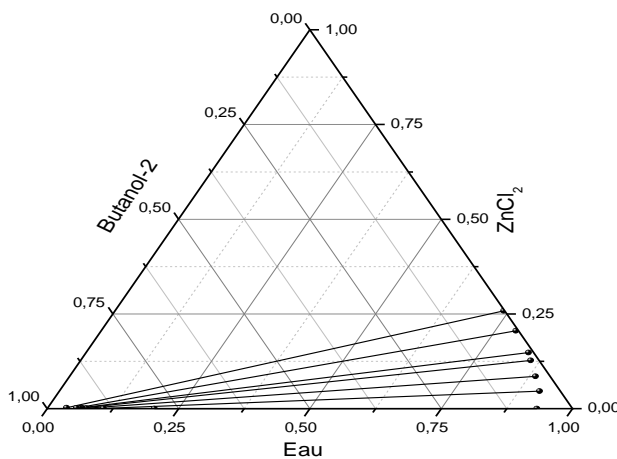


Figure (III.12) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-2- $ZnCl_2$ à $25^\circ C$

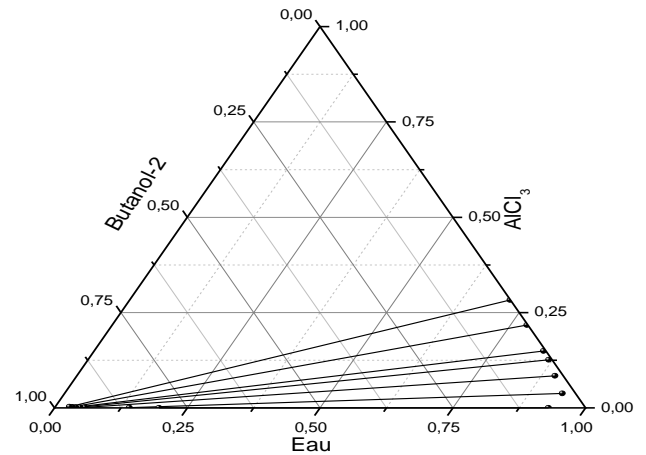


Figure (III.13) : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-Butanol-2- $AlCl_3$ à $25^\circ C$

~ Distribution de sel

La figure (III.15) montre la distribution des sels (NaCl , ZnCl_2 , AlCl_3) nous constatons aussi que les sels présentent une grande solubilité dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Notant bien d'après cette figure que la distribution a un effet moindre en comparant les deux sels ZnCl_2 et AlCl_3 et plus importante que celle de NaCl .

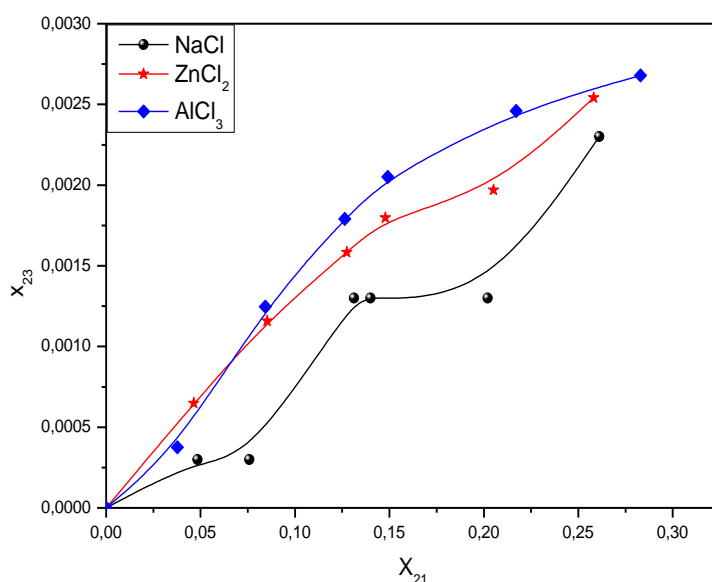


Figure (III.15) : Distribution de sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, *Eau + Butanol-2* à 25°C.

III.1.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du Système binaire : Eau+Butanol-2

Les figures (III.16) et (III.17) représentent la comparaison des effets engendrés par les trois sels (NaCl , NaNO_3 et Na_2CO_3) et (NaCl , ZnCl_2 et AlCl_3) sur l'équilibre du système binaire *Eau+Butanol-2*

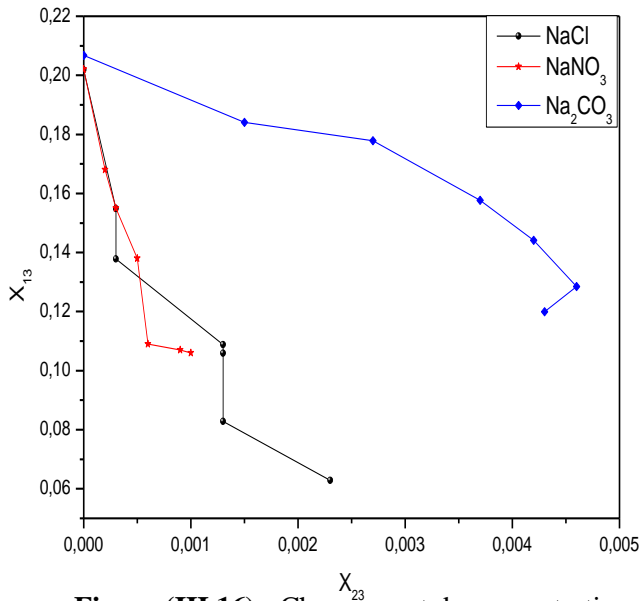


Figure (III.16) : Changement de concentration de l'eau dans laphase organique pour le système binaire, *Eau + Butanol-2*-(NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃) à 25°C.

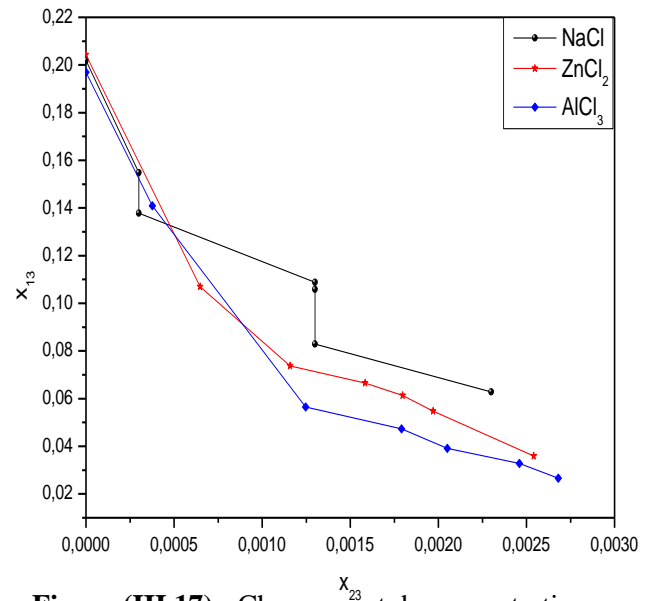


Figure (III.17) : Changement de concentration de l'eau dans laphase organique pour le système binaire, *Eau + Butanol-2*-(NaCl, ZnCl₂, AlCl₃) à 25°C.

Les courbes de distributions représentées dans les figures pour les trois sels *NaCl*, *NaNO₃* et *Na₂CO₃* respectivement, confirment que l'addition des sels a effectivement altéré la distribution de Butanol-2 (solvant) entre les deux phases liquides (engendre la diminution des solubilités mutuelles de l'eau et de Butanol-2).

Ces figures montrent bien que la quantité d'eau diminue dans la phase organique avec l'augmentation de la concentration des sels.

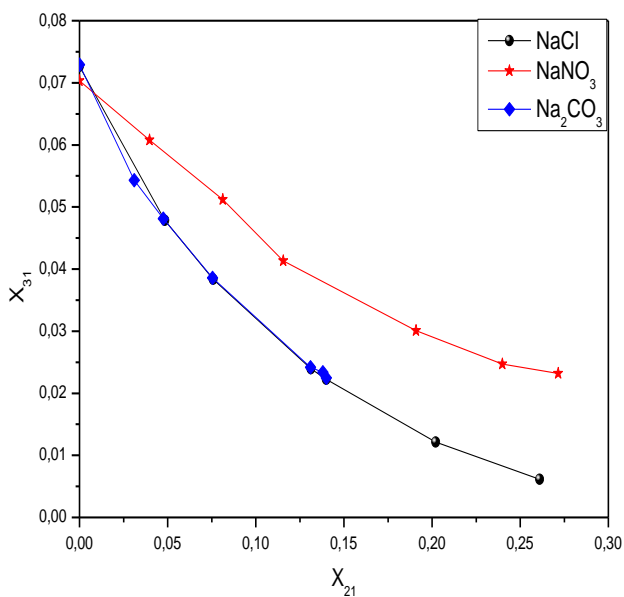


Figure (III.18) : 'Salting-out' efficacité pour le système binaire, *Eau + Butanol-2*-(NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃) à 25°C.

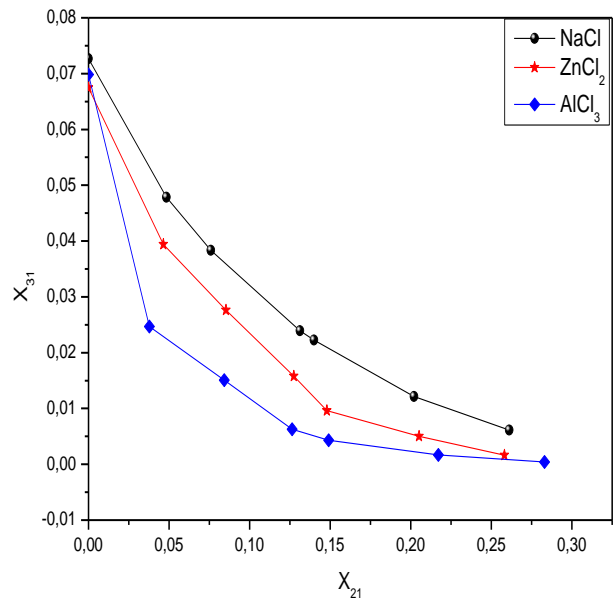


Figure (III.19) : 'Salting-out' efficacité pour le système binaire, *Eau + Butanol-2*-(NaCl, ZnCl₂, AlCl₃) à 25°C.

D'après les figures (III.18) et (III.19) on peut remarquer la diminution de la quantité de Butanol-2 dans la phase aqueuse et par conséquent son augmentation dans la phase organique. Ces résultats confirment que l'addition des trois sels (NaCl , NaNO_3 et Na_2CO_3) et (NaCl , ZnCl_2 et AlCl_3) a provoqué le 'Salting-out' de Butanol-2 de la phase aqueuse vers la phase organique mais d'une manière différente selon la nature de chaque sel.

Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécule d'eau autour des molécules organiques à cause de la présence des espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel encourageant ainsi la migration des molécules Butanol-2 vers la phase organique.

Nous remarquons aussi que le phénomène 'salting-out' de Butanol-2 par NaNO_3 et Na_2CO_3 est plus prononcé par rapport au NaCl ce qui confirme l'effet de l'anion dans l'équilibre binaire par ailleurs aussi le 'salting-out' provoqué en présence de ZnCl_2 et AlCl_3 par rapport au NaCl montre que la nature du cation a un effet presque identique que le précédent sur l'équilibre binaire eau-Butanol-2.

Ceci pourrait être attribué au phénomène d'hydratation dépendant de la taille et de la charge de l'ion qui influe sur les forces électrostatiques entre les ions du sel et les molécules d'eau.

III.1.3. coefficient de distribution

L'évolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse est tracée sur les figures (III.20) et (III.21)

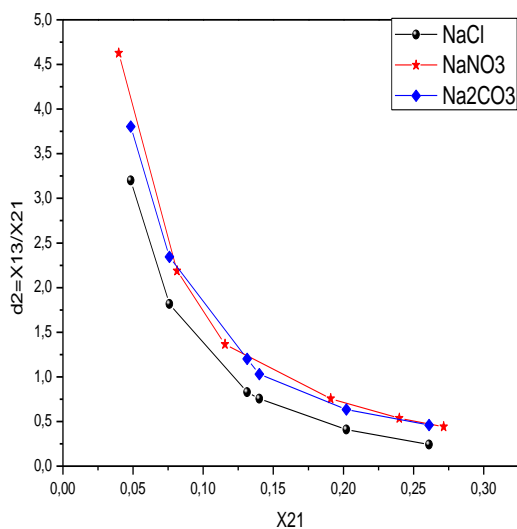


Figure (III.20) : Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique en sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau + Butanol-2- (NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3) à 25°C.

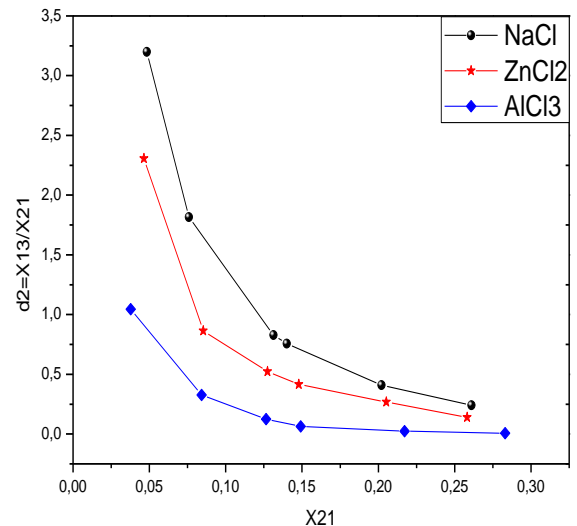


Figure (III.21) : Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique en sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau + Butanol-2- (NaCl , ZnCl_2 , AlCl_3) à 25°C.

III.1.4. Facteur de séparation

D'après les deux figures (III.22) et (III.23) on constate que les valeurs expérimentales de facteur de séparation S avec le NaNO_3 et Na_2CO_3 sont supérieures au NaCl et AlCl_3 sont supérieures aux NaCl et ZnCl_2 ce qui confirme son efficacité pour la diminution de la solubilité du Butanol-2 dans l'eau.

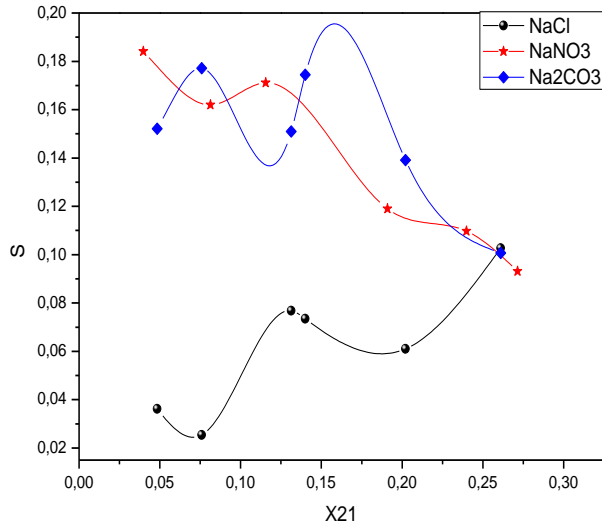


Figure (III.22) : Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau + Butanol-2 -(NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3) à 25°C .

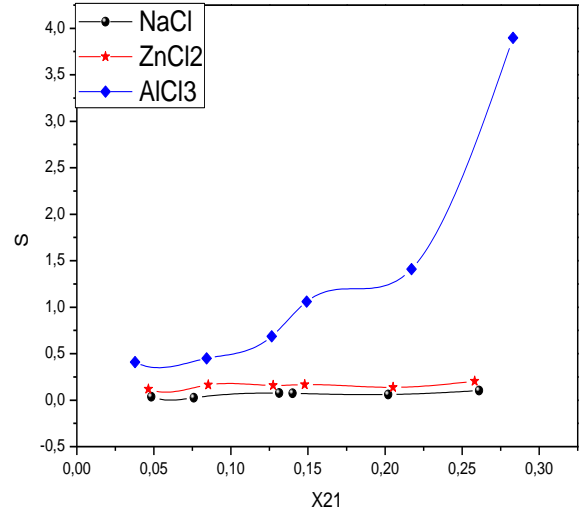


Figure (III.23) : Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, Eau + Butanol-2 -(NaCl , ZnCl_2 , AlCl_3) à 25°C .

III.2. Modélisation des résultats expérimentaux

La fiabilité des données expérimentales (conodales), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, corrélation d'Othmer-Tobias et Hand.

III.2.1. Système Eau + Butanol-1 + (NaCl / NaNO₃)

Othmer & Tobias ont constaté que le tracé des valeurs conjuguées $\left(\frac{1-x_{33}}{x_{33}}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right)$ en coordonnées logarithmiques aboutit à une droite, utile pour l'interpolation et l'extrapolation. Cela nous donne une indication de la qualité des données.

En outre Hand montrent respectivement que les tracés de $\ln\left(\frac{x_{21}}{x_{11}}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{x_{23}}{x_{33}}\right)$ doivent conduire à des lignes droite aussi. Un facteur de corrélation (R^2) proche de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

D'après les valeurs du facteur de corrélation R^2 , montrés dans le tableau (III.1) et sur les figures (III.1) à (III.4) en annexe III il peut être conclu que la corrélation d'Othmer-Tobias semble être la mieux indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide pour le système Eau + Butanol-1 + (NaCl / NaNO₃) La corrélation est aussi raisonnablement précise avec des facteurs de corrélations légèrement supérieures à 0.9 ce qui confirme leur précision.

Tableau (III.1) : Résultats de corrélation pour le système Eau + Butanol-1 + (NaCl / NaNO₃)
à 25 et 35 °C.

<i>Corrélation</i>	<i>Othmer-Tobias</i>		<i>Hand</i>	
<i>Système</i>	$y = a_1 + b_1 * x$		$y = a_2 + b_2 * x$	
<i>Température*</i>	à 25°C	à 35°C	à 25°C	à 35°C
<i>Eau+butanol-1+NaCl</i>	$a_1 = -3.6497$	$a_1 = 0$	$a_2 = 2.39$	$a_2 = 6.16$
	$b_1 = -0.93$	$b_1 = 1$	$b_2 = 5.84$	$b_2 = 1.15$
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 1$	$R^2 = 0.37$	$R^2 = 0.99$
<i>Eau+butanol-1+NaNO₃</i>	$a_1 = -2.344$	$a_1 = -2.1457$	$a_2 = 7.5595$	$a_2 = 8.0739$
	$b_1 = -0.39016$	$b_1 = -0.37043$	$b_2 = 1.7131$	$b_2 = 1.7898$
	$R^2 = 0.97$	$R^2 = 0.91$	$R^2 = 0.90$	$R^2 = 0.90$

III.2.2. Système Eau + Butanol-2 + (NaCl / NaNO₃ / Na₂CO₃ / ZnCl₂ / AlCl₃) à 25°C

Les paramètres des corrélations sont indiqués dans le tableau (III.2) et sont également présentés dans les figures (III.5) à (III.9) en annexe III pour le système Eau + Butanol-2 en présence de (NaCl / NaNO₃ / Na₂CO₃ / ZnCl₂ / AlCl₃). Des lignes droites sont obtenues, cela signifie la bonne cohérence de nos résultats expérimentaux.

Tableau (III.1) : Résultats de corrélation pour le système Eau + Butanol-2+ (NaCl / NaNO₃/ Na₂CO₃/ZnCl₂/AlCl₃) à 25°C

<i>Corrélation</i>	<i>Othmer-Tobias</i>	<i>Hand</i>
<i>Système</i>	$y = a_1 + b_1*x$	$y = a_2 + b_2*x$
<i>Température*</i>	à 25°C	à 25°C
Eau+butanol-2+NaCl	$a_1 = -3.4639$	$a_2 = 4.3124$
	$b_1 = -0.8091$	$b_2 = 0.8789$
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.91$
Eau+butanol-2+NaNO₃	$a_1 = -2.2227$	$a_2 = 8.8540$
	$b_1 = -0.3482$	$b_2 = 1.9240$
	$R^2 = 0.97$	$R^2 = 0.84$
Eau+butanol-2+Na₂CO₃	$a_1 = -2.023$	$a_2 = 6.7511$
	$b_1 = -0.4089$	$b_2 = 1.5593$
	$R^2 = 0.97$	$R^2 = 0.76$
Eau+butanol-2+ZnCl₂	$a_1 = -4.313$	$a_2 = 7.7642$
	$b_1 = -0.997$	$b_2 = 1.4994$
	$R^2 = 0.85$	$R^2 = 0.96$
Eau+butanol-2+AlCl₃	$a_1 = -4.779$	$a_2 = 5.38$
	$b_1 = -1.093$	$b_2 = 1.13$
	$R^2 = 0.78$	$R^2 = 0.88$

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les solutions aqueuses contenant les sels, sont d'une grande importance vis-à-vis les procédés de séparation, et ce en raison du fait que la présence d'un sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de sel «*Salting-out*» dans le cas des systèmes partiellement miscibles. Le «*Salting out*» peut être expliqué par un déficit de molécules d'eau autour des molécules organiques, causé par la présence des espèces ioniques du sel, suite à la polarité de l'eau qui lui permet de dissoudre certains types de composés tel que le chlorure de sodium et le chlorure de zinc qui sont pratiquement insolubles dans l'alcool pur (solvant nettement moins polaire que l'eau) et dans les solvants apolaires.

Nous avons étudié deux systèmes Eau/butanol-1 et Eau/butanol-2, en présence de sels tels que le chlorure de sodium, le chlorure de Zinc, le chlorure d'Aluminium, le nitrate de sodium et le carbonate de sodium. Ces derniers ont affecté l'équilibre où le système s'est séparé en deux phases différentes. Les résultats expérimentaux qui ont été obtenus nous conduisent à dire que:

- + L'augmentation des pourcentages massiques des sels, ont favorisé le passage du butanol de la phase aqueuse vers la phase organique.
- + Nous avons aussi étudié l'influence du facteur température sur la distribution du soluté pour le système Eau/butanol-1 ce paramètre peut avoir un effet compensatoire. par contre la température tend à encourager la miscibilité du butanol dans l'eau et donc homogénéiser la solution. Donc il est possible qu'un «*Salting-out*» soit totalement amorti par une élévation de température et inversement.
- + L'effet de sel sur la migration des molécules du solvant dans la phase aqueuse vers la phase organique dans le cas du Na_2CO_3 est le plus important par rapport les autres sels.
- + Nous avons constaté aussi que la charge et la taille des ions jouent un rôle important pour déterminer l'effet de sel sur l'équilibre et 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 vers la phase organique".

- * Enfin, la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus a été vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand, se sont montrées une excellente présentation. La corrélation d'Othmer-Tobias semble être la mieux indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés.

Une poursuite de ce travail envisage des mesures sur de nouveaux systèmes binaire ou ternaire qui ouvrent également des perspectives d'emploi d'autres sels minéraux et l'étude de leurs influencent sur l'équilibre thermodynamique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Mokrani Nour El-houda et Atia Nabila, Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaire (Eau + Acide Acétique + Acide Lactique + Alcool isoamylique ou acétate d'éthyle) thèse de Master, Université Biskra, juin 2012.p.1.
- [2] S.GHIZELLAOUI épouse BOUCEBAINE, étude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique « Liquide-Liquide » (31/ 10/ 2012)
- [3] M^{me}.EUCHI née N .BOURAYOU étude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (Application De L'équation NRTL) (31/01/2011)
- [4] Azeddine Bouraqad Idrissi «Extraction par solvant ; Etude et modélisation du système Tributylphosphate- acides monocarboxyliques». Thèse de doctorat, institut national polytechnique de TOULOUSE. France, 2006.p 45.
- [5] RICE (N.M.), IRVING (H.M.N.H.) et LEONARD (M.A.). Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction). Pure & Appl. Chem. (IUPAC), 65, n° 11, 1993 p. 2373-96.
- [6] COTE G Extraction liquide-liquide Techniques de l'ingénieur, fascicules J 2760
- [7] COULSON J.M and RICHARDSON J.F. Chemical Engineering Vol.2, 3 rd Edition, 585-602 Pergamon Press Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt, 1977.
- [8] Hachemi Djamel & Fillali Soufian , Etude expérimentale de l'équilibre du système (Eau – Acides carboxyliques- Solvants) thèse de Ingénieur d'Etat , Université Biskra,2010.
- [9]:PIERRE WUTHIER. Raffinage et génie chimique, Tome II. Edition TECHIP 1972 PARIS.
- [10]: Jimmy L. Humphrey George E. Keller II, Procédés de séparation technique, selection, dimensionnement, DUNOD, Paris, 2001.
- [11]: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction-liquide-liquide>.
- [12]: Jordan S, Moshiri B, Durand R. Automation of Liquid-liquid extraction using phase boundary detection. JALA. 2002; 7(1):74–77.
- [13]: Poling, Bruce E.; Prausnitz, John M.; O'Connell, John P, Properties of Gases and liquids (5th Edition, chapter 8: fluid phase equilibria in multicomponent systems), McGraw-Hill 2001.
- [14]: Zemaitis .J.F, Clark .D.M and Rafal .M, Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, Design Institute for Physical Properties (DIPPR) (1986).
- [15]: Robinson .R.A, Stokes .R.H, Electrolyte Solutions, Second ed., London, 1965.

- [16]: 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.
- [17] 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.
- [18] Bourayou .N, « Etude Expérimentale de l'effet du sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles », thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [19] 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.
- [20] GHIZELLAOUI SOUHEILA thèse Doctorat (étude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique « liquide-liquide ») 2012
- [21] Lee .S.H and Rasaiah .J.C, « Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility», J.Phys. Chem, 100 (1996) 1420.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Setschenow .J.Z, Anorg. Allg. Chem., cf. ref 13. 1926, 158, 25.
- [25] Swab .L.E, Morgan .E.L, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1952, 48-40.
- [26] McDevit .W.F, Long .F.A, J. Am. Chem. Soc, 1952, 74, 1773.
- [27] Treybal .R.E, Liquid Extraction. 2nd ed., p.29-30, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [28] Bachman .I, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.12, 1940, 38-39.
- [29] Brown .T.F, Ind. Eng. Chem. 1948, 40, 103.
- [30] Conway .J.B, Philip .J.B, Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1083.
- [31] Othmer .D.F, Tobias .P.E, Ind. Eng. Chem., 34, 1942, 690-693.
- [32] Hand .D.B, J. Phy. Chem. 1930, 34, 1961.
- [33] Eisen .E.O, Joffe .J, J. Chem. Eng. Data, 1966, 11, 480.
- [34] Meniai .A.-H., Bourayou .N, « Effect of calcium chloride on the liquid-liquid equilibria of the water–acetone system », Desalination 206 (2007) 198–204.

- [35] 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.
- [36] Debye .P, McAulay, J. *Phys. Z.*, 1925, 26, 22.
- [37] Buter .J.A.V, *J. Phys. Chem*, 1929, 33, 1015.
- [38] Tamman .G.Z, *Anorg. Allg. Chem.*, cf. ref 13, 1926, 158, 25.
- [39] Boukhalfa .N, « Validation d'un modele thermodynamique pour les electrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvant », thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2006.
- [40] Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. A new Expression for the Excess free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, 86, no 2, p.1964, 30-127.
- [41] Orye, R.V., and Prausnitz, J.M, *Ind. Eng. Chem.* 1965, 57, 18.
- [42] Scatchard, G., and Wilson, G.M.; *Amer. J. Chem. Soc*, 1964, 86, 13.
- [43] Prausnitz .J.M.; Eckert, C.A.; Orye. R.V; O'Connel, J.P. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall. 1967.
- [44] Renon, H., Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J. USA*, 14, no 1, p. 1968, 135-441.
- [45] Renon, H.; Prausnitz, J.M, Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Non Ideal Liquid Mixtures. *IEC Proc. Des. Dev. USA*, 8, no 3, p. 1969, 413-9.
- [46] Vidal, J. *Thermodynamique Méthodes Appliquées au Raffinage et au Génie Chimique*. Tomes I. Technip. 1973.
- [47] Renon, H., Asselineau .L. *Calcul sur ordinateur des équilibres liquide -vapeur et liquide*. Technip. Paris. 1971.-liquide.
- [48] Abram.D .S; Prausnitz .J. M, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*.
- [49] AageFredenslund.; Russell L. Jones, and John Prausnitz, M, *Group Contribution Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures*. *AIChE Journal*, 1975, 21, 6, 1086. *AIChE J .USA*, 21, no 1, p.1975, 116-28.
- [50] Ried, R.C.; Prausnitz,. J.M.; Poling, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*. Mc Graw-Hill. 1987.
- [51] Wuithier, P. *Raffinage et Génie Chimique* .Tome 1. Deuxième Edition. Technip.1964.
- [52] Debye, P.; Hückel, E, *Zur Theory des Electrolytes*. *Phys. Z.* 1923, 24, 185.

- [53] Debye, P.; Hückel, E, Phys. Z. 1924, 25, 97.
- [54] Maurer .G. Electrolyte Solutions, Fluid Phase Equilibria. 1983, 13, 269.
- [55] Cruz, J.L.; Renon, H.A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations. AICHE Journal. 1983, 24, 817.
- [56] Chen, C.C.; Britt, H.I.; Boston, J.F.; Evans, L.B, Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte System. Part1: Single Solvent, Single Completely Dissociates Electrolyte Systems. AICHE Journal. 1982, 28.588.
- [57] Chen, C.C.; Evans, L. B, A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. AICHE Journal. 1986, 32.444.
- [58] Pitzer, K.S., Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. J. Am. Chem. Soc. 1980a, 102, 2902.
- [59] Prausnitz, J. M.; Yunda Liu; Allan H.; Harve and Chem. Eng. Comm. 1989, 77, 43.
- [60] Ball, F., X.; Furst, W., and Renon, H., An NRTL Model for Representation and Prediction of Deviation from ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Models of Chen (1982) and Pitzer (1973), AICHE Journal. 1985, 31.392.
- [61] Abovsky, V.; Liu, Y.; Watanasiri, S. Representation of Nonideality in Concentrated Electrolyte Solutions Using the Electrolyte NRTL Model with Concentration- Dependent Parameters. Fluid Phase Equilibria. 1998, 150, 277.
- [62] Renon, H. Models for Excess Properties of Electrolyte Solutions: Molecular Bases and Classification, Needs, and Trends for New Development. Fluid Phase Equilibria.1996, 116, 217.
- [63] Loehe, J. R.; Donohue, M. D., Recent Advances in Modeling Thermodynamic Properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems. AICHE Journal, 1997, 43.180.
- [64] Aly, G.; Jaretun, A. New Local Composition Model for Electrolyte Solutions: Single Solvent, Single Electrolyte Systems. Fluid Phase Equilibria. 1999, 163, 175.
- [65] Tan, T.C., Trans. Inst. Chem. Eng., Part A 68. 1990, 93-103.
- [66] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, «Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems» AICHe J., 21 (1975) 116-128.
- [67] C. Christensen, B. Sander, A. Frenslung, P. Rasmussen. « Toward the Extension of UNIQUAC to Mixtures with Electrolytes » Fluid Phase Equilibria. 13 (1983) 297.
- [68] B. Sander, A. Frenslung, P. Rasmussen, « Calculations of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/ salt systems using an extended UNIQUAC equation. Chemical Engineering Science, 41(5) (1986) 1171-1183.

- [69]: Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology, 4th ed, vol. 4. New York : John Wiley Interscience publication ; 1992 : 21, 691-700.
- [70]: n-Butyl alcohol. In : Base de données HSDB, 2005. (toxnet.nlm.nih.gov.)
- [71]: -Butanol. Fiche n° 17. In : Base de données Cheminfo. CCOHS, 2006. (ccohs.ca.)
- [72]: Grignard V. - Traité de chimie organique, vol. V. Paris : Masson ; 1937 : 681-682.
- [73]: n-Butanol- Fiche IPCS, ICSC n° 0111, 1999. (www.cdc.gov/niosh/homepage.html).
- [74]: *Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES*. s.l. : <http://www.inrs.fr/fichetox>.
- [75]: **D.F. Othmer, P.E. Tobias.** *Liquid -liquid extraction data -toluene and acetaldehyde systems*. s.l. : Ind. Eng. Chem. 34: 90-692, 1942.
- [76]: **Hand, D.B.** *Dimeric distribution*. s.l. : J. Phys. Chem. 34: 1961-2000, 1930.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	
RESUME	
ABSTRACT	
ملخص	
SOMMAIRE	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I: Etude Bibliographique	
I.1. Extraction liquide-liquide	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2-Principe de l'extraction liquide-liquide	3
I.1.3.Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide	4
I.1.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage	4
I.1.3.2 Sélectivité	5
I.1.3.3 Facteur de Séparation	5
I.1.4.Classification de solvant	5
I.1.5.Critère de choix de solvant	6
I.1.5.1.Régénération de solvant	6
I.1.5.2.propriétés de solvant	6
I.1.6.Application de l'extraction liquide-liquide	6
I.1.7. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	7
I.1.7.1.Avantages	7
I.1.7.2. Inconvénients et solutions	7
I.1.8. diagrammes de phase ternaire et pseudo-ternaire	8
I.1.8.1. Règle de phase	8
I.1.8-2 Diagramme ternaire	10
I.1.8.3. Type de diagrammes	11
I.2. les solution électrolytes et l'effet des sel	12
I.2.1.Les solutions électrolytes	12

I.2.1.1.Définition	12
I.2.1.2.Propriétés des électrolytes	13
I.2.2.La solvation dans les solutions aqueuses des sels	15
I.2.3.L'effet de sel sur les équilibres thermodynamiques	16
I.2.3.1.Définition	16
I.2.3.2.Théories de l'effet de sel	18
I.2.3.3.Théorie d'hydratation	18
I.2.3.4.Théorie de dipôle d'eau	19
I.2.3.5.Théorie électrostatique	20
I.2.3.6.Théorie de la pression interne	21
I.2.3.7.Théorie basée sur les forces de Van Der Waals	22
I.2.4 Signification générale de l'effet «salting-out»	23
I.2.5 Application de l'effet de sel	23
I.3. Modélisation thermodynamique de solutions électrolytes	24
I.3.1. Modèle thermodynamique pour les systèmes non électrolytes	24
I.3.1.1.Modèle de Wilson	24
I.3.1.2. Modèle NRTL (Non RandomTwoLiquids):	24
I.3.1. 3. Le Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)	24
I.3.1.4. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)	25
I.3.2.Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes	26
I.3.2..1. Aspects thermodynamiques	26
I.3.2.2.Modèle de Debye-Huckel	30
I.3.2.3.Modèles de composition locale	30
Chapitre II : Méthodes Expérimentales	
II.1. Produits chimiques utilisés	33
II.1.1.le solvant	33
II.1.2.les sels	35
II.2. Mode de opératoire	35
II.2.1. courbe d'étalonnage	35
II.3.construction des droites de conjugaison	36
II.4.Fiabilité des données d'équilibres	37
Chapitre III : Résultats & Discussions	
III.1. Résultats de l'équilibre liquide-liquide du système (Eau-Butanol-1/ Eau-Butanol-2)-Sel	38

III.1.1. Équilibre liquide-liquide du système Eau-Butanol-Sels	38
III.1.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du Système binaire : Eau+Butanol-2	43
III.1.3. coefficient de distribution	45
III.1.4. Facteur de séparation	46
III.2. Modélisation des résultats expérimentaux	47
III.2.1. Système Eau + Butanol-1 + (NaCl / NaNO ₃)	47
III.2.2. Système Eau + Butanol-2 + (NaCl / NaNO ₃ / Na ₂ CO ₃ /ZnCl ₂ /AlCl ₃) à 25°C	48
Conclusion générale	50
Référence bibliographie	
Annexe	

ANNEXE I**Tableau (I.1) :** Données expérimentale de la courbe d'étalonnage pour le système binaire (Eau-butanol-1)

$X_{\text{but-1}}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
n_D	1.334	1.335	1.3385	1.3427	1.3475	1.359	1.336	1.3735	1.3815	1.39	1.3965

Tableau (I.2) : Données expérimentale de la courbe d'étalonnage pour le système binaire (Eau-Butanol-2)

$X_{\text{but-2}}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
n_D	1.334	1.342	1.3428	1.346	1.3516	1.3356	1,3357	1.3663	1,3769	1,389	1,3944

ANNEXE II

Tableau (II.1) : Données d'équilibre pour le système (Eau/1-Butanol/NaCl) à 25°C

<i>Eau raffinat</i>	<i>1-butanol raffinat</i>	<i>NaCl raffinat</i>	<i>Eau extrait</i>	<i>1-butanol extrait</i>	<i>NaCl extrait</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0,917	0,083	0	0,1968	0,8032	0
0,8947	0,0643	0,041	0,1478	0,842	0,0102
0,8659	0,0486	0,0855	0,1175	0,872	0,0105
0,8186	0,0334	0,148	0,0871	0,902	0,0109
0,8001	0,0279	0,172	0,0779	0,911	0,0111
0,7656	0,0224	0,212	0,0627	0,926	0,0113
0,7126	0,0164	0,271	0,0433	0,945	0,0117

Tableau (II.2) : Données d'équilibre pour le système (Eau/1-Butanol/NaCl) à 35°C

<i>Eau raffinat</i>	<i>1-butanol raffinat</i>	<i>NaCl raffinat</i>	<i>Eau extrait</i>	<i>1-butanol extrait</i>	<i>NaCl extrait</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0,9297	0,073	0	0,2068	0,7932	0
0,915	0,0543	0,031	0,168	0,832	2E-4
0,886	0,0386	0,0755	0,138	0,862	5E-4
0,839	0,0234	0,138	0,107	0,892	9E-4
0,82	0,0179	0,162	0,0978	0,901	0,0011
0,786	0,0124	0,202	0,083	0,916	0,0013
0,733	0,0064	0,261	0,063	0,935	0,0017

Tableau (II.3) : Données d'équilibre pour le système (Eau/1-Butanol/NaNO₃) à 25°C

<i>Eau raffinat</i>	<i>1-butanol raffinat</i>	<i>NaNO₃ raffinat</i>	<i>Eau extrait</i>	<i>1-butanol extrait</i>	<i>NaNO₃ extrait</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0,9297	0,0703	0	0,2068	0,7932	0
0,8994	0,0608	0,0398	0,1841	0,8144	0,0015
0,8675	0,0512	0,0813	0,1779	0,8194	0,0027
0,8431	0,0413	0,1156	0,1577	0,8386	0,0037
0,779	0,0301	0,1909	0,1441	0,8517	0,0042
0,7354	0,0247	0,2399	0,1285	0,8669	0,0046
0,7053	0,0232	0,2715	0,1199	0,8758	0,0043

Tableau (II.4) : Données d'équilibre pour le système (Eau/1-Butanol/ NaNO_3) à 35°C

Eau raffinat	1-butanol raffinat	NaNO_3 raffinat	Eau extrait	1-butanol extrait	NaNO_3 extrait
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0,9148	0,0671	0	0,2144	0,7856	0
0,8974	0,0584	0,0441	0,1965	0,8011	0,0023
0,8681	0,0563	0,0754	0,1892	0,803	0,0076
0,8111	0,03521	0,1536	0,1666	0,8256	0,0076
0,7703	0,0395	0,19	0,153	0,8392	0,0076
0,7098	0,0426	0,2475	0,1394	0,8529	0,0077
0,6588	0,03623	0,3049	0,1152	0,8824	0,0023

Tableau (II.5) : Données d'équilibre pour le système (Eau/2-Butanol/ NaCl) à 25°C

Eau raffinat	2-butanol raffinat	NaCl raffinat	Eau extrait	2-butanol extrait	NaCl extrait
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0,92675	0,07265	0	0,20185	0,79785	0
0,90375	0,04785	0,0484	0,15485	0,84485	3,00E-04
0,88575	0,03835	0,0759	0,13785	0,86185	3,00E-04
0,84475	0,02395	0,1313	0,10885	0,88985	0,0013
0,83775	0,02225	0,14	0,10585	0,89285	0,0013
0,78575	0,01215	0,2021	0,08285	0,91585	0,0013
0,73275	0,00615	0,2611	0,06285	0,93485	0,0023

Tableau (II.6) : Données d'équilibre pour le système (Eau/2-Butanol/ NaNO_3) à 25°C

Eau raffinat	2-butanol raffinat	NaNO_3 raffinat	Eau extrait	2-butanol extrait	NaNO_3 extrait
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0,927	0,0729	0	0,202	0,798	0
0,915	0,0543	0,031	0,168	0,832	2,00E-04
0,904	0,0481	0,0475	0,155	0,845	3,00E-04
0,886	0,0386	0,0755	0,138	0,862	5,00E-04
0,845	0,0242	0,131	0,109	0,89	6,00E-04
0,839	0,0234	0,138	0,107	0,892	9,00E-04
0,838	0,0225	0,14	0,106	0,893	1,00E-03

Tableau (II.7) : Données d'équilibre pour le système (Eau/2-Butanol/ Na_2CO_3) à 25°C

<i>Eau raffinat</i>	<i>2-butanol raffinat</i>	<i>Na_2CO_3 raffinat</i>	<i>Eau extrait</i>	<i>2-butanol extrait</i>	<i>Na_2CO_3 extrait</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0,92735	0,07265	0	0,2068	0,7932	0
0,90375	0,04785	0,0484	0,1841	0,8144	1,50E-03
0,88575	0,03835	0,0759	0,1779	0,8194	2,70E-03
0,84475	0,02395	0,1313	0,1577	0,8386	0,0037
0,83775	0,02225	0,14	0,1441	0,8517	0,0042
0,78575	0,01215	0,2021	0,1285	0,8669	0,0046
0,73275	0,00615	0,2611	0,1199	0,8758	0,0043

Tableau (II.8) : Données d'équilibre pour le système (Eau/2-Butanol/ ZnCl_2) à 25°C

<i>Eau raffinat</i>	<i>2-butanol raffinat</i>	<i>ZnCl_2 raffinat</i>	<i>Eau extrait</i>	<i>2-butanol extrait</i>	<i>ZnCl_2 extrait</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0.93255	0.06745	0	0.2042	0.7958	0
0.9142	0.0394	0.0464	0.107	0.8923515	6.49E-04
0.88709	0.02761	0.0853	0.07373	0.92511	1.16E-03
0.85683	0.01577	0.1274	0.0665	0.93192	1.58E-03
0.84247	0.00963	0.1479	0.06134	0.93686	1.80E-03
0.78977	0.00503	0.2052	0.05481	0.94322	1.97E-03
0.74015	0.00165	0.2582	0.03588	0.96158	0.00254

Tableau (II.9) : Données d'équilibre pour le système (Eau/2-Butanol/ AlCl_3) à 25°C

<i>Eau raffinat</i>	<i>2-butanol raffinat</i>	<i>AlCl_3 raffinat</i>	<i>Eau extrait</i>	<i>2-butanol extrait</i>	<i>AlCl_3 extrait</i>
X_{11}	X_{31}	X_{21}	X_{13}	X_{33}	X_{23}
0.93017	0.06983	0	0.1969	0.8031	0
0.93756	0.0247	0.03774	0.1409	0.858724	3.76E-04
0.90069	0.01507	0.08424	0.05654	0.94221	0.00125
0.86736	0.00626	0.12638	0.04733	0.95088	0.00179
0.84659	0.00431	0.1491	0.03911	0.95884	0.00205
0.78117	0.0017	0.21713	0.03275	0.96479	0.00246
0.716606	3.94E-04	0.283	0.02661	0.97071	0.00268

ANNEXE III

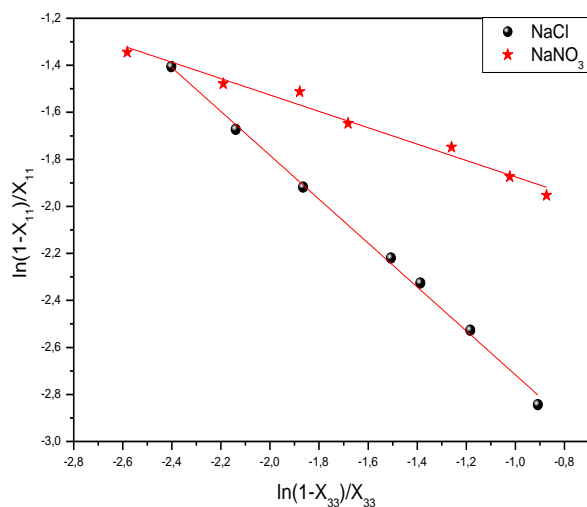


Figure (III.1) : Les données de corrélations d'Othmer-Tobias des systèmes *Eau-Butanol-1-(NaCl, NaNO₃)* à 25°C

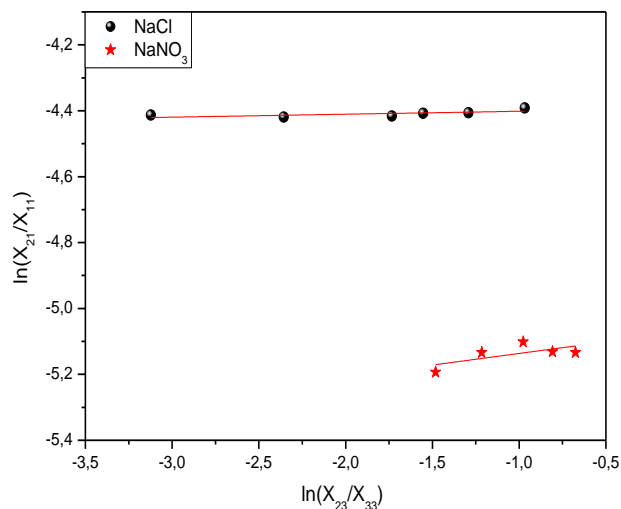


Figure (III.2) : Les données de corrélations de Hand des systèmes *Eau-Butanol-1-(NaCl, NaNO₃)* à 25°C

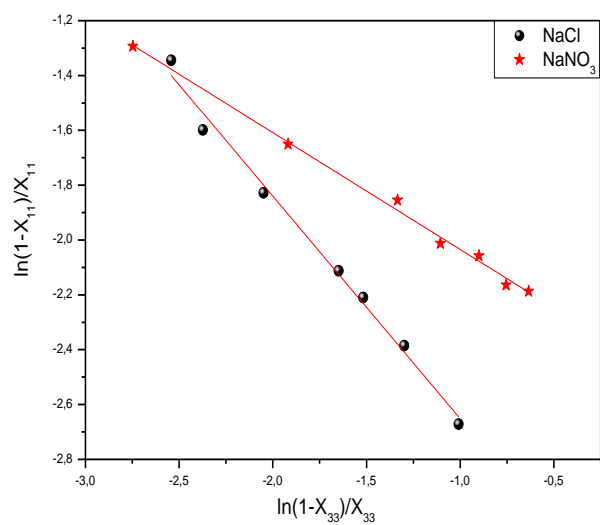


Figure (III.3) : Les données de corrélations d'Othmer-Tobias des systèmes *Eau-Butanol-1-(NaCl, NaNO₃)* à 35°C

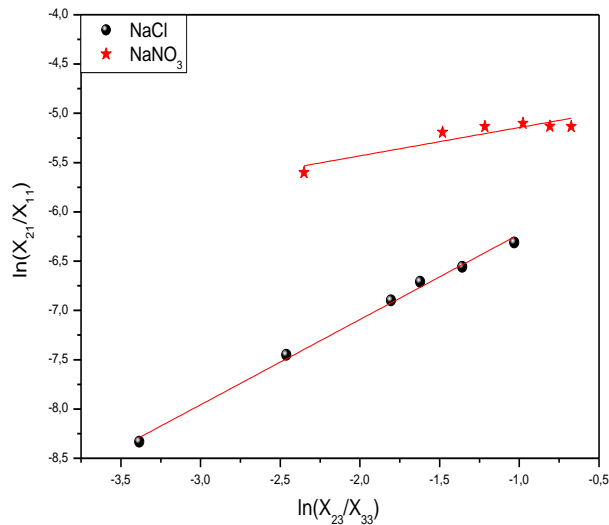


Figure (III.4) : Les données de corrélations de Hand des systèmes *Eau-Butanol-1-(NaCl, NaNO₃)* à 35°C

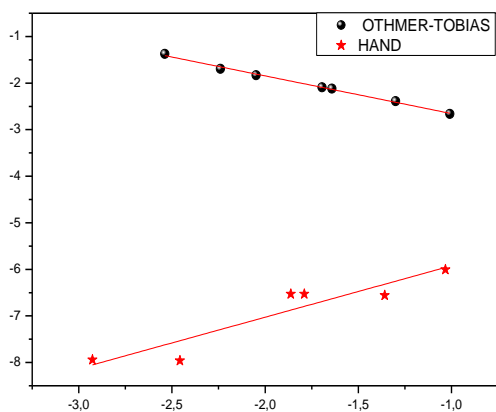


Figure (III.5) : Les données de corrélation du système *Eau-Butanol-2-NaCl* à 25°C

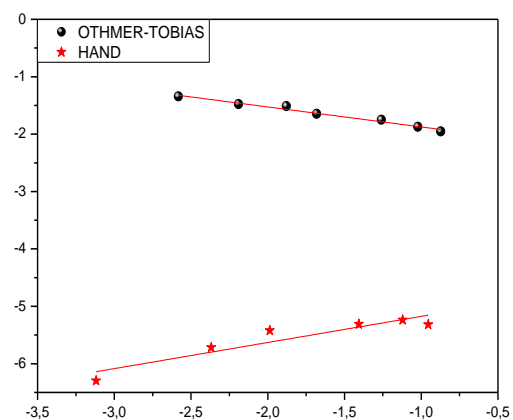


Figure (III.6) : Les données de corrélation du système *Eau-Butanol-2-NaNO₃* à 25°C

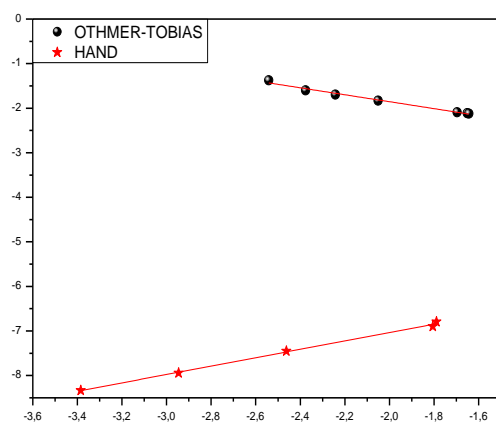


Figure (III.7) : Les données de corrélation du système *Eau-Butanol-2-Na₂CO₃* à 25°C

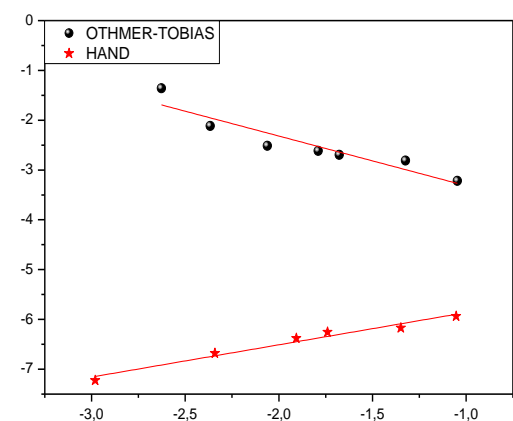


Figure (III.8) : Les données de corrélation du système *Eau-Butanol-2-ZnCl₂* à 25°C

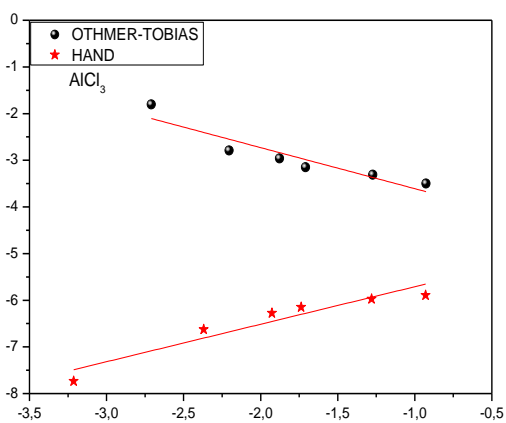


Figure (III.9) : Les données de corrélation du système *Eau-Butanol-2-NaNO₃* à 25°C