



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

Présenté par :

MECHARA Nour El Houda – MEFTAH Safa – DAHA Zohra

Thème

*Etude de la modélisation de l'effet du sel sur
l'équilibre liquide-liquide*

Devant le Jury :

Dr : REGHIOUA Abdellah

Président

Université d'El Oued.

Dr : BOUDOUH Issam

Examineur

Université d'El Oued.

Mme : LAMI Nassima

Rapporteur

Université d'El Oued.

2020/2021



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

Présenté par :

MECHARA Nour El Houda – MEFTAH Safa – DAHA Zohra

Thème

*Etude de la modélisation de l'effet du sel sur
l'équilibre liquide-liquide*

Devant le Jury :

Dr : REGHIOUA Abdellah

Président

Université d'El Oued.

Dr : BOUDOUH Issam

Examineur

Université d'El Oued.

Mme : LAMI Nassima

Rapporteur

Université d'El Oued.

2020/2021



﴿ يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ ﴾

سورة المجادلة... الآية (11)

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère

A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protège.

A mes sœurs

A mon frère

A mes petits

Avec mon appréciation à Mme : LAMI Nassima.

" Nour El Houda "

Remerciement

En premier lieu, nous remercions DIEU tout puissant, qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions particulièrement : Notre encadreur "Mme. LAMI Nassima" qui a dirigé ce travail et pour l'encouragement et les nombreux conseils dont nous ont été bénéfiques.

Nous tenons également à remercier les membres du jury

Dr.s. REGHIOUA Abdellah et BOUDOUH Issam

Pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nous tenons à remercier nos parents car ce travail représente un petit fruit de leur souffrance et qui sans eux nous ne pouvons traverser ces longues années d'études et de travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à tous les professeurs ayant contribué à notre formation trouvent ici notre profonde reconnaissance, pour leurs conseils, ses encouragements et ses qualités humaines.

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres du département de Génie des procédés et Pétrochimie, nous voulons aussi exprimer toute nos gratitudes et nos remerciements A tous nos collègues de promotion 2020/2021.

Enfin, nous remercions tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Abstract:

This work is part of the study of the influence of salts on the liquid - liquid equilibrium of a partially miscible binary mixture based on experimental results previously performed.

The equilibrium data of the studied Water-Butanone system were obtained at 25°C in the presence of salts: *NaCl*, *KCl*, *LiCl*, *MgCl₂*, *CaCl₂*, *KI* et *KBr* and were compared in terms of efficiency of 'Salting-Out' and salvation.

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

The reliability of the data studied has been successfully verified by the application of different correlations: *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Othmer-Tobias* and *Hand* and by the *Setschenow* equation which presents positive constants thus confirming the phenomenon of "salting-out".

Keywords: liquid - liquid equilibrium, salting-out, salting-in, salvation, modeling.

Résumé:

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de l'influence de sels sur l'équilibre liquide-liquide d'un mélange binaire partiellement miscible en s'appuyant sur des résultats expérimentaux réalisés auparavant.

Les données d'équilibres du système étudié *Eau-Butanone* ont été obtenues à 25°C en présence de plusieurs sels : *NaCl*, *KCl*, *LiCl*, *MgCl₂*, *CaCl₂*, *KI* et *KBr* et ont été comparé en termes d'efficacité de 'salting-out' et de solvation.

Les résultats obtenus ont clairement montré l'influence des différents sels sur l'équilibre liquide-liquide du mélange binaire considéré et que la présence de sel modifie cet équilibre en faveur de la phase extraite.

La fiabilité des données étudiées a été vérifiée avec succès par l'application de différentes corrélations : *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Othmer-Tobias* et *Hand* et par l'équation de *Setschenow* qui présente des constantes positive confirmant donc le phénomène de « *Salting-Out* ».

Mots clés: équilibre liquide-liquide, salting-out, salting-in, solvation, modélisation.

ملخص:

يعد هذا العمل جزءاً من دراسة تأثير الأملاح على توازن السائل والسائل لمزيج ثنائي قابل للامتزاج جزئياً بناءً على النتائج التجريبية التي تمت دراستها سابقاً. تم الحصول على بيانات التوازن لنظام ماء-بيتانون المدروس عند 25 درجة مئوية في وجود العديد من الأملاح: *NaCl*, *KCl*, *LiCl*, *MgCl₂*, *CaCl₂*, *KI* و *KBr* بحيث تمت مقارنتها من حيث كفاءة "التمليح" والإذابة.

أظهرت نتائج المقارنة البيانية التي تم الحصول عليها بوضوح تأثير الأملاح المختلفة على توازن السائل والسائل للمزيج الثنائي المدروس وأن وجود الملح يغير هذا التوازن لصالح المرحلة المستخرجة. تم التحقق من مصداقية البيانات المدروسة بنجاح من خلال تطبيق إرتباطات مختلفة: *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Othmer-Tobias* و *Hand* ومعادلة *Setschenow* التي تقدم ثوابت موجبة مما يؤكد ظاهرة التملح. الكلمات المفتاحية: توازن سائل-سائل، التملح، التدفق، إذابة، النمذجة.

SOMMAIRE

DEDICACES	i
Remerciements	ii
Résumé	iii
Abstract	iii
ملخص	iii
Sommaire	iv
Nomenclature	vii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xi
INTRODUCTION GENERALE	1

Partie théorique

CHAPITRE I

GENERALITE SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. Extraction liquide-liquide par solvant	3
I.1.1. Définition de l'extraction liquide-liquide	3
I.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide	3
I.2. Choix de solvant	5
I.2.1. Propriétés caractéristique de solvant	5
I.2.2. Classification des familles de solvants	5
I.2.3. Décantation	6
I.3. Définition d'un électrolyte	6
I.4. Force ionique	6
I.5. Equilibre liquide-liquide	7
I.5.1. Equilibre d'un mélange	7
I.5.2. Equation d'équilibre liquide-liquide	7
I.5.3. Activité et coefficient d'activité (chimique)	8
I.6. Modélisation des équilibres deux phases liquides	8
I.6.1. Définitions et concepts thermodynamiques	8
I.6.2. Coefficient d'activité et grandeurs d'excès	8
I.7. Miscibilité des phases liquide	10
I.8. Systèmes renfermant des espèces ioniques thermodynamiquement	10
I.8.1. Condition d'équilibre liquide-liquide	10

I.8.2. Le potentiel chimique d'une phase	10
I.8.3. Diagramme ternaire	11
I.8.4. Type de diagramme ternaire:	12
I.8.4. 1. Diagramme de type I	12
I.8.4. 2. Diagramme de type II	12
I.8.4. 3. Diagramme de type 0	13
I.8.4. 4. Droites d'équilibre (droite de conjugaison)	13

Chapitre II

ASPECTS GENERALS SUR L'EFFET DU SEL

II.1 Introduction	15
II.1.1. L'effet de l'addition de sel sur l'équilibre thermodynamique	15
II.1.2. Définition l'effet de sel sur l'équilibre des liquides	15
II.1.3. Phénomène de salting-out	15
II.1.4. Phénomène de salting-in	16
II.1.5. Phénomène de solvation	16
II.2.1. Théories de l'effet de sel	16
II.2.2. Théorie de dipôle d'eau	17
II.2.3. Théorie d'hydratation	17
II.2.4. Théorie électrostatique	18
II.2.5. Théorie de la pression interne	18
II.2.6. Théorie des forces de <i>Van Der Waals</i>	18
II.3. Les modèles thermodynamique et coefficient d'activité	19
II.3.1. Les modèles thermodynamique pour les systèmes non électrolytes	20
II.3.1.1. Modèle <i>NRTL (Non Random Ttwo Liquids)</i>	20
II.3.1.2. Modèle <i>WILSON</i>	22
II.3.1.3. Modèle <i>UNIQUAC (Universsal Quasi cheemical activity Coefficient)</i>	22
II.3.1.4. Modèle <i>UNIFAC</i>	23
II.3.1.5. Le modèle <i>COSMO-SAC</i>	24
II.3.2. Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes	24
II.3.2.1. Modèle <i>NRTL-électrolyte</i>	24
II.3.2.2. Modèle <i>UNIQUAC-électrolyte</i>	25
II.3.2.3. Modèle de <i>Debye-Huckel</i>	25
II.3.2.4. Modèles de <i>Pitzer</i>	26

Partie pratique

CHAPITRE III

PROCEDURE DE CALCUL

III.1. Modélisation mathématique et modélisation physique	28
III.1.1. Modélisation mathématique	28
III.1.2. Modélisation physique	28
III.2. Processus et modèles	28
III.2.1. Définition d'un processus	28
III.2.2. Définition d'un modèle	29
III.3. Intérêt de la modélisation	29
III.4. Equilibre liquide-liquide du système	29
III-5. Paramètre de suivi d'équilibre liquide-liquide	32
III.6.Traitement empirique des données d'équilibre	32
III.7.Modélisation des résultats expérimentaux	33
III.8. Correlation de Setschenow	34

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1.Distribution de sel	36
IV.2. Coefficient de distribution	37
IV.3. Facteur de séparation	37
IV.4. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire (Eau-Butanone)	39
IV.5.Modélisation des résultats étudiés	43
IV-6. Corrélation de <i>Setschenow</i>	46

Conclusion générale

Conclusion générale	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	vi

NOMENCLATURE

a_i	Activité global du composé i
A	Paramètre de Debye Hückel.
c	concentration molaire
D_i	Coefficient de distribution.
G	Enthalpie libre de Gibbs
G	Energie libre d'excès
G	énergie libre molaire de mélange
G	L'énergie libre de Gibbs à l'état idéal
G_{ij}	Paramètre d'énergie
g	paramètre d'interaction caractéristique des interactions i et j
G	fonction standard de Gibbs de la composition du solvant
g^{ex}	énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel
g^E	énergie libre molaire d'excès
g^{Ecomb}	énergie libre molaire d'excès combuataire
g^{Eres}	énergie libre molaire d'excès résiduel
e	Charge électronique (1,602 1019 C)
F	Fonction objective
F_i	Force ionique
f_i	fugacités chimique du composé i
I	Force ionique.
j	constantes empiriques.
k_s	la constante d'effet de sel.
n_i	Nombre de mole de l'ion i.
S	Facteur de séparation
T	température absolue du système
U	énergie totale du système
U_{ij}	énergie totale de i et j
x	Fraction molaire
x_2^o, x_2	concentrations du soluté de la phase aqueuse sans et avec sel, respectivement, en équilibre avec même concentration du soluté en phase organique.
k_s	constante dupent du sel
l_i	paramètre relatif au constituant i
r_i	Paramètre volumique du modèle UNIQUAC pour le composé i
q_i	Paramètre surfacique du modèle UNIQUAC pour le composé i
Z_i	le nombre de charge l'ion.
W	est le facteur de poids

Lettres grecques

α_{ij}	Paramètre du modèle NRTL
---------------	--------------------------

ϕ	coefficient de fugacité
γ_i	coefficient d'activité du composé i
γ_i^c	coefficient d'activité combuataire du composé i
γ_i^r	coefficient d'activité résiduel du composé i
μ_i	potentiel chimique du composé i
μ_i°	le potentiel chimique à l'état de référence du constituant pur i.
τ_{ij}	Paramètre ajustable du modèle NRTL.
ϕ_i	Fraction volumique du composé i
θ_i	i Fraction surfacique moléculaire du composé i

Abréviations

NRTL	Non-Random, Two-Liquids
UNIQUAC	Universal quasi chemical model
exp	Expérimentale
ln	Logarithme népérien.
Σ	La somme

LISTE DES FIGURES

Figure (I-1)	Schéma d'installation d'extraction à simple contact	3
Figure (I.2)	Le principe de séparation par l'extraction liquide-liquide	4
Figure (I-3)	Schéma représentatif de l'équilibre de phase	7
Figure (I.4)	Illustration d'une démixtion liquide-liquide en mélange binaire non idéal avec l'enthalpie libre du mélange.	9
Figure (I.5)	Illustration d'un diagramme ternaire à température fixée pour les équilibres liquide-liquide.	11
Figure (I.6)	principe de lecture des compositions sur le diagramme ternaire	12
Figure (I.7)	diagramme ternaire de type I	12
Figure (I.8)	diagramme ternaire de type II	13
Figure (I.9)	diagramme ternaire de type 0	13
Figure (I.10)	Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible	13
Figure (II.1)	Phénomène de la solvation d'un solide ionisé	16
Figure (II.2)	Représentation schématisée de la théorie de dipôle d'eau	17
Figure(II.3)	Représentation de la Théorie des forces de <i>Van Der Waals</i>	19
Figure(II.4)	Cellule élémentaire d'un mélange à n constituants	21
Figure (IV.1)	Distribution des sels entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau + Butanone à 25°C.	36
Figure (IV.2)	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse	37
Figure (IV.3)	Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, (Eau+Butanone+Sel)	38
Figure (IV.4)	schéma d'un solide ionique en cours de dissolution dans l'eau	38
Figure (IV.5)	des molécules d'eau autour d'un cation et un anion(NaCl)	39
Figure (IV.6)	Changement de concentration de l'eau dans la phase organique	40
Figure (IV-7)	"Salting-out" efficacité pour le système (Eau–Butanone).	41
Figure (IV-8)	Corrélation de Bachman-Brawn pour le système Eau + Butanone , à 25°C	43
Figure (IV-9)	Corrélation de Ishida pour le système Eau + Butanone , à 25°C	44

LISTE DES FIGURES

Figure (IV-10)	Corrélation de Hand pour le système Eau + Butanone , à 25°C	44
Figure (IV.11)	Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système Eau + Butanone , à 25°C	44
Figure (IV-12)	Correlation de Setschenow pour le système Eau + Butanone + NaCl, à 25°C.	47
Figure (IV-13)	Correlation de Setschenow pour le système Eau + Butanone + KCl, à 25°C.	47
Figure (IV-14)	Correlation de Setschenow pour le système Eau + Butanone + LiCl, à 25°C.	47
Figure (IV-15)	Correlation de Setschenow pour le système Eau + Butanone + CaCl ₂ , à 25°C.	48
Figure (IV-16)	Correlation de Setschenow pour le système Eau + Butanone + MgCl ₂ , à 25°C.	48
Figure (IV-17)	Correlation de Setschenow pour le système Eau + Butanone + KI, à 25°C.	48
Figure (IV-18)	Correlation de Setschenow pour le système Eau + Butanone + KBr, à 25°C.	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (III.1)	Données expérimentales pour le système (Eau+ Butanone +NaCl) à 25°C	29
Tableau (III.2)	Données expérimentales pour le système (Eau+ Butanone +KCl) à 25°C	30
Tableau (III.3)	Données expérimentales pour le système (Eau+ Butanone +LiCl) à 25°C	30
Tableau (III.4)	Données expérimentales pour le système (Eau+ Butanone +CaCl ₂) à 25°C	30
Tableau (III.5)	Données expérimentales pour le système (Eau+ Butanone +MgCl ₂) à 25°C	31
Tableau (III.6)	Données expérimentales pour le système (Eau+ Butanone +KI) à 25°C	31
Tableau (III.7)	Données expérimentales pour le système (Eau+ Butanone +KBr) à 25°C	31
Tableau (IV-1)	Caractéristiques des ions	41
Tableau (IV-2)	Corrélation des résultats d'équilibre pour le système Eau/ Butanone/ Sel	45
Tableau (IV-3)	Corrélation de Setschenow	49

Introduction générale

Le besoin de séparer des mélanges est de plus en plus importants dans les procédés industriels. Les solutions aqueuses contenant des électrolytes, particulièrement des sels, ont une grande importance dans le domaine du génie chimique surtout sur les procédés de séparation.

Cette complexité est encore augmentée dans le cas où les phases liquides sont partiellement miscibles ou constituées d'un mélange de solvants dont les caractéristiques électriques peuvent être fort différentes. De plus, lors de calculs d'équilibres entre phases la présence de sel dissous dans le milieu peut avoir une influence importante sur les compositions des phases en équilibre, influence que l'on appelle « *effet de sel* ».

Ce dernier 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* ».

L'objectif de ce mémoire est, en s'appuyant sur des résultats expérimentaux réalisées dans le laboratoire auparavant et des données citées dans la littérature, de faire une étude comparative sur l'influence du sel sur le système partiellement miscible *Eau- Butanone* à 25°C en présence de plusieurs sels inorganiques tels que : *NaCl*, *KCl*, *LiCl*, *CaCl₂*, *MgCl₂*, *KI* et *KBr*.

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 et deuxième 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 troisième chapitre nous présentons en détail la méthode numérique utilisée pour le calcul des données étudiées et la manière de détermination de différentes constantes de corrélation.

- ✦ Le dernier chapitre présente tous les résultats de calculs effectués en appliquant les modèles considérés de l'équilibre liquide-liquide, ainsi que leurs discussions.
- ✦ Le manuscrit se termine enfin par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants de cette étude et des perspectives pour un travail ultérieur.

PARTIE

THEORIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'EQUILIBRE

LIQUIDE-LIQUIDE

Dans cette partie on va présenter une revue bibliographique sur l'extraction par solvant ainsi que leur principe de base et leur mécanisme. De même on présentera quelques généralités sur l'équilibre liquide-liquide avec l'effet de sel et on détaillera leur représentation graphique, et des notions sur les modèles plus connues, et tous les grands points qui seront utilisés dans ce travail.

I.1. Extraction liquide-liquide par solvant:

Ce procédé permet la séparation d'un ou plusieurs composés solubles dans un mélange par transfert de masse et qui, après la décantation, donne deux phases : phase aqueuse et phase organique déposée selon la densité et les propriétés de chaque liquide.

- Soluté : est le constituant de la charge, le plus soluble dans le solvant.
- Extrait : est la phase riche en solvant, qui est riche en Soluté.
- Raffinat : est la phase riche en diluant (inerte), qui est pauvre en Soluté [2.16].

I.1.1. Définition de l'extraction liquide-liquide:

C'est une méthode basée essentiellement sur le suivi d'équilibre et transfert de masse, sans transfert de chaleur. L'agitation du milieu liquide a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases liquide et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase. La décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre [1.2.26].

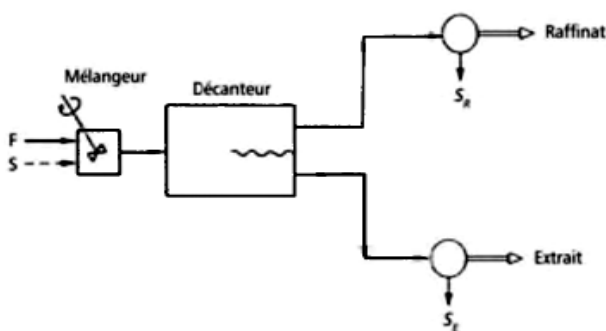


Figure (I-1) : Schéma d'installation d'extraction à simple contact [4].

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

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec le liquide contenant le soluté (le diluant) dans l'agitateur. La séparation par décantation donne deux phases, phase d'extrait et phase de raffinat. Le passage de soluté dans le solvant réalise

un équilibre lié à la distribution de solvant et à la vitesse de diffusion d'une phase à l'autre [3.4].

Le schéma suivant représente le mécanisme d'extraction liquide-liquide par solvant organique.

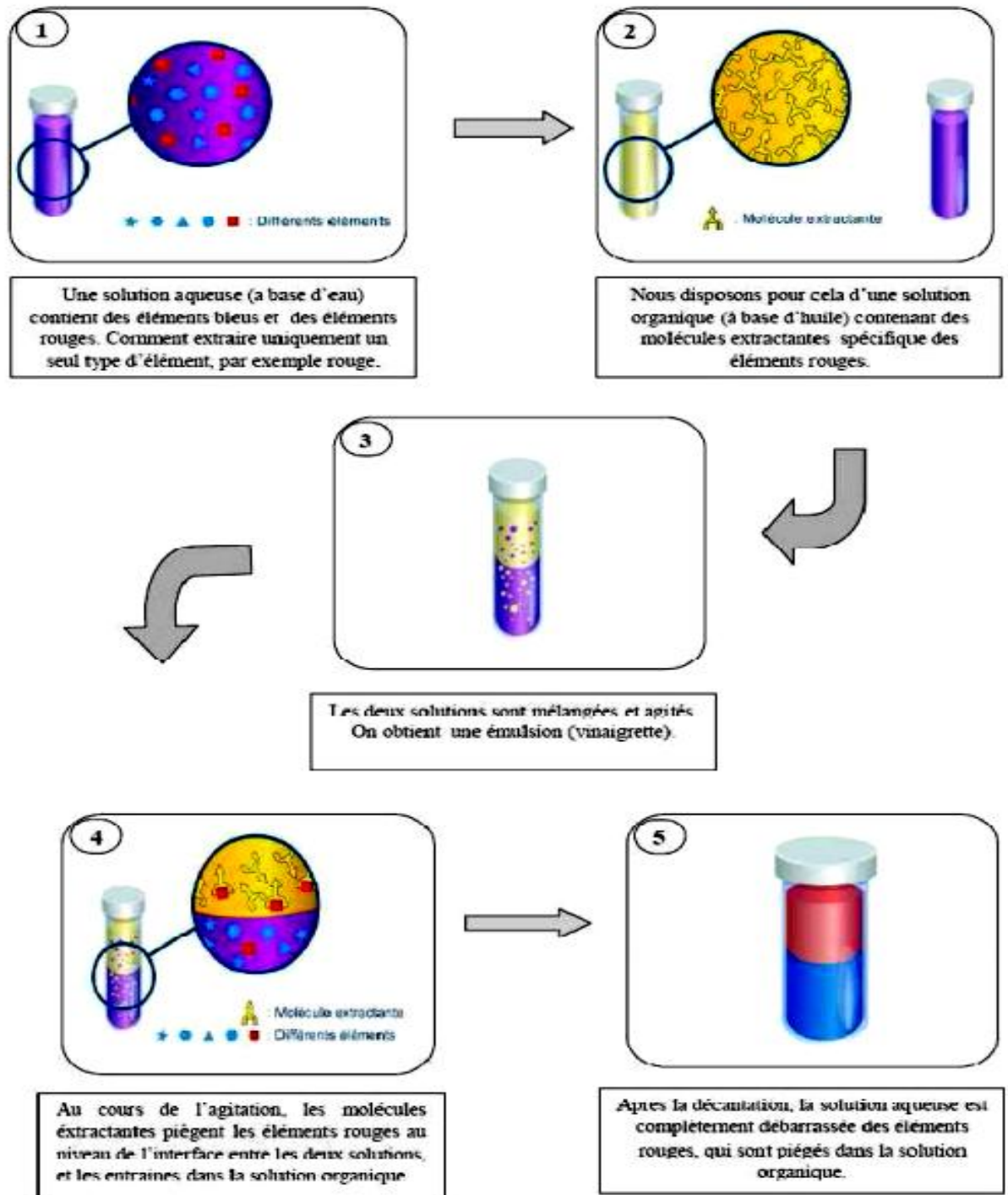


Figure (I.2) : Le principe de séparation par l'extraction liquide-liquide [5].

I.2. Choix de solvant:

I.2.1. Propriétés caractéristique de solvant:

Le choix du solvant nécessite la connaissance des paramètres physiques caractéristiques de ce solvant:

- ↪ Le solvant est un liquide organique doit être insoluble ou très peu soluble dans la phase qui contient le composé à extraire.
- ↪ Avoir un fort coefficient de partage du soluté.
- ↪ La différence des masses volumique, viscosité et tension superficielle entre les deux phases pour assurer une bonne décantation.
- ↪ Le composé à extraire doit être beaucoup plus soluble dans le solvant que dans la phase qui le contient.
- ↪ la solubilité négligeable dans le raffinat [1.5].
- ↪ L'efficacité du solvant pour l'extraction des molécules cibles.
- ↪ La dangerosité afin de réduire autant que possible l'impact du procédé sur l'environnement, et sur la santé humaine.
- ↪ Les aspects économiques.

I.2.2. Classification des familles de solvants:

Les solvants organiques sont des molécules constitués des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène c'est-à-dire des hydrocarbures, peut être distingue huit groupes fondamentales ils sont mentionnés comme suite:

- ✦ Hydrocarbure aromatique (Benzène, toluène, xylène, cumène...).
- ✦ Solvant pétrolière (hors aromatiques : alcanes, alcènes...)
- ✦ Alcools (méthanol, éthanol, glycols...).
- ✦ Cétone (acétone, méthyéthylcétone...).
- ✦ Esters (acétates, agrosolvants...).
- ✦ Ether de glycol.
- ✦ Hydrocarbures halogénés (chlorés, bromés ou fluorés).
- ✦ Solvant particuliers (amines, amides, terpènes...) [2].

I.2.3. Décantation:

La décantation est une opération de séparation mécanique de plusieurs liquides, de densités différentes sous l'action de la gravitation de plusieurs phases non miscibles. On peut ainsi séparer des solides insolubles en suspension dans un liquide. Lorsque deux liquides ne sont pas complètement miscibles, il suffit de laisser le mélange reposer pour que le liquide le moins dense se dépose au-dessus du plus dense.

Au laboratoire ce procédé est couramment employé et le matériel utilisé est une ampoule à décanter permettant de séparer les deux liquides impliquant une phase aqueuse et une phase organique (lors des extractions liquide-liquide) [3.25].

I.3. Définition d'un électrolyte:

L'électrolyte est une substance conductrice d'électricité, car elle contient des ions mobiles. Il existe des électrolytes solides et liquides.

- **Les électrolytes solides :** sont des cristaux dans lesquels certains ions sont mobiles ou des polymères comme ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions, comme le sel de NaCl qui se dissocie en ions, lorsque solubilisé dans l'eau. Une substance non-électrolyte ne conduit pas le courant électrique une fois dissoute dans l'eau, comme le sucre de glucose ne se dissocie pas en ions une fois solubilisé dans l'eau.
- **Les électrolytes liquides:** sont les électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent les sels fondus et d'un sel soluble qui ne sont constitués que d'ions.

Un courant d'électricité est ainsi généré lorsqu'une charge est en mouvement. L'électricité est générée traditionnellement par le mouvement des électrons. Le même principe s'applique ici, mais au lieu d'avoir des électrons en mouvement, ce sont des ions. [5]

I.4. Force ionique:

La force ionique est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle caractérise les interactions mutuelles des ions contenus dans la solution (interactions entre ions positifs et négatifs, mais aussi entre ions de même signe).

Elle est calculée de la manière suivante:

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

Où: C_i : représente la concentration ionique de l'ion i

Z_i^2 : le nombre de charge l'ion.

I.5. Equilibre liquide-liquide:

I.5.1. Equilibre d'un mélange:

Les équilibres liquide-liquide sont très courants en génie chimique. On les trouve dans les opérations de séparation: extraction de solvant, soluté, et distillation hétéro-azéotropique. Ils sont plus difficiles que les équilibres liquide-vapeur, prendre en compte les densités et les molécules fortement polaires qui sont plus importants dans les deux phases liquides. C'est essentiel pour la compréhension des équilibres liquide-liquide de faire les calculs, puis et les représenter.

I.5.2. Equation d'équilibre liquide-liquide:

L'équilibre liquide-liquide entre deux phases comme tout équilibres une phase α et une phase β ; pour un composé; en exprimé par l'égalité des fugacités ou des potentiels chimiques dans chaque phase:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{I.2})$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{I.3})$$

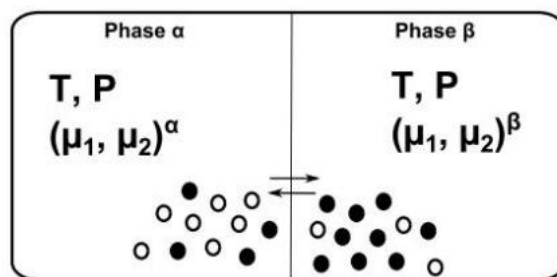


Figure (I-3) : Schéma représentatif de l'équilibre de phase [14].

Pour modéliser l'équilibre liquide-liquide, généralement l'approche choisie est d'excès (γ/γ) [10].

Ou encore :

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (\text{I.4})$$

L'activité étant:

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad (I.5)$$

I.5.3. Activité et coefficient d'activité (chimique):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (I.6)$$

Cette grandeur sans dimension a_i est l'activité du constituant i dans sa phase. On fonction de la composition chimique et de la température et de la pression, cette fonction dépend à l'état de référence choisi dans la phase laquelle se trouve le constituant i .

I.6. Modélisation des équilibres deux phases liquides:

I.6.1. Définitions et concepts thermodynamiques:

Où on a défini le coefficient d'activité par le rapport de l'activité à la fraction molaire du constituant; en phase liquide on peut écrire comme suite:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{a_i}{x_i} \quad (I.7)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i \quad (I.8)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (I.9)$$

Où: a_i : est l'activité global de la constituant i

x_i : la fraction molaire de la constituant i .

γ_i : la coefficient d'activité de la constituant i [2].

μ_i° : le potentiel chimique à l'état de référence du constituant pur i .

T : température absolue.

R : est la constante des gaz parfait.

On exprimé l'énergie de GIBBS de mélange ainsi par la relation suivante:

$$G^M = R \cdot T \cdot \sum n_i \cdot \ln a_i \quad (I.10)$$

I.6.2. Coefficient d'activité et grandeurs d'excès:

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

$$G^E = G - G^{id} \quad (I.11)$$

Peut-être réécrite l'équation (I.10) et fait apparaître G^E :

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

$$G^E = \sum n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (I.13)$$

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

- Le modèle *NRTL* (*Non-Random, Two-Liquid*).
- Le modèle *UNIQUAC* (*UNIversal QUAsi-Chemical*) [10].

Si cette grandeur G peut être diminuée par la présence de deux phases, la démixtion est possible, comme la figure suivant:

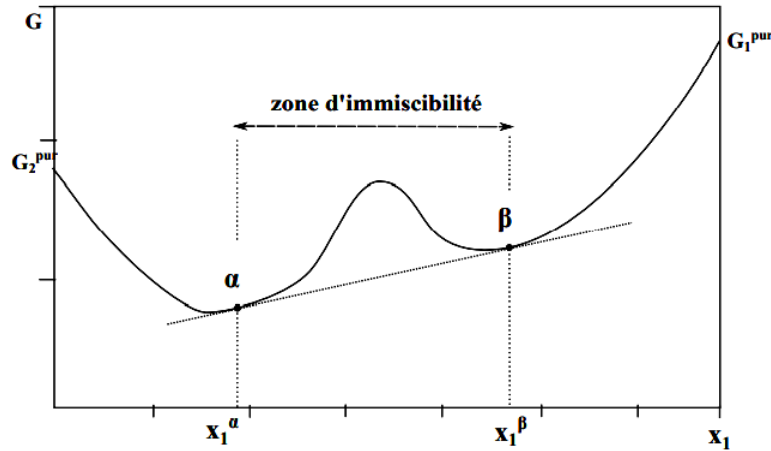


Figure (I.4): Illustration d'une démixtion liquide-liquide en mélange binaire non idéal avec l'enthalpie libre du mélange [14].

La courbe montre une partie convexe dans le domaine x_1^α et x_1^β , où la valeur de la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange G_m au point x , est inférieure à celle de G_m , donc la séparation de phase est possible dans ce domaine puisque l'état de mélange à deux phases est nettement plus stable que celui à une seule phase, en dehors du domaine x_1^α et x_1^β , la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange est toujours positive, donc le système dans ce domaine est à une seule phase [2].

I.7. Miscibilité des phases liquide:

La miscibilité partielle en phase liquide découle des interactions moléculaires qui au sein d'une phase dense, s'exercent entre les constituants. Les différences de polarité entre des solvants et des hydrocarbures jouent un rôle principal dans les mélanges. Il faut aussi citer l'auto-association par liaison hydrogène, qui est responsable de l'immiscibilité presque totale de l'eau et des hydrocarbures aux environs de la température ordinaire [3].

I.8. Systèmes renfermant des espèces ioniques thermodynamiquement:

I.8.1. Condition d'équilibre liquide-liquide:

La condition d'équilibre entre deux phases. À température et pression fixées, se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système [2]:

$$\Delta G_{T,P} = 0 \quad (\text{I.14})$$

Considérant un mélange de deux phases α et β , les variations d'énergie de GIBBS pour chaque phase sont liées aux potentiels chimiques dans ces deux phases, de chaque constituant [8].

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

I.8.2. Le potentiel chimique d'une phase:

Est une grandeur thermodynamique nécessaire pour réaliser l'équilibre entre deux phases d'une espèce ionique; dans le cas d'un ion; peut-être s'écrit l'égalité des potentiels chimiques de chaque phase comme suite:

$$G_j^{*1} + RT \ln(x_j^1 \gamma_j^1) = G_j^{*2} + RT \ln(x_j^2 \gamma_j^2) \quad (\text{I.16})$$

D'où:

$$x_j^1 \gamma_j^1 \exp\left(\frac{G_j^{*1} - G_j^{*2}}{RT}\right) = x_j^2 \gamma_j^2 \quad (\text{I.17})$$

G_j^* : est la fonction standard de Gibbs de la composition du solvant.

G_j^{*1} : n'est pas égal à G_j^{*2} et la variation de G_j^* nécessaire de connaître avec la composition de solvant.

Donc: pour pouvoir calculer la distribution de l'ion j dans les deux phases. C'est la différence principale entre les cas avec électrolytes et sans électrolytes [8].

I.8.3. Diagramme ternaire:

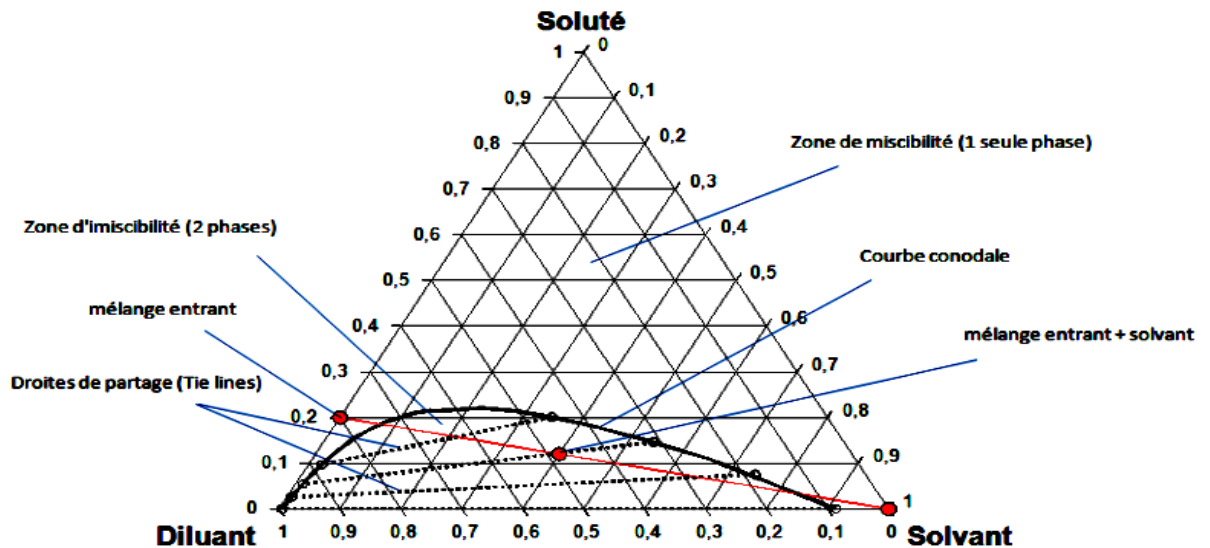


Figure (I.5): Illustration d'un diagramme ternaire à température fixée pour les équilibres liquide-liquide.

Dans le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\%A + \%B$ mélange liquide la présence des trois constituants, le soluté C et les deux constituant B et A, 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 $\%C = 100\%$, la figure (I.6) rappelle les règles du diagramme.

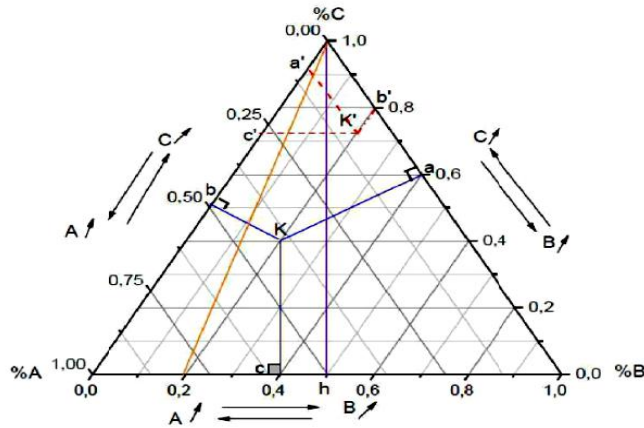


Figure (I.6): principe de lecture des compositions sur le diagramme ternaire [16].

I.8.4. Type de diagramme ternaire:

I.8.4. 1. Diagramme de type I:

Dans ce diagramme des régions du système correspondant à un état monophasique (homogène) et bi-phasique (non homogène), séparées par une courbe d'équilibre correspondant limite de chaque région dont la position dépend de la température, à l'intérieur de la région non homogène est formé des points de droite de conjugaison.

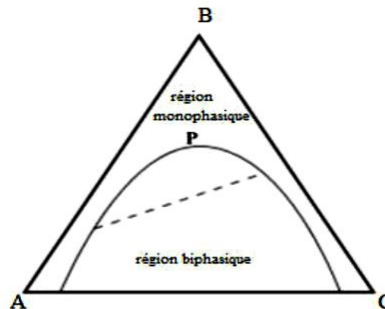


Figure (I.7): diagramme ternaire de type I.

I.8.4. 2. Diagramme de type II:

Dans ce cas, la courbe d'équilibre (conodale) est composée en deux parties et deux mélanges présentant une lacune de miscibilité [4].

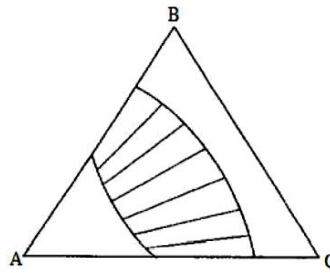


Figure (I.8): diagramme ternaire de type II.

I.8.4. 3. Diagramme de type 0:

Dans ce type de diagramme peu système sont formées de trois constituants complètement miscibles, s'ils sont mélangés par paire, et une zone existe dans le diagramme ternaire, donc y a deux phase (phase homogène et phase non homogène).

La figure ci-dessous présente ce type de diagramme:

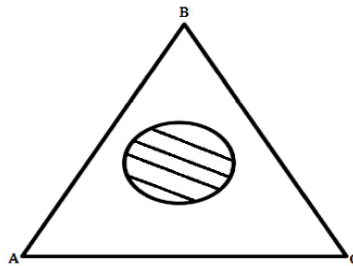


Figure (I.9): diagramme ternaire de type 0.

I.8.4. 4. Droites d'équilibre (droite de conjugaison):

Après décantation le mélange est séparé en deux phase bien distincte à température constante, l'équilibre entre les deux phases et un échantillon de chacune phase est prélevé à fin de déterminer sa composition.

Sur le diagramme de la (Figure 1.10), C est miscible en toutes proportions avec A et B, mais A et B ne sont pas totalement miscibles.

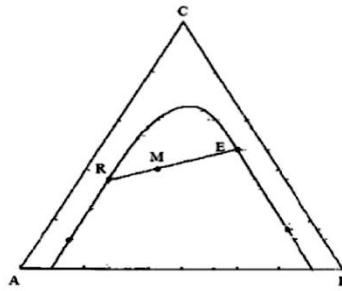


Figure (I.10): Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible

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

À partir des données expérimentales On détermine les droites d'équilibre, on réalise des séries des mélanges ternaires, chaque fois formant deux phases. L'analyse des deux phases en équilibre qui permet à déterminer les compositions des points figuratifs de chacune des deux phases (E et R) et de les situées sur le triangle de composition, la droite qui relie ces deux point est une droite d'équilibre ou points conjugués, il existe un point limite qui est à lui-même son propre Conjugué et que l'on l'appelle point critique. [16]

Dans le chapitre suivant, nous expliquerons l'influence de la présence du sel sur l'équilibre liquide-liquide.

Chapitre II

ASPECTS GENERALS

SUR L'EFFET DU SEL

Nous exposerons, dans ce chapitre l'état des connaissances de la structure moléculaires des solutions. Puis, nous rappelleront le comportement des ions en présence de l'eau. Nous allons également résumer les principales modèles thermodynamiques des solutions d'électrolytes.

II.1 Introduction:

La présence des électrolytes (sels) dans les solutions dans divers processus industrielles met en évidence l'intérêt de l'étude de ces systèmes particuliers. Cette particularité provient d'une part de la réaction de dissociation des sels en ions et des différentes interactions que cela induit et d'autre part de la réaction de solvation de ces particules chargées par les molécules de solvant [6-46].

II.1.1. L'effet de l'addition de sel sur l'équilibre thermodynamique:

La présence du sel dans le mélange liquide à une influence sur l'équilibre du système et peut-être responsable sur l'effet de phénomène "*salting-out*" ou "*salting-in*".

Cependant, les données sont limitées pour appliquer ce phénomène dans l'industrie. En fait, peu de données ont été réalisées pour des divers sels et leurs effet sur l'extraction à partir de la solution aqueuse non-électrolytes [10].

II.1.2. Définition l'effet de sel sur l'équilibre des liquides:

L'addition d'un sel (électrolyte) dans une solution aqueuse contenant un soluté (non-électrolyte). Ce dernier peut provoquer un changement de la solubilité et peut provoquer une diminution ou une augmentation de la solubilité du soluté avec le changement de concentration du sel ajouté. Cette diminution et augmentation sont appelée l'effet "*salting-out*" et "*salting-in*" respectivement [12].

II.1.3. Phénomène de *salting-out*:

Le phénomène de *salting-out* a un intérêt à grande importance, et peut fournir plusieurs informations fondamentales théoriques pour connaître la nature des interactions entre les molécules du solvant et les ions, et en plus ce fait augmente les quantités des solutés récupérées et avoir plusieurs application dans l'industrie comme la purification des produits chimiques, enzymatiques, pétrolières, et pharmaceutique [10].

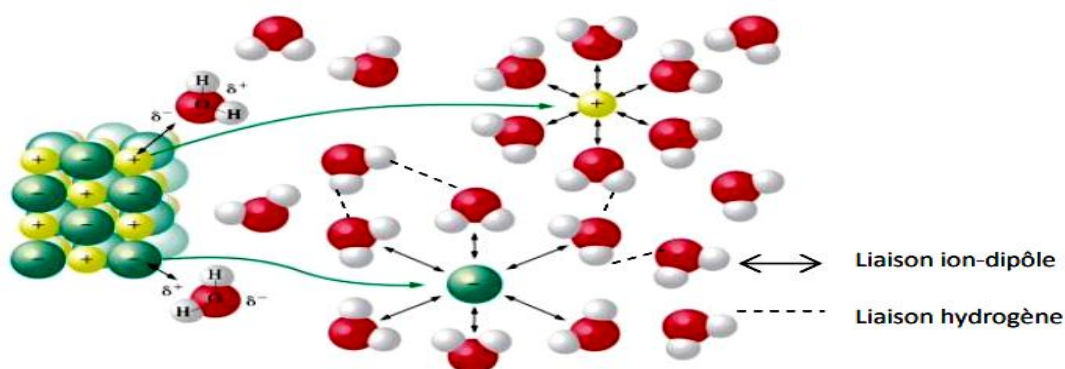
II.1.4. Phénomène de salting-in:

La solubilisation saline (*salting in* en anglais) est le phénomène de l'augmentation avec la concentration en sel, de la solubilité dans l'eau de certaines substances. Ce phénomène est observé à faible force ionique d'une solution. La force ionique correspond à la concentration en sel dissous dans une solution. Pour des solutions de forces ioniques élevées, la solubilité diminue avec la concentration en sel, on parle alors de précipitation saline ou relargage (*salting out* en anglais) [37].

II.1.5. Phénomène de solvation:

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.

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



Figure(II.1): Phénomène de la solvation d'un solide ionisé [6].

II.2.1. Théories de l'effet de sel:

Les phénomènes " Salting-out " et " Salting-in " mentionnés ci-dessus peuvent être expliqués en se basant sur diverses théories, telles que la théorie de l'hydratation ou Solvation, théorie

électrostatique et concepts de pression interne. Il y a un accord général concernant les phénomènes physiques à l'origine de l'effet sel [33].

II.2.2. Théorie de dipôle d'eau:

Afin de surmonter le problème de la "Salting-in", *Krulyt et Robinson* ont proposé en 1926, que la structure du solvant joue un rôle important dans la détermination du rôle du sel, et ce n'est qu'en 1945 qu'elle a attiré l'attention des gens. Il a été largement ignoré jusqu'à ce que *Treiner* [6] le développe davantage en 1981, mais a ensuite été étendu par d'autres chercheurs dans les années 1990. Ils ont montré que des changements dans les effets spécifiques du sel sur différents non-électrolytes peuvent être causés par l'orientation des dipôles d'eau autour des ions. Par conséquent, si la direction des molécules d'eau vers le soluté polaire est meilleure, les ions de même signe devraient avoir tendance à favoriser sa solubilité dans le sel, et les ions de signe opposé devraient avoir tendance à être défavorables à l'orientation des molécules d'eau. Il y a une tendance à réduire sa solubilité de "salting out" Ce modèle est illustré sur la figure (II.2).

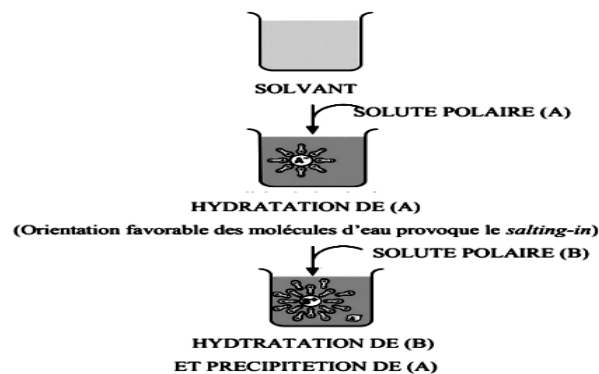


Figure (II.2): Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau [1].

II.2.3. Théorie d'hydratation:

Selon *Rothmund* [8], le *salting-out* est provoqué par une attraction préférentielle entre les ions et les molécules d'eau: selon ce concept, chaque ion est entouré de molécules d'eau et n'a aucun effet sur les propriétés de solvant du reste de l'eau. Cela signifie que l'indice d'hydratation obtenu à partir de l'expérience de *salting-out* n'aura rien à voir avec la nature du non électrolyte, ce qui est incorrect. De plus, l'hypothèse de *Rohmthund* ne peut pas être expliquée.

Krulyt et Robinson [8] ont proposé l'idée que parce que le dipôle d'eau de la couche d'hydratation est orienté autour des ions, l'effet de sel de différents non-électrolytes peut

augmenter. On peut penser à l'orientation préférentielle des molécules d'eau autour du non-électrolyte polaire. Les ions de même signe auront tendance à augmenter la solubilité du non-électrolyte, et les ions de signe opposé ne seront pas propices à l'orientation des molécules d'eau, augmentant ainsi l'effet de *salting-out*.

Ce modèle ne peut pas aider à expliquer les changements dans l'influence de différents sels sur les solutés non polaires, mais il peut expliquer certaines influences relatives dans le cas d'une série de solutés polaires.

II.2.4. Théorie électrostatique:

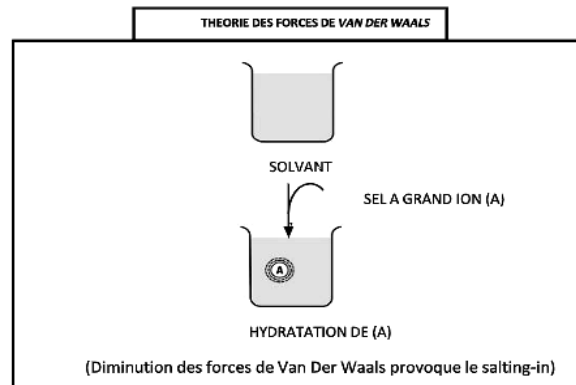
La théorie électrostatique explique l'influence du sel en fonction des changements de la constante diélectrique de la solution. *Debye* et *McAulay*, *Debye* et *Butler* [15] ont dérivé et calculé le coefficient d'activité du non-électrolyte à partir de l'équation *Diluer* de la solution saline. Selon leur équation, si la constante diélectrique de la solution non électrolytique est inférieure à celle de l'eau, Sinon, c'est l'effet "d'infiltration". Cette théorie prédit Constante de sel (k_s) et la taille de la molécule non électrolytique, c'est-à-dire le degré de "*salting-in*" des solutés non polaires augmente avec la taille de l'ion.

II.2.5. Théorie de la pression interne:

Selon le concept de pression interne proposé par *Tammann*, *McDevit* et *Long* [1], l'explication peut être donnée par la contraction du volume total lors de l'ajout de sel. En d'autres termes, c'est la compression du solvant qui provoque un désordre dans la couche de solvation, rendant très difficile la formation autour des molécules du composant non électrolytique, conduisant à un "*salting-out*". À l'inverse, l'augmentation du volume total due à l'ajout de sel produira un "*salting-in*".

II.2.6. Théorie des 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 du sel. la théorie des forces de *Van Der Waals* est présentée sur le schéma suivant:



Figure(II.3): Représentation de la Théorie des forces de Van Der Waals [01].

Le concept des forces de Van Der Waals est soutenu par le fait qui a prévu l'effet «*salting-in*» des ions (également connu sous le nom d'hydrotropisme). Pour expliquer plus loin l'effet "*salting-in*", Desnoyer et al [6] ont prouvé que la dissolution du sel à fortes doses augmentera la structure de l'eau et réduira l'entropie du système, augmentant ainsi la solubilité, et conduisant ainsi au "*salting-in*".

II.3. Les modèles thermodynamiques et coefficient d'activité:

Le développement et l'utilisation de modèles théoriques sont nécessaires pour la détermination de propriétés thermodynamiques des mélanges binaires et tendent à se généraliser avec la progression de l'outil informatique, il est nécessaire de considérer un modèle moléculaire pour ce système pour relier l'état d'un système donné à ses propriétés thermodynamiques, et aussi pour définir la structure des molécules et les interactions moléculaires existantes. Alors, les propriétés thermodynamiques de ce système sont déduites à partir du modèle moléculaire, soit par le biais d'un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique, soit pour une simulation informatique [17.18.19]. Pour le calcul d'installations de séparation par extraction, distillation ou cristallisation, il est essentiel de disposer de relations analytiques entre la composition des mélanges binaires considérés et les fonctions thermodynamiques. Plusieurs relations (*UNIQUAC*, *UNIFAC*, *Wilson*, *NRTL*, *Van Laar*,...etc) peuvent être utiles, elles font intervenir un certain nombre de paramètres dans les systèmes à considérer dépendant de la température pour représenter les coefficients d'activité. Ces paramètres sont déduits par des données expérimentales obtenues à partir de mesures réalisées. La méthode de contribution de groupes est une technique permettant l'estimation des propriétés thermodynamiques [19].

Le calcul des équilibres liquide-liquide est basé sur l'estimation des coefficients d'activité pour ce prédire, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres bi ou tri phasiques avec les mêmes paramètres. Les modèles de *Van Laar* et de *Margules* dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie) et qui sont fonction de la température. Ces modèles en général sont limités aux systèmes binaires. On utilise beaucoup aussi l'équation *UNIQUAC*, et surtout l'expression en contributions de groupes *UNIFAC*, qui est basée sur l'expression *UNIQUAC* [24].

II.3.1. Les modèles thermodynamique pour les systèmes non électrolytes:

Pour les systèmes non-électrolytes, les modèles thermodynamiques les plus utilisés sont : le modèle de *Wilson*, le modèle *UNIQUAC*, le modèle *NRTL* et le modèle *UNIFAC*,...etc [23].

II.3.1.1. Modèle *NRTL* (*Non Random Two Liquids*):

C'est un modèle thermodynamique classique du Génie des Procédés pour la prédiction d'équilibres, fut développé par *RENON* et *PRAUSNITZ* en 1968, qui repose sur deux concepts importants: les concepts de composition locale et de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules [3.14]. La notion de composition locale fait intervenir ce que l'on appelle le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins autour d'une molécule, utile pour quantifier les variations d'énergie lors d'un mélange.

L'expression de l'énergie de Gibbs d'excès repose sur le concept de composition locale introduit par *Wilson* en 1964. Ce concept précise que dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également de nature différente j , ces deux aspects étaient réunis dans les paramètres ajustables. Dans le cas de *NRTL*, un nouveau paramètre apparaît pour prendre en compte la répartition non aléatoire des molécules (le paramètre α) [3.14.21].

Dans le cas de *NRTL* pour un mélange binaire ($x_1 + x_2 = 1$), l'expression de l'enthalpie libre d'excès est la suivante :

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 x_2 (\tau_{21} G_{21} / (x_1 + x_2 G_{21}) + \tau_{12} G_{12} / (x_2 + x_1 G_{12})) \quad (\text{II-1})$$

Avec:

$$\tau_{12} = g_{12} - g_{22} / RT \quad \tau_{21} = g_{21} - g_{11} / RT \quad (\text{II-2})$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (\text{II-3})$$

Où Δg_{ij} est un paramètre d'interaction caractéristique des interactions i et j .

x_i est la fraction molaire du constituant i et est un paramètre empirique qui caractérise la tendance des espèces i et j à ne pas s'assembler aléatoirement.

α_{12} le paramètre de dispersion non aléatoire de la solution.

Si ce dernier est fixé à zéro, la solution est complètement aléatoire. En pratique, sa valeur se situe entre 0,20 et 0,47. Elle est souvent arbitrairement fixée à 0,20 pour les équilibres liquide-liquide, Il reste alors à déterminer $(g_{12} - g_{22})$ et $(g_{21} - g_{11})$.

La relation entre la composition et le coefficient d'activité qui permet d'établir ces valeurs et de calcul:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{II.4})$$

Ce modèle moléculaire considère pour un mélange de n constituant, n cellules élémentaires différentes selon la molécule occupant son centre [2].

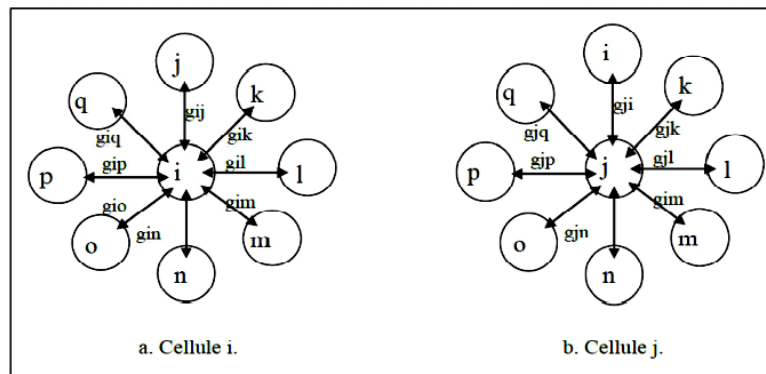


Figure (II.4): Cellule élémentaire d'un mélange à n constituants

Le modèle *NRTL* ne connaît pas les mêmes limitations que le modèle de *Wilson*, et est utilisable pour des mélanges partiellement miscibles. Il excelle d'ailleurs dans tous les

mélanges de solvants partiellement immiscibles (équilibres liquide-liquide), ou dans les systèmes fortement non idéaux et pour des mélanges modérément non-idéaux, il ne se montre pas plus intéressant que des équations simples du genre *Van Laar* ou *Margules* [3.14.21].

II.3.1.2. Modèle WILSON:

Le modèle semi-prédictive de *Wilson* est proposé par *GM. Wilson*(1964), il est fondé conjointement sur la théorie de *Flory* et sur le concept de composition locale. Il tient compte des effets des forces intermoléculaires et de différence des tailles moléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées, provoquées par les énergies différentes d'interactions existantes entre les paires de molécules, elles sont liées aux ségrégations locales de molécules. L'équation de *Wilson* utilisant par système binaire deux paramètres ajustables a été appliquée par *Orye* [4.30] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes non idéaux, elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur qui est isobares. Mais l'adaptation de l'équation de *Wilson* aux mélanges des liquides partiellement miscibles, requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par *Scatchard* [4.31]. *Prausnitz* et al, indiquèrent que ces méthodes permettent de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales [4.32].

II.3.1.3. Modèle UNIQUAC (Universsal Quasi cheemical activity Coefficient):

Il a été établi par *Abrams* et *Prausnitz* en 1975, proposé peu de temps après le modèle *NRTL*, puis repris par *Maurer* et *Prausnitz* en 1978 est basé sur le concept de composition locale. Toute fois, il exprime le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la forme des molécules, et de la taille par l'intermédiaire, dans l'expression du coefficient d'activité, d'un terme dit " combinatoire " où de surface moléculaires et interviennent les paramètres de volume. De même, dans le calcul des interactions moléculaires, on tient compte des fractions surfaciques et de la surface des molécules, pour définir un terme dit " résiduel ". On aboutit aux relations [16].

$$g^E = g^E_{\text{combuataire}} + g^E_{\text{résiduel}} \quad (\text{II.5})$$

$$g^E / RT = g^E_{\text{comb}} / RT + g^E_{\text{res}} / RT \quad (\text{II.6})$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (\text{II.7})$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{(\theta_i)}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (\text{II.8})$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i [1 - \ln(\sum_{j=1}^n \theta_j l_{ji})] \quad (\text{II.9})$$

$$\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij} / \sum_{j=1}^n (\theta_j \tau_{ij} / \sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}) \quad (\text{II.10})$$

ϕ_i et θ_i : sont les fractions de volume et de surface de la molécule i , exprimées en fonction des paramètres structuraux [16].

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j} \quad (\text{II.11}) \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (\text{II.12})$$

$$l_i = \left(\frac{z}{2}\right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.13})$$

$$\tau_{ji} = \exp -((U_{ij} - U_{ij})/RT) \quad (\text{II.14})$$

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

$$\alpha_{ji} = ((U_{ij} - U_{ij})/RT) \quad (\text{II.15})$$

Généralement le modèle *UNIQUAC* donne le plus souvent de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour les systèmes binaires, ternaires et même quaternaires. Ces paramètres sont déterminés à partir des données expérimentales d'équilibre [16].

II.3.1.4. Modèle *UNIFAC*:

Ce modèle proposé par *Fredenslund* est une extension de la théorie *UNIQUAC* des mélanges liquides. L'idée principale du développement de cette théorie est que tandis qu'il y a des milliers de composés chimiques d'intérêt pour les technologies chimiques, le nombre des groupes fonctionnels qui constituent ces composés est beaucoup plus petit, par conséquent si on suppose que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, on obtient une possible technique pour corrélérer les propriétés d'un très grand nombre de fluides en conditions d'un nombre beaucoup plus restreint de paramètres qui caractérisent la contribution des groupes différentes.

Le modèle *UNIFAC* résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels, ce modèle peut prédire multi-composants et un grand nombre de mélanges

binaires avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau, les chlorures, les alcools, les amines, les cétones, les nitriles, les hydrocarbures et autres fluides organiques avec un intervalle, de température allant de 275°K à 400°K [20].

II.3.1.5. Le modèle COSMO-SAC

Le modèle COSMO-SAC (CONductor-like Screening MOdel for Segment Activity Coefficient) a été publié par *Lin et al* et est basé sur le même principe fondateur que le modèle COSMO-RS de COSMO (méthodes de criblage de type condensateur), la prédiction des coefficients d'activité et des équilibres de phase sans données expérimentales est devenue possible, ils sont maintenant des alternatives viables aux méthodes de contribution de groupe.

Pour déterminer le coefficient d'activité, seuls les profils σ par la représentation de la distribution de charge des molécules (σ -profiles) la surface et le volume de *van der Waals* sont nécessaires [14.34]. Pour calculer l'énergie libre restituée, un profil- σ de chaque molécule est nécessaire.

Les valeurs utilisées pour chacun des paramètres ajustables du modèle COSMO-SAC, sont universelles et indépendantes des atomes / molécules modélisés et sont disponibles dans la littérature [37].

L'équation du coefficient d'activité est alors écrite sous la forme :

$$\ln \gamma_{i/s} = n_i \sum_{\sigma_m} P_i(\sigma_m) [\ln \gamma_s(\sigma_m) - \ln \gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_{i/s}^{SG} \quad (\text{II.16})$$

γ_s et γ_i : sont les coefficients d'activité du segment σ_m en solution et dans le liquide pur, respectivement. Dans le modèle COSMO-SAC, le coefficient d'activité est obtenu en faisant la somme des contributions de chaque segment [35]. Une explication détaillée de la méthode COSMO-SAC est disponible dans le document original de *Lin et al* [34].

II.3.2. Modèles thermodynamiques pour les systèmes électrolytes:

Les forces qui existent entre les espèces du mélange dépendent des propriétés thermodynamiques d'un mélange. La présence de sels dissociés, ou plus simplement d'espèces électrolytiques, des espèces moléculaires et des espèces ioniques caractérisent les systèmes électrolytes, ayant pour résultat trois différents types d'interaction: molécule-molécule, ion-ion et ion-molécule, la présence d'anions et de cations ajoute en solution des interactions fortes entre les espèces ioniques et/ou polaires, peut ajouter des difficultés dans le calcul des coefficients d'activité [9.14.15].

II.3.2.1. Modèle NRTL-électrolyte:

Ce modèle a été développé à partir des modèles de composition locale qui sont appréciés pour leur capacité à représenter entre autre, des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques.

Le terme de composition locale utilisé dans ce modèle permet de tenir compte des interactions à courte distance entre les molécules du solvant et les solutés moléculaires, les ions.

Ce terme est une modification du modèle *NRTL* exprimé par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot G_{ji} \quad (\text{II.17})$$

L'extension du modèle aux électrolytes est proposée par *Austgen* [15.26]. Pour tenir compte de toutes les interactions au sein de la solution. Il fait intervenir un nombre important des paramètres à ajuster. Dans les travaux de *Cruz, Renon, Ball et al*, comme c'est le cas, des hypothèses ont été émises pour simplifier cette approche et réduire le nombre de paramètres ajustables [15.28].

II.3.2.2. Modèle *UNIQUAC*-électrolyte:

Ce modèle a été premièrement développé par *Christensen et col.* En 1986, des résultats encourageants ont été rapportés par *Sander et col* [4], est développé à partir de la théorie de composition locale, a été étendu pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solvants mixtes et en solution aqueuse [8].

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 [8.29].

II.3.2.3. Modèle de *Debye-Huckel*:

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Hückel [45]. Le solvant est caractérisé par sa constante diélectrique, au sein duquel les ions sont soumis à des interactions électrostatiques et à des interactions de répulsion de type sphères dures.

La validité de ce modèle a été démontrée pour les très fortes dilutions, cependant ce modèle appelé loi limite de *Debye-Hückel* n'est valable pratiquement 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 [6].

Dans la cadre de ce modèle, le coefficient d'activité moyen s'exprime par:

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -Z_+Z_-A^{DH}\sqrt{I} \quad (\text{II-18})$$

Où:

I : la force ionique de la solution, exprimée en concentration par l'expression :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (\text{II-19})$$

Z_i : charge portée par les ions.

C_i : la concentration de l'ion i .

A^{DH} : est la constante de *Debye-Hückel* dépendante de la température et de la constante diélectrique D_s du solvant, cette constante est donnée par la formule suivante:

$$A^{DH} = \sqrt{\frac{2\pi N_{av}}{1000}} \frac{e^2}{2.303 (K_B D_s T)^{3/2}} \quad (\text{II-20})$$

e : la charge électronique $1.602 \times 10^{-19} C$

N_{av} : le nombre d'Avogadro 6.0225×10^{23}

La valeur de ce paramètre correspond généralement au rayon hydraté des ions, pour intégrer finalement l'influence de la solvation. Ce qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen des sels dans l'échelle des molarités [8].

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{-Z_+Z_-A^{DH}\sqrt{I}}{1+B^{DH}a'\sqrt{I}} \quad (\text{II-21})$$

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

II.3.2.4. Modèles de *Pitzer*:

Ce modèle peut être considéré comme une reformulation et une extension du modèle de Guggenheim. En s'appuyant sur des bases théoriques, il montre que les paramètres introduits par Guggenheim représentant les interactions à courte distance entre deux espèces ioniques, dépendent de la force ionique de la solution et de la température. De plus, il introduit un terme du Viriel au troisième ordre pour tenir compte des interactions à courte distance entre trois solutés distincts. L'enthalpie libre d'excès devient [6.36]:

$$\frac{G^E}{w_s} = F(I) + \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (\text{II-22})$$

Avec $F(I)$ la forme simplifiée du terme de *Debye-Hückel* et w_s est la masse de solvant (kg), tandis que m_i , m_j et m_k sont les molalités des ions i , j et k . λ_{ij} et μ_{ijk} représentent les paramètres d'interaction binaire. Contrairement aux paramètres λ_{ij} , la dépendance des paramètres μ_{ijk} en fonction de la force ionique est négligée. Ces deux types de paramètres sont symétriques et ajustables à partir des données expérimentales, ils représentent les interactions à courte distance. Cette équation a été utilisée avec succès pour différents systèmes de solutions aqueuses. Cependant, le nombre de paramètres à déterminer et les paramètres ternaires limitent la capacité du modèle dans le domaine de l'extrapolation [6.43.44].

PARTIE

PRATIQUE

CHAPITRE III

PROCEDURE DE

CALCUL

L'étude de l'équilibre liquide-liquide de phases a une importance dans le génie des procédés et surtout sur l'optimisation, la simulation et le contrôle des procédés de séparation extraction liquide-liquide [8]

Dans cette partie, nous allons mener une étude comparative de l'effet de sels sur l'équilibre liquide-liquide à partir de résultats expérimentaux qui ont été préalablement étudiés par les étudiants : C. A. ROUANE ARIGUE et A. AFREN de l'université de Biskra [1.41.47.] et deux publications de Zongcheng Li, al et Taher A, al. Les travaux réalisés [50.51] ont porté sur l'étude de l'équilibre du mélange binaire Eau-Butanone en présence de différents sels : NaCl, KCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂, KI et KBr à température de 25°C et pression atmosphérique.

II.1. Modélisation mathématique et modélisation physique:

II.1.1. Modélisation mathématique:

Le terme modélisation mathématique réunit en fait, deux conceptions différentes mais complémentaires, il s'agit d'une modélisation formelle [38] qui consiste à relier par des fonctions mathématiques, la réponse d'un système ou phénomène observé, aux sollicitations ou contraintes qu'on lui impose, sans que l'expérimentateur ne se soucie d'une interprétation de la forme de ces fonctions à travers l'analyse phénoménologique à l'intérieur du système considéré (cas de l'équation d'état des gaz parfaits) [19].

III.1.2. Modélisation physique:

La modélisation physique se traduit par la construction d'un modèle à partir de briques élémentaires constituées de lois physiques, même si ces dernières sont issues d'une modélisation mathématique [38]. Ces lois ont un caractère suffisamment universel pour être présentes en nombre restreint. Les grandeurs issues du modèle sont reliées à d'autres grandeurs plus élémentaires (cas des modèles des coefficients d'activité) [19].

III.2. Processus et modèles:

III.2.1. Définition d'un processus :

Un processus est caractérisé par une ou plusieurs grandeurs de sortie, mesurables et qui constituent le résultat du processus et une ou plusieurs grandeurs d'entrée, ou facteurs, qui peuvent être de deux types : entrées sur lesquelles il est possible d'agir ou entrées de

commande et celles sur lesquelles il n'est pas possible d'agir ou perturbations. Ces dernières peuvent être aléatoires ou déterministes, mesurables ou non mesurables [39].

III.2.2. Définition d'un modèle :

Un modèle est mathématique s'il représente les relations entre les entrées et les sorties d'un processus par des équations algébriques, dans ce cas le modèle est statique. Si ces équations sont différentielles, le modèle est dynamique à temps continu. Si elles sont aux différences récurrentes, le modèle est dynamique à temps discret [19.39].

III.3. Intérêt de la modélisation :

Elle permet d'utiliser un modèle, soit pour simuler un processus à des fins pédagogiques, de conception assisté par ordinateur, etc. soit pour effectuer la synthèse d'une loi de commande tels les calculs de flux de procédés, l'optimisation, la prédiction ou l'identification [39.40]

III.4. Équilibre liquide-liquide du système:

Les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes (*Eau-Butanone-Sels*) sont regroupés dans les tableaux de (III.1) à (III.7).

Tableau (III.1) : Données expérimentales pour le système
(*Eau + Butanone + NaCl*) à 25°C:

<i>Raffinat(1)</i>			<i>Extrait(2)</i>		
$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{13}$	$100.X_{21}$	$100.X_{22}$	$100.X_{23}$
74.4	25.6	0	11.8	88.2	0
78.28	20.19	1.53	8.84	91.15	0.01
80.54	15.66	3.8	7.9	92.09	0.01
87.36	12.64	6.29	6.51	93.47	0.02
89.83	10.17	8.72	5.64	94.33	0.03
79.99	6.09	13.92	4.82	95.13	0.05
77.31	4.13	18.56	3.86	96.07	0.07
74.06	2.24	23.7	3.56	96.35	0.09
72.17	1.8	26.03	3.14	96.75	0.11

Tableau (III.2) : Données expérimentales pour le système
(Eau+ Butanone +KCl) à 25°C:

<i>Raffinat(1)</i>			<i>Extrait(2)</i>		
$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{11}$	$100.X_{12}$
74.4	25.6	0	11.8	88.2	0
76.95	22.3	0.75	9.9	90.09	0.01
80.67	15.43	3.9	9.72	90.27	0.01
81.46	12.64	5.9	8.35	91.63	0.02
80.1	10.49	9.41	7.05	92.92	0.03
79	6.3	14.7	6.39	93.57	0.04
76.72	4.66	18.62	5.86	94.09	0.05
73.33	3.07	23.6	4.95	94.98	0.07
72.7	2.7	24.6	4.89	95.03	0.08
71.3	2.8	25.9	4.78	95.13	0.09

Tableau (III.3) : Données expérimentales pour le système
(Eau+ Butanone +LiCl) à 25°C:

<i>Raffinat(1)</i>			<i>Extrait(2)</i>		
$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{13}$	$100.X_{21}$	$100.X_{22}$	$100.X_{23}$
74.4	25.6	0	11.8	88.2	0
81.64	17.12	1.24	8.1	91.87	0.03
83.88	12.5	3.62	7.16	92.78	0.06
84.2	9.73	6.07	5.85	94.06	0.09
84.11	7.71	8.18	4.97	94.91	0.12
82.93	3.94	13.13	4.4	95.44	0.16
80.05	1.92	18.03	4.66	95.14	0.2
75.99	0.41	23.6	4.49	95.29	0.22
73.61	0.15	26.24	4.26	95.79	0.25

Tableau (III.4) : Données expérimentales pour le système
(Eau+ Butanone +CaCl₂) à 25°C:

<i>Raffinat(1)</i>			<i>Extrait(2)</i>		
$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{11}$	$100.X_{23}$
74.4	25.6	0	11.8	88.2	0
82.87	15.69	1.44	7.7	92.27	0.03
85.29	11.17	3.54	6.6	93.34	0.06
85.15	8.63	6.22	5.5	94.41	0.09
85.41	6.16	8.43	4.58	95.3	0.12
83.78	2.9	13.32	4.03	95.81	0.16
80.67	1.07	18.26	3.92	95.9	0.18
76.03	0.12	23.85	3.85	95.95	0.2
73.94	0.05	26.01	3.7	96.08	0.22

Tableau (III.5) : Données expérimentales pour le système
(Eau+ Butanone +MgCl₂) à 25°C:

<i>Raffinat(1)</i>			<i>Extrait(2)</i>		
$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{11}$	$100.X_{12}$
74.4	25.6	0	11.8	88.2	0
83.93	14.74	1.33	7.34	92.62	0.04
86.48	9.98	3.54	6.23	93.7	0.07
86.03	7.59	6.38	5.14	94.76	0.1
86.07	5.29	8.64	4.25	95.61	0.14
84.64	1.72	13.64	3.71	96.12	0.17
80.95	0.52	18.53	3.71	96.1	0.19
75.99	0.05	23.96	3.59	96.2	0.21
73.841	0.049	26.11	3.52	96.25	0.23

Tableau (III.6) : Données expérimentales pour le système
(Eau+ Butanone +KI) à 25°C:

<i>Raffinat(1)</i>			<i>Extrait(2)</i>		
$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{13}$	$100.X_{21}$	$100.X_{22}$	$100.X_{23}$
74,4	25,6	0	11,8	88,2	0
72,33	26,15	1,52	11,01	88,92	0,064
69,3	26,74	3,96	10,48	89,33	0,19
64,99	27,77	7,24	9,9	89,72	0,38
58,04	28,83	13,13	9,1	90,14	0,76
51,75	30,55	17,85	8,88	89,6	1,42
46,79	31,35	21,86	8,8	89,03	2,17
42,29	32,75	24,96	8,34	88,71	2,95
38,76	34,31	26,93	8,8	87,42	3,78
36,51	35,48	28,04	9,56	85,93	4,68

Tableau (III.7) : Données expérimentales pour le système
(Eau+ Butanone +KBr) à 25°C:

<i>Raffinat(1)</i>			<i>Extrait(2)</i>		
$100.X_{11}$	$100.X_{12}$	$100.X_{13}$	$100.X_{21}$	$100.X_{22}$	$100.X_{23}$
74,4	25,6	0	11,8	88,2	0
47,2	23,9	1,93	10,7	89,3	0,01
78,3	21,6	4,59	9,58	90,4	0,04
72,8	18,4	8,82	8,56	91,4	0,05
68,9	13,2	17,9	6,8	93,1	0,06
68,6	12,3	19,1	6,6	93,3	0,07
66,1	10,6	23,3	6,06	93,8	0,09
62,3	8,1	29,6	5,25	94,7	0,1
60,1	7,1	32,8	5,09	94,8	0,11
56,9	6,2	36,9	4,46	95,4	0,13

III-5. Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide:

Les valeurs des coefficients de distribution ou de partage du *Butanone* D_2 et des sélectivités S ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$D_{22} = \frac{x_{22}}{x_{12}} \quad (\text{III-1})$$

$$S = \frac{(x_{22} / x_{12})}{(x_{21} / x_{11})} \quad (\text{III-2})$$

Où:

x : est la fraction massique expérimentale, les indices 1 et 2 correspondent respectivement à l'eau et *Butanone*, les premiers exposant 1 et 2 correspondent respectivement à la phase aqueuse et organique.

Les valeurs de la sélectivité doivent être supérieures à 1 et la séparation est d'autant plus complète que ce facteur de séparation est élevé.

L'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse est tracée sur les figures représentées dans le prochain chapitre.

III.6. Traitement empirique des données d'équilibre:

Comme mentionné précédemment, tout travail de mesure expérimentale de données d'équilibre de phase liquide-liquide est complexe et aussi coûteux, ce qui explique le grand nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature qui ont toujours et ayant pour objectif le développement de corrélations empiriques précises et faciles à manipuler. Par conséquent cette étude est aussi une opportunité pour tester certaines de ces corrélations parmi les plus utilisées, par rapport aux résultats expérimentaux obtenus et dont les expressions mathématiques sont montrées comme suit:

La fiabilité de données expérimentales étudiées peut être vérifiée par l'application des corrélations de *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Hand* et *Othmer-Tobias*, qui sont représentées par les équations (III-1), (III-2), (III-3) et (III-4) respectivement.

Bachman-Brown:

$$\frac{x_{22}}{x_{11}} = A x_{22} + B \quad (\text{III-3})$$

Ishida:

$$\ln\left(\frac{x_{23} \cdot x_{12}}{x_{22} \cdot x_{13}}\right) = A \cdot \ln\left(\frac{x_{12} \cdot x_{21}}{x_{11} \cdot x_{22}}\right) + B \quad (\text{III-4})$$

Hand:

$$\ln\left(\frac{x_{23}}{x_{22}}\right) = A \cdot \ln\left(\frac{x_{13}}{x_{11}}\right) + B \quad (\text{III-5})$$

Othmer-Tobias:

$$\ln\left(\frac{1-x_{22}}{x_{22}}\right) = A \cdot \ln\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right) + B \quad (\text{III-6})$$

Ou:

x_{11} , x_{12} et x_{13} : Fractions massiques du diluant, solvant et le soluté respectivement, dans la phase aqueuse.

x_{21} , x_{22} et x_{23} : Fractions massiques du diluant, solvant et le soluté respectivement, dans la phase organique.

A et B : sont des paramètres de chaque équation.

III.7.Modélisation des résultats expérimentaux:

La méthode de la détermination des paramètres de chaque équation est réalisée par linéarisation des résultats expérimentaux.

On à:

L'équation de *Bachman-Brown*: $\frac{x_{22}}{x_{11}} = A \cdot x_{22} + B$

L'équation de droite: $y = A \cdot x + B \quad (\text{III-7})$

En faisant correspondre entre les deux égaux, nous trouvons que:

$$y = \frac{x_{22}}{x_{11}} \quad \text{et:} \quad x = (x_{22})$$

Nous calculons la valeur (x_{22} / x_{11}) , à partir de résultats expérimentaux mentionnés auparavant dans les tableaux.

La représentation graphique de (x_{22} / x_{11}) en fonction de (x_{22}) devrait être une droite : $y = f(x)$ ensuite nous définissons le plus grand nombre de points sur de rectitude et à partir de des quels nous extrayons la pente A et l'intersection B .

Et de la même manière nous déterminons les paramètres pour l'équation d'*Ishida*, *Hand* et *Othmer-Tobias*.

III-8. Correlation de Setschenow:

Les données de l'équilibre liquide-liquide des mélanges étudiés ont été analysées à l'aide de l'équation de Setschenow. L'équation de Setschenow basée sur la solubilité du solvant organique dans l'eau en fonction de la concentration en sel.

Pour la phase aqueuse, cette équation est donnée par:

$$\ln \left(\frac{x_{12}^0}{(x_{12} / (1-x_{13}))} \right) = k_{S1} \cdot x_{13} \quad (\text{III-8})$$

Pour la phase organique, cette équation est donnée par:

$$\ln \left(\frac{x_{21}^0}{(x_{21} / (1-x_{23}))} \right) = k_{S1} \cdot x_{23} \quad (\text{III-9})$$

Ou:

x_{12}^0 et x_{21}^0 : sont les fractions massiques de l'eau dans la phase organique et du solvant dans la phase aqueuse respectivement, en absence de sel.

Certains chercheurs ont suggéré qu'un terme quadratique pourrait être nécessaire, dans certains cas, pour la modélisation de la phase organique.

Ce terme défini comme suite:

$$\ln \left(\frac{x_{21}^0}{(x_{21} / (1-x_{13}))} \right) = k_{S1} \cdot x_{23} + k_{S2} \cdot x_{23}^2 \quad (\text{III-10})$$

x_{21} , x_{12} et x_{13} : Sont les fractions massiques de l'eau dans la phase organique et de solvant dans la phase aqueuse et de sel dans la phase aqueuse, respectivement.

k_{S1} , k_{S2} sont les paramètres de Setschenow.

La méthode de la détermination des paramètres d'équation de Setschenow est réalisée par linéarisation des résultats étudiés, à l'aide de la même manière pour l'équation de *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Hand* et *Othmer-Tobias*.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présentons tous les résultats d'équilibre liquide-liquide obtenus pour le système binaire partiellement miscible (*Eau*+*Butanone*) en présence de sels.

Pour chaque sel utilisé, on représente le coefficient de séparation ainsi que le facteur de séparation pour chaque système chimique considéré. La fiabilité des conodales a été vérifiée en utilisant différentes corrélations. Pour déterminer le sel le plus influent sur la solubilité du *Butanone* dans l'*Eau* les données étudiées ont été soumises à un traitement empirique afin de tester différentes corrélations rapportées dans la littérature, et de les interpréter tout en faisant une comparaison entre les sels utilisés.

IV-1. Distribution de sel:

A partir de la figure (IV.1) montrant la distribution des sels *KCl*, *NaCl*, *LiCl*, *CaCl₂*, *MgCl₂* (figure a) et *KCl*, *KI*, *KBr* (figure b) nous remarquons 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.

Il est bien clair d'après la figure (a) que la distribution pour le cas des sels *LiCl*, *MgCl₂* et *CaCl₂* sont plus grande en comparant que celle des deux sels *KCl*, *NaCl* dans les mêmes phases par contre d'après figure(b) la distribution pour le cas de *KI* est différente que celle de *KCl* et *KBr* et tous les autres sels sur la figure (a).

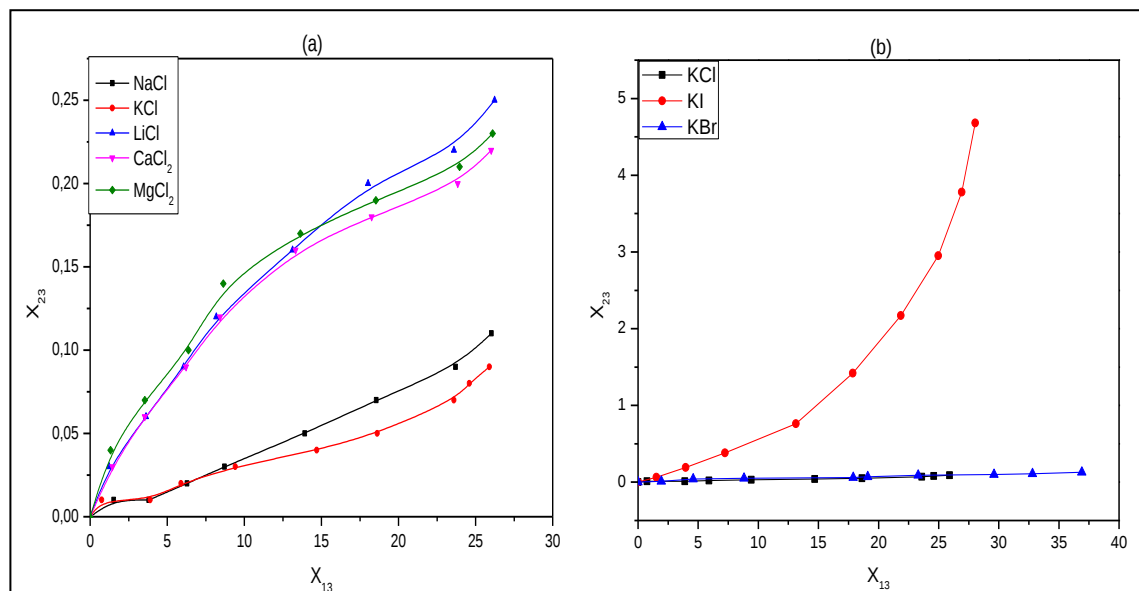


Figure (IV.1): Distribution des sels entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, *Eau-Butanone* à 25°C.

IV.2. Coefficient de distribution:

Sur la figure (IV.2) nous montrons l'évolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse.

On peut constater que l'ajout du sel au système binaire *Eau- Butanone* améliore la migration du *Butanone* vers la phase organique en augmentant la récupération du soluté dans la phase aqueuse. Sachant que L'effet du $MgCl_2$ est le plus signifiant par rapport aux sels présentés sur la figure (a) par contre pour les sels présentés dans la figure (b) le KI est le plus marqué.

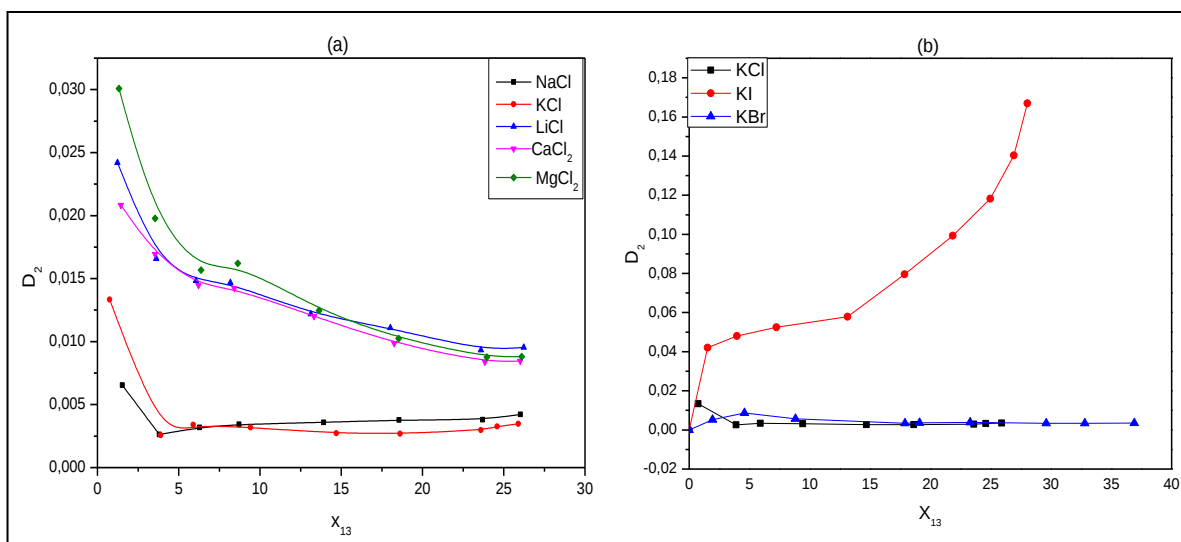


Figure (IV.2): Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction massique en sel dans la phase aqueuse.

IV.3. Facteur de séparation:

D'après la figure (IV.3) on constate que les valeurs de facteur de séparation S des sels $LiCl$, $MgCl_2$ et $CaCl_2$, sont supérieures aux autres sels (figure a) ce qui confirme son efficacité pour la diminution de la solubilité du *Butanone* dans l'*Eau*.

En revanche, on constate sur la figure (b) le comportement du système KI est différent, la concentration en sel augmente régulièrement, tandis que ceux pour KBr et KCl restent extrêmement faibles partout.

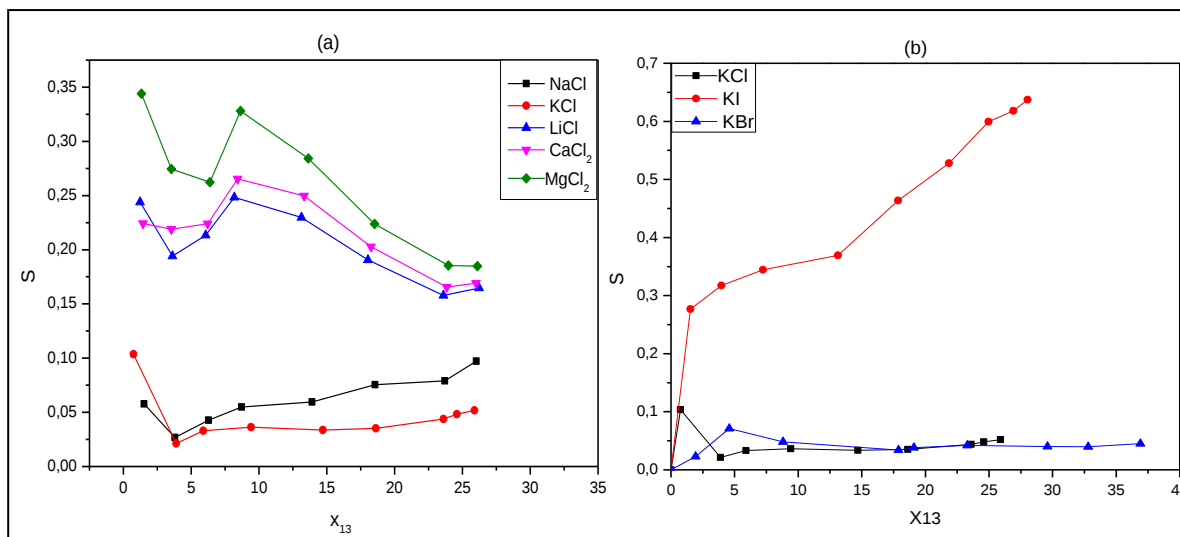


Figure (IV.3): Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de sel dans la phase aqueuse pour le système binaire, (Eau - Butanone - Sel) à 25°C.

Ceci peut être expliqué par un déficit de molécules d'eau autour des molécules organiques, causées par la présence des espèces ioniques du sel, expliquer en raison de la polarité de l'eau qui lui permet de dissoudre certains types de composés tels que les sels considérés qui sont pratiquement insoluble dans le *Butanone* pur (solvant nettement moins polaire que l'eau) et dans les solvants apolaires, la figure (IV.4) ci-dessous.

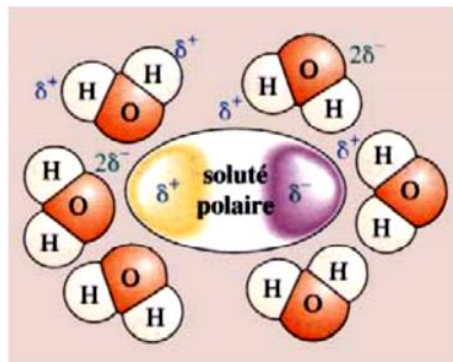


Figure (IV.4): schéma d'un solide ionique en cours de dissolution dans l'eau [15].

Les ions Na^+ et Cl^- , rangés régulièrement au sein du cristal, se séparent sous l'action des molécules d'eau et se mélangent à ces dernières, ces ions s'entourent d'un certain nombre de molécules d'eau (figure IV.5) c'est le phénomène d'hydratation (ou de la solvation) des ions.

Les cavités d'hydratation représentent les différentes couches de solvation.

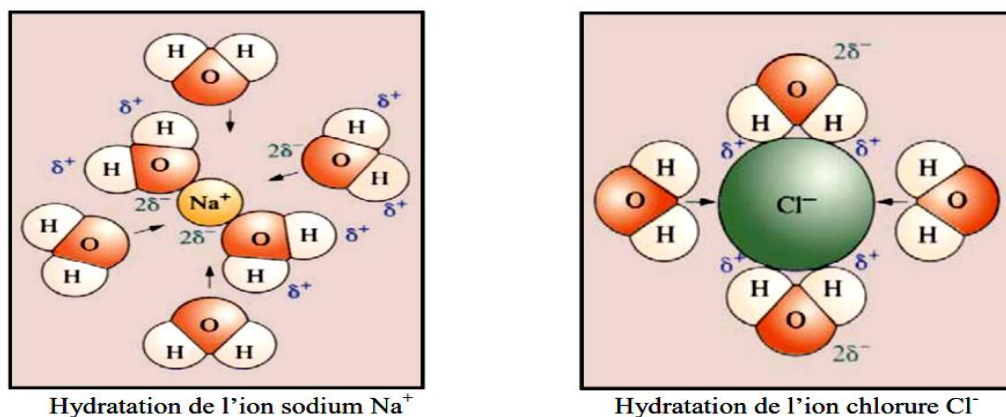


Figure (IV-5): Schéma des molécules d'eau autour d'un cation et un anion(NaCl) [15].

Le cation attire les molécules d'eau par leurs pôles négatives (l'oxygène), tandis que l'anion les attire par leurs pôles positifs (l'hydrogène).

Nous remarquons aussi que le phénomène "*salting-out*" de *Butanone* par des sels bivalents MgCl_2 et CaCl_2 , est plus prononcé par rapport au sels monovalents LiCl , KCl et NaCl ce qui confirme l'effet de l'anion dans l'équilibre binaire par ailleurs, aussi le "*salting-out*" provoqué en présence de MgCl_2 , CaCl_2 par rapport au LiCl , NaCl et KCl , montre que la nature du cation à un effet presque identique que le précédent sur l'équilibre binaire *Eau-Butanone*. 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.

Par ailleurs sur la figure (b) il apparait que L'iodure de potassium présente un effet de relargage sur la *Butanone* et que le mécanisme de solvation du KI est différent des autres sels.

IV.4. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire *Eau+Butanone*:

La figure (IV. 6) représente la comparaison des effets engendrés par les sels (NaCl , KCl , LiCl , MgCl_2 et CaCl_2) et (KCl , KI et KBr) sur l'équilibre du système binaire *Eau-Butanone*. Sur cette figure On peut constater que l'ajout d'un sel au système binaire (*Eau-Butanone*) améliore la migration de *Butanone* vers la phase organique en augmentant la concentration du sel par l'effet de dissolution dans la phase aqueuse dont l'effet du MgCl_2 et CaCl_2 est plus signifiant que l'effet du LiCl , NaCl et KCl . La figure (b) confirme que l'addition des sels a

effectivement altéré la distribution de *Butanone* (solvant) entre les deux phases liquides (engendre la diminution des solubilités mutuelles de l'eau et de *Butanone*).

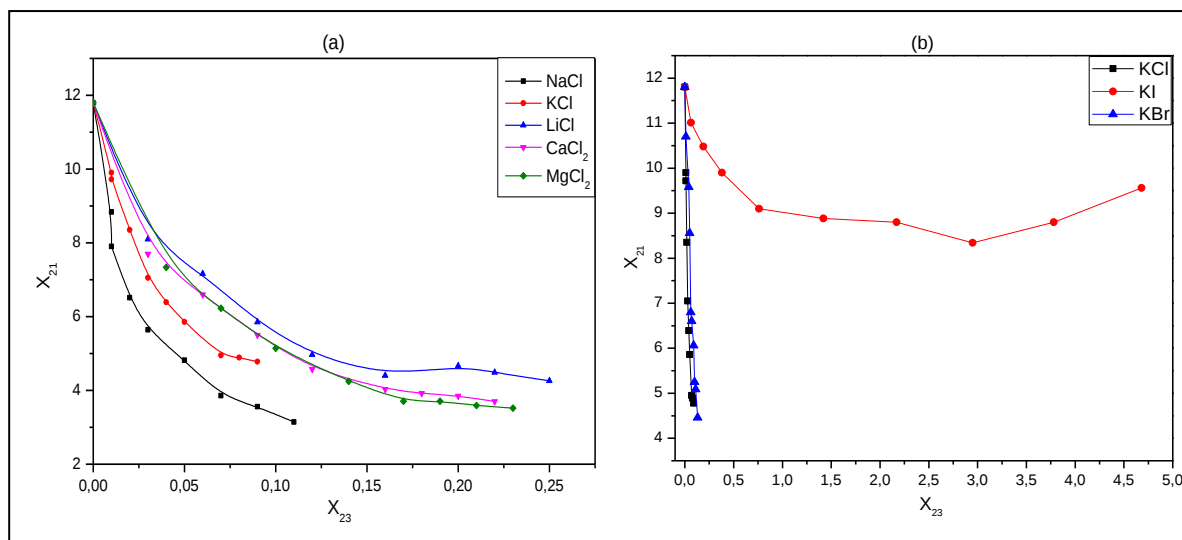


Figure (IV.6): Changement de concentration de l'eau dans la phase organique.

La figure (IV-7) montre que les pentes des courbes de distribution ne changent pas beaucoup (figure a) avec l'addition du sel sachant que l'effet du MgCl_2 et CaCl_2 est plus significatif que celui du LiCl , NaCl et KCl . Lorsque la concentration du sel dans la phase aqueuse augmente la solubilité du solvant diminue et alors l'effet "salting-out" augmente. Par contre sur la figure (b) les choses ne passent pas de manière similaire où on voit que l'

Sur la figure (IV-7) présentant l'effet du sel on peut remarquer que l'addition des sels a provoqué l'effet "Salting-out" de *Butanone* de la phase aqueuse vers la phase organique. Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécules d'eau autour des molécules organiques (soluté) causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel (solvatation) encourageant ainsi la migration des molécules de *Butanone* vers la phase organique.

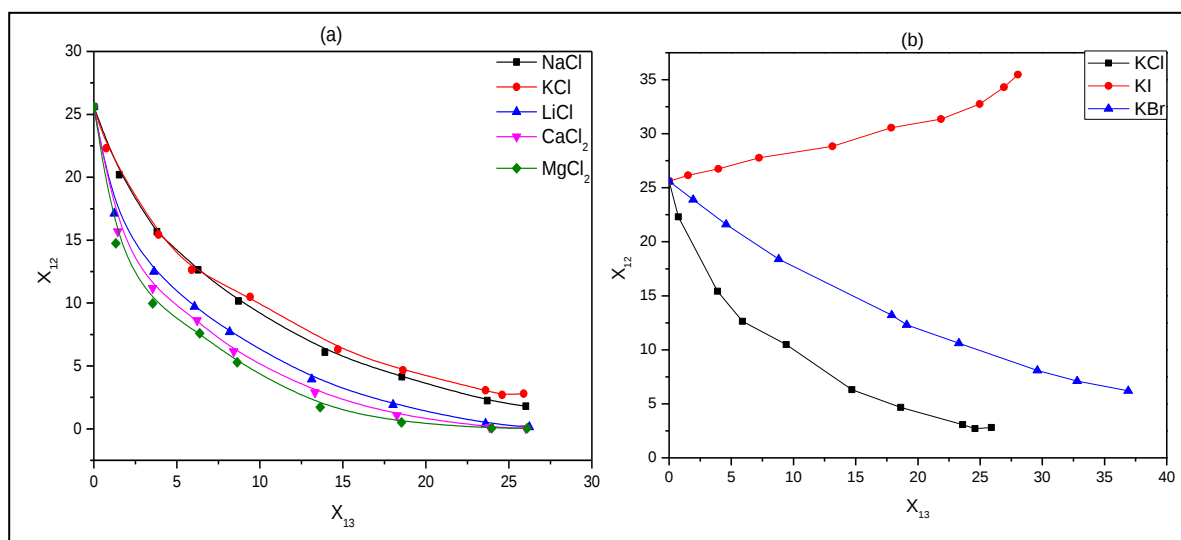


Figure (IV.7): "Salting-out" efficacité pour le système (Eau-Butanone).

Cette différence des résultats peut être expliquée en se basant sur le nombre de solvation et le rayon d'hydratation des ions du sel. Et comme l'anion (Cl^- et $2 Cl^-$) est le même pour les cinq sels alors la différence réside dans la solvation des cations (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}). En effet, le nombre de solvation est défini par le nombre total de molécules de solvant entourant les ions du sel.

Tableau (IV-1) : Caractéristiques des ions.

<i>Ion ou cation</i>	<i>Rayon ionique (Å)</i>	<i>Rayon d'hydratation</i>	<i>Nombre de solvation</i>
K^{+1}	1.33	3.83	-314
Na^+	0.98	3.48	-444
Ca^{+2}	1.06	3.56	-1657
Cl^-	1,81	4,31	6
I^-	2.2	7	-
Br^-	1.96	5	-

Les anions faiblement hydratés ont une plus petite taille. La taille des anions Cl^- et $2 Cl^-$ est dans l'ordre : $2 Cl^- > Cl^-$. D'après les données du tableau (IV.1), il est noté que l'effet "Salting-out" augmente avec le rayon d'hydratation et le nombre de solvation.

Dans la figure (IV-1), concernant la distribution de sel, il peut être remarqué que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité du

sel dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Ceci peut être expliqué par l'hydratation sélective des ions de $NaCl$ par des molécules d'eau où l'énergie d'hydratation du cation Na^+ est égale à -444 kJ/mol [49].

La figure (IV-1): montre une certaine similarité dans l'influence de ces deux sels sur la distribution de la *Butanone* entre les deux phases, particulièrement dans la phase organique. Ceci peut être expliqué par les faibles solubilités des deux sels dans la phase organique. Cependant, le "Salting-out" de la *Butanone* par le ($CaCl_2$) est plus prononcé que par le $NaCl$ comme montré par le Tableau (IV-1) car son rayon d'hydratation Ca^{+2} ($3.56 \text{ \AA}$) est encore supérieur à celui de Na^+ ($3.48 \text{ \AA}$). Des effets contraires peuvent aussi être observés tels que, avec le chlorure de sodium, Par contre pour le chlorure de calcium, on note une diminution de la quantité de *Butanone* et celle de l'eau au même temps dans la phase aqueuse, avec l'addition de sel.

Les courbes de distributions représentées dans les figures pour les trois sels KCl , KI et KBr , respectivement, confirment que l'addition des sels a effectivement altéré la distribution de *Butanone* (solvant) entre les deux phases liquides (engendre la diminution des solubilités mutuelles de l'eau et de *Butanone*).

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

D'après les figures (IV.6) et (IV.7) on peut remarquer aussi la diminution de la quantité de *Butanone* dans la phase aqueuse et par conséquent son augmentation dans la phase organique. Ces résultats confirment que l'addition des trois sels (KCl , KI et KBr) a provoqué le 'Salting-out' de *Butanone* 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 *Butanone* vers la phase organique.

Nous remarquons aussi que KI présente un effet de relargage ou 'Salting-out' sur la - *Butanone* et il apparaît que le mécanisme de solvation du KI est différent des autres sels ceci pourrait être attribué au phénomène d'hydratation dépendant de la grande taille de l'anion I^- qui influe sur ses forces électrostatiques et les molécules d'eau.

IV.5. Modélisation des résultats étudiés

La fiabilité des données étudiées (conodales), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi quatre corrélations, corrélation de *Bachman-Brown*, *Ishida*, *Othmer-Tobias* et *Hand* dont les coefficients ainsi que les facteurs de corrélation (R^2) ont été déterminés graphiquement et les différentes valeurs obtenues sont regroupés dans le tableau (IV.2). Un facteur de corrélation (R^2) proche de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales. Les figures représentent les courbes de fiabilité de différentes corrélations pour tous les sels étudiés.

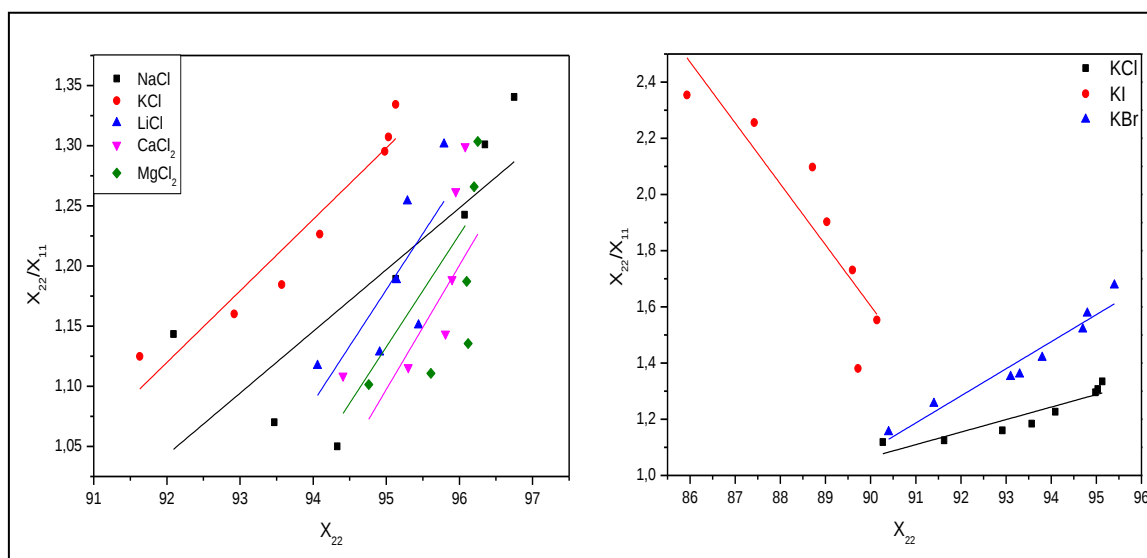


Figure (IV-8) : Corrélation de *Bachman-Brawn* pour le système *Eau -Butanone*, à 25°C

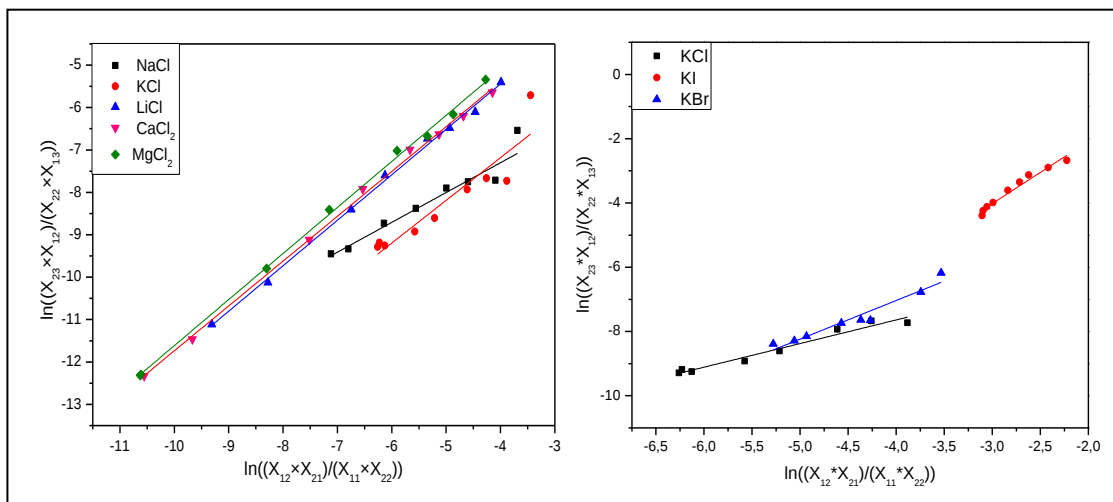


Figure (IV-9) : Corrélation d' Ishida pour le système Eau-Butanone, à 25°C

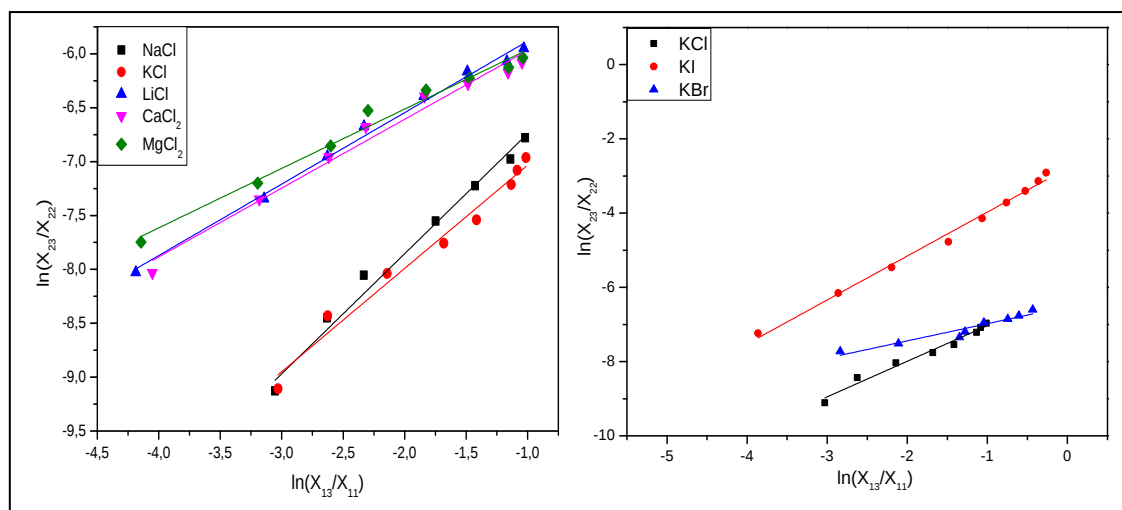


Figure (IV-10) : Corrélation de Hand pour le système Eau-Butanone, à 25°C

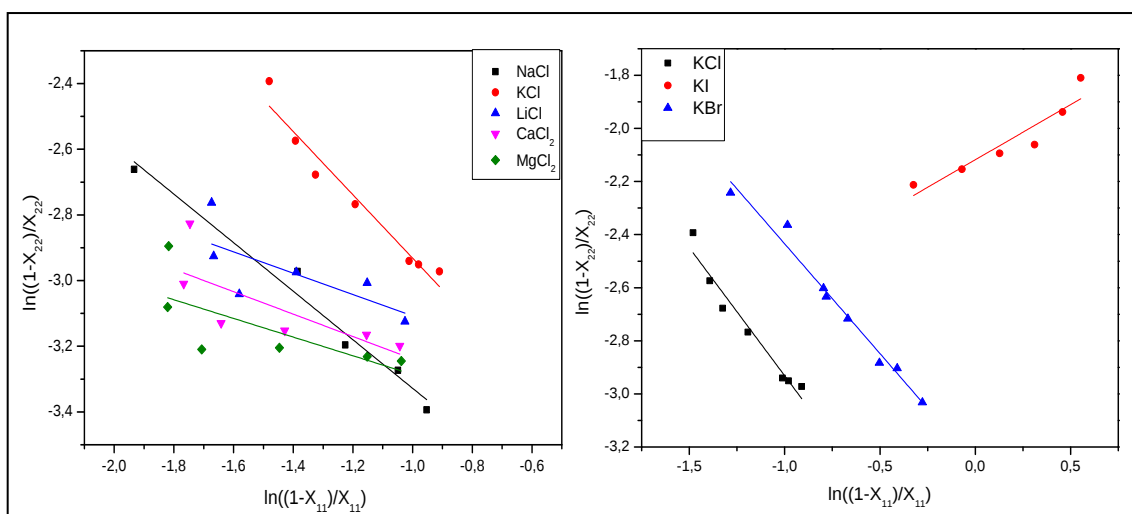


Figure (IV.11) : Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système Eau-Butanone, à 25°C

Les constantes et les facteurs de corrélation R^2 de chaque équation sont présentés dans le tableau (IV-2).

Tableau (IV-2) : Corrélation des résultats d'équilibre pour le système *Eau- Butanone-Sels*.

Sels	Corrélation		
	Bachman-Brown		
	Constantes		Facteurs de Correlation R^2
<i>NaCl</i>	A = 0.05133	B = - 3.67922	0.53613
<i>KCl</i>	A = 0.05945	B = - 4.35004	0.90982
<i>LiCl</i>	A = 0.09337	B = - 7.68985	0.45174
<i>CaCl₂</i>	A = 0.09351	B = - 7.75107	0.44373
<i>MgCl₂</i>	A = 0.10326	B = - 8.71221	0.37429
<i>KI</i>	A = -0.21693	B = 21.12728	0.75268
<i>KBr</i>	A = 0.09635	B = -7.58121	0.93086
Sels	Hand		
	Constantes		Facteurs de Correlation R^2
<i>NaCl</i>	A = 1.11406	B = -5.6266	0.98681
<i>KCl</i>	A = 0.95852	B = -6.07399	0.97599
<i>LiCl</i>	A = 0.66311	B = -5.2189	0.9924
<i>CaCl₂</i>	A = 0.63881	B = -5.32941	0.97739
<i>MgCl₂</i>	A = 0.55116	B = -5.40998	0.98031
<i>KI</i>	A = 1.18368	B = -2.78871	0.99175
<i>KBr</i>	A = 0.46394	B = -6.51391	0.91338
Sels	Ishida		
	Constantes		Facteurs de Correlation R^2
<i>NaCl</i>	A = 0.70333	B = -4.48739	0.90445
<i>KCl</i>	A = 1.00668	B = -3.15482	0.83955
<i>LiCl</i>	A = 1.07284	B = -1.14813	0.99689
<i>CaCl₂</i>	A = 1.05714	B = -1.16434	0.99802
<i>MgCl₂</i>	A = 1.08617	B = -0.7527	0.99845
<i>KI</i>	A = 1.93414	B = 1.78528	0.96307
<i>KBr</i>	A = 1.20242	B = -2.22517	0.93211
Sels	Othmer-Tobias		
	Constantes		Facteurs de Correlation R^2
<i>NaCl</i>	A = -0.73939	B = -4.06744	0.9678
<i>KCl</i>	A = -0.964	B = -3.89553	0.94742
<i>LiCl</i>	A = -0.32519	B = -3.43257	0.41278
<i>CaCl₂</i>	A = -0.34145	B = -3.58011	0.45856
<i>MgCl₂</i>	A = -0.28441	B = -3.57023	0.39341
<i>KI</i>	A = 0.41525	B = -2.11803	0.83937
<i>KBr</i>	A = -0.82674	B = -3.26134	0.97521

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations ont été déterminés par la méthode de régression de moindre carré ou déterminé directement par ORIGIN 8.5. Un facteur de corrélation (R^2) près 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 (IV-2) et les figures (IV-8), (IV-9), (IV-10) et (IV-11), on peut conclure que la corrélation de *Hand* semble être la mieux indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés en présence de tout les sels que la corrélation de *Bachman-Brown*, *Ishida*, et *Othmer-Tobias*, respectivement, ce qui confirme leur précision.

On peut conclure que cette différence des résultats peut être expliquée en se basant sur le phénomène de solvation et le rayon d'ionique des ions du sel. Notamment pour les trois sels *KCl*, *KI* et *KBr*, comme le cation (K^+) est le même pour les trois sels alors la différence réside dans la solvation des anions (Cl^- , I^- et Br^-). En effet, le nombre de solvation est défini par le nombre total de molécules de solvant entourant les ions du sel, la taille de ces trois ions sont dans l'ordre : $I^- > Br^- > Cl^-$, donc ceci expliquée la différence importante pour *KI*.

IV-6. Corrélation de *Setschenow*

La corrélation des données d'équilibres à l'aide de l'équation de *Setschenow* sont présentés dans les figures (IV-12) à (IV-18) pour les systèmes étudiés.

Les valeurs calculées du coefficient de *Setchenow* k_{S1} , k_{S2} et les coefficients de corrélation R^2 figurant dans le tableau (IV-3).

Le coefficient de corrélation R^2 pour toutes les corrélations était approximativement à l'unité et la linéarité des tracés indiquait le degré de cohérence thermodynamique des valeurs l'équilibre liquide - liquide mesurée pour les systèmes binaires considérés.

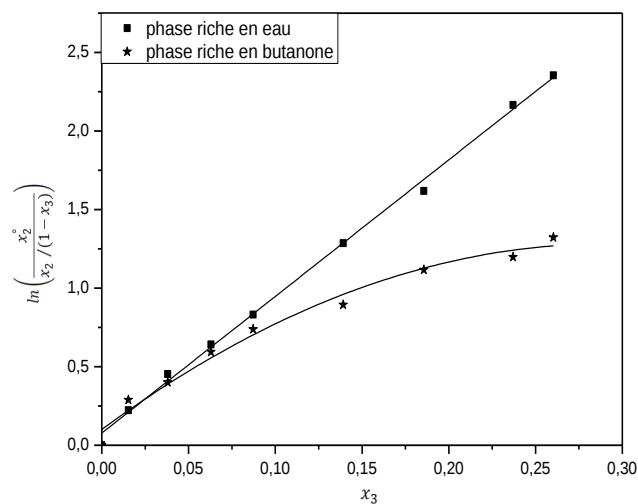


Figure (IV-12): Correlation de Setschenow pour le système Eau- Butanone-NaCl, à 25°C.

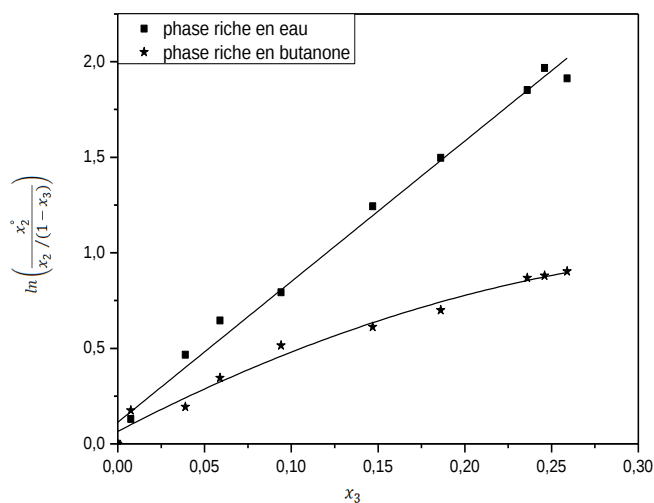


Figure (IV-13): Correlation de Setschenow pour le système Eau- Butanone-KCl, à 25°C.

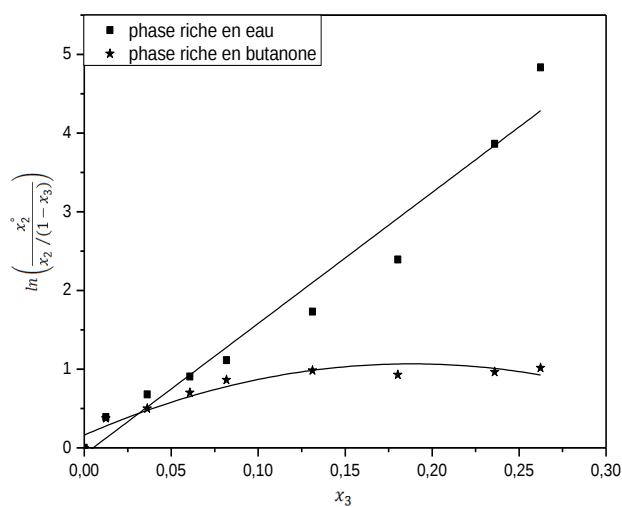


Figure (IV-14): Correlation de Setschenow pour le système Eau- Butanone-LiCl, à 25°C.

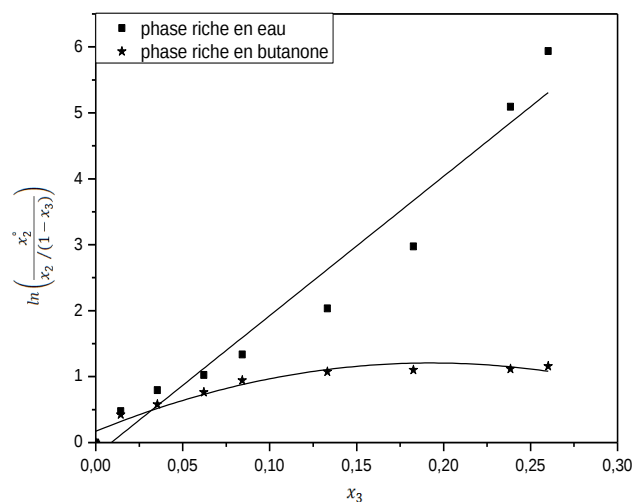


Figure (IV-15): Correlation de Setschenow pour le système Eau- Butanone- CaCl_2 , à 25°C.

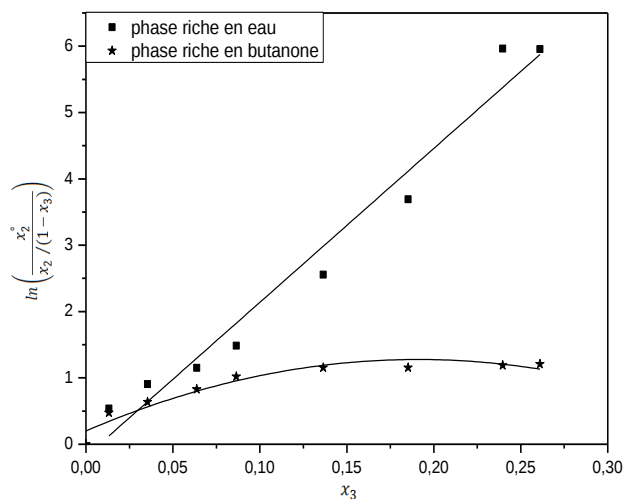


Figure (IV-16): Correlation de Setschenow pour le système Eau- Butanone- MgCl_2 , à 25°C.

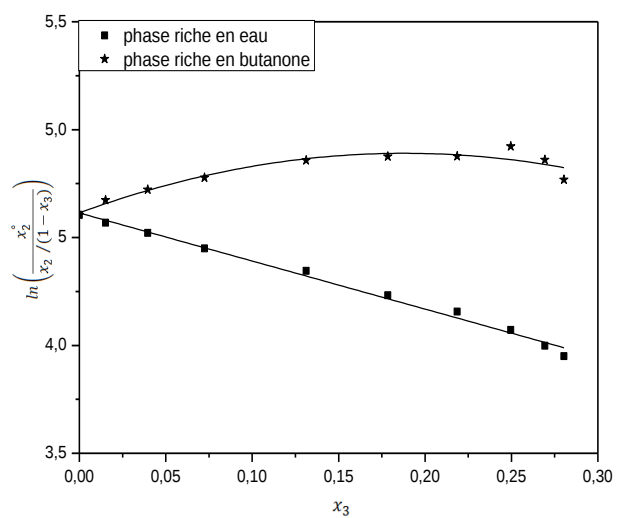


Figure (IV-17): Correlation de Setschenow pour le système Eau- Butanone-KI, à 25°C.

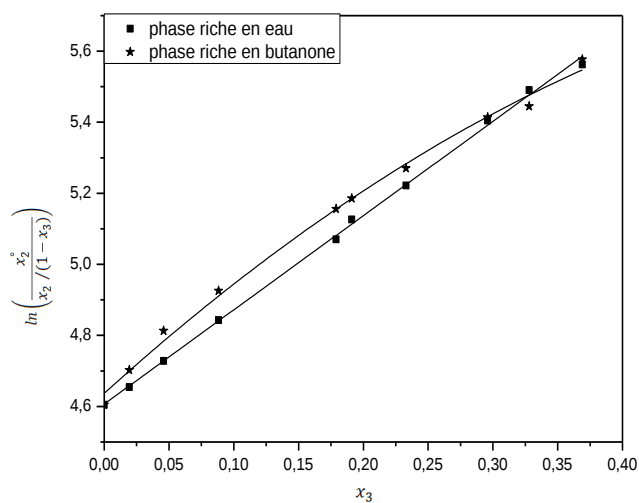


Figure (IV-18): Correlation de Setschenow pour le système *Eau- Butanone-KBr*, à 25°C.

Tableau (IV-3): Corrélation de Setschenow

<i>Eau -Butanone-sel</i>	<i>Phase riche en eau</i>		<i>Phase riche en Butanone</i>		
	R^2	k_{S1}	R^2	k_{S1}	k_{S2}
<i>NaCl</i>	0.9969	3.8	0.9796	3.10	-6.32
<i>KCl</i>	0.9900	3.20	0.9756	1.63	-2.85
<i>LiCl</i>	0.9549	7.03	0.9225	3.76	-11.4
<i>CaCl₂</i>	0.9480	3.7	0.9560	3.28	-6.31
<i>MgCl₂</i>	0.9624	3.78	0.9692	3.42	-6.51
<i>KI</i>	0.9917	-2.22	0.8893	2.93	-7.80
<i>KBr</i>	0.9988	2.65	0.9946	3.29	-2.25

D'après ce tableau nous voyons que la constantes k_{S1} est positive pour tous les sels cela confirme que les systèmes étudiés présente un *salting-out* durant l'équilibre et que l'ajout du sel améliore la séparation du système partiellement miscible *Eau-Butanone*.

Conclusion générale

Les solutions aqueuses contenant les sels, sont d'une grande importance vis-à-vis des procédés de séparation tels que : l'extraction par solvant et la distillation, et ce en raison du fait que la présence d'un sel peut affecter sur modifier l'équilibre thermodynamique du système.

Rappelons que l'objectif assigné à ce travail consistait à faire une étude comparative sur les sels qui peuvent diminuer la solubilité de solvant dans la phase aqueuse pour augmenter le rendement de l'extraction par solvant.

Nous avons étudié l'influence de deux groupes de sels sur l'équilibre du mélange *Eau-Butanone*. Ces sels ont affecté l'équilibre où le système s'est séparé en deux phases différentes. Les résultats expérimentaux qui ont été étudiés et comparés nous conduisent à dire que:

- * L'augmentation des pourcentages massiques des sels, ont favorisé le passage du *Butanone* de la phase aqueuse vers la phase organique.
- * L'effet de sel sur la migration des molécules du solvant dans la phase aqueuse vers la phase organique dans le cas $MgCl_2$ et $CaCl_2$ est le plus important par rapport aux autres sels à base de chlorures utilisées ce qui confirme l'efficacité des sels bivalents.
- * L'étude de l'influence de sels à base de potassium montre que l'effet de KI sur l'équilibre et sur le *Salting-Out* est très.
- * On peut donc constaté 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 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 de plusieurs modèles de corrélations, et montre une excellente présentation. La corrélation par l'équation de *Setschenow* présente des constantes positive confirmant donc le phénomène de *Salting-Out*.

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 bivalents et trivalents et l'étude de leurs influencent sur l'équilibre thermodynamique.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1]. Ali Rouane, Étude expérimentale de l'équilibre entre phases liquides des systèmes électrolytes-non électrolytes, Mémoire de MASTER, université El oued, 2018.
- [2]. LABED Nadjoua, Expérimentation et modélisation des équilibres entre les phases liquides (Application de l'équation NRTL), Thèse de Doctorat, université Biskra, 2018.
- [3]. RACHID Sarah, L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire partiellement miscible (Eau+1-Butanol), Mémoire de MASTER, université Biskra, 2016.
- [4]. REGGAB Slimane, Expérimentation et modélisation de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires en présence d'un sel inorganique, Thèse de Doctorat, université Biskra, 2019.
- [5]. GUERFI Henda et HACHEMI Houda, Etude expérimentale et modélisation de l'équilibre liquide –liquide de système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol), Mémoire de MASTER, université Biskra, 2013.
- [6]. AIDAOUI Ahleme, Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet du sel sur l'équilibre liquide- liquide des systèmes ternaires (Eau + Acide Acétique + Solvant), Thèse de Doctorat, université Biskra, 2018.
- [7]. H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, B. Abbasi Souraki, Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at T = 298.2 K. J. Chem. Thermodynamics, 49: 39-45, 2012.
- [8]. GHIZELLAOUI SOUHEILA, ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE « LIQUIDE-LIQUIDE », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, 2012.
- [9]. Debye .P and Hückel .E, « Zur Theorie der Elektrolyte II : das Grensgesetz für die Elektrische Leitfähigkeit», Phys. Z., 24b (1923) 385.
- [10]. Setschenow .J.Z, Anorg. Allg. Chem. 1926.
- [11]. Swab .L.E, Morgan .E.L, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1952. pp. 48-40.
- [12]. Grover .P.K, Ryall .R.L. Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences. s.l. : Chemical Reviews, 2005.
- [13]. Azeddine BOURAQADI IDRISSE, EXTRACTION PAR SOLVANT : ÉTUDE ET MODELISATION DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE - ACIDES MONOCARBOXYLIQUES, LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, France, 2006.
- [14]. INTRODUCTION AUX METHODES THERMODYNAMIQUE POUR LE GENIE DES PROCEDES Choix d'un modèle thermodynamique et simulation, Baptiste Bouillot Version 2020-2021.
- [15]. AIDAOUI Ahlem, Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+ Acide Acétique+ Dichlorométhane) et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle), Mémoire de Magister, université Biskra, 2012.
- [16]. Frouhat Sabah et Bouaroua Ahlem, Utilisation des algorithmes génétique pour la description mathématique des systèmes ternaires (liquide –liquide), Mémoire de MASTER, université Ouargla, 2019.
- [17]. J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey. Chemical Thermodynamics: for Process Simulation, First Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

- [18]. E. Hála, J. Pick, V. Fried, O. Vilím, Vapour–Liquid Equilibrium. Second Ed, Pergamon, 1967.
- [19]. BOUDOUH Issam, Etude expérimentale et modélisation des équilibres entre phases de mélanges hydrocarbonés, Thèse de Doctorat, université Biskra, 2019.
- [20]. Waals .S.M, Chemical Process Equipments-Selection and Design, Ed. Elsevier, 1990, p.483-485.
- [21]. Debye, P.; McAulay, J. Phys. Z. 1925, 26, 22.
- [22]. Jacques Schwartzenruber. Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, EMAC. Couverture géographique, France, 26 juillet 2010.
- [23]. Orye .R.V, and Prausnitz .J.M, Ind. Eng. Chem., 1965, 57, 18.
- [24]. Grover .P.K, Ryall .R.L, Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences, Chemical Reviews, Vol. 105, No. 1. , 2005.
- [25]. Bernard Veynachter et Pascal Pottier, Centrifugation et décantation, Techniques de l'ingénieur, F2730, Mars 2007
- [26]. D. Mesnil, La chromatographie de partage centrifuge : définition, application à lissoclinum bistratum, comparaison avec la chromatographie liquide basse pression, Thèse Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [27]. Sander .B, Frendenslung .A and Rasmussen .P, « Calculations of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation », Chem. Eng. Sci., 41a (1986) 1171.
- [28]. Andropov .L, Electrochimie Théorique, Mir, Moscou, 1979.
- [29]. B. Sander, A. Frendenslung, 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.
- [30]. Orye, R. V., and J. M., Prausnitz, Ind. Eng. Chem., 1965, 57, 18
- [31]. Scatchard, G., and G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 1964, 86, 133.
- [32]. Prausnitz .J.M.; Eckert, C.A.; Orye. R.V; O'Connel, J.P. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria. Prentice-Hall. 1967.
- [33]. N. BOURAYOU, étude expérimentale de l'effet de sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles (application de l'équation NRTL), thèse de doctorat, université de constantine, 2011.
- [34]. NOUAE Abderrahim, Développement d'un nouveau modèle UNIFAC pour la prédiction de la solubilité, Thèse de Doctorat, Faculté Génie des Procédés, Département de Génie Pharmaceutique, Université Salah Bounider, Constantine 3.2019/2020.
- [35]. Christian Kunde, Tobias Keßler, Steffen Linke, Kevin McBride, Kai Sundmacher and Achim Kienlem, Surrogate Modeling for Liquid–Liquid Equilibria Using a Parameterization of the Binodal Curve, Article , Licensee MDPI, Basel, Switzerland. Published:16 October 2019. License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).
- [36]. CHARLI Stephan, Etude des équilibres de phases et des procédés de séparation de l'huile de pyrolyse pour l'optimisation des bioraffineries de 2ème génération, Thèse de Doctorat , Génie des procédés, Université Paris Sciences et Lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM087.

- [37]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Solubilisation_saline
- [38]. M. Soustelle, Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques, Ed. Masson, Paris, 1990.
- [39]. M. Nasrallah, Modélisation et simulation des procédés, cours dispensé à l'EMP, 2009.
- [40]. Abderahmane Foudil, Younes Barka, Etude expérimentale et modélisation de mélanges binaires formes d'un alcool en solution dans le Biphenyl ou le n-eicosane, mémoire de fin l'étude d'ingénieur, EMP(2009)
- [41]. Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES. s.l. : <http://www.inrs.fr/fichetox>.
- [42] S. Ismail Kilbaslar, S. Sahin et M. Bilgin, "Liquid-liquid equilibrium of (water + propionic acid + alcohol) ternary systems". J. Chem. Thermodynamics, 38:1503-1509, 2006.
- [43]. K. S. Pitzer, "Thermodynamics of Electrolytes I. Theoretical Basis and General Equations". Chem. Phys., 2:268,1973.
- [44]. K. S. Pitzer et G. Mayorga, "Thermodynamics of Electrolytes II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with one or Both Ions Univalent". Phys. Chem., 3:539, 1974.
- [45]. P. Debye et E. Hückel, " Zur Theorie der Elektrolyte II : das Grensgesetz für die Elektrische Leitfähigkeit". Phys. Z., 24(b) : 385, 1923.
- [46]. N. Boukhalfa, "Validation d'un modèle thermodynamique pour les électrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvants". Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2006
- [47]. Arigue Chaima, Etude expérimental de l'effet de CaCl_2 sur l'équilibre entre phase l'équilibre du système binaire eau-butanone, mémoire de master, université de Biskra, 2019.
- [48]. Mme EUCHI née BOURAYOU NABILA, ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EFFET DE SEL SUR LES EQUILIBRES LIQUIDES TOTALEMENT ET PARTIELLEMENT MISCIBLES (Application de l'équation NRTL), Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [49]. Andropov, L., Electrochimie Théorique, Mir, Moscou, 1979.
- [50]. Taher A. Al-Sahhaf, Emina Kapetanovic, Qadria Kadhém, Salt effects on liquid-liquid equilibria in the partially miscible systems water 2-butanone and waterqethyl acetate, Fluid Phase Equilibria 157 _1999. 271-283.
- [51]. Zongcheng Li, Yiping Tang, Yi Liu, Yigui, Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data, and butanone-water, Fluid Phase Equilibria 103 (1995) 143-153.