

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM
LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION
MOLECULAIRE



THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN CHIMIE
Option : Chimie Physique

Par :
Mme BABA AHMED Nouria Née CHIALI
THEME

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DES AMINES ET DE LEURS
MELANGES : MESURE ET MODELISATION.**

Soutenu le / / 2014 devant le Jury composé de:

Pr. Sid Ahmed TALEB BENDIAB	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
Pr. Ahmed AIT KACI	USTHB, Algérie	Examineur
Pr. Sidi Mohamed MEKELLECHE	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Dr. Ilham MOKBEL, M.C- HDR	UCB-Lyon 1, France	Examineur
Pr. Jacques JOSE	UCB-Lyon 1, France	Co-Encadreur
Pr. Latifa NEGADI	UAB-Tlemcen, Algérie	Encadreur

Introduction	
Chapitre I	
I.1. Introduction.....	11
I.2. Conditions d'équilibre entre phases.....	11
I.3. Potentiel chimique et équilibre de phase	13
I.4. Fugacité et coefficient de fugacité	16
I.5. Activité et coefficients d'activité	18
Références bibliographiques	21
ChapitreII	
II.1. Dispositif expérimental n°1	24
II.2. Dispositif expérimental n° 2	34
II.3. Les produits étudiés	43
II.4. Résultats expérimentaux.....	44
II.5. Discussions des résultats	48
II.5.1. Pressions de vapeur des Corps purs.....	48
II.5.2. Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires	51
II.5.2.1. Système ethandiamine (1) + eau (2).....	52
II.5.2.2. Système 1,2-diaminopropane (1) + eau (2)	54
II.5.2.3. Système 1,3-propanediamine (1) + eau (2)	55
II.5.2.4. Système 1,4-butandiamine (1) + eau (2)	57
II.5.2.5. Système Sec-butylamine (1) + eau (2)	59
II.5.2.6. Système Cyclohexylamine (1) + eau (2)	61
II.5.2.7. Système 4-ethylmorpholine (1) + eau (2).....	63
II.5.2.8. Système 1,2-diméthylisopropylamine (1) + eau(2)	65
II.5.2.9. Système N,N-diméthylethanolamine (1) + eau(2).....	68
Références bibliographiques	70
ChapitreIII	
III.1. Modèle de Wilson	132
III.2. Modèle de NRTL (Non-Random Two Liquid).....	133
III.3. Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical)	134
III.4. Modèle UNIFAC (UNIversal Fonctionnal Activity Coefficient)	136
III.4.1. Modèle UNIFAC (originale)	137
III.4.1.1. Contribution Combinatoire	137
III.4.1.2. Contribution résiduelle	139
III.4.2. Domaine d'application du modèle UNIFAC	141
III.4.3. Les différentes modifications de la méthode UNIFAC.....	142
III.4.3.1 UNIFAC modifiée (Dortmund).....	142

III.4.3.2. UNIFAC Modifiée (Lyngby).....	143
III.5. Résultats de la modélisation.....	144
III.5.1. Système Ethanediamine (1) +Eau (2).....	146
III.5.1.1. Paramètres d'interactions.....	146
III.5.1.2. Représentation graphique des différents modèles.....	149
III.5.1.3. Choix du modèle.....	150
III.5.1.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	151
EDA (1) + Eau(2).....	151
III.5.1.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système EDA (1) + Eau (2).....	151
III.5.2. Système 1,2-diaminopropane (1) +Eau(2).....	152
III.5.2.1. Paramètres d'interactions.....	152
III.5.2.2.Représentation graphique des différents modèles.....	155
III.5.2.3.Choix du modèle.....	156
III.5.2.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	156
1,2-DAP (1) + eau(2).....	156
III.5.2.5.Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 1,2-DAP (1) + Eau(2)...	157
III.5.3. Modélisation du système 1,3-diaminopropane (1)+Eau(2).....	158
III.5.3.1. Paramètres d'interactions.....	159
III.5.3.2.Représentation graphique des différents modèles.....	160
III.5.3.3. Choix du modèle.....	161
III.5.3.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	162
1,3-DAP (1) + Eau(2).....	162
III.5.3.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 1,3-DAP (1) + Eau(2) ..	163
III.5.4. Modélisation du système 1,4-diaminobutane (1) +Eau(2).....	164
III.5.4.1.Paramètres d'interactions.....	164
III.5.4.2.Représentation graphique des différents modèles.....	165
III.5.4.3 Choix du modèle.....	166
III.5.4.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	167
1,4-DAB (1) + eau (2).....	167
III.5.4.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 1,4-DAB (1) + Eau(2) ..	168
III.5.5. Modélisation du système Sec-butylamine (1)+ Eau(2).....	169
III.5.5.1. Paramètres d'interactions.....	170
III.5.5.2.Représentation graphique des différents modèles.....	172
III.5.5.3. Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié.....	173
III.5.5.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	174
SBA (1) + Eau(2).....	174
III.5.5.5 Ecart par rapport à l'idéalité du système: système SBA (1) + Eau(2).....	175

III.5.6. Modélisation du système Cyclohexylamine (1)+ Eau(2).....	176
III.5.6.1. Paramètres d'interactions.....	176
III.5.6.2. Représentation graphique des différents modèles.....	177
III.5.6.3. Choix du modèle.....	177
III.5.6.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	178
CHA (1) + Eau(2).....	178
III.5.6.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: CHA (1) + Eau(2).....	179
III.5.7. Modélisation du système 4-ethylmorpholine (1)+Eau(2).....	180
III.5.7.1. Paramètres d'interactions.....	180
III.5.7.2. Représentation graphique des différents modèles.....	183
III.5.7.3. Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié.....	183
III.5.7.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	185
4-EM (1) + Eau(2).....	185
III.5.7.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 4-EM (1) + Eau(2).....	185
III.5.8. Modélisation du système 1,2-dimethylisopropylamine (1)+ Eau(2).....	186
III.5.8.1. Paramètres d'interactions.....	187
III.5.8.2. Représentation graphique des différents modèles.....	188
III.5.8.3. Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié.....	189
III.5.8.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	190
1,2-DMIPA (1) + eau(2).....	190
III.5.8.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: 1,2-DMIPA (1) + Eau(2).....	191
III.5.9. Modélisation du système N,N-dimethylethanolamine (1)+Eau(2).....	192
III.5.9.1. Paramètres d'interactions.....	193
III.5.9.2. Représentation graphique des différents modèles.....	195
III.5.9.3. Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié.....	195
III.5.9.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système.....	197
DMEA (1) + Eau(2).....	197
III.5.9.6. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système DMEA (1) + Eau(2).....	198
Références bibliographiques.....	199

Conclusion

La lutte contre le réchauffement climatique est l'un des enjeux majeurs du XXI^e siècle. Plusieurs spécialistes, dont ceux de l'IPCC [IPC10] (Intergovernmental Panel on Climate Change) s'accordent pour dire que ce phénomène est intimement lié à l'augmentation de la teneur en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Le dioxyde de carbone (CO₂) est le principal gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique. Il est responsable à hauteur de 55 % des émissions issues de l'industrialisation.

L'entrée en vigueur en 2005 du protocole de Kyoto, signé dix ans auparavant, est un acte fondateur dans la prise en compte des émissions de gaz à effet de serre (GES). Ces gaz absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et sont jugés responsables des perturbations climatiques.

Le quatrième rapport d'évaluation du changement climatique du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), publié en 2007, considère le réchauffement climatique comme non équivoque. Les principaux phénomènes observés liés au changement climatique sont indiscutables. Cela se traduit par :

- l'élévation de la température moyenne de la surface de la Terre, particulièrement depuis 1910 (+1°C),
- la montée du niveau moyen des océans (16 cm en 100 ans), la diminution de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord (-9 %, soit -3 millions de km² entre 1950 et 2000). (Simond, 2010).

La concentration atmosphérique en CO₂ est estimée à 379 parties par million (ppm). Sa croissance annuelle est proche de 2 ppm et ne s'atténuera que progressivement même si nous supprimons toute émission anthropique car les GES ont des durées de séjour relativement longues dans l'atmosphère (pour le CO₂, environ 100 ans).

Le GIEC considère qu'il faut, d'ici à 2050, diminuer les émissions de CO₂ de 50 à 85 %, par rapport aux niveaux de 2000. Le but est de limiter l'augmentation des

températures moyennes mondiales à long terme à un niveau compris entre 2 °C et 2.4 °C par rapport à l'ère préindustrielle.

Cela suppose de ne pas dépasser une concentration atmosphérique de 450 ppm de CO₂, seuil considéré comme critique. La division par 2 à l'échelle du monde des émissions de GES nécessitera de prendre, au cours des 20 à 30 prochaines années, des mesures cohérentes dans l'ensemble des secteurs émetteurs de GES.

Or, la demande en énergie ne cesse de croître avec la croissance de la population. Sans mesures ambitieuses, ce besoin énergétique pourrait passer de 11 à 25 milliards de tonnes équivalent pétrole (TEP) d'ici 2050. La conférence sur le climat de Copenhague (2009) a abouti à un accord visant à réduire de moitié les émissions de GES en 2050 par rapport à celles de 1990, pour ne pas dépasser une augmentation moyenne de 2°C en 2100 par rapport à l'ère préindustrielle.

Afin de limiter les conséquences sur le climat, il est nécessaire de mettre en œuvre des solutions pour à la fois diversifier les ressources énergétiques et également limiter les émissions anthropiques de GES.

- réduire la consommation énergétique dans les bâtiments, les transports, l'industrie, utiliser des énergies non émettrices de GES (solaire, éolien, énergie hydraulique, géothermie, nucléaire).
- améliorer le rendement énergétique des moyens de production d'électricité à partir de l'énergie fossile.
- capter et stocker dans des sites sécurisés (aquifères salins, anciennes mines de charbon, ...) le CO₂. (Y.Coulier, 2011)
- Utiliser les amines ou alcanolamines en solutions aqueuses en tant que solvants chimiques pour capter le CO₂, elles combinent dans ce cas des réactions acido-basiques réversibles et une dissolution physique du CO₂.

Pour mettre au point de nouveaux procédés de captage, il est primordial de développer des modèles théoriques représentant les systèmes CO₂/amine/eau et amine/eau. Afin de les développer, il est particulièrement nécessaire d'avoir des informations sur les équilibres chimiques et physiques qui interviennent dans le

processus de captage, ainsi que sur les grandeurs thermodynamiques de mélange associées. Un important défi en thermodynamique appliquée est la prédiction du comportement des équilibres de phases sans avoir recours à l'expérimentation. La modélisation thermodynamique des systèmes binaires du type amine/eau est basée sur le calcul de l'énergie de Gibbs d'excès ou le calcul de coefficients d'activité.

Le comportement non-idéal de ces mélanges aqueux d'amines, peut être représenté au niveau thermodynamique par les coefficients d'activité. La connaissance de tels coefficients permet la prévision des diagrammes de phases, de la solubilité, des enthalpies de mélange. Les écarts par rapport à l'idéalité sont souvent attribués aux énergies d'interactions intermoléculaires. Il est donc, très important d'étudier les interactions moléculaires en milieu liquide, afin de mieux comprendre et prédire les propriétés physico-chimiques des mélanges. Ces interactions dépendent de la structure, de la taille, des facteurs énergétiques tel que (forces de dispersion, forces électrostatiques), ainsi que de la constitution des molécules. (Negadi, 2001)

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes donc intéressés à l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges {amines-eau},

Le travail que nous allons présenter, rentre dans le cadre d'un programme de recherche développé au sein du groupe de recherche de Thermodynamique du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, et initié dans le cadre d'un projet de coopération algéro-française PHC/Tassili (Code: 09MDU761).

Il vise à mettre à la disposition de la communauté scientifique des grandeurs expérimentales de qualité, relatives aux équilibres liquide-vapeur des mélanges amine-eau. Ces données étant indispensables à l'amélioration des procédés de captage du CO₂.

L'étude de neuf systèmes binaires a deux objectifs ; le premier est l'étude des équilibres liquide-vapeur et des enthalpies libres d'excès de mélanges binaires du type amine + eau. Pour cela, la première partie de ce travail a été consacrée à la

détermination expérimentale des pressions de vapeur saturante, par une méthode statique des corps purs et des systèmes binaires (amine+eau), suivants :

- Ethanediamine + eau
- 1,2-Propanediamine + Eau
- 1-3-Propanediamine + Eau
- 1,4-Butanediamine + Eau
- Secbutylamine + Eau
- Cyclohexylamine + Eau
- N-Ethylmorpholine + Eau
- N,N-Dimethylisopropylamine + Eau
- N,N-dimethylethanolamine + Eau

Le second objectif, est l'application de modèles thermodynamiques de coefficients d'activité semi-prédictifs (Wilson, NRTL, UNIQUAC) et prédictifs (UNIFAC original, modifiée Dortmund et modifié Lyngby) aux résultats expérimentaux.

La présente thèse est organisée comme suit :

Un premier chapitre est consacré à la présentation des principales équations de la thermodynamique des solutions et des équilibres entre phases.

L'étude expérimentale a fait l'objet du second chapitre et comporte deux parties :

- a. présentation de la technique de détermination des tensions de vapeurs des corps purs ainsi que celles des mélanges binaires (amines/eau). Les deux montages utilisés sont originaux. Ils ont été conçus au Laboratoire de Chimie Analytique 1 (Lyon, France) par le Professeur J. JOSE.
- b. Exploitations et discussions des résultats obtenus de neuf systèmes étudiés.

Le troisième chapitre de la thèse est réservé à la modélisation thermodynamique des isothermes liquide-vapeur (présentées dans le chapitre II), Dans un premier temps, nous avons présenté, les principales équations des différents

modèles utilisés, à savoir Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC (méthode de contributions de groupes). Les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur des différents systèmes obtenues, ont été ensuite corrélées, en utilisant les différents modèles de coefficient d'activité existant dans le programme PROSIM.

Nous terminerons par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- L. Negadi, Etude de la Sélectivité des Solvants Polaires lors de la Séparation des Hydrocarbures Saturés, Insaturés et Aromatiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2001).
- M, Simond, Modélisation et simulation d'interactions moléculaires- Systèmes Eau+Amine, Master, Université Blaise Pascal (2010)
- IPCC. Intergovernmental panel on climate change. <http://www.ipcc.ch/>, 04/06/2010.
- Y. Coulier, Etude Thermodynamique de Solutions Aqueuses d'Amines démixantes pour le Captage du Dioxyde de Carbone, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (2011).

I.1. Introduction

La thermodynamique des équilibres liquide-vapeur permet de comprendre les interactions moléculaires entre les différentes espèces et les différentes phases. Parmi les procédés les plus communs, nous pouvons citer la distillation, l'extraction, l'absorption et la lixiviation.

Pour établir des bases du traitement général des équilibres liquide-vapeur, il est nécessaire d'utiliser deux propriétés thermodynamiques liées à l'énergie de Gibbs : le coefficient de fugacité et le coefficient d'activité. Ces propriétés sont directement liées à l'écart par rapport à l'idéalité et sont utilisées comme facteurs de correction pour obtenir une expression générale de la loi de Raoult, valable pour l'équilibre liquide-vapeur. Leurs définitions dépendent de l'évolution de la notion de fugacité; Ce qui représente une alternative au potentiel chimique comme un critère d'équilibre entre phases (Mqondisi, 2012).

Pour réaliser ce traitement, la notion de propriété partielle a été introduite. Sa définition mathématique permet de caractériser la contribution de chacun des constituants du mélange.

I.2. Conditions d'équilibre entre phases

Bien que le principal objectif soit l'obtention d'un modèle représentant les diagrammes de phases, il est important de comprendre les principaux développements de la théorie des équilibres entre phases. Il faut donc commencer par la définition d'un équilibre thermodynamique et développer des méthodes qui permettent de reproduire les valeurs expérimentales des équilibres liquide-vapeur.

Si on considère un système fermé d'un certain nombre de moles (n), le premier principe de la thermodynamique peut s'écrire comme suit :

$$d(nU) = \delta Q + \delta W \quad (\text{I.1})$$

Pour un procédé en équilibre, l'équation (I.1) peut se réécrire :

$$d(nU) = dQ_{rév} + dW_{rév} \quad (I.2)$$

Alors que pour un système fermé, le travail pour un procédé réversible est donné par :

$$dW_{rév} = Pd(nV) \quad (I.3)$$

Le second principe de la thermodynamique introduit une nouvelle propriété, appelée entropie, laquelle ne peut être mesurée directement, seulement, elle est reliée à des grandeurs mesurables :

$$d(nS) = \frac{dQ_{rév}}{T} \quad (I.4)$$

Si on combine les équations (1.3) et (I.4) avec l'équation (I.2), la relation d'une propriété fondamentale qui définit l'énergie interne d'un système fermé de n moles est obtenue :

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (I.5)$$

En utilisant l'enthalpie, l'énergie de Helmholtz et l'enthalpie libre de Gibbs, il peut être démontré qu'à partir de l'équation (I.5) une série de propriétés fondamentales peuvent être dérivée :

$$dU = TdS - PdV \quad (I.6)$$

$$dH = TdS - VdP \quad (I.7)$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (I.8)$$

$$dG = Vd - SdT \quad (I.9)$$

I.3. Potentiel chimique et équilibre de phase

En réécrivant l'équation (I.9) pour (n) moles, on obtient :

$$dnG = nVd(P) - nSd(T) \quad (\text{I.10})$$

Il s'ensuit que :

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \text{ et } \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = nS \quad (\text{I.11})$$

Considérons un système ouvert, l'énergie de Gibbs est fonction du nombre de moles dans le système, tel que:

$$nG = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (\text{I.12})$$

En écrivant la différentielle par rapport à P, T et n, la différentielle totale de nG est donnée par l'équation suivante :

$$d(nG) = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (\text{I.13})$$

Lorsque la sommation est faite pour toutes les espèces présentes dans le système, n_j indique que toutes les espèces présentes restent constantes, sauf le nombre de mole de l'espèce (i), le dernier terme différentiel de l'équation (I.13) représente le potentiel chimique (μ_i) et par définition, le potentiel chimique s'écrit comme suit :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \bar{G}_i \quad (\text{I.14})$$

En utilisant l'équation (I.11), et la définition précédente, l'équation (I.13) devient :

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.15})$$

L'équation (I.15) est appelée relation fondamentale des propriétés pour les systèmes de fluides à « multi phases ». Elle est applicable aux systèmes avec ou sans variation de masse et de composition. (Smith et *al.*, 2001)

Le potentiel chimique est le dernier terme de l'équation (1.15), laquelle est une variable intensive qui entraîne le transfert de masse de chaque composé présent dans le système. Des expressions analogues concernant les propriétés fondamentales dépendant de l'énergie interne, l'enthalpie et l'énergie libre peuvent être dérivées telle que l'équation (1.15) en définissant l'expression du potentiel chimique d'une façon similaire à l'équation (1.14)

Si la relation de la propriété fondamentale est écrite pour un système fermé à deux différentes phases α et β en équilibre, les critères d'équilibre de phases sont établis. Chaque phase est considérée comme un système ouvert par rapport à l'autre, tel que le transfert de masse entre les deux phases soit constant. La température et la pression du système sont considérées constantes et uniformes à l'équilibre dans tout le système, ainsi la fonction de Gibbs pour chaque phase s'écrit comme suit :

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (\text{I.16})$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (\text{I.17})$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre de Gibbs des deux phases du système est obtenue par la somme des équations (I.16) et (I.17) :

$$d(nG) = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (\text{I.18})$$

Soit Y , une propriété thermodynamique intensive d'une solution. Lorsque cette propriété est multipliée par le nombre de moles (n), elle devient une propriété extensive et peut être exprimée en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes, y compris la température, la pression et le nombre de moles de chaque constituant du mélange.

$$nY = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

$$(nY) = (nY)^\alpha + (nY)^\beta \quad (\text{I.19})$$

Considérons que le système contenant deux phases soit fermé, et les deux équations (I.18) et (I.19) applicables, la comparaison des deux équations à l'équilibre aboutit à la sommation suivante :

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (\text{I.20})$$

Supposons un système non réactionnel, la variation dn_i dans chaque phase est due uniquement au transfert de masse entre les phases. En appliquant la loi de conservation de masse, il en résulte que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ et donc l'équation (I.20) devient :

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (\text{I.21})$$

Le dn_i^α est simplement indépendant et ainsi arbitraire. L'équation (I.21) est satisfaite lorsque chaque terme entre crochet est égal à zéro séparément. Par conséquent :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{I.22})$$

L'équation (1.22) peut être facilement appliquée au système multiphasique en considérant successivement les phases par paire. Si on considère π phases et N composés, les critères peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{I.23})$$

Par définition, l'équilibre thermodynamique est un état dans lequel il n'y a pas de changement au niveau microscopique. Dans le cas de mesure d'un système multiphasique liquide-vapeur, le système est dit en équilibre lorsque la température (T), la pression (P) et le potentiel chimique (μ) sont les mêmes dans toutes les phases. Le potentiel chimique (μ) étant une variable intensive et une fonction molaire

partielle de Gibbs. L'équation (I.14) est importante pour le développement du coefficient d'activité (γ_i) (Mqondisi., 2012).

(Smith et *al.*, 2001) décrivent l'équilibre entre phase à la même température T et la même pression P comme une condition lorsque le potentiel chimique est le même pour toutes les espèces et dans toutes les phases.

A l'équilibre, la température ainsi que la pression peuvent être facilement mesurées, tandis que le potentiel chimique ne peut être ni mesuré expérimentalement ni facilement obtenu, pour des quantités mesurables.

En accord avec (Guess et *al.*, 1991), la relation thermodynamique pour un système est utile lorsqu'elle peut être exprimée en termes de quantités mesurables expérimentalement. Pour résoudre ce problème, une autre propriété thermodynamique appelée fugacité (f) est introduite, elle est reliée au potentiel chimique (μ), et accessible expérimentalement.

I.4. Fugacité et coefficient de fugacité

Selon (Guess et *al.*, 1991), G. N. Lewis et Randal (1923) définissent la fugacité comme une quantité physique plus significative que le potentiel chimique. Pour les espèces pures (i), la fugacité peut être définie par l'équation (I.24).

$$dG_i = RT d \ln(f_i), (T = const) \quad (I.24)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

Par ailleurs, nous pouvons définir une quantité sans dimension appelée coefficient de fugacité :

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (I.25)$$

Considérons des espèces chimiques (i) en solution, l'équation (I.24) peut s'écrire de la façon suivante :

$$d\bar{G}_i = RTd \ln(\hat{f}_i) \quad , \quad (T = \text{const}) \quad (\text{I.26})$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i^o}{x_i P} = 1$$

\bar{G}_i étant l'énergie partielle de Gibbs et \hat{f}_i la fugacité des espèces en solution.

Par ailleurs, pour l'espèce (i) dans les phases vapeur et liquide :

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad (\text{I.27})$$

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i P} \quad (\text{I.28})$$

A partir de l'équation (I.14), $\mu_i = \bar{G}_i(T)$ et l'intégrale de l'équation (I.25) à température constante, on a :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (\text{I.29})$$

En substituant l'équation (I.29) à l'équation (I.23), avec μ_i^0 en fonction de T uniquement, il peut être montré que pour un système à équilibre :

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (i=1,2,\dots,N), (\alpha, \beta, \dots, \pi) \quad (\text{I.30})$$

Pour un système avec deux phases vapeur (V) et liquide (L) à l'équilibre, il s'en suit que :

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (\text{I.31})$$

La fugacité reste une quantité abstraite, mais tel que le potentiel chimique, elle est facilement reliée à des propriétés mesurables tel que la température (T), la

pression (P) et le volume molaire (V). La fugacité ou le coefficient de fugacité peuvent être évalués à l'aide d'une équation d'état (EOS). En utilisant la définition des propriétés thermodynamique tel que l'enthalpie, l'entropie, l'énergie de Helmholtz et l'enthalpie libre de Gibbs, il peut être montré que pour le composé (i) dans le mélange (Smith et *al.*, 2001) :

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\frac{\partial(nZ - n)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \frac{dP}{P} \quad (\text{I.32})$$

$$\ln \phi_i^{sat} = \int_0^{P_i^{sat}} (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{I.33})$$

Z étant le facteur de compressibilité, défini comme suit :

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{I.34})$$

Le coefficient de fugacité pour les espèces en solution $\hat{\phi}_i$ et le coefficient de fugacité ϕ_i^{sat} peuvent être calculé à partir d'une expression appropriée du facteur de compressibilité. Z est obtenu à partir d'une équation d'état (EOS) (Mqondisi., 2012).

1.5. Activité et coefficients d'activité

L'activité et les coefficients d'activité sont souvent adaptés pour décrire la non-idéalité d'un mélange dans une phase liquide. En accord avec Lewis et Randall (1923), l'activité est définie comme le rapport de la fugacité de la substance en solution (T, P, x_i) et la fugacité du composé pur dans les mêmes conditions de (T, P).

Donc :

$$a_i = \frac{\hat{f}_i(T, P, x_i)}{f_i(T, P)} \quad (\text{I.35})$$

Alors que a_i est l'activité du liquide pur et $f_i(T, P)$, la fugacité du composé pur (i) à la température et la pression du mélange. Le coefficient d'activité est simplement défini comme suit :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i(T, P, x_i)}{x_i f_i(T, P)} \quad (\text{I.36})$$

Le comportement de la phase liquide est mieux décrit en utilisant le concept du coefficient d'activité pour tenir compte de la non-idéalité de la solution. Pour que le coefficient d'activité ait un sens, le concept des propriétés d'excès a besoin d'être introduit. Ecrivons l'équation (I.29) dans le cas d'une solution idéale :

$$\mu_i^{id} = \Gamma(T) + RT \ln \hat{f}_i^{id} \quad (\text{I.37})$$

La fugacité pour les espèces dans une solution idéale est donnée par :

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (\text{I.38})$$

En soustrayant l'équation (I.37) de l'équation (I.29), l'expression d'énergie molaire d'excès de Gibbs est obtenue

$$\mu_i - \mu_i^{id} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \bar{G}_i^E \quad (\text{I.39})$$

En combinant les équations (I.36) et (I.39), une expression de l'énergie molaire partielle de Gibbs est obtenue :

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (\text{I.40})$$

En tenant compte des relations entre les propriétés molaires partielles et de mélange, des équations importantes sont obtenues :

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (\text{I.41})$$

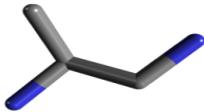
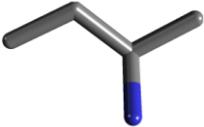
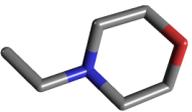
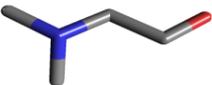
$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (\text{I.42})$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{I.43})$$

Ces expressions montrent que les coefficients d'activité peuvent être obtenus expérimentalement à partir des données d'équilibres liquide-vapeur.

Références bibliographiques

- Guess, M.A.; Danner, R.P.; and Nagvekar, M. Thermodynamic Analysis of Vapor-Liquid Equilibria: Recommended models and a Standard Data Base, design institute for Physical property data. American Institute of Chemical Engineers. 1991.
- Lewis, G.N.; and Randall, M. Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw-Hill, New York. . 1923.
- Mqondisi E. N. Measurements of Phase Equilibrium for systems Containing Oxygenated Compounds. University of Kwazulu Natal. 2012.
- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; and Abott, M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics, 6th edition, McGraw-Hill. 2001.

<i>Structure des produits étudiés.</i>	
 <p>ethanediamine</p>	 <p>1,2-propanediamine</p>
 <p>1,3-propanediamine</p>	 <p>1,4-butanediamine</p>
 <p>Sec-butylamine</p>	 <p>Cyclohexylamine</p>
 <p>N-éthylmorpholine</p>	 <p>N,N-diméthylisopropylamine</p>
 <p>N,N-diméthyléthanolamine</p>	

Les propriétés thermodynamiques des fluides sont une information vitale pour le design des opérations et la maintenance industrielle. L'enrichissement des banques en données expérimentales thermodynamiques est donc nécessaire pour les ingénieurs en conception industrielle et les chercheurs en physico-chimie, pour la réalisation de tout équipement de procédés industriels chimiques.

Parmi ces propriétés, certaines sont très importantes, la pression de vapeur étant probablement la plus importante de toutes.

La détermination expérimentale de la pression de vapeur, du point d'ébullition ou de sublimation d'un composé pur ou d'un mélange (formant une seule phase), par la méthode statique ou dynamique, consiste à mesurer la température ou la pression d'un échantillon au moment où la phase condensée et la phase vapeur sont en équilibre thermodynamique.

Pour la méthode dynamique, le liquide est placé dans une enceinte régulée en température, balayée par un gaz inerte, qui se sature de la vapeur émise par le liquide. La tension de vapeur est obtenue après détermination de la concentration du gaz inerte. Les inconvénients de cette méthode sont la durée des mesures et le manque de précision pour les faibles pressions.

La méthode statique permet la détermination précise de la pression (P), de la température (T) et de la fraction molaire de la phase liquide (x) d'équilibre liquide-vapeur dans laquelle la phase liquide étudiée est soigneusement dégazée, placée dans une enceinte préalablement vidée d'air et maintenue à une température constante. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression de vapeur est mesurée à l'aide de capteur.

La méthode statique est précise; n'importe quel rapport de volatilité peut être mesuré et le vrai équilibre thermodynamique (gradient-libre) peut être approché. (Olson, 1989).

La phase vapeur n'est pas mesurée. Elle doit être calculée; le calcul ne peut être effectué que pour un système binaire et donc l'exactitude des résultats est limitée.

Dans le présent travail, la méthode statique a été choisie pour l'étude des équilibres liquide-vapeur des corps purs et des mélanges binaires. Les deux appareils statiques (isoténiscope) utilisés ont été développés au Laboratoire de Chimie des Sciences Analytiques (Université Claude Bernard - Lyon I).

II.1. Dispositif expérimental n°1

La première version de l'appareil statique a été réalisée par (Sasse, 1988). Plusieurs modifications ont été apportées successivement par (N'Guimbi, 1992), (Kasehgari, 1993) et enfin (Mokbel, 1995). Ces améliorations ont permis d'étendre le domaine de mesure de l'appareil et d'augmenter la précision des résultats. Sous sa forme actuelle, l'appareil statique permet des mesures de tension de vapeur de corps purs et de mélanges dans le domaine :

$$-70 \leq t / ^\circ\text{C} \leq 195$$

$$10^{-4} \leq P / \text{kPa} \leq 190$$

- Principe de fonctionnement et description de l'appareil

L'ensemble de l'appareil figure (II.1) est maintenu sous un vide poussé de 10^{-4} Pa à l'aide du système de pompage P, constitué par une pompe à diffusion montée en série avec une pompe à palettes.

Le circuit de "vide" se divise en deux parties, l'une dite de purge, l'autre de mesure. Chacune d'elles est équipée d'un piège (F1, F2) empêchant les remontées d'huiles provenant de la pompe à diffusion.

Les deux branches du circuit de pompage se rejoignent à l'entrée de la cellule de mesure de façon à permettre, lors du dégazage du liquide, l'évacuation de l'air et des impuretés volatiles par la branche de purge. La branche de mesure se trouve ainsi protégée de toute pollution.

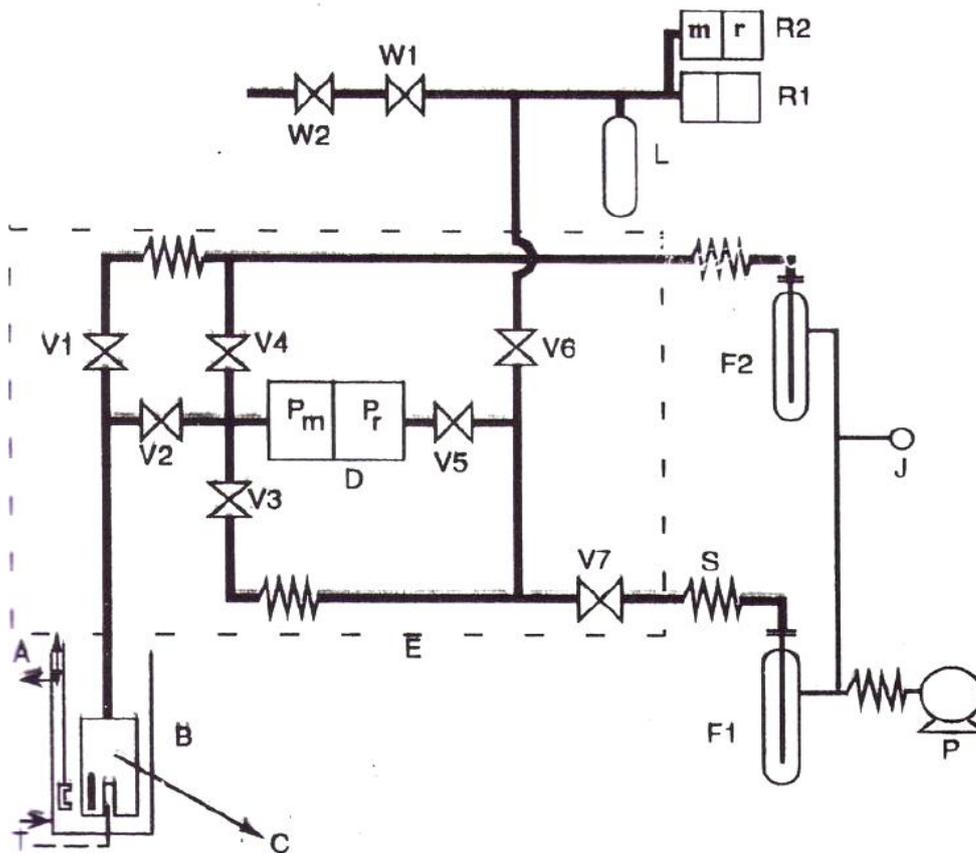


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental n°1

Légende du dispositif n°1

A	Agitateur
B	Bain JULABO CRY 40/F, thermorégulé à $\pm 0.02^\circ\text{C}$. Température d'utilisation : $-30 < t^\circ\text{C} < 200$
C	Cellule de mesure
D	Capteur de différence de pression "Datametrics" type 531, électronique associé type 1173. Température d'utilisation : $20 < t^\circ\text{C} < 450$. Gamme de pression : $10^{-5} < P/\text{mmHg} < 11$. P_m : partie mesure ; P_r : Partie référence.
E	Enceinte thermorégulé à $200^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
F1, 2	Pièges à azote liquide
J	Jauge de pression COMBITRON modèle CM 30.
L	Réserve de 250 cm^3 en inox.
P	Pompe primaire rotative à palettes (2 étages) EDWARDS modèle ES 35 (vide limite : 10^{-3} mmHg) couplée en série à une pompe à diffusion gazeuse (4 étages) EDWARDS modèle E02 (vide limite $< 10^{-6} \text{ mmHg}$).
R ₁	Capteur absolue de pression Rosemount, type 1151 AP4S22 Gamme de pression : $10 < P \text{ mmHg} < 300$
R ₂	Capteur de différence de pression Rosemount, Type 1151 DP5 E22.

	<i>Gamme de pression : $300 < P \text{ mmHg} < 1400$</i>
<i>S</i>	<i>Soufflet de dilatation en acier inoxydable – diamètre $\frac{1}{2}$</i>
<i>T</i>	<i>Thermocouple cuivre – constantan</i>
<i>V_{1,2,3,4,5,6,7}</i>	<i>Vannes à diaphragme haut vide, haute température Hoke type 4618 N4M (passage droit) ou 4628 N4M (passage d'équerre).</i>
<i>W₁</i>	<i>Vanne d'arrêt Hoke type 1751 G4Y</i>
<i>W₂</i>	<i>Vanne à aiguille Hoke type 1315 G2Y</i>

L'appareil (capteur "Datametrics" D, vannes et canalisations) est contenu dans une enceinte thermorégulée E munie d'une turbine. La température est fixée afin d'éviter les risques de condensation.

Le liquide à étudier est placé dans la cellule de mesure C, puis soigneusement dégazé. La cellule C est alors immergée dans le bain thermorégulé B dont la température est mesurée de manière précise par un thermocouple cuivre-constantan T qui commande un régulateur de température CORECI de type tout ou rien. Le transfert de la vapeur vers la partie mesure du capteur se fait par l'ouverture de la vanne V2. L'évacuation de la vapeur après mesure est effectuée à l'aide de la vanne V4. Avant de procéder à une nouvelle mesure, la vanne de "by-pass" V3 est ouverte afin de porter les deux branches du capteur à la même pression (voisine de 10^{-4} Pa). On ramène éventuellement le signal du capteur à "zéro".

- Etalonnage du thermocouple

Le thermocouple cuivre-constantan utilisé a été étalonné à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine connecté à un pont de Mueller de haute précision Leeds & Northrup, modèle G2.

L'étalonnage consiste à mesurer la force électromotrice E délivrée par le thermocouple en fonction de la température t ($^{\circ}\text{C}$) repérée par le thermomètre à résistance de platine. Les températures sont mesurées à $\pm 0,001\text{K}$ (dans l'échelle internationale IPTS ,1968), et les f.e.m à $\pm 1 \mu\text{V}$.

Le lissage des mesures est effectué par la méthode des moindres carrés au moyen d'un polynôme $E = f(t)$ de degré 9 (Handbook of Chemistry and Physics, ,1994). La température d'équilibre mesurée est estimée être précise à $\pm 0.02 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Etalonnage des capteurs des pressions

Les capteurs de pression "Datamétries" D et "Rosemount" R1 ont été étalonnés par comparaison avec les tensions de vapeur du naphthalène qui sont connues avec précision. C'est ainsi que pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 10 mmHg , les données de(Kruif,1981) ont été utilisées, et celles de Fowler(1968) pour des pressions comprises entre 10 et 300 mmHg . Les résultats expérimentaux ont été lissés par des polynômes $P = f(E)$, $E(\text{V})$ étant la f.e.m délivrée par le capteur et mesurée au moyen d'un voltmètre de précision.

Dans le cas de l'étalonnage du capteur de pression différentielle "Rosemount" R2, c'est l'hexane qui a été choisi comme substance étalon entre 40 et 70°C selon les mesures de (Willingham et *al.* 1945)

- Capteurs de pression, domaine de mesure

Selon le domaine de pression, différents capteurs sont utilisés :

- a. Domaine : $0,1 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$

Dans ce domaine de faibles pressions, seul le capteur Datamétries (type 531) est utilisé. Ce capteur D, placé dans l'enceinte thermorégulée, permet de mesurer une différence de pression entre 10^{-3} Pa et 1300 Pa . Afin d'obtenir une précision

suffisante (environ 2 %), la pression minimale réellement mesurée est en fait de 0,1 Pa.

Ce capteur permet de limiter l'espace vapeur du composé (ou mélange) étudié à une zone toujours surchauffée par rapport à la température de l'équilibre liquide-vapeur, ce qui supprime tout risque de condensation.

On applique la pression de vapeur du composé étudié du côté mesure P_m du capteur. Lorsque les pressions mesurées sont inférieures à 1300 Pa, le côté référence P_r de la membrane est soumis à un pompage permanent, la pression résiduelle étant de 10^{-4} Pa.

La pression de vapeur P est donnée par la relation :

$$P = P_m - P_r \quad (\text{II.1})$$

P_r , de l'ordre de 10^{-4} Pa, étant négligeable par rapport à P_m .

b. Domaine : $1,3 \leq P / \text{kPa} \leq 40$

La mesure se fait comme précédemment en appliquant la tension de vapeur sur la partie "mesure" du Datamétrics. Mais cette fois-ci la partie référence du Datamétrics n'est plus soumise au pompage mais à une contre-pression d'air P_R . En ouvrant $W1$ et $W2$, on introduit de l'air avec précaution du côté de la branche de référence du Datamétrics de telle manière que la différence de pression ($P_m - P_r$) reste inférieure à 1300 Pa. La pression de l'air introduit P_{abs} est par ailleurs mesurée par un capteur absolu "Rosemount 1" R1. La tension de vapeur d'équilibre est obtenue par la relation:

$$P = (P_m - P_r)_{\text{Datamétrics}} - P_{\text{abs}} (\text{Rosemount 1}) \quad (\text{II.2})$$

c. Domaine : $37,3 \leq P / \text{kPa} \leq 100$

Le principe est le même que précédemment mais la contre-pression d'air est mesurée par le capteur différentiel "Rosemount 2" R2, dont la partie référence est soumise à un vide primaire P_{R2} . La tension de vapeur est calculée selon :

$$P = (P_m - P_r)_{\text{DatamétriCS}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount 2}} \quad (\text{II.3})$$

$$(P_{R2} \cong 0,1 \text{ Pa})$$

d. Domaine : $100 \leq P / \text{kPa} \leq 187$

Pour des mesures de pression de vapeur supérieures à la pression atmosphérique, l'air introduit pour équilibrer les deux branches du capteur "DatamétriCS" D ne suffit plus. Il est nécessaire alors de mettre en liaison la partie référence "DatamétriCS" avec de l'azote sous pression. Simultanément, la partie référence du capteur Rosemount2 est mise en liaison avec l'atmosphère.

En fin d'étude, la pression atmosphérique P_{atm} est mesurée par le capteur Rosemount 2. La pression de vapeur est alors donnée par:

$$P = (P_m - P_r)_{\text{data}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount 2}} + P_{\text{atm}} \quad (\text{II.4})$$

- Incertitudes des mesures

Les incertitudes relatives estimées pour les mesures sont indiquées ci-après :

Grandeur	Incertitude	Domaine
Température	0,02 °C	$-70 \leq t \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 190$
Pression	2 %	$0,1 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$ $10^{-3} \leq P / \text{mmHg} \leq 10$
	1 %	$1,3 \leq P / \text{kPa} \leq 13$ $10 \leq P / \text{mmHg} \leq 100$
	0,3 %	$13 \leq P / \text{kPa} \leq 187$ $100 \leq P / \text{mmHg} \leq 1400$

- Cellule de mesure

Il s'agit d'une cellule adaptée aussi bien à l'étude des corps purs très peu volatils qu'à celle des mélanges. Faite en acier inoxydable, elle a une forme cylindrique avec une hauteur de 60 mm. Elle comporte deux parties :

- la partie supérieure qui reste en permanence connectée à l'appareil, par l'intermédiaire de brides à couteaux, et qui comporte un petit serpentín. Ce dernier est parcouru par une circulation d'eau glacée (ou d'azote liquide) au moment du dégazage (dans le cas des corps purs).
- la partie inférieure, qui constitue la réserve du liquide étudié, est facilement démontable grâce à un système de vis - écrou. L'étanchéité étant obtenue par écrasement d'une rondelle en laiton. Les opérations de montage et démontage de cette partie sont réalisables rapidement.

- Contrôle de l'appareil et dégazage de l'échantillon avant mesure

a. Dispositif de dégazage

Le dispositif figure (II.2), que nous décrivons ci-dessous a été conçu pour permettre l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires. Il permet d'effectuer le dégazage et de limiter le plus possible le changement de composition du liquide (dans le cas des mélanges binaires). Il comprend plusieurs parties en verre:

- une ampoule A de préparation du mélange
- un réfrigérant B
- une ampoule C où a lieu le dégazage

Une soudure verre-métal D assure la liaison avec une vanne V9 en "inox" type ultra-vide. Cette dernière permet l'injection directe du mélange dégazé dans la cellule de mesure F. La canalisation en "inox" reliant V9 à F comporte un serpentín E.

b. Préparation du dégazage

L'ampoule A contenant environ 60 ml du corps pur ou du mélange binaire liquide à étudier est préparée la veille. La vanne V8 étant fermée, l'appareil dans sa totalité (système de dégazage compris) est donc soumis à un vide poussé pendant la nuit afin d'éliminer l'air.

Pour favoriser la désorption, le dispositif de dégazage et la cellule de mesure sont soumis à un chauffage à l'aide de cordons chauffants.

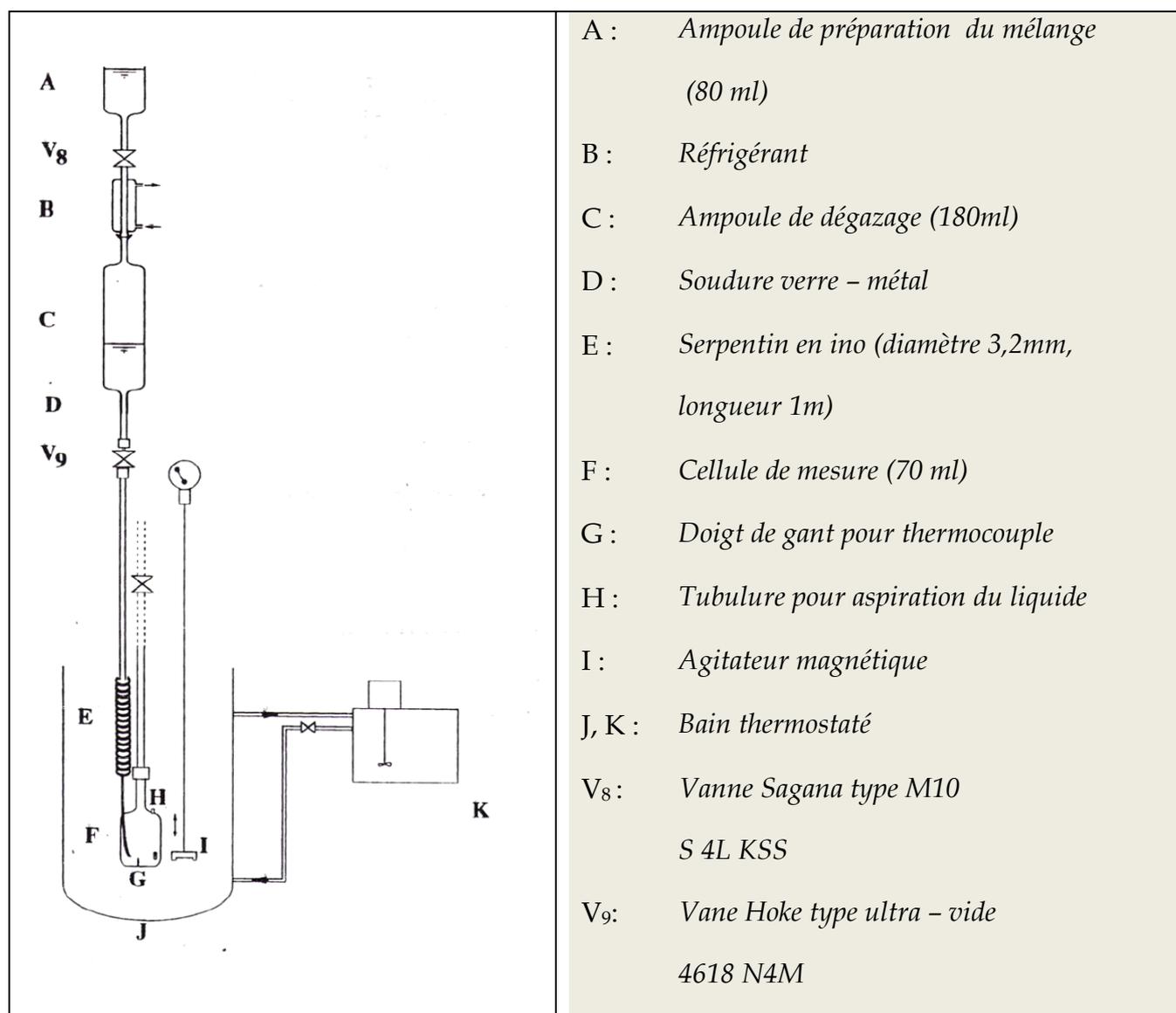


Figure II.2 : Système de dégazage du dispositif expérimental n°1

c. Dégazage du mélange liquide

Après avoir fermé la vanne V9, pour effectuer le dégazage, nous introduisons le liquide de l'ampoule A vers l'ampoule C. L'ampoule A est ensuite enlevée pour être remplacée par une électrovanne "normalement fermée" reliée elle-même à une pompe assurant un vide d'environ 10^{-3} mm Hg. L'ouverture de l'électrovanne est commandée manuellement par un poussoir.

Le liquide est ensuite porté à ébullition grâce aux cordons chauffants bobinés sur la partie inférieure de C et sur V9. Le dégazage s'effectue en déclenchant l'ouverture de l'électrovanne pendant environ 0,5 seconde. Cette opération est répétée entre 5 et 10 fois à intervalles de quelques minutes. La circulation d'eau froide du réfrigérant assure la condensation des vapeurs et limite l'évolution de la composition du mélange.

d. Transfert du mélange de l'ampoule C vers la cellule F

L'ensemble cellule vide-serpentin est entièrement plongé dans le bain thermorégulé. Lorsque la température est stable nous transférons lentement le liquide vers la cellule de mesure en ouvrant V9. Le serpentin augmente le trajet du mélange lui permettant ainsi d'atteindre la cellule à la température du bain. Cette précaution permet d'éviter tout risque de condensation sur le haut de la cellule.

e. Mesure de la tension de vapeur d'un système binaire

La mesure de la tension de vapeur se fait de la même manière pour un mélange binaire que pour un corps pur, mais en proscrivant toute purge. Le brassage du mélange est assuré par le système d'agitation à entraînement magnétique I.

Lorsque les mesures sont terminées, la vapeur est condensée en plongeant le fond de la cellule dans de la glace fondante. Le liquide est soutiré de la cellule de mesure grâce à la tubulure H.

II.2. Dispositif expérimental n° 2

L'appareil statique figure (II.3), que nous avons utilisé pour les mesures des pressions de vapeur des mélanges binaires amines + eau , a été décrit en détail par (Blondel-Tellouk,1994). Il a été conçu au départ comme tonomètre pour la détermination des masses molaires des coupes pétrolières. Il a subi des modifications pour permettre la détermination des équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires sur une large plage de pressions. Les gammes de mesure en température et en pression sont les suivantes :

$$- 15 \leq t / ^\circ\text{C} \leq 195$$

$$27 \times 10^{-3} \leq P / \text{kPa} \leq 200$$

- Principe de fonctionnement et description de l'appareil

L'ensemble vannes, canalisations, capteur MKS (modèle 615D, MKS Instruments, USA) est placé dans une enceinte thermostatée E. Elle est composée de deux parties : un socle S et un couvercle C. La température est maintenue constante à ± 1 °C par un régulateur MICROCOR III, dont l'action est du type PID. Il commande des résistances chauffantes, placées sous la plaque P supportant les vannes figure (II.3).

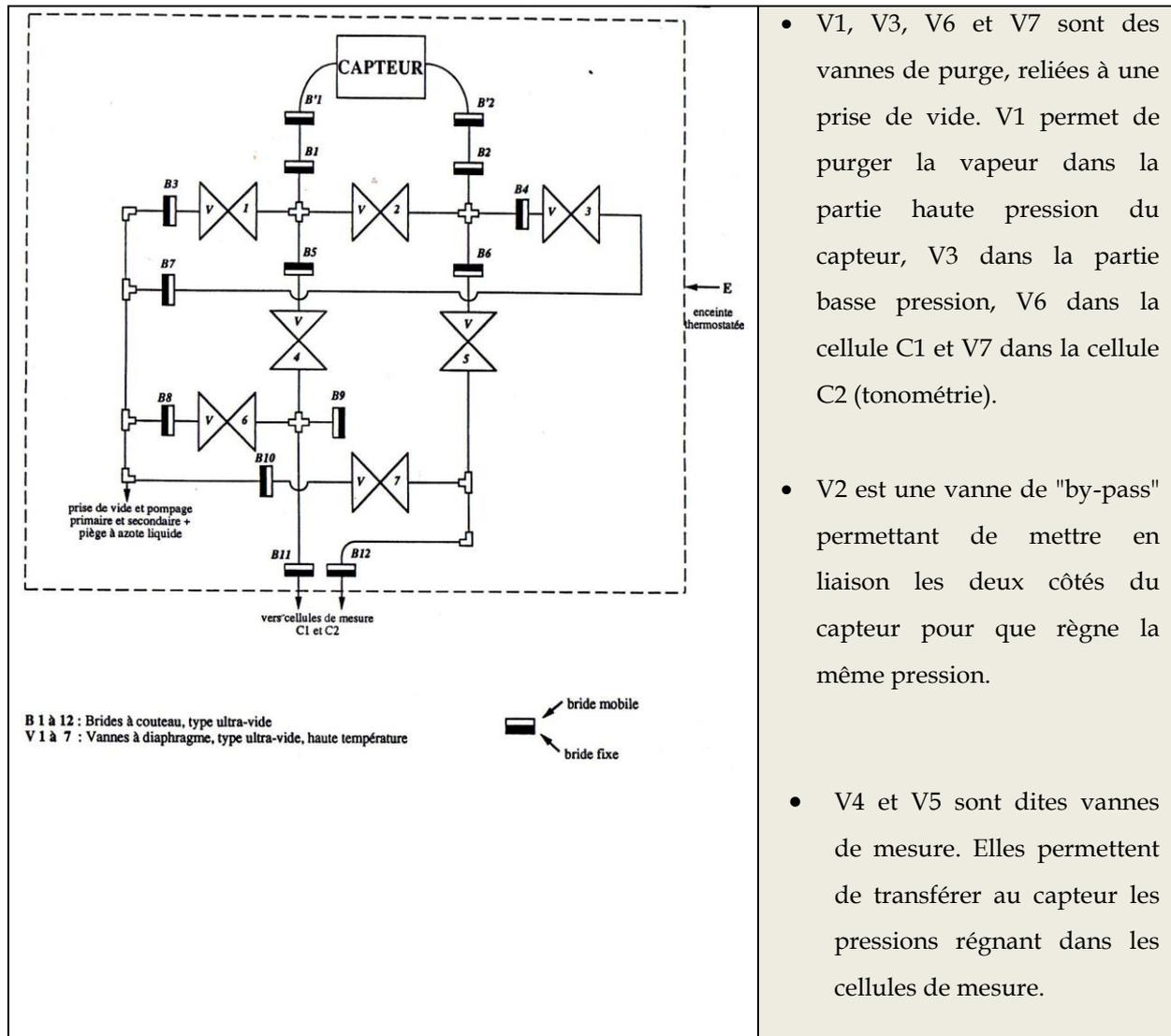


Figure II.3 : schéma du dispositif expérimental n°2

Les vannes V1 à V7 sont des vannes hauts vides de type Hoke 4618N4M. Elles sont fixées à environ 5 cm au-dessus de la plaque P grâce à des entretoises afin de permettre un meilleur brassage de l'air au moyen d'une turbine. Elles assurent trois types de fonctions:

La prise de vide est connectée à un système de pompage et à un piège à azote liquide. Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes à deux étages (vide limite : 10^{-3} mm Hg), le vide secondaire par une pompe à diffusion d'huile (vide limite : 10^{-6} mm Hg)

En plus du capteur de pression MKS utilisé pour les mesures de tonométrie, un capteur de pression différentiel de marque Rosemount de type industriel (Ref : 1151DP E22S2) a été installé à l'extérieur du dispositif.

- thermocouple utilisé :

Un polynôme $t = f(E)$ a été utilisé pour représenter la force électromotrice du thermocouple utilisé. La précision de mesure est estimée être $\pm 0,01$ °C.

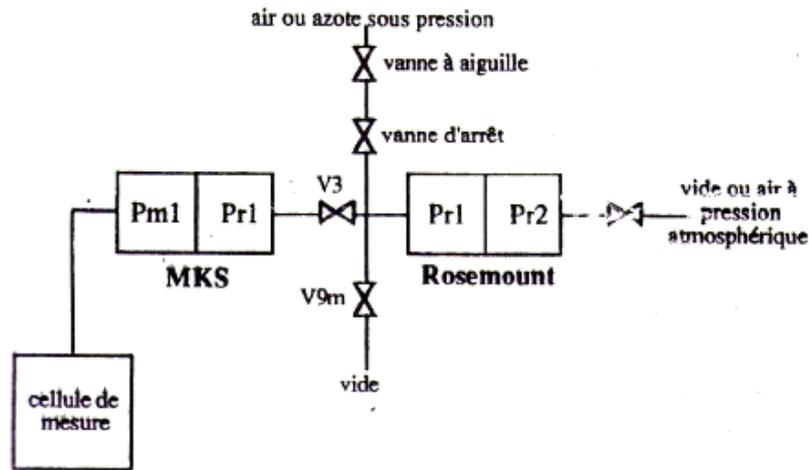
- Etalonnage des capteurs de pression

L'étalonnage des capteurs de pression MKS et Rosemount a été effectué en utilisant un manomètre en U à mercure ou à huile Apiezon. Les visées de dénivellation étant faites grâce à un cathétomètre gradué au μm (Référence : 70298, BOUTY, Paris).

La validité de l'appareil a été vérifiée par des mesures de la tension de vapeur de l'eau pure. Nos données de pression de vapeur sont en accord de 0.02 % avec ceux rapportées dans la littérature. (Touhara,1982)

- Capteurs de pression, domaine de mesure

Selon le domaine de pression exploité, deux capteurs sont utilisés. La technique de mesure est réalisée selon le schéma suivant :



Domaine 1-100 mmHg

- a. Domaine : $27 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$

La tension de vapeur du système binaire étudié est appliquée du côté Pm1 (mesure) du capteur MKS. Le côté Pr1 (référence) est soumis à un pompage permanent, la pression résiduelle étant de l'ordre de 10^{-6} mmHg (donc négligeable par rapport à Pm1). La tension de vapeur P^S est donnée par l'indication du capteur MKS seul

$$P^S = (P_{m1} - P_{r1}) \quad (\text{II.5})$$

- b. Domaine : $1,3 \leq P / \text{kPa} \leq 100$

La tension de vapeur du système étudié est toujours appliquée du côté Pm1 (mesure) du capteur MKS. Le côté Pr1 est maintenant soumis à une contre-pression, qui permet de ramener le capteur MKS dans sa gamme de mesure (0 - 100 mmHg). Cette contre-pression est également appliquée au côté "mesure" Pr1 du Rosemount. Le côté référence Pr2 est soumis à un pompage primaire de l'ordre de 10^{-3} mmHg (donc négligeable par rapport à Pr1). La tension de vapeur saturante P^S est obtenue en additionnant l'indication des deux capteurs :

$$P^S = (P_{m1} - P_{r1}) + (P_{r1} - P_{r2}) \quad (\text{II.6})$$

c. Domaine : $100 \leq P / \text{kPa} \leq 200$

On procède comme précédemment sauf pour le côté Pr2 qui est dans ce cas relié à l'air ambiant. La contre-pression est assurée par de l'azote sous pression (P^s étant supérieure à la pression atmosphérique). Il est donc nécessaire de mesurer exactement la pression atmosphérique P_{atm} avec le capteur Rosemount. Cette dernière mesure est en général effectuée en fin de manipulation. Dans ce but, le côté Pr1 est soumis à la pression atmosphérique, tandis qu'un vide primaire est établi dans sa partie référence Pr2 (durant cette étape, V3 et V9m sont fermées afin de ne pas endommager le capteur MKS). La tension de vapeur saturante P^s est donnée par l'indication des deux capteurs à laquelle on ajoute la pression atmosphérique :

$$P^s = (P_{m1} - P_{r1}) + (P_{r1} - P_{r2}) + P_{\text{atm}} \quad (\text{II.7})$$

Quel que soit le domaine de pression, il est important de noter que la pression ($P_{m1} - P_{r1}$) mesurée par le capteur MKS doit toujours être positive, afin d'effectuer des mesures dans des conditions identiques à celle de son étalonnage.

- Incertitude des mesures

Les incertitudes relatives de nos mesures sont estimées être les suivantes :

Grandeur	Incertitude	Domaine
Température	0,01 °C	$-15 \leq t / \text{°C} \leq 190$
Pression	2 %	$27 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$ $0,27 \leq P / \text{mm Hg} \leq 100$
	1 %	$13 \leq P / \text{kPa} \leq 100$ $100 \leq P / \text{mm Hg} \leq 750$
	0,3 %	$100 \leq P / \text{kPa} \leq 200$ $750 \leq P / \text{mmHg} \leq 1500$

- Cellule de mesure

Il s'agit d'une cellule en acier inoxydable, munie de:

- Un agitateur en fer A, entraîné par un aimant placé à l'extérieur de la cellule,
- Un doigt de gant permettant de glisser un thermocouple, afin de mesurer exactement la température au sein de la phase condensée,
- Une canalisation de transfert CT1 de produit dégazé, débouchant au fond de la cellule évitant ainsi toute projection de produit sur les parois,
- Une canalisation de transfert CT2 de la vapeur jusqu'au capteur de pression,
- Un bouchon B de vidange après manipulation, dont l'étanchéité se fait par écrasement d'un joint en laiton,
- Un cordon chauffant CC, afin d'éviter tout point froid entre la cellule et l'enceinte thermostatée.

- Contrôle de l'appareil et dégazage de l'échantillon avant la mesure

La préparation de la manipulation et le contrôle de la tenue statique de l'appareil au vide se fait de la même manière que pour le dispositif statique n°1. La Figure (II.4) représente une coupe transversale du montage.

- Protocole de mesure de la tension de vapeur

Initialement, les cellules plongent dans un bain thermostaté à une température (T). La cellule C1 contient le liquide à étudier (dégazé), la cellule C2 étant vide.

1. Les vannes V4, V5 et V6 sont fermées. V7 est ouverte afin de purger la cellule C2.

2. On ferme V1, afin de purger la vapeur dans la partie haute du capteur MKS. V3 reste ouverte pour purger la partie basse pression, devenue la partie référence et donc soumise à un vide poussé.
3. On ferme également V2, afin de mettre les deux côtés du capteur en communication.
4. On note le zéro du capteur MKS sur les différentes sensibilités qui seront utilisées ainsi que celui du Rosemount.
5. On transfère la vapeur en ouvrant la vanne de mesure V4. V5 reste fermée afin d'éviter toute perturbation de la partie référence dans l'éventualité où il y aurait une micro-fuite dans la cellule C2.
6. On attend que l'équilibre thermodynamique soit atteint.
7. On note l'indication du (ou des) capteur(s) toutes les minutes jusqu'à ce qu'elle soit stable.
8. On note la f.e.m du thermocouple, correspondant à la température au sein de la phase condensée.
9. On augmente la température du bain de 10 °C.
10. Le temps d'équilibre est d'environ 20-30 minutes. On enchaîne ensuite les étapes en reprenant à 7).

Lorsque la pression dépasse 100 mm Hg, on ferme V3 et V7, on ouvre V5 et on provoque une entrée d'air. On reprend les étapes à 7). Pour éviter toute saturation du capteur MKS, on surveille son indication au cours des montées en température du bain, avant que sa limite maximale de mesure ne soit atteinte. A cet effet, on essaie de se placer dans la zone médiane de son échelle de mesure.

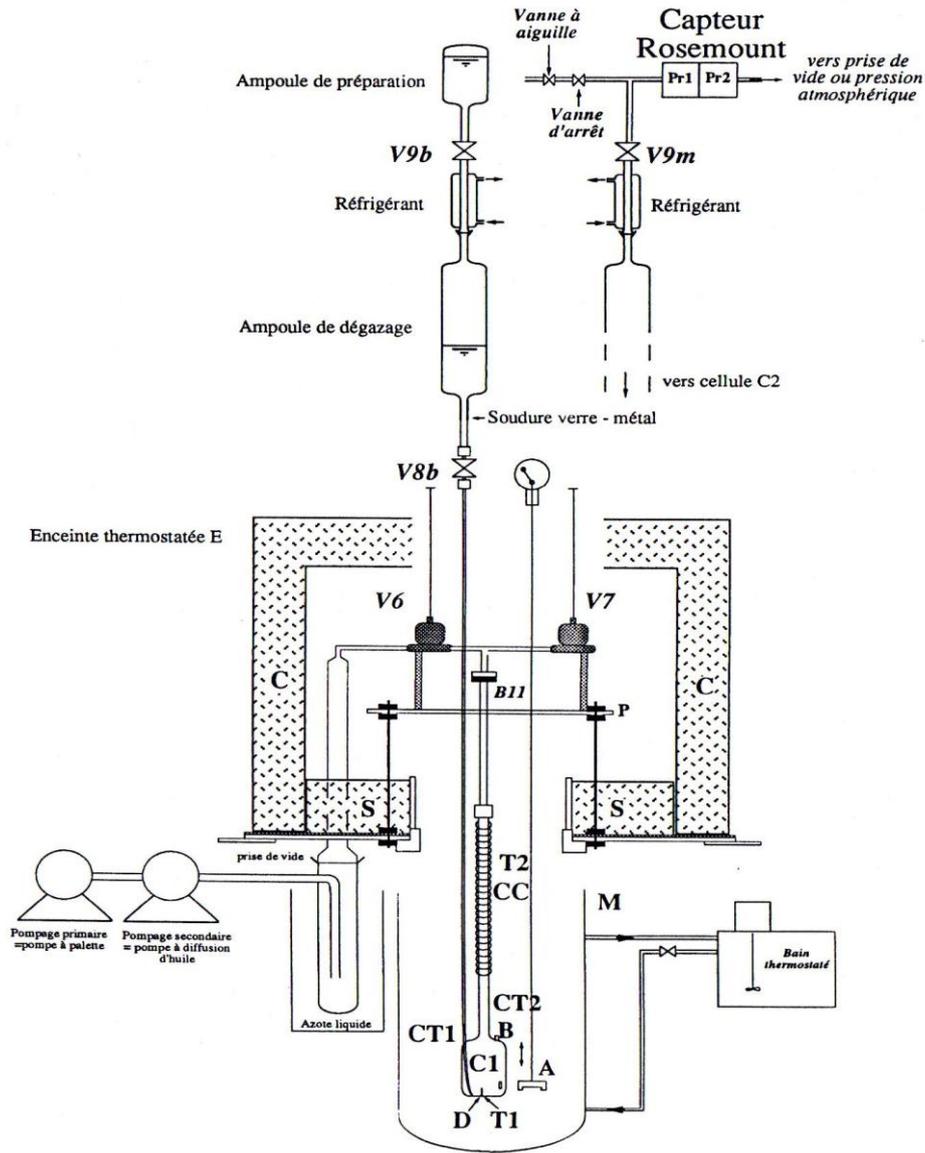


Figure II.4 : Système de dégazage du dispositif n°2

B	Bouchon de vidange
B11	Bride à couteau ultra - vide
C	Couvercle de l'enceinte thermostatée, acier inoxydable 1 mm d'épaisseur
C1	Cellule de mesure ($h = 4 \text{ cm}$, $\varnothing = 3 \text{ cm}$, $V = 40 \text{ cm}^3$)
CC	Cordon chauffant
CT1	Canalisation de transfert du liquide dégazé de l'ampoule de dégazage vers la cellule
CT2	Canalisation de transfert des vapeurs de la cellule de mesure vers le capteur de pression
D	Doigt de gant servant à introduire un thermocouple
M	Manchon du bain thermostaté ($L = 39 \text{ cm}$, $\varnothing = 11 \text{ cm}$)
P	Plaque du support de vannes, acier inoxydable 2 mm d'épaisseur
S	Socle de l'enceinte thermostatée, acier inoxydable 1 mm d'épaisseur
T1 et T2	Thermocouple cuivre - constantan
V6, V7,	Vannes à diaphragme, type ultra - vide et
V8b et V8m	haute température, "Hoke", 4618N4M
V9b et V9m	Vannes à pointeau, "Sagana", M10S-4L-KSS

II.3. Les produits étudiés

Les composés utilisés, dans le cadre de ce travail sont des produits commerciaux dont la pureté et la provenance sont indiquées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Tableau récapitulatif des produits utilisés, leurs pureté, CAS #, nomenclature selon l'IUPAC et provenance.

Produits	Pureté	CAS #	Nomenclature selon l'IUPAC	Provenance
Ethanediamine	99%	107-15-3	Diaminoethane	Acros
1,2-diaminopropane	99%	78-90-0	2-aminopropanamine	Acros
1,3-diaminopropane	99%	109-76-2	3-aminopropanamine	Acros
1,4-diaminobutane	99%	110-60-1	4-aminobutanamine	Acros
Sec-butylamine	99%	13952-84-6	Butan-2-amine	Sigma-Aldrich
Cyclohexylamine	99%	108-91-8	Cyclohexanamine	Sigma-Aldrich
4-éthylmorpholine	97%	100-74-3	N-éthylmorpholine	Sigma-Aldrich
1,2-diméthylisopropylamine	>99%	996-35-0	1,2-diméthylisopropylamine	Sigma - Aldrich
N,N-diméthyléthanolamine	>99,5%	108-01-0	2-(diméthylamino)éthanol	Sigma-Aldrich

II.4. Résultats expérimentaux.

- Lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine

Les neuf systèmes binaires ainsi que les corps purs ont été étudiés entre 273.15K (ou 283.15K) et 363.15K (ou 333.15K), avec des pas de 10 degrés. Les pressions mesurées ont été représentées par l'équation d'Antoine; les paramètres A, B, C sont spécifiques de la substance considérée. Les unités de température, de pression et la base des logarithmes varient, selon les auteurs.

Les pressions expérimentales estimées, requises pour l'exploitation de chaque système, ont été ensuite calculées à l'aide de l'équation (II.8) entre 273.15K à 363.15K, par pas de 10 degrés.

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (\text{II.8})$$

La pression (P) est exprimée en mm Hg et la température (t) en °C.

Les paramètres A, B et C sont obtenus par moindres carrés classiques sans pondération en minimisant la quantité. L'écart moyen de lissage obtenu est défini selon :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{\text{moyen}} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (\text{II.9})$$

n étant le nombre de points expérimentaux.

Le tableau II.12 regroupe les paramètres A, B, C ainsi que l'écart-type correspondant pour les corps purs étudiés.

L'équation d'Antoine permet l'interpolation des pressions nécessaires aux températures demandées. Pour chaque système et pour chaque composition, les pressions ainsi obtenues peuvent être considérées comme des pressions expérimentales "élaborées", assorties d'une excellente précision.

- Traitement des résultats expérimentaux par la méthode de Barker

La description complète d'un équilibre liquide-vapeur pour un système avec plusieurs constituants nécessite la connaissance de la température, de la pression totale et des fractions molaires de chacune des phases en équilibre. La méthode statique utilisée dans ce travail ne permet pas de mesurer la composition de la phase vapeur. (Blondel-Telouk, 1994)

L'étude complète d'un équilibre liquide-vapeur pour un système à plusieurs constituants exige l'analyse thermodynamique rigoureuse et complète par des équations et des méthodes employées pour calculer la fraction molaire de la phase vapeur non mesurée et le calcul de l'énergie molaire d'excès de Gibbs G^E . Pour cela l'équation de Gibbs-Duhem, par ajustement des données isothermes, a été utilisée pour le calcul de la composition de la phase vapeur en y adoptant la méthode itérative de Barker (1953).

Pour un mélange donné, l'égalité des fugacités de chacun de ses composants dans la phase vapeur f_i^v et dans la phase liquide f_i^l est la condition d'équilibre thermodynamique :

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{II.10})$$

Ce qui se traduit par la relation :

$$y_i \phi_i^P = x_i \gamma_i f_i^0 \exp\left[\int_{P_i}^P \frac{V_i}{RT} dP\right] \quad (\text{II.11})$$

Avec:

P : pression totale d'équilibre

P_i : pression de vapeur du constituant i pur.

y_i : fraction molaire dans la phase vapeur

Φ_i : coefficient de fugacité de la phase vapeur pour le constituant i

x_i : fraction molaire dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité de i dans la phase liquide

f_i^0 : fugacité du composé i pur sous sa tension de vapeur P_i

V_i : volume molaire du constituant i à l'état liquide

La pression totale d'un système binaire est donnée, à la température de l'isotherme considérée, par :

$$P = \gamma_1 x_1 p_1 + \gamma_2 x_2 p_2 \quad (\text{II.12})$$

Avec :

P : pression totale d'équilibre

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide

p_i : "tension de vapeur " corrigée du constituant i

$$p_1 = P_1 \exp \left[\frac{(V_1^L - B_{11})(P - P_1) - P \delta_{12} y_2^2}{RT} \right] \quad (\text{II.13})$$

$$p_2 = P_2 \exp \left[\frac{(V_2^L - B_{22})(P - P_2) - P \delta_{12} y_1^2}{RT} \right] \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Avec } \delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2 B_{12}^E \quad (\text{II.15})$$

Où:

P_i : tension de vapeur du constituant i.

B_{ii} : second coefficient du viriel du constituant i.

B_{12} : coefficient du viriel croisé

B_{12}^E : coefficient du viriel croisé d'excès

Le polynôme de Redlich-Kister (II.16) est choisi pour représenter l'enthalpie libre d'excès molaire G^E :

$$G^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{j=1}^m RT G_j (2x_1 - 1)^{j-1} \quad (\text{II.16})$$

m=nombre de G_j considérés

Pour les neufs systèmes étudiés, des polynômes de degré m = 4 se sont révélés suffisants.

Rappelons les relations :

$$G^E = x_1 \overline{G}_1^E + x_2 \overline{G}_2^E \quad (\text{II.17})$$

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \frac{\delta[(n_1 + n_2) G^E]}{\delta n_i} \quad (\text{II.18})$$

La dérivation indiquée ci-dessus conduit aux expressions :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{j=1}^m \{G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [(2j-1)x_1 - x_2]\} \quad (\text{II.19})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{j=1}^m \{G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [x_1 - (2j-1)x_2]\} \quad (\text{II.20})$$

Les coefficients d'activité γ_i satisfont à l'équation de Gibbs-Duhem (écrite de façon isotherme et en négligeant le volume d'excès) :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (T, P = \text{constantes}) \quad (\text{II.21})$$

C'est en effet une propriété implicite du polynôme de Redlich - Kister.

A partir des résultats expérimentaux (x, P), les valeurs optimales des coefficients G_j pour chaque isotherme sont déterminées par moindres carrés en minimisant la quantité :

$$\sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|^2 \quad (\text{II.22})$$

Il en résulte les valeurs optimales des coefficients d'activité γ_i au moyen des relations (II.19) et (II.20). A chaque itération, la fraction molaire dans la phase gazeuse de chaque constituant y_i est calculée ainsi :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i}{P} P_i \quad (\text{II.23})$$

L'exploitation par la méthode de Barker des résultats expérimentaux nécessite les volumes molaires V_i et les coefficients du viriel B_{ij} . Les premiers ont été calculés en utilisant la méthode de Rackett. Les coefficients du viriel ont été estimés par la corrélation de (Tsonopoulos, 1974 et 1975).

II.5. Discussions des résultats

II.5.1. Pressions de vapeur des Corps purs

Afin de mesurer les pressions de vapeur de l'eau et des neuf amines pures étudiées dans ce travail, nous avons utilisé l'appareil statique n°1 et n°2. Les résultats expérimentaux des tensions de vapeur pour les composés purs étudiés sont regroupés dans les tableaux II.2 à II.11.

- La pression de vapeur pour le cyclohexylamine (CHA) a été mesurée par plusieurs auteurs (Boublik, T et al. 1984), (Pividal. K. A et al. 1990), (Kato. M et al. 1991) et (Grenner. A et al. 2005) ; nos valeurs expérimentales de pressions de vapeur saturée sont en accord à 0.2 kPa avec celles rapportées dans la littérature.

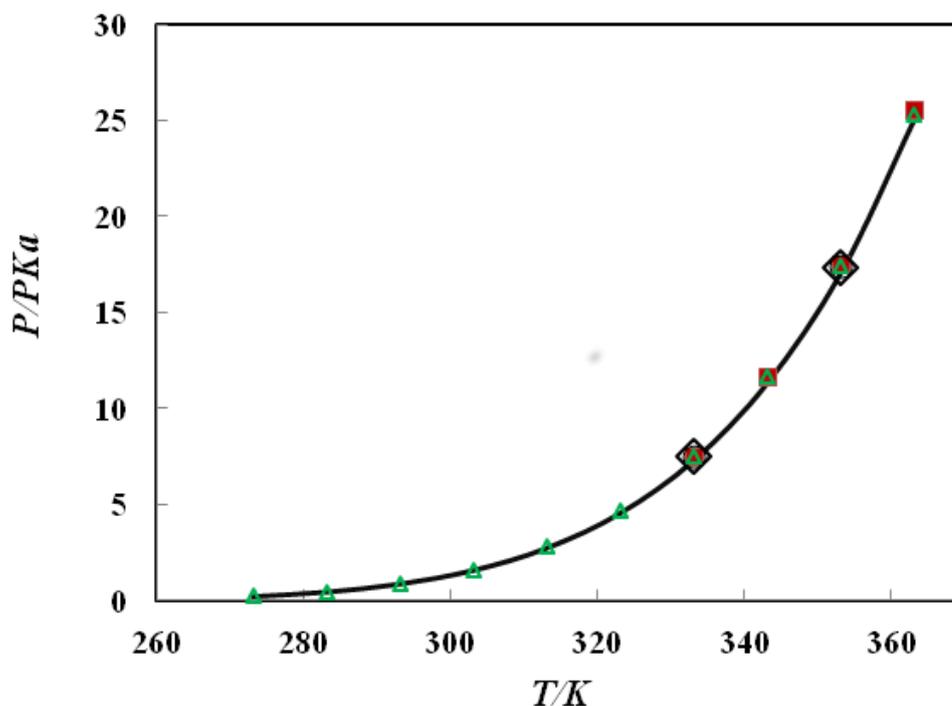


Figure II.5: Equilibre liquide vapeur du cyclohexylamine à différentes températures: (—) Valeurs expérimentales ;(O) Boublik et al (1984) ; (Δ), Pividal et al(1990) ,(\blacktriangle), Kato et al(1991); (\blacksquare), Grenner et al(2005).

Les pressions de vapeurs saturées du 4-ethylmorpholine (4-EM) pur montrent un écart 30% avec les valeurs rapportées (Veverkin et al.1998), en utilisant la méthode de transpiration, dans un domaine de température de (273 à 313) K.

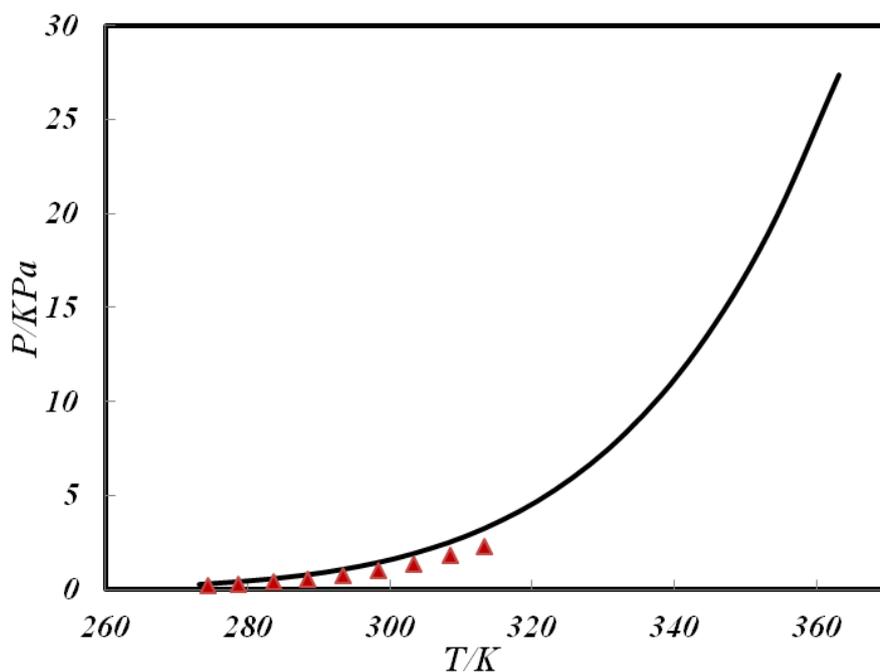


Figure II.6: Equilibre liquide vapeur du 4-ethylmorpholine à différentes températures: (—) Valeurs expérimentales ; (▲), Veverkin et al (1998).

Pour le 1,2-diméthylisopropylamine (1,2-DMIPA) pur, nos valeurs de pression de vapeurs expérimentales sont en accord avec ceux de (Chun et al.1972), avec un écart d'environ 1,2%, dans le domaine de température de (283-313) K.

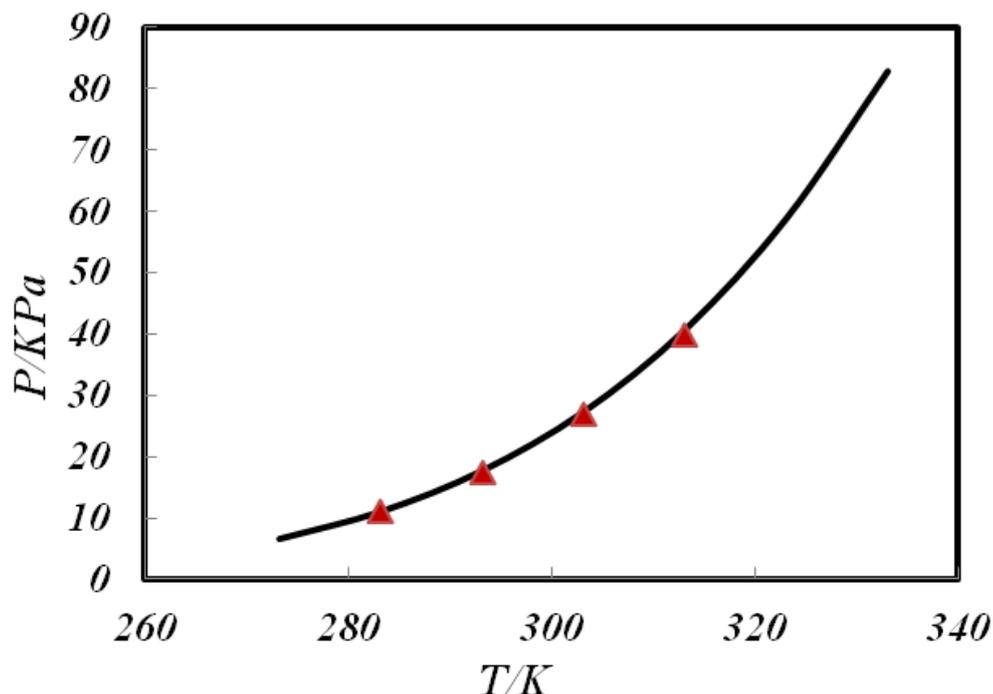


Figure II.7: Equilibre liquide vapeur du 1,2-diméthylisopropylamine à différentes températures: (—) Valeurs expérimentales ; (▲), Chun et al et al (1972).

En ce qui concerne l'éthanediamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminopropane et le N,N-diméthyléthanolamine aucune donnée expérimentale de pression de vapeur saturante n'a été trouvée dans la littérature.

II.5.2. Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

Les résultats obtenus pour les neuf systèmes binaires étudiés seront présentés dans cette partie.

Les G_j du polynôme de Redlich-Kister optimisés et les écarts type correspondants sont regroupés dans le tableau (II.31)

Les x_1 , y_1 , $\delta P/P\%$ et énergies molaires d'excès de Gibbs G^E ont été estimées en utilisant la méthode de Barker.

II.5.2.1. Système ethandiamine (1) + eau (2)

Les paramètres d'Antoine A , B , C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et t en $^{\circ}\text{C}$), pour chaque composition étudiée, sont rassemblés dans le tableau (II.13). L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0.22% et 0.44%.

Les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système EDA /Eau tels que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme sont regroupés dans le tableau (II.14).

Nos données de pressions expérimentales sont en bon accord avec celles obtenues à l'aide de la méthode de Barker figure (II.8).

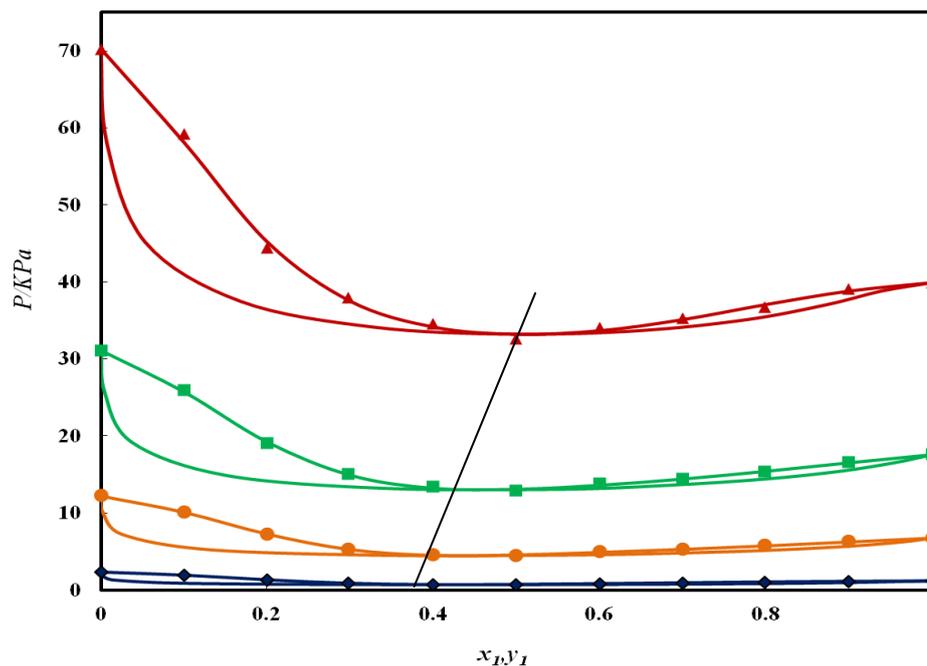


Figure II.8 : Comportement P - x (y) expérimentale et calculé pour le système EDA (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Le système EDA (1) + eau (2) montre un comportement azéotropique négatif pour tout l'intervalle de température étudié ; la composition azéotropique varie de $x_1 = 0.4200$ pour $T = 293,15$ K à $x_1 = 0.4950$ pour $T = 363.15$ K.

Les enthalpies libres d'excès de Gibbs G^E à différentes températures du système EDA(1) + eau(2) sont représentées dans la figure (II.9) en fonction de la fraction molaire en EDA. Le système montre des valeurs de G^E négatives dans l'intervalle de composition.

La valeur équimolaire de G^E croît avec l'augmentation de la température de -2153 J. mol⁻¹ ($T = 293.15$ K) à -1391 J. mol⁻¹ ($T = 363.15$ K) ; la variation de G^E avec la température est de 762 J. mol⁻¹ entre les températures extrêmes.

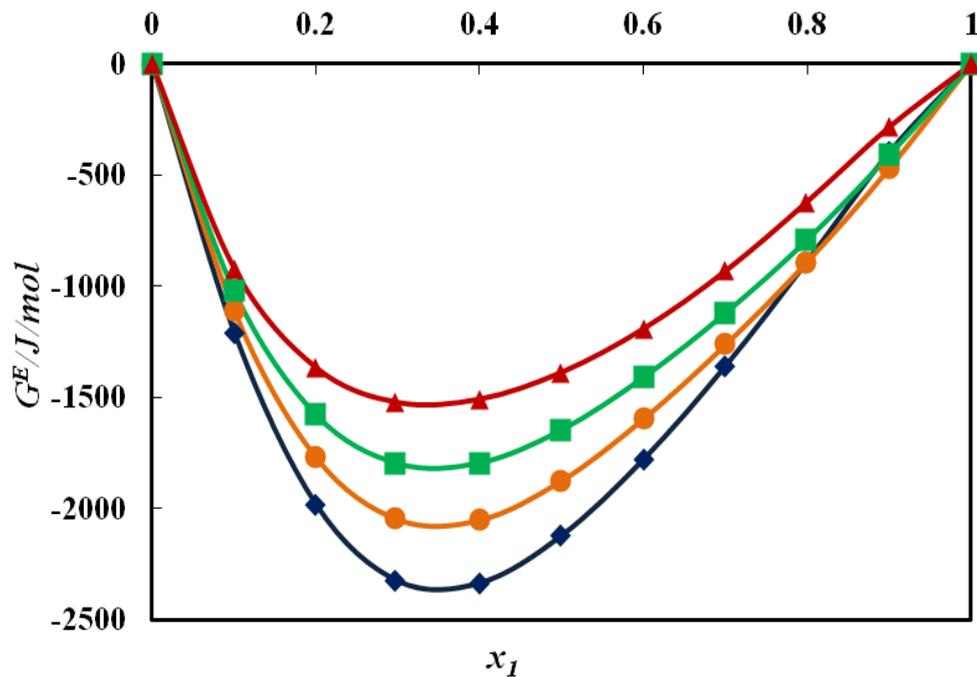


Figure II.9 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système EDA(1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.2. Système 1,2-diaminopropane (1) + eau (2)

Les pressions expérimentales lissées par l'équation d'Antoine (II.8) donnent des écarts moyens faibles compris entre 0.07% et 0.87% pour chaque composition du système. Les paramètres d'Antoine (A, B, C) de cette équation sont donnés dans le tableau II.15.

Pour chaque isotherme, le tableau (II.16) rassemble les résultats obtenus lors de l'exploitation par la méthode de Barker, à savoir la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme.

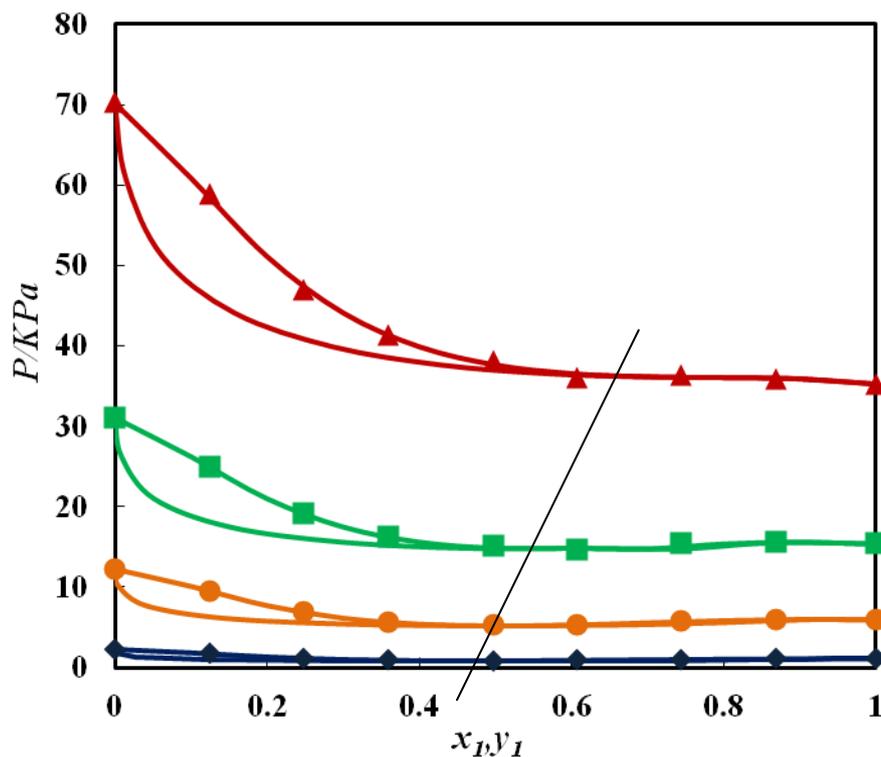


Figure II.10 : Comportement P-x(y) expérimentale et calculé pour le système 1,2-DAP (1) + eau (2) à différentes températures: ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Ce système présente un comportement azéotropique pour toutes les températures étudiées, comme le montre la figure (II.10). Les coordonnées azéotropiques varient entre ($P \approx 0.82$ kPa, $x_{az(1,2-DAP)} = 0.48$) à $T = 293.15$ K et ($P \approx 36$ kPa, $x_{az(1,2-DAP)} = 0.74$) à 363.15 K.

La figure (II.11) montre que la variation de l'énergie molaire d'excès de Gibbs est négative et augmente régulièrement avec l'augmentation de la température, dans tout l'intervalle de fraction molaire en 1,2-DAP. Pour les mélanges à $x_1 = 0.5$, G^E passe de -1612 J. mol⁻¹ ($T = 293.15$ K) à -862 J. mol⁻¹ ($T=363.15$ K).

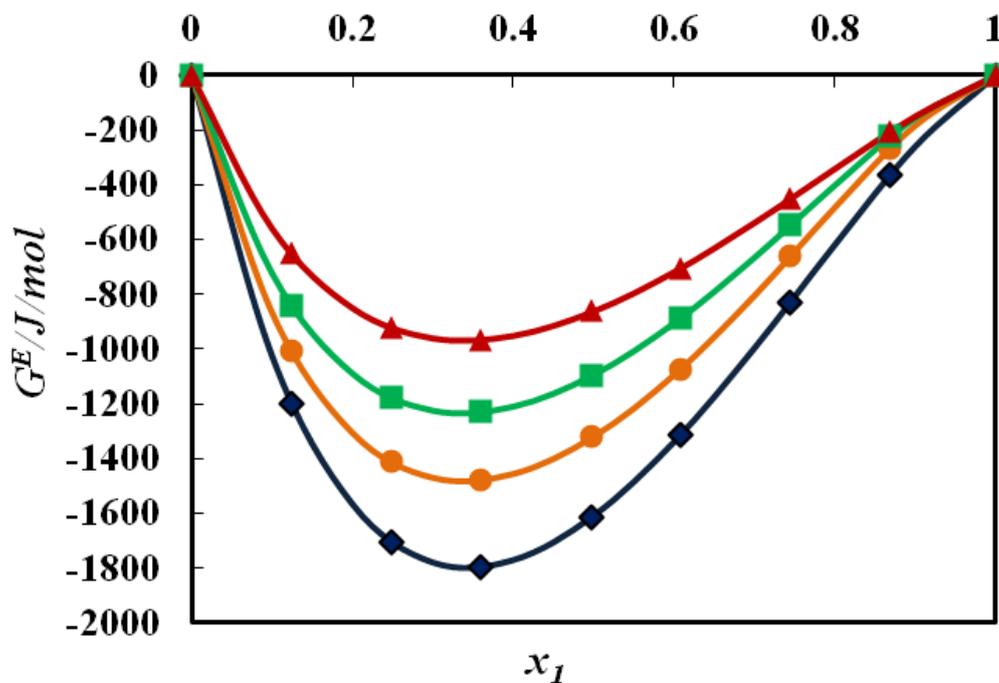


Figure II.11 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 1,2-DAP (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K.

II.5.2.3. Système 1,3-propanediamine (1) + eau (2)

Le lissage des point expérimentaux (P en mmHg et $t^\circ\text{C}$) effectué à l'aide de l'équation d'Antoine produit les paramètres A , B , C . Ils sont regroupés dans le tableau (II. 5) Les écarts moyens de lissage sont faibles et varient entre 0.07 et 0.82.

L'exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker a permis de déterminer les enthalpies libres d'excès et la restitution des pressions expérimentales par l'équation de Redlich-Kister. Les valeurs des paramètres de lissage G_j , les écarts-type, pour chaque isotherme, sont regroupées dans le tableau (II.18).

Les diagrammes d'équilibres liquide - vapeur du système binaire 1,3-DAP (1) + eau (2) à différentes températures sont représentés dans La figure (II.12).

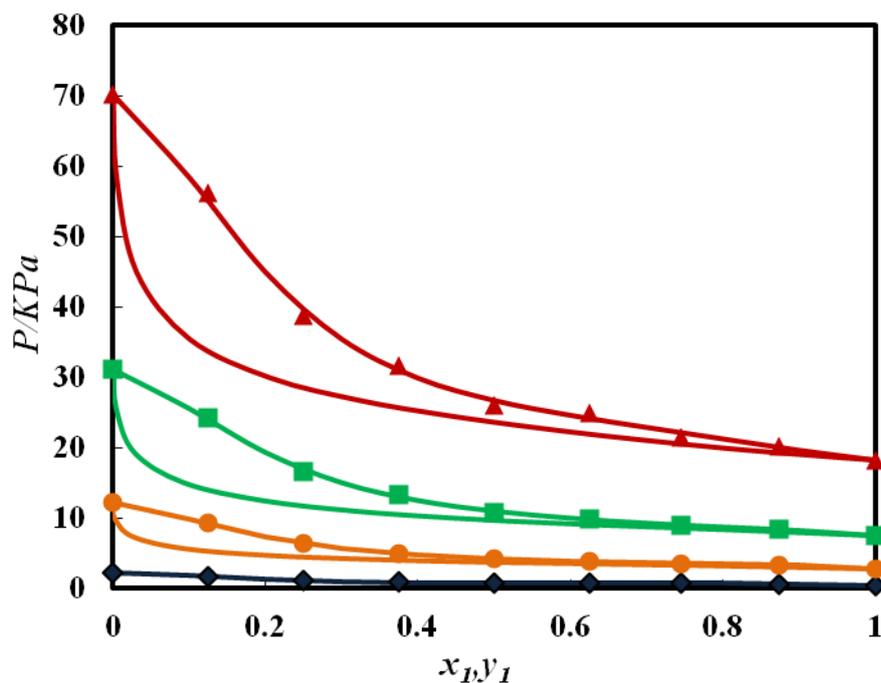


Figure II.12 : Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système 1,3-DAP (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Pour les températures comprise entre 293.15 K et 363.15 K, la solution aqueuse du 1,3-DAP présente un comportement négatif en G^E pour toute la gamme de composition. La variation isotherme de l'énergie molaire d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire en amine est représentée dans la figure (II.13). Pour

$x_1 = 0.5$, la valeur de G^E diminue avec l'augmentation de la température de -513 J.mol^{-1} à $T = 293.15 \text{ K}$ jusqu'à -1141 J.mol^{-1} à $T = 343.15 \text{ K}$, puis diminue proportionnellement avec la température jusqu'à -1072 J.mol^{-1} à $T = 363.15 \text{ K}$. Pour l'intervalle de composition compris entre $x_1 = 0$ et $x_1 = 0.5$, la variation de G^E est faible entre $T = 323.15 \text{ K}$ et $T = 363.15$ et les courbes sont presque superposables.

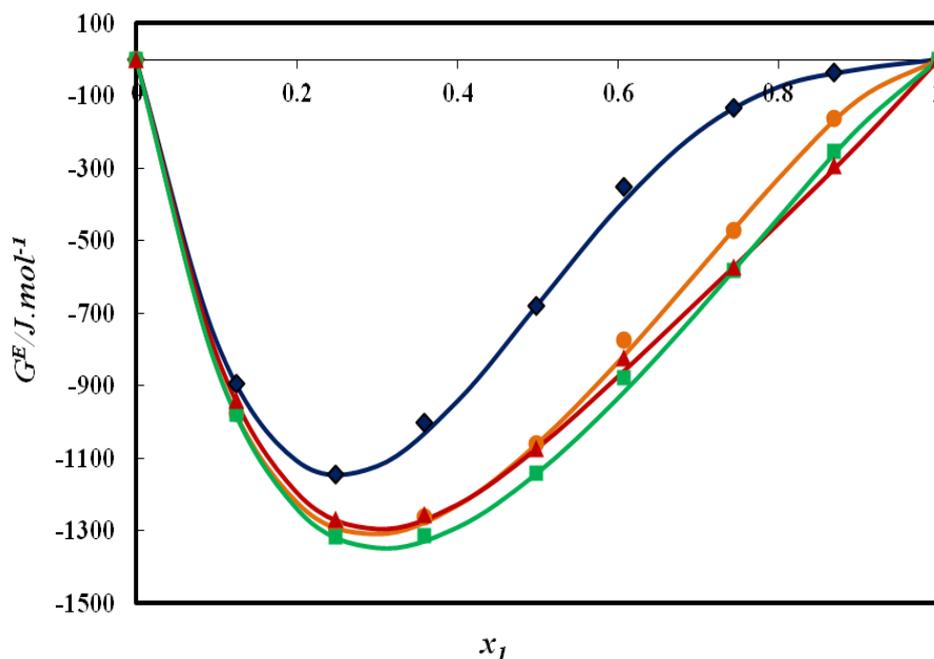


Figure II.13 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 1,3-DAP (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.4. Système 1,4-butandiamine (1) + eau (2)

Le tableau (II.19) regroupe les paramètres d'Antoine obtenus lors du lissage des points expérimentaux pour chaque composition du mélange aqueux du 1,4-DAB. L'écart moyen entre les tensions de vapeur mesurées et calculées varie entre 0.22 et 2.73%. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker tels que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée

$\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme sont regroupés dans sont rassemblés dans le tableau II.20.

Les courbes d'ébullition et de rosée pour ce système sont représentées sur tout l'intervalle de composition à différentes températures, comme le montre la figure (II.14).

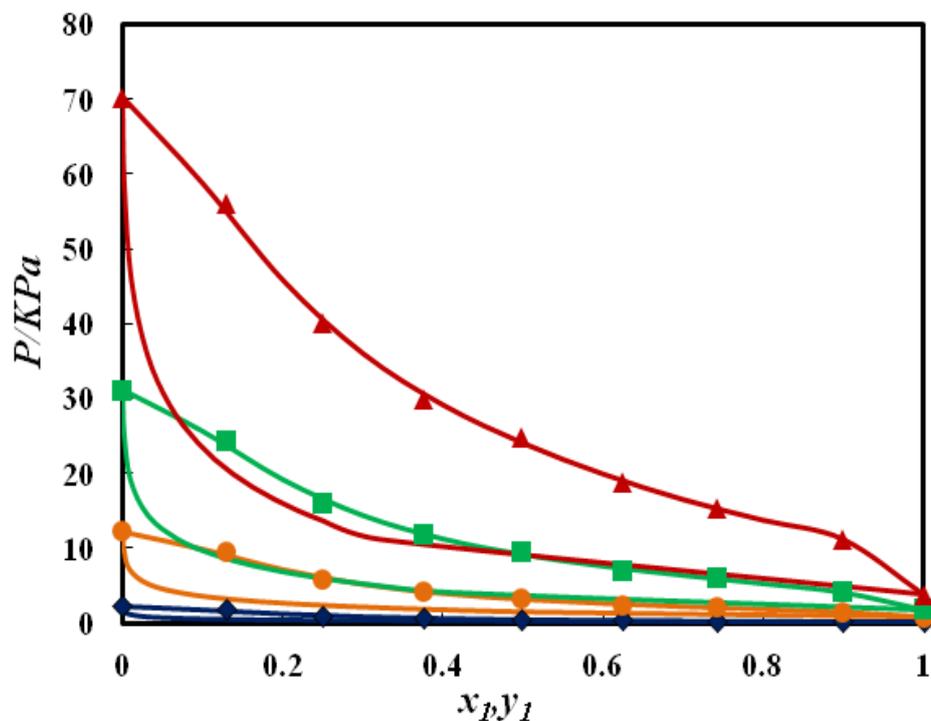


Figure II.14 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 1,4-DAB (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

L'énergie molaire d'excès de Gibbs calculée à partir des valeurs expérimentales de pressions de vapeurs, à l'aide de la méthode de Barker, montre une déviation négative de $T=293.15$ K à $T=363.15$ K, et une forme en S (sinusoïdale) à $T=363.15$ K figure (I.15.)

La valeur équimolaire de G^E croit avec l'augmentation de la température de -1471 J.mol^{-1} à $T = 293.15 \text{ K}$ jusqu'à -475 J.mol^{-1} à $T = 343.15 \text{ K}$, puis diminue avec la diminution de la température jusqu'à -1072 J.mol^{-1} à $T = 363.15 \text{ K}$

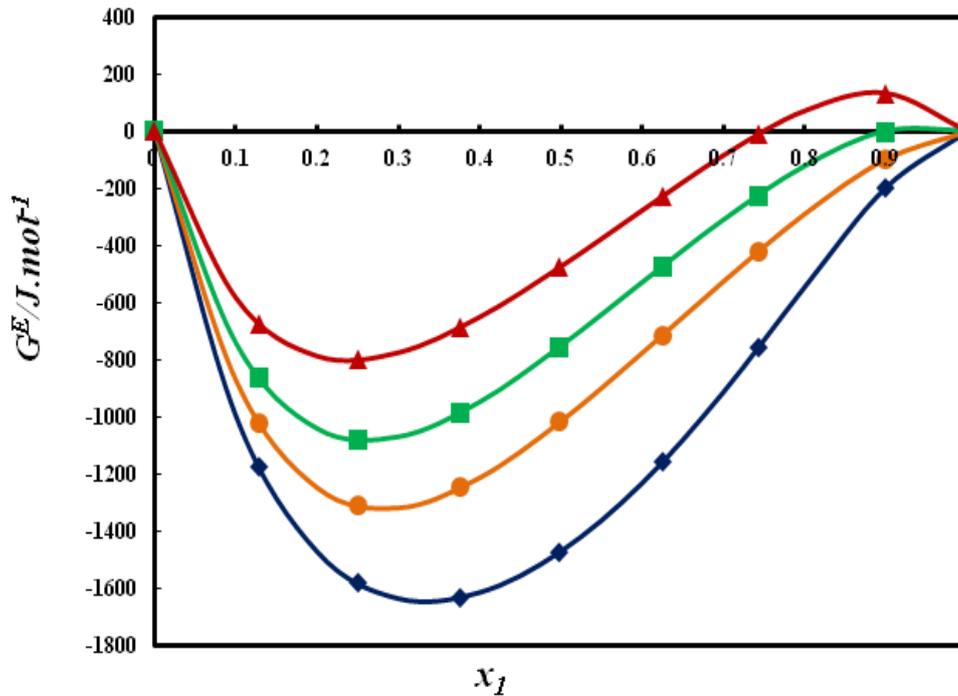


Figure II.15 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 1,4-DAB (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.5. Système Sec-butylamine (1) + eau (2)

Les paramètres d'Antoine A, B et C obtenus lors du lissage des valeurs expérimentales (P_{exp} , t), pour chaque composition étudiée, sont rassemblés dans le tableau (II.21). Les écarts moyens sont entre 0.21 et 0.60%.

Les x_1 , y_1 , $\delta P/P\%$ et G^E pour les différentes isothermes du système binaire secbutylamine / eau, sont dans le tableau (II.22) ; la figure (II.17) montre la variation de l'enthalpie molaire d'excès aux températures 303.15 K, 323.15 K, 343.15 et 363,15K.

Les tensions de vapeurs expérimentales figure (II.16) pour le système sec-butylamine (1) + eau (2) montre un point azéotropique à $T=363.15\text{K}$ ($P = 22.75\text{ KPa}$, $x_{\text{az (SBA)}} = 0.86$).

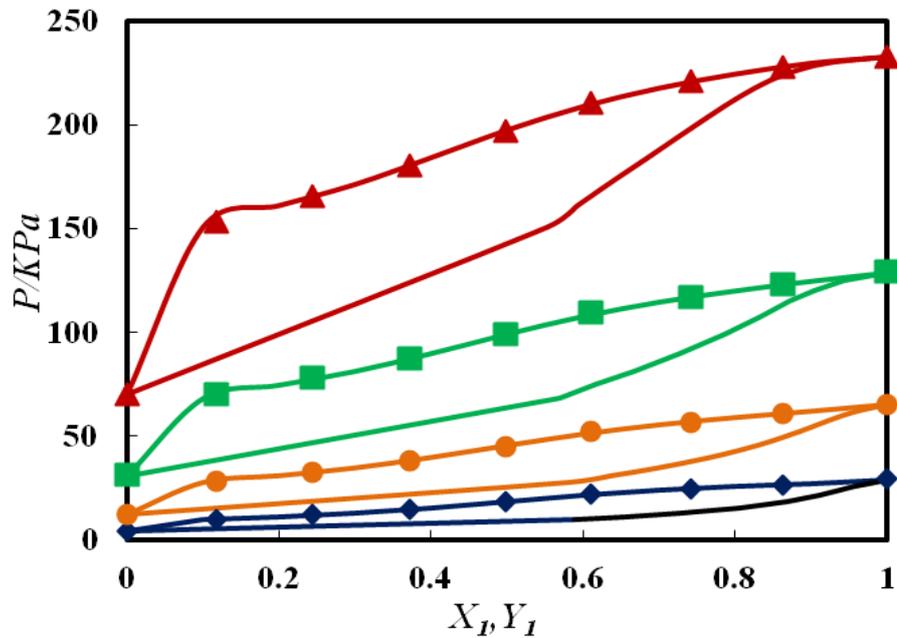


Figure II.16 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système SBA (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 303.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

L'enthalpie molaire d'excès est positive et augmente avec l'augmentation de la température dans tout le domaine de composition. Les valeurs de G^E ($x_1=0.5$) varient entre $306.4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 303.15\text{ K}$ et $933.0\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 363.15\text{ K}$.

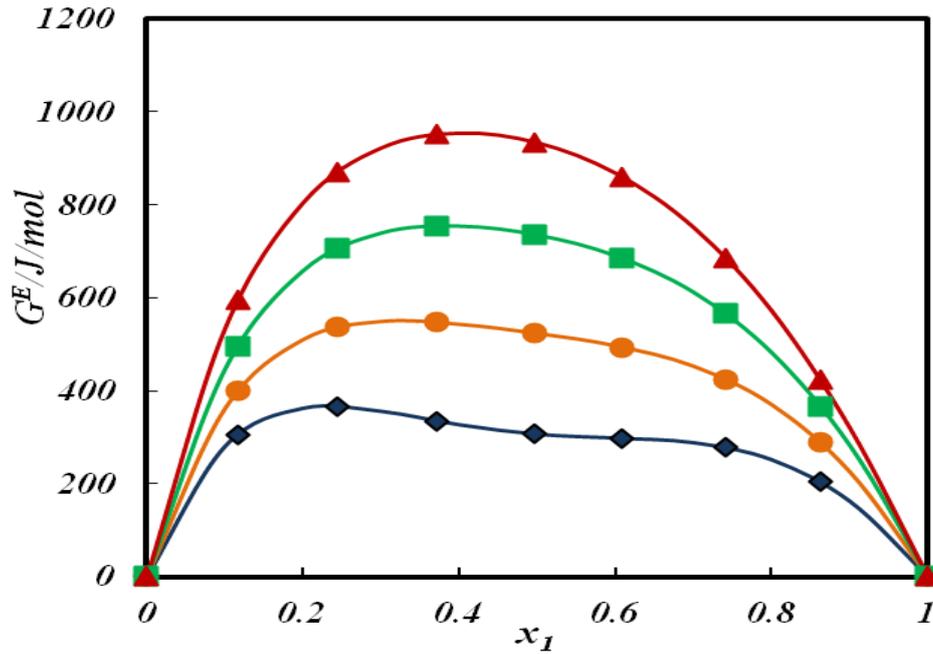


Figure II.17 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système SBA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures: \blacklozenge , 303.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.6. Système Cyclohexylamine (1) + eau (2)

Les paramètres de l'équation d'Antoine pour chaque composition sont regroupés dans le tableau (II.23). Les écarts moyens de lissage sont entre 0.18 et 3.12 %. Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire sont indiqués dans la tableau (II.24). Dans tout l'intervalle de composition le comportement P-x(y) expérimentale est correctement lissé dans la figure (II.18).

La figure (II.19) représente l'évolution des enthalpies libres molaires d'excès en fonction de la fraction molaire en cyclohexylamine (x_1), à quatre températures.

Le mélange binaire cyclohexylamine (1) + eau (2), montre un comportement azéotropique positif pour tout le domaine de température étudié, et dans l'intervalle de composition suivant : ($0.1000 < x_1, y_1 < 0.2000$).

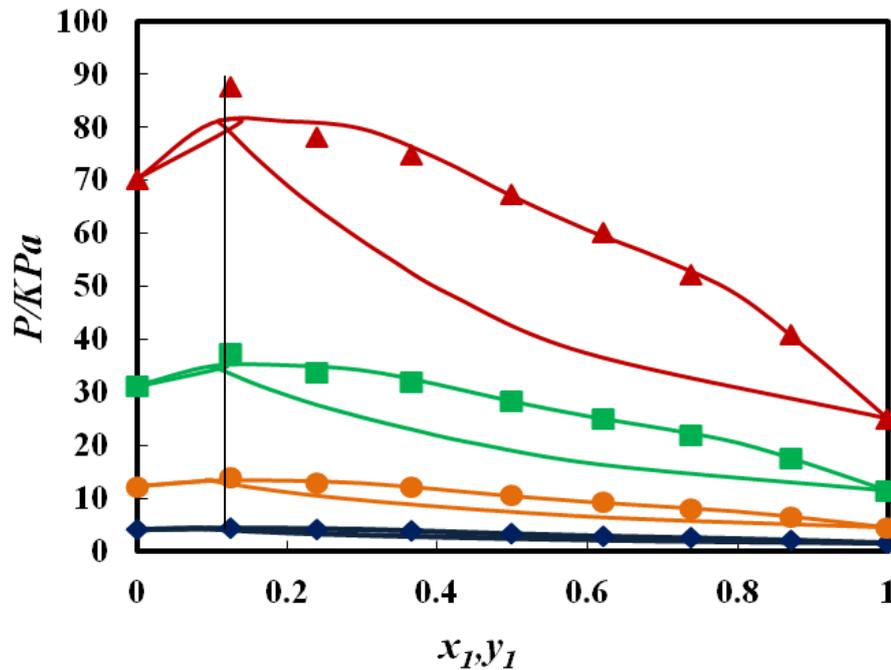


Figure II.18 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système CHA (1) + eau (2) à différentes températures: ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

L'enthalpie libre molaire totale d'excès du système cyclohexylamine (1) + eau (1) croît avec l'augmentation de la température.

La figure (II.19) montre une variation positive du G^E calculée à partir des valeurs de la pression de vapeur dans le domaine $293.15 \text{ K} < T < 363.15 \text{ K}$, pour toutes les compositions, à l'exception de $T=273.15\text{K}$, pour laquelle une forme sinusoïdale de G^E est observée en fonction de la fraction molaire du cyclohexylamine (x_1).

Pour le mélange équimolaire cyclohexylamine (1) + eau (2), la valeur de G^E augmente avec l'augmentation de la température et les valeurs de G^E équimolaires sont comprises entre $185.3 \text{ J. mol}^{-1}$ (à $T = 293.15 \text{ K}$) et $825.5 \text{ J. mol}^{-1}$ (à $T = 363.15 \text{ K}$).

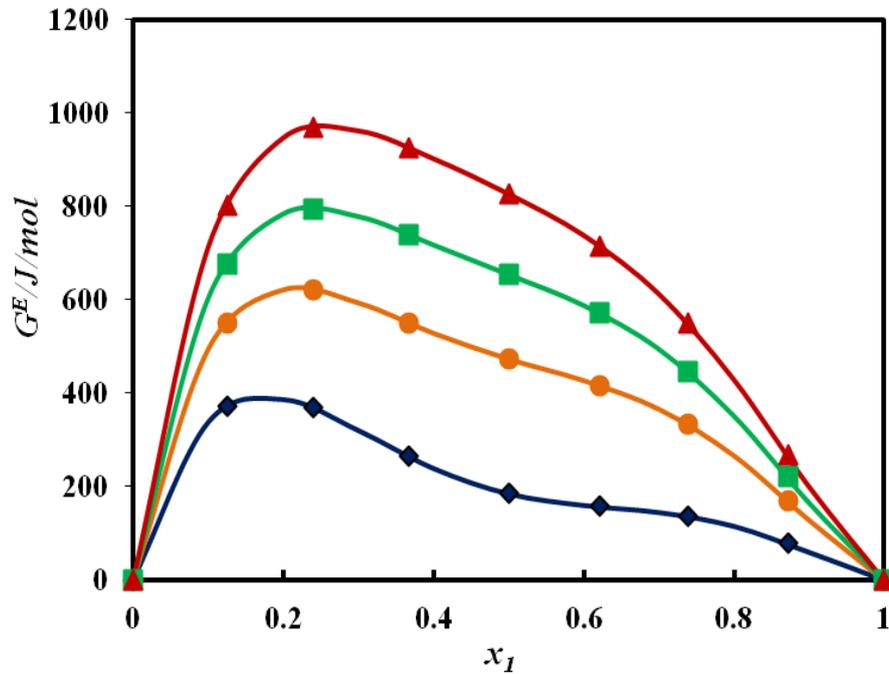


Figure II.19 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système CHA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.7. Système 4-ethylmorpholine (1) + eau (2)

Les paramètres de l'équation d'Antoine A, B, C pour chaque composition sont rassemblés dans le tableau (II.25). Les écarts moyens de lissage varient entre 0.2 et 1.6%. Le tableau (II.26) regroupe les résultats obtenus lors de l'exploitation par la méthode de Barker, pour chaque isotherme, à savoir, la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme.

La variation isotherme de la pression de vapeur saturante en fonction de la fraction molaire en 4-éthylmorpholine est illustrée dans la figure (II.20) montre une azéotropie positive pour tout le domaine de température étudié, pour les compositions ($0.1200 < x_{1,az} < 0.1600$).

La méthode de Barker a permis de déterminer les enthalpies libres molaires d'excès, ainsi que la restitution des pressions expérimentales par l'équation de Redlich-Kister.

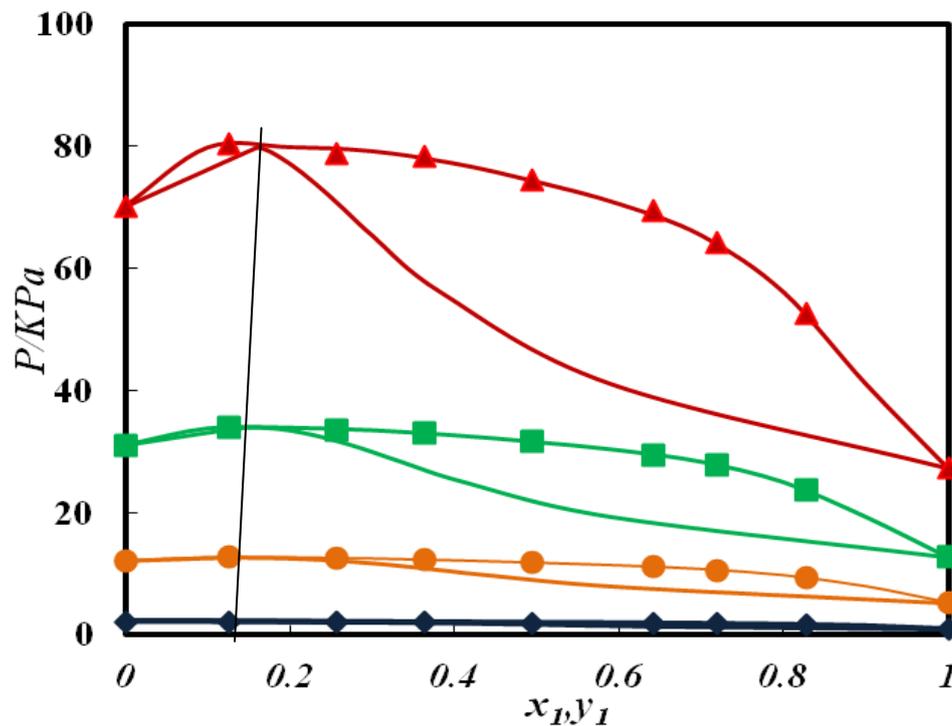


Figure II.20 : Comportement P - x (y) expérimentale et calculée pour le système 4-EM (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

L'évolution de l'enthalpie libre molaire d'excès avec la température en fonction de la fraction molaire x_1 en 4-éthylmorpholine est représentée figure II.21. Dans l'intervalle de composition étudié, l'énergie de Gibbs d'excès est positive et augmente régulièrement avec l'augmentation de la température. Les courbes

représentant les variations isothermes de G^E équimolaire croît avec l'augmentation de la température de $534.1 \text{ J. mol}^{-1}$ à ($T=293.15\text{K}$) à $1075.8 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T=363.15\text{K}$).

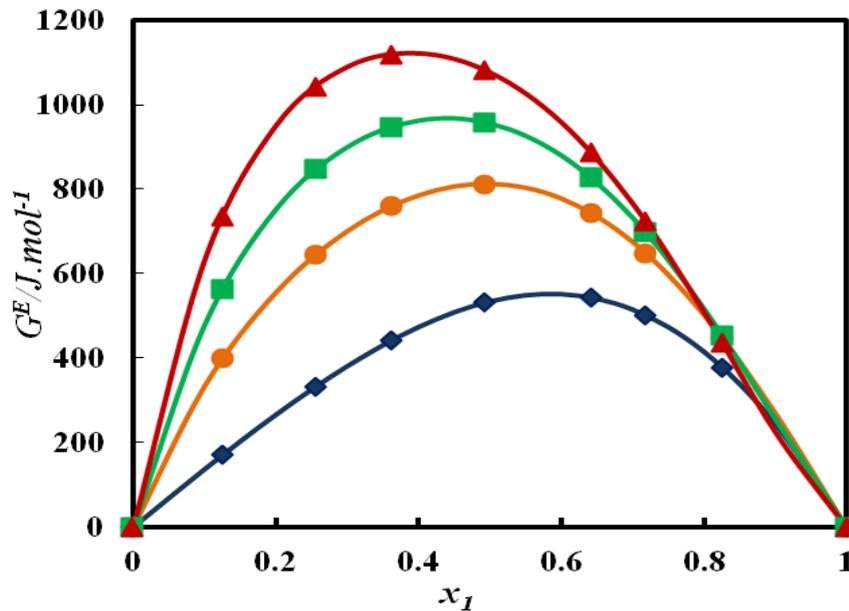


Figure II.21 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 4-EM (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.8. Système 1,2-diméthylisopropylamine (1) + eau(2)

Les paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine pour chaque composition sont rassemblés dans le tableau II.23, pour le mélange 1,2-DMIPA (1) + eau(2), nos valeurs de pression de vapeur saturée sont en bon accord avec les résultats obtenues par (Chun et al, 1972) pour l'intervalle $283.15 \text{ K} < T < 313.15 \text{ K}$. (Cf. figure II.22).

Les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système 1,2-DMIPA(1)+ eau(2) estimées par la méthode de Barker tels que, la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme estimées par la méthode de Barker sont indiqués dans le tableau (II.27).

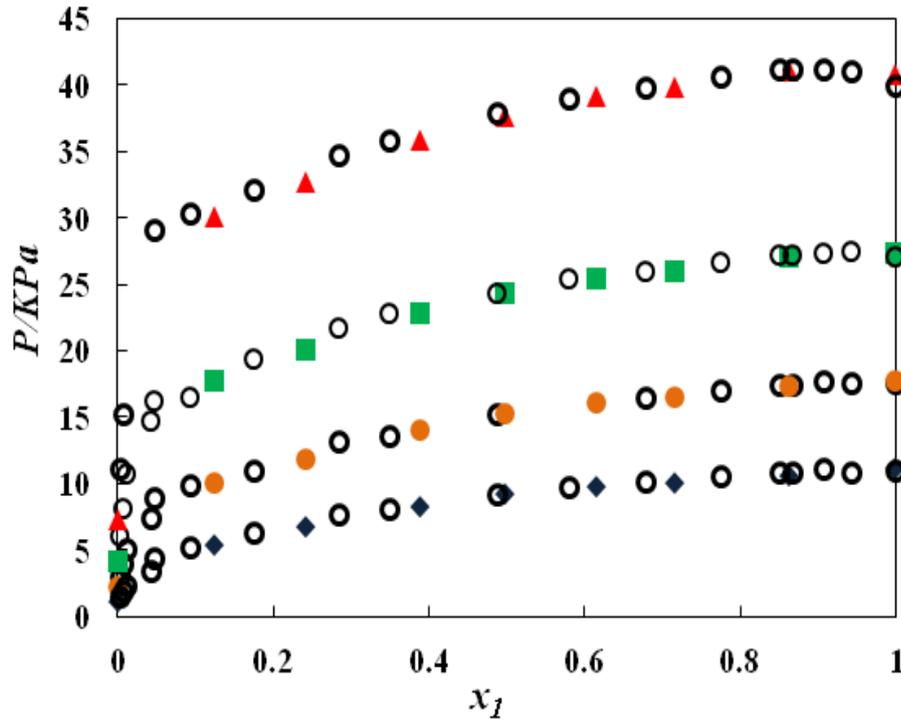


Figure II.22 Pression de vapeur en fonction de la température du système *1,2-DMIPA* (1) + *eau* (2) à différentes températures: ce travail (◆), 283.15 K; (●), 293.15 K; (■), 303.15 K; (▲), 313.15 K; Chun et al.,(1972)(O).

Les isothermes P-x(y) pour le système *1,2-diméthylisopropylamine* (1) + *eau* (2) montrent un point azéotrope positive figure (II.23) dans le domaine de température exploité, le point d'azéotropie se déplace de $x_1 \approx 0.95$ ($T = 273.15$ K) à $x_1 \approx 0.8$ ($T = 363.15$ K); ce qui est en accord, avec les résultats de (Chun et al.,1972) pour toutes les températures étudiées (283.15 à 313.15 K) par pas de 10 K.

La figure (II.24) montre une variation de l'enthalpie libre molaire d'excès G^E à différentes températures. Les valeurs de G^E pour le système étudié sont positives dans l'intervalle de température compris entre 273.15 et 333.15 K. L'énergie de Gibbs d'excès passe par une valeur maximale de $767.1 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 273.15\text{K}$) à $1450.4 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 333.15\text{K}$), pour les mélanges équi-molaires.

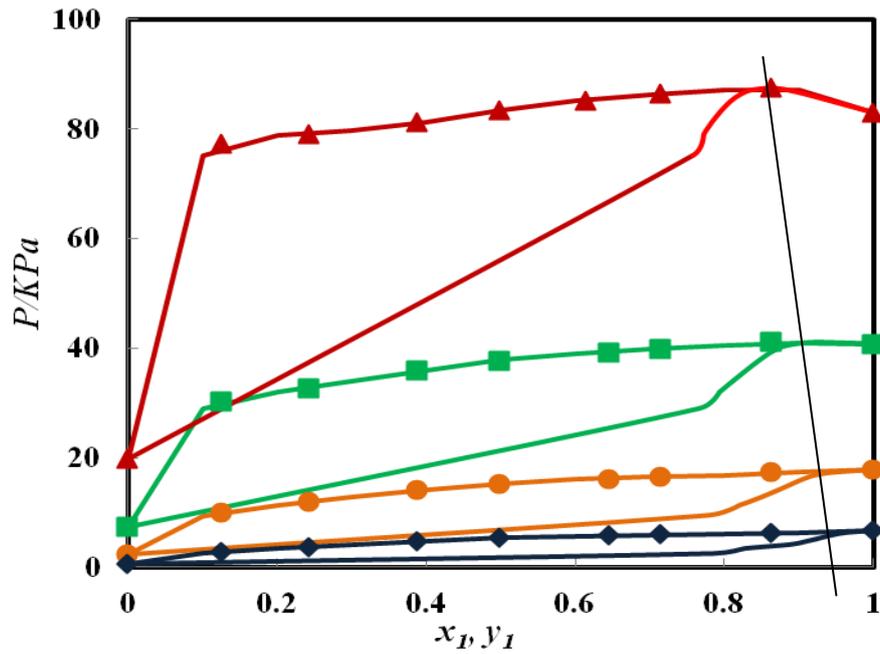


Figure II.23 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 1,2-DMIPA (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge 273.15 K; \bullet 293.15 K; \blacksquare 313.15; \blacktriangle 333.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

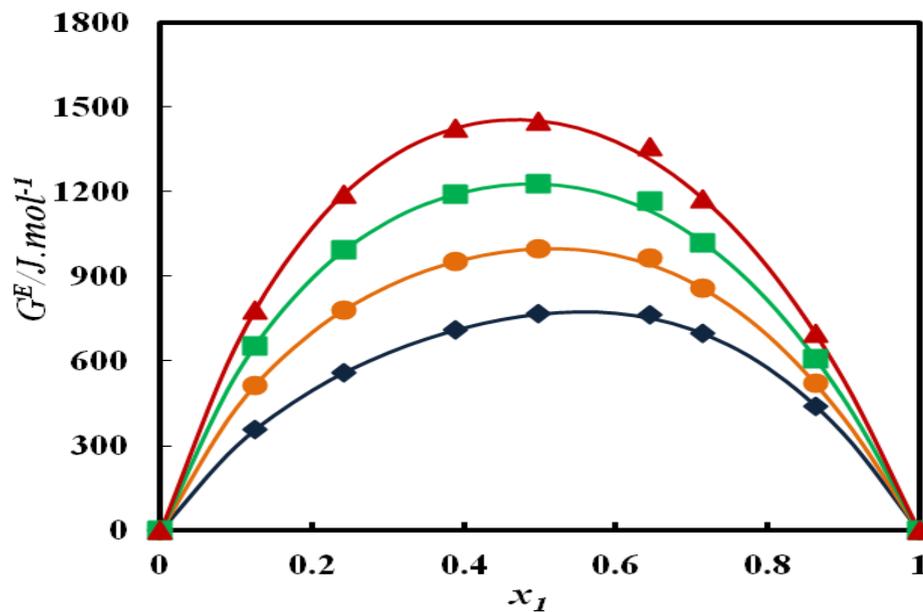


Figure II.24 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 1,2-DMIPA(1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures \blacklozenge 273.15 K; \bullet 293.15 K; \blacksquare 313.15; \blacktriangle 333.15 K.

II.5.2.9. Système N,N-diméthylethanolamine (1) + eau(2)

Le lissage des points expérimentaux (P en mmHg et $t^{\circ}\text{C}$) effectué à l'aide de l'équation d'Antoine donne les paramètres A , B , C , tableau (II.28). Les écarts varient de 0.12 à 1.12%. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont indiqués dans le tableau (II.29).

Les isothermes P - $x(y)$ pour le système N,N-diméthylethanolamine (1) + eau (2) sont rassemblés dans la figure (II.25).

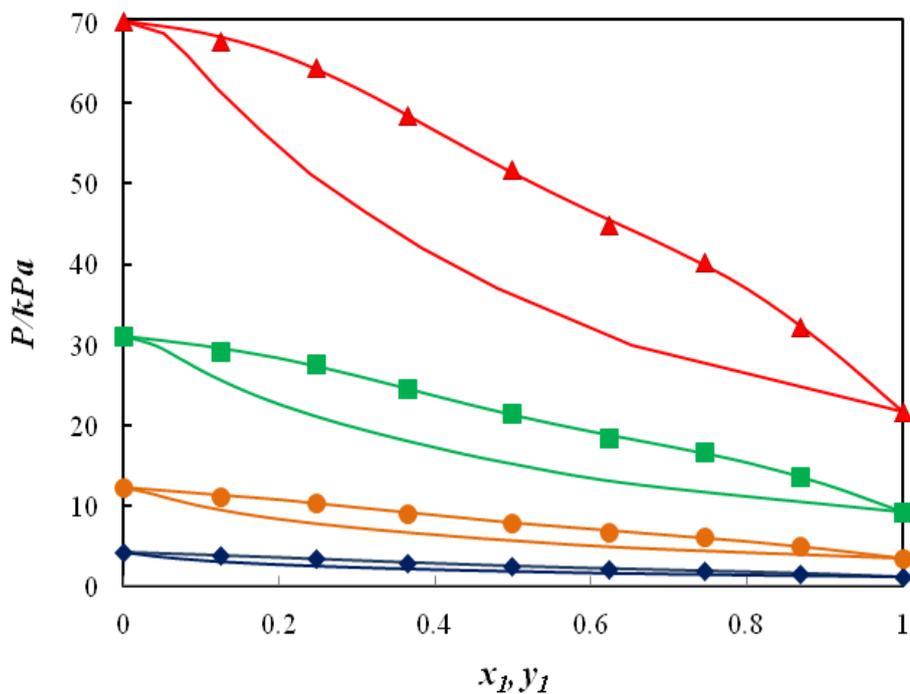


Figure II.25 : Comportement P - $x(y)$ expérimentale et calculée pour le système N,N -DMEA (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge 303.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Le tableau (II.28) regroupe les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système N,N-DMEA /Eau pour chaque isotherme à savoir, la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E .

La figure (II.26) représente la variation d'énergie d'excès de Gibbs à différentes températures. Le système *N,N*-DMEA (1)+eau (2), présente une forme sinusoïdale pour G^E pour l'intervalle de température [273.15 ; 313.15] K, avec une enthalpie libre molaire d'excès négative dans tout le domaine de composition pour $T=(273.15\text{K}$ et $283.15\text{K})$, les valeurs de G^E positives sont observées, pour $0 < x_1 < 0.8$ à partir de $T=293.15\text{K}$ et pour le domaine de composition, à partir de $T= 303.15\text{K}$ les valeurs de G^E sont positives. Pour les mélanges équimolaires, la valeur de G^E passe de $(-51.2\text{J. mol}^{-1}$ ($T = 303.15\text{K}$) à $333.6 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 363.15\text{K}$),

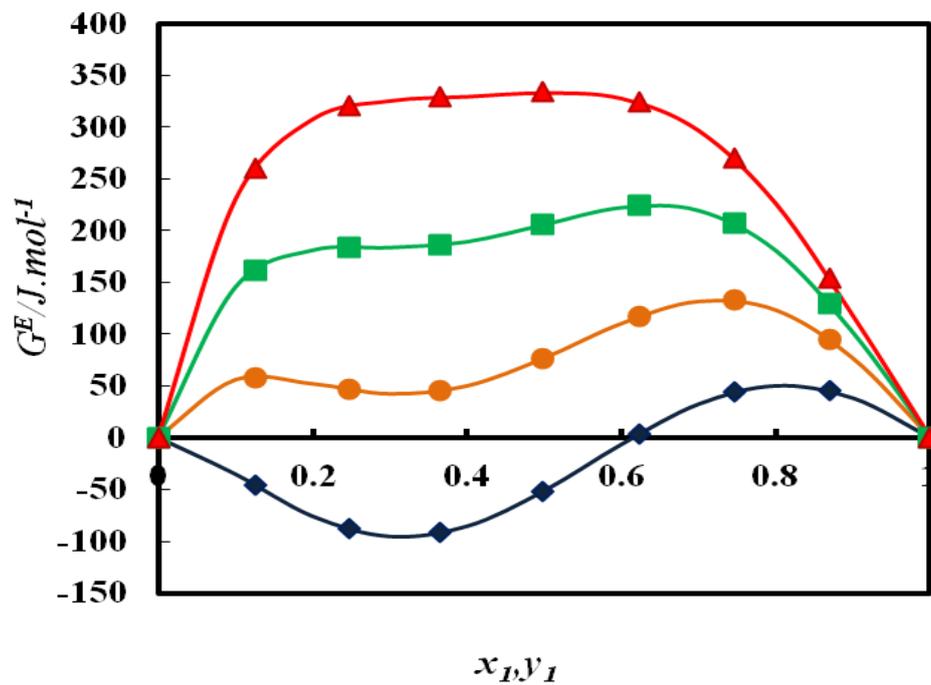


Figure II.26 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système *N,N*-DMEA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures ♦ 303.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K.

Références bibliographiques

- Barker, J. A. Determination of Activity Coefficients from total pressure measurements. *Aust. J. Chem.* 1953, 6(3), 207-210.
- Blondel-Telouk, A. Conception et mise au point d'un dispositif statique pour la détermination de la masse molaire moyenne des coupes pétrolières par tonométrie. Etude d'équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes binaires. *Thèse de Doctorat (Université Lyon I, France)*, 1994, 1-272.
- Boublik,T.; Fried,V.; Hala,E. The Vapor Pressures of Pure Substances. 2nd Ed.Elsevier, Amsterdam.(ISBN 0-444-42266-8). 1984, 1-972
- Chun, K.W.; Smith, W. H.; Davidson, R. R. Vapor-liquid equilibrium of ethyl isopropylamine-water and dimethyl isopropylamine-water. *Journal of Chemical and Engineering Data.* 1972, 17(2), 122-124.
- Fowler, L.; Trump. N. W.; Vogler, C. E. Vapor pressure of naphthalene, new measurements between 40°C and 180°C. *J Chem. Eng. Data.* 1968, 13, 209-210.
- Grenner,A.; Klauck,M.; Schmelzer.J. An equipment for dynamic measurements of vapour-liquid equilibria and results in binary systems containing cyclohexylamine. *Fluid Phase Equilibria.* 2005, 233,170-175.
- Handbook of Chemistry and Physics, ,1994
- Kasehgari,H.; Mokbel,I.; Viton,C.; Jose,J. Vapor pressure of 11 alkyls benzenes in the range 10^{-3} - 280 Torr, correlation by equation of state. *Fluid phase Equilib.* 1993, 87, 133-152.
- Kruif, C. G.; Kuipers, T.; Van Miltenburg, J. C.; Schaake, R. C. F .; Stevens, G. The vapour pressure of solid and liquid naphthalene. *J. Chem. Thermodynamics.* 1981,13, 1081-1086.
- Masahiro Kato.M.; Hiroyuki Tanaka.; Hiroshi Yoshikawa. Vapor-Liquid Equilibria for Four Binary Systems Made of Alcohol and Cyclohexylamine at 100 kPa. *J. Chem. and Eng Data.* 1991, vol 36, n°4.
- Mokbel,I.; Guetachew,T.; Jose,J. Vapor pressures and sublimation pressures of 14 polycyclic aromatic hydrocarbons (C11-C18) in the range from 0.5 to 30 KPa. *ELDATA Int. Electron. J.Phys-Chem.Data.* 1995, 1, 167-180.

- N'Guimbi, J.; Kasehgari, H.; Mokbel, I.; Jose, J. *Thermochim. Acta.* 1992, 196, 367-377.
- Olson, J.D. measurement of vapor-liquid equilibria by ebulliometry. *Fluid Phase Equilibria.* 1989.
- Pividal, K, A.; Sandler, S, I. Neighbor Effects on the Group Contribution Method: Infinite Dilution Activity Coefficients of Binary Systems Containing Primary Amines and Alcohols. *J. Chem. Eng. Data.* 1990, 35, 53-60.
- Sasse, K.; Jose, J.; Merlin, J-C. A. static apparatus for measurements of low vapor pressures. Experimental results on high molecular-weight hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.* 1988, 42, 287-304.
- Touhara, H.; Okazaki S.; Okino, F.; Tanaka, H.; Ikari, K.; Nakanishi, K. Thermodynamic Properties of Aqueous Mixtures of Hydrophilic Compounds 2. Aminoethanol and Its Methyl Derivatives. *Journal of Chemical Thermodynamics.* 1982, 14(2), 145-156.
- Tsonopoulos, C. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J.* 1974, 20, 263-272.
- Tsonopoulos, C. Second virial coefficients of polar haloalkanes. *AIChE J.* 1975, 21, 827-829.
- Verevkin, S, P; Thermochemistry of amines: strain in six-membered rings from experimental standard molar enthalpies of formation of morpholines and piperazines. *Journal of Chemical Thermodynamics.* 1998, 30, 1069-1079.
- Willingham, C. B.; Taylor, W. J.; Pignocco, J. M.; Rossini, F. J. *Res. Nat. Bur. Stand. (US).* 1945, 35, 219.

Tableau II.2: Tensions de vapeur expérimentales de l'Eau et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
12.00	285.15	10.218	1.362	0.63
21.99	295.14	19.219	2.562	-0.62
42.04	315.19	60.929	8.020	-1.29
51.96	325.11	101.279	13.503	0.13
51.96	325.11	101.456	13.526	0.30
51.98	325.13	101.249	13.499	-0.02
51.98	325.13	101.377	13.516	0.11
51.98	325.13	101.406	13.520	0.14
51.98	325.11	101.456	13.526	0.19
61.97	335.12	163.273	21.768	0.24
71.90	345.05	253.804	33.838	0.28
71.92	345.07	253.902	33.851	0.22
71.92	345.07	253.843	33.843	0.20
81.88	355.03	383.672	51.152	0.14
81.88	355.03	383.672	51.152	0.14
81.88	355.03	383.653	51.150	0.13
91.82	364.97	563.542	75.133	-0.16
91.82	364.97	563.438	75.120	-0.18
91.82	364.97	563.626	75.144	-0.14
91.82	364.97	563.663	75.149	-0.14
91.82	364.97	563.633	75.145	-0.14
91.82	364.97	563.643	75.146	-0.14
 Ecart moyen 				0.26

Tableau II.3 : Tensions de vapeur expérimentales de l'ethanediamine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
12.35	285.50	4.943	0.659	-0.67
32.29	305.44	19.194	2.559	2.03
42.28	315.43	33.629	4.484	0.23
42.33	315.48	33.641	4.485	0.01
53.05	326.20	58.707	7.827	-1.10
62.73	335.88	93.066	12.408	-2.06
72.55	345.70	147.921	19.721	0.15
72.55	345.70	147.990	19.730	0.20
72.55	345.70	148.040	19.737	0.23
72.55	345.70	148.069	19.741	0.25
72.55	345.70	148.079	19.742	0.25
72.55	345.70	148.019	19.734	0.21
82.52	355.67	223.885	298.489	0.08
82.52	355.67	223.857	29.845	0.07
82.52	355.67	223.762	29.832	0.03
82.52	355.67	223.888	29.849	0.08
82.54	355.69	223.831	29.842	-0.03
92.45	365.60	328.657	43.817	0.04
92.45	365.60	328.568	43.806	0.01
92.45	365.60	328.736	438.828	0.07
92.45	365.60	328.965	43.858	0.13
92.48	365.63	328.697	43.823	-0.03
92.48	365.63	328.731	43.827	-0.02
92.48	365.63	328.640	43.815	-0.05
 Ecart moyen 				0.34

Tableau II.4: Tensions de vapeur expérimentales du 1,2-propanediamine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
10.86	284.01	4.442	0.592	0.11
20.83	293.98	8.600	1.147	0.24
20.83	293.98	8.603	1.147	0.28
20.83	293.98	8.591	1.145	0.14
30.76	303.91	15.722	2.101	0.20
30.76	303.91	15.722	2.100	0.19
30.76	303.91	15.733	2.098	0.07
40.69	313.84	27.502	3.667	-0.10
40.69	313.84	27.520	3.669	-0.03
40.69	313.84	27.443	3.659	-0.31
50.87	324.02	46.790	6.238	-0.23
60.85	334.00	75.852	10.113	-0.51
90.76	363.91	272.311	36.305	0.15
90.76	363.91	272.491	36.329	0.21
 Ecart moyen 				0.20

Tableau II.5: Tensions de vapeur expérimentales du 1,3-propanediamine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
11.69	284.84	2.390	0.319	0.56
11.69	284.84	2.383	0.318	0.26
21.67	294.82	4.382	0.584	-1.04
41.64	314.79	13.722	1.830	-0.81
51.75	324.90	23.591	3.145	0.45
61.72	334.87	38.815	5.175	0.86
71.72	344.87	61.977	8.263	0.72
81.68	353.83	95.068	12.675	-0.88
91.63	364.78	146.050	19.472	-0.07
 Ecart moyen 				0.63

Tableau II.6 : Tensions de vapeur expérimentales du 1,4-butanediamine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
11.77	284.92	0.972	0.130	-0.09
11.77	284.92	0.969	0.129	-0.39
39.68	312.83	4.050	0.540	2.87
59.71	332.86	9.569	1.276	2.74
69.70	342.85	12.770	1.703	-7.95
79.72	352.87	20.183	2.690	0.97
79.92	352.87	20.189	2.692	0.98
89.71	362.86	28.601	3.813	0.75
89.71	362.86	28.460	3.794	0.25
89.71	362.86	28.482	3.797	0.33
89.73	362.88	28.501	3.800	0.32
89.75	362.90	28.556	3.807	0.45
 Ecart moyen 				1.42

Tableau II.7: Tensions de vapeur expérimentales du *Sec-butylamine* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
0.91	274.06	51.081	6.810	0.32
0.94	274.09	51.031	6.803	0.08
10.76	283.91	85.982	11.463	-1.40
20.73	293.88	144.052	19.205	0.62
20.73	293.88	144.052	19.205	0.62
30.69	303.84	225.296	30.037	0.12
30.69	303.84	225.271	30.034	0.11
40.66	313.81	341.034	45.467	0.05
40.66	313.81	340.387	45.381	-0.14
50.77	313.92	500.795	66.767	-0.24
60.76	333.91	713.083	95.070	-0.14
60.76	333.91	723.122	95.075	-0.19
60.76	333.91	713.322	95.102	0.16
70.71	343.86	990.691	132.081	0.13
70.71	343.86	990.421	132.045	0.10
70.71	343.86	990.448	132.049	0.11
80.75	353.90	1343.799	179.159	0.09
80.75	353.90	1342.531	178.989	0.00
 Ecart moyen 				0.26

Tableau II.8: Tensions de vapeur expérimentales du Cyclohexylamine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
1.15	274.30	1.884	0.251	0.19
10.71	283.86	3.646	0.486	-0.19
20.68	293.83	6.910	0.921	0.03
20.71	293.86	6.910	0.921	-0.13
20.73	293.88	6.922	0.923	-0.11
20.73	293.88	6.913	0.922	-0.24
30.64	303.79	12.461	1.661	0.38
30.67	303.82	12.451	1.660	0.16
30.69	303.84	12.456	1.661	0.06
40.64	313.79	21.394	2.852	0.07
40.66	313.81	21.410	2.854	0.01
50.77	323.92	35.668	4.755	0.15
50.82	323.97	35.682	4.757	-0.04
50.84	323.99	35.681	4.757	-0.15
50.84	323.99	35.691	4.758	-0.12
50.84	323.99	35.682	4.763	-0.15
60.85	334.00	56.727	7.563	-0.59
71.22	344.00	90.625	12.082	1.12
80.91	354.06	132.414	17.654	-0.29
90.95	364.10	194.687	25.956	0.01
90.95	364.10	194.696	25.957	0.01
90.98	364.13	194.600	25.945	-0.12
90.98	364.13	194.699	25.958	-0.07
 Ecart moyen 				0.20

Tableau II.9: Tensions de vapeur expérimentales du 4-ethylmorpholine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
10.83	283.98	4.720	0.629	2.95
20.78	293.93	8.562	1.142	1.11
30.71	303.86	14.889	1.985	-0.04
30.71	303.86	14.919	1.989	0.16
50.63	323.78	39.775	5.303	-2.60
60.76	333.91	65.268	8.702	1.17
70.73	343.88	98.019	13.068	-0.10
80.75	353.90	141.593	18.878	-2.73
90.71	363.86	215.846	28.777	2.79
 Ecart moyen 				1.60

Tableau II.10: Tensions de vapeur expérimentales du 1,2-diméthylisopropylamine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
1.43	274.58	53.880	7.183	-0.08
1.43	274.58	53.889	7.185	-0.06
1.43	274.58	53.978	7.196	0.10
10.71	283.86	85.452	11.499	-0.94
20.66	293.81	137.285	18.303	-0.13
20.66	293.81	137.899	18.385	0.32
30.67	303.82	211.394	28.184	0.10
40.64	313.79	313.235	41.761	-0.05
40.64	313.79	313.422	41.786	0.01
40.64	313.79	313.499	41.796	0.04
50.87	324.02	454.988	60.660	-0.12
50.87	324.02	455.465	60.724	-0.01
60.90	334.05	640.086	85.338	0.00
60.90	334.05	640.218	85.335	0.02
60.90	334.05	640.067	85.418	0.1
60.90	334.05	640.067	85.319	-0.02
 Ecart moyen 				0.15

Tableau II.11: Tensions de vapeur expérimentales du *N,N*-diméthyléthanolamine et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
0.71	273.86	1.118	0.149	-0.54
9.82	282.97	2.204	0.294	-0.08
9.82	282.97	2.209	0.295	0.14
19.74	292.89	4.368	0.582	0.41
19.76	292.91	4.367	0.582	0.23
19.76	292.91	4.366	0.582	0.20
29.74	302.89	8.213	1.095	0.23
29.74	302.89	8.217	1.096	0.28
39.71	312.86	14.720	1.963	0.09
39.71	312.86	14.720	1.963	0.09
49.88	323.03	25.445	3.392	-0.65
59.91	333.06	42.200	5.626	-0.97
69.90	343.05	67.856	9.047	-0.83
79.89	353.04	108.369	14.448	1.61
89.95	363.10	161.912	21.586	-0.17
 Ecart moyen 				0.44

Tableau II.12: Paramètres avec écart-type et écart moyen de lissage sur les pressions des corps purs par l'équation d'Antoine

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t[^\circ\text{C}]}$$

Composé (domaine de température)	A	B	C	$\delta P/P$ (%)
Eau (12 °C à 91.82 °C)	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.26)	0.26
Ethdiamine (12.35°C à 92.48 °C)	7.03985 (0.675)	1262.99 (32.56)	185.767 (3.08)	0.34
1,2-diaminopropane (0.16°C à 90.76 °C)	7.72455 (0.023)	1673.70 (12.01)	225.6239 (0.94)	0.20
1,3-diaminopropane (11.69°C à 91.63 °C)13D	9.40189 (0.268)	2918.76 (192.17)	311.6809 (11.73)	0.63
1,4-diaminobutane (11.77 °C à 89.75 °C)	6.92951 (0.699)	2022.13 (459.71)	279.5361 (36.99)	1.42
Sec-butylamine (0.91°C à 80.75°C)	6.69179 (0.045)	998.08 (21.59)	199.3055 (2.53)	0.26
Cyclohexylamine (1.15°C à 90.98 °C)	7.30108 (0.029)	1569.56 (15.69)	222.2196 (1.33)	0.19
4-ethylmorpholine (10.83 °C à 90.71 °C)	7.13360 (0.314)	1497.90 (164.73)	220.5861 (14.28)	1.60
Diméthylisopropylamine (1.43 °C à 60.90 °C)	6.73796 (0.023)	1089.36 (11.34)	216.1710 (1.26)	0.09
N,N-dimethylethanolamine (0.71 °C à 89.95 °C)	7.89256 (0.089)	1841.76 (48.75)	234.1555 (3.61)	0.44

Tableau II.13: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Ethanediamine(1) + EAU(2)*

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ}\text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1003	8.12705 (0.052)	1786.65(30.16)	236.0506(2.41)	0.22
0.1998	8.08534(0.166)	1797.50(93.44)	233.1500(7.28)	0.64
0.2968	9.1255(0.137)	2348.50(85.67)	262.0084(5.63)	0.48
0.3996	8.91809(0.122)	2183.26(72.19)	245.6618(4.86)	0.39
0.4992	8.59456(0.051)	2042.43 (30.02)	239.0797 (2.12)	0.28
0.6000	8.73922(0.113)	2170.35(69.00)	252.7867(4.83)	0.43
0.6999	8.80483(0.099)	2228.68(61.89)	259.178(4.32)	0.34
0.7987	8.68121(0.143)	2186.34(90.06)	260.314(6.43)	0.46
0.8995	8.2064(0.145)	1887.34(82.09)	238.841W(6.129)	0.33
1.0000	7.03985 (0.067)	1262.99(32.56)	186.757 (3.08)	0.34

Tableau II.14: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire *Ethanediamine (1) + Eau(2)*.

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1825	0.00	0.0015	1.0000	0.0
0.1003	0.0008	0.9787	2.54	0.0131	0.8959	-1256.1
0.1998	0.0111	0.6570	1.31	0.0649	0.6778	-2018.8
0.2968	0.0800	0.4135	-2.09	0.2017	0.4677	-2376.6
0.3996	0.3218	0.3187	0.50	0.4585	0.3030	-2421.3
0.4992	0.6345	0.3308	0.43	0.7516	0.2034	-2213.4
0.6000	0.8248	0.4029	1.19	0.9816	0.1476	-1827.7
0.6999	0.9060	0.4469	-4.44	1.0844	0.1237	-1343.0
0.7987	0.9411	0.5223	2.22	1.0800	0.1264	-835.4
0.8995	0.9628	0.5579	3.89	1.0300	0.1680	-359.6
1.0000	1.0000	0.5572	0.00	1.0000	0.3090	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2767	0.00	0.0022	1.0000	0.00
0.1003	0.0010	1.8804	1.75	0.0166	0.9011	-1230.2
0.1998	0.0137	1.2871	1.04	0.0767	0.6899	-1974.3
0.2968	0.0895	0.8368	-1.79	0.2258	0.4847	-2317.9
0.3996	0.3321	0.6680	0.80	0.4840	0.3247	-2355.8
0.4992	0.6220	0.6856	-0.03	0.7407	0.2276	-2155.7
0.6000	0.8019	0.8089	1.13	0.9390	0.1742	-1796.1
0.6999	0.8871	0.8846	-3.25	1.0169	0.1511	-1354.0
0.7987	0.9317	1.0150	1.60	1.0232	0.1491	-889.2
0.8995	0.9650	1.0953	2.39	1.0073	0.1636	-427.6

1.0000	1.0000	1.1388	0.00	1.0000	0.1871	0.00
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.1655	0.00	0.0031	1.0000	0.0
0.1003	0.0014	3.4397	1.26	0.0214	0.9053	-1198.0
0.1998	0.0168	2.3959	0.75	0.0920	0.7018	-1915.8
0.2968	0.1002	1.6136	-1.48	0.2542	0.5034	-2241.1
0.3996	0.3389	1.3272	0.95	0.5123	0.3479	-2271.1
0.4992	0.6074	1.3460	-0.38	0.7552	0.2546	-2080.0
0.6000	0.7788	1.5462	1.09	0.9116	0.2034	-1745.7
0.6999	0.8681	1.6703	-2.36	0.9737	0.1808	-1341.0
0.7987	0.9219	1.8842	1.12	0.9872	0.1739	-913.5
0.8995	0.9652	2.0454	1.44	0.9930	0.1678	-468.2
1.0000	1.0000	2.1790	0.00	1.0000	0.1416	0.0

 $T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	7.2843	0.00	0.0043	1.0000	0.0
0.1003	0.0018	6.0227	1.01	0.0278	0.9084	-1160.5
0.1998	0.0206	4.2613	0.46	0.1115	0.7134	-1845.2
0.2968	0.1110	2.9792	-1.18	0.2870	0.5238	-2148.5
0.3996	0.3423	2.5129	1.01	0.5422	0.3774	-2171.5
0.4992	0.5908	2.5178	-0.66	0.7629	0.2848	-1989.4
0.6000	0.7555	2.8275	1.06	0.8956	0.2352	-1679.5
0.6999	0.8494	30.227	-1.69	0.9483	0.2123	-1307.9
0.7987	0.9121	33.566	0.72	0.9671	0.2003	-912.4
0.8995	0.9639	36.521	0.89	0.9854	0.1790	-484.7
1.0000	1.0000	39.372	0.00	1.0000	0.1288	0.0

 $T = 323.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	12.2349	0.00	0.0058	1.0000	0.0
0.1003	0.0025	10.1403	0.97	0.0365	0.9105	-1118.7
0.1998	0.0252	7.2770	0.13	0.1360	0.7245	-1764.0

0.2968	0.1218	5.2884	-0.88	0.3245	0.5456	-2042.4
0.3996	0.3428	4.5569	1.02	0.5732	0.4044	-2058.0
0.4992	0.5726	4.5101	-0.88	0.7726	0.3182	-1886.6
0.6000	0.7326	4.9683	1.05	0.8881	0.2695	-1600.4
0.6999	0.8318	5.2643	-1.18	0.9365	0.2449	-1258.0
0.7987	0.9027	5.7612	0.35	0.9595	0.2277	-889.1
0.8995	0.9613	6.2645	0.64	0.9833	0.1968	-479.7
1.0000	1.0000	6.7673	0.00	1.0000	0.1363	0.0

 $T = 333.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	19.8211	0.00	0.0078	1.0000	0.0
0.1003	0.0033	16.4825	1.09	0.0483	0.9119	-1072.0
0.1998	0.0306	11.9814	-0.23	0.1672	0.7353	-1671.6
0.2968	0.1321	9.0590	-0.58	0.3677	0.5688	-1921.4
0.3996	0.3408	7.7480	1.02	0.6061	0.4374	-1929.4
0.4992	0.5533	7.7699	-1.09	0.7849	0.3554	-1769.8
0.6000	0.7104	8.4212	1.06	0.8882	0.3066	-1506.9
0.6999	0.8160	8.8549	-0.77	0.9361	0.2786	-1190.2
0.7987	0.8941	9.5603	0.01	0.9623	0.2565	-843.6
0.8995	0.9575	10.3634	0.57	0.9359	0.2226	-453.6
1.0000	1.0000	11.1324	0.00	1.0000	0.1646	0.0

 $T = 343.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	31.0855	0.00	0.0101	1.0000	0.0
0.1003	0.0043	25.9544	1.34	0.0632	0.9125	-1025.3
0.1998	0.0372	19.0887	-0.64	0.2941	0.7453	-1576.9
0.2968	0.1428	15.0228	-0.27	0.4134	0.5926	-1797.9
0.3996	0.3370	13.3824	1.03	0.6367	0.4723	-1799.7
0.4992	0.5328	12.9231	-1.31	0.7959	0.3948	-1653.1
0.6000	0.6884	13.8146	1.09	0.8920	0.3443	-1412.5
0.6999	0.8012	14.4312	-0.42	0.9436	0.3106	-1117.0

0.7987	0.8859	15.3855	-0.32	0.9730	0.2835	-786.3
0.8995	0.9523	16.5975	0.59	0.9921	0.2538	-413.5
1.0000	1.0000	17.6164	0.00	1.0000	0.2168	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3438	0.00	0.0129	1.0000	0.0
0.1003	0.0057	39.7119	1.67	0.0828	0.9127	-975.0
0.1998	0.0447	29.5207	-1.13	0.2498	0.7550	-1474.0
0.2968	0.1529	24.1868	0.10	0.4650	0.6173	-1661.4
0.3996	0.3318	21.8231	1.07	0.6690	0.5100	-1658.7
0.4992	0.5124	20.8192	-1.57	0.8094	0.4375	-1525.6
0.6000	0.6679	21.9980	1.12	0.9016	0.3841	-1306.3
0.6999	0.7888	22.8516	-0.10	0.9592	0.3428	-1029.1
0.7987	0.8786	24.0773	-0.63	0.9910	0.3114	-710.8
0.8995	0.9458	25.8056	0.64	1.0015	0.2949	-356.4
1.0000	1.0000	26.9342	0.00	1.0000	0.3115	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.2182	0.00	0.0164	1.0000	0.0
0.1003	0.0074	59.1970	2.06	0.1080	0.9142	-923.1
0.1998	0.0533	44.4385	-1.69	0.3045	0.7643	-1366.7
0.2968	0.1627	37.9012	0.54	0.5214	0.6424	-1523.2
0.3996	0.3260	34.5656	1.16	0.7021	0.5496	-1511.8
0.4992	0.4926	32.5819	-1.89	0.8245	0.4827	-1392.2
0.6000	0.6489	34.0910	1.15	0.9157	0.4250	-1191.9
0.6999	0.7781	35.2449	0.22	0.9812	0.3742	-930.8
0.7987	0.8721	36.7284	-0.91	1.0147	0.3396	-621.3
0.8995	0.9378	39.0594	0.67	1.0232	0.3466	-285.9
1.0000	1.0000	39.9362	0.00	1.0000	0.4749	0.0

Tableau II.15: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1,2-diaminopropane(1) + EAU(2)

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t[^\circ\text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.206 (2.25)	0.26
0.1248	8.89536 (0.186)	2219.65 (114.80)	265.140 (7.88)	0.87
0.2484	8.73880 (0.113)	2087.72 (65.21)	247.160 (4.43)	0.48
0.3585	9.17199 (0.06)	2394.49 (37.78)	258.691 (2.41)	0.31
0.4982	8.92792 (0.07)	2214.14(39.79)	252.076 (2.59)	0.29
0.6076	8.69403 (0.300)	2135.73 (165.82)	251.037 (10.82)	0.76
0.7442	8.02713 (0.014)	1787.32 (7.58)	229.598 (0.57)	0.07
0.8690	7.78810 (0.010)	1690.91 (5.43)	225.599 (0.43)	0.07
1.0000	7.72455 (0.02)	1673.70 (12.01)	225.624 (0.09)	0.20

Tableau II.16: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 1,2-diaminopropane (1) + Eau(2).

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	11.825	0.00	0.0030	1.0000	0.0
0.1245	0.0038	0.8972	2.33	0.0481	0.8436	-1242.0
0.2484	0.0550	0.5563	-1.25	0.2237	0.5992	-1782.0
0.3585	0.2271	0.4238	0.08	0.4813	0.4316	-1886.0
0.4982	0.5572	0.4021	0.85	0.8002	0.2977	-1693.0
0.6076	0.7490	0.4337	-0.77	0.9668	0.2366	-1380.0
0.7442	0.8776	0.4924	-0.83	1.0505	0.2012	-879.4
0.8690	0.9365	0.5444	1.77	1.0304	0.2193	-399.6
1.0000	1.0000	0.5574	0.00	1.0000	0.3938	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2767	0.00	0.0042	1.0000	0.0
0.1245	0.0050	1.7212	1.28	0.0614	0.8488	-1198.4
0.2484	0.0615	1.1200	0.51	0.2571	0.6177	-1704.7
0.3585	0.2293	0.8674	0.33	0.5134	0.4596	-1798.2
0.4982	0.5394	0.8220	1.00	0.8128	0.3284	-1614.0
0.6076	0.7313	0.8691	-0.82	0.9726	0.2638	-1315.6
0.7442	0.8682	0.9800	-0.50	1.0592	0.2232	-830.7
0.8690	0.9305	1.0670	1.20	1.0405	0.2460	-363.6
1.0000	1.0000	1.0849	0.00	1.0000	0.4948	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.1655	0.00	0.0061	1.0000	0.0
0.1245	0.0062	3.1593	0.62	0.0782	0.8561	-1144.2

0.2484	0.0380	2.1437	-0.04	0.2934	0.6389	-1616.6
0.3585	0.2310	1.6895	-0.58	0.5470	0.4895	-1700.3
0.4982	0.5225	1.5972	1.07	0.8275	0.3614	-1525.1
0.6076	0.7127	1.6576	-0.87	0.9790	0.2944	-1242.0
0.7442	0.8567	1.8495	-0.19	1.0645	0.2497	-777.3
0.8690	0.9233	1.9839	0.73	1.0441	0.2775	-328.8
1.0000	1.0000	2.0042	0.00	1.0000	0.5973	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2843	0.00	0.0091	1.0000	0.0
0.1245	0.0079	5.5726	0.27	0.0991	0.8654	-1080.5
0.2484	0.0744	3.9217	0.21	0.3323	0.6623	-1518.9
0.3585	0.2323	3.1471	-0.69	0.5818	0.5213	-1593.5
0.4982	0.5063	2.9655	1.10	0.8440	0.3969	-1427.5
0.6076	0.6930	3.0240	-0.92	0.9852	0.3286	-1160.9
0.7442	0.8429	3.3300	0.09	1.0661	0.2813	-720.7
0.8690	0.9150	3.5205	0.35	1.0448	0.3136	-296.4
1.0000	1.0000	3.5354	0.00	1.0000	0.6839	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.2349	0.00	0.0140	1.0000	0.0
0.1245	0.0098	9.4817	0.13	0.1249	0.8762	-10008.2
0.2484	0.0806	6.8886	0.27	0.3737	0.6878	-1412.7
0.3585	0.2332	5.6306	-0.69	0.6176	0.5550	-1479.2
0.4982	0.4906	5.2851	1.09	0.8613	0.4348	-1322.8
0.6076	0.6722	5.3010	-0.97	0.9902	0.3667	-1073.8
0.7442	0.8267	5.7485	0.33	1.0637	0.3186	-662.7
0.8690	0.9056	5.9924	0.07	1.0427	0.3443	-267.6
1.0000	1.0000	4.9848	0.00	1.0000	0.7443	0.0

$T = 333.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	19.8211	0.00	0.0220	1.0000	0.0
0.1245	0.0122	15.6139	0.18	0.1565	0.8883	-928.2
0.2484	0.0866	11.6642	0.17	0.4174	0.7152	-1299.0
0.3585	0.2335	9.7129	-0.60	0.6538	0.5905	-1358.2
0.4982	0.4751	9.0767	1.07	0.8785	0.4755	-1212.2
0.6076	0.6501	8.9629	-1.04	0.9934	0.4092	-982.4
0.7442	0.8079	9.5563	0.52	1.0572	0.3621	-605.0
0.8690	0.8953	9.8272	-0.11	1.0380	0.3990	-243.6
1.0000	1.0000	9.7645	0.0	1.0000	1.0000	0.0

 $T = 343.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	31.0854	0.00	0.0350	1.0000	0.0
0.1245	0.0150	24.9580	0.35	0.1948	0.9015	-841.5
0.2484	0.0924	19.1055	-0.05	0.4632	0.7444	-1178.5
0.3585	0.2333	16.2080	-0.44	0.6897	0.6280	-1231.5
0.4982	0.4595	15.0735	1.05	0.8943	0.5191	-1097.3
0.6076	0.6266	14.6668	-1.12	0.9937	0.4565	-888.8
0.7442	0.7867	15.3564	0.64	1.0469	0.4122	-549.5
0.8690	0.8844	15.5854	-0.18	1.0311	0.4467	-225.3
1.0000	1.0000	15.4123	0.00	1.0000	0.7686	0.0

 $T = 353.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	47.3438	0.00	0.0561	1.0000	0.0
0.1245	0.1831	38.8243	0.64	0.1410	0.9153	-748.9
0.2484	0.0978	30.3641	-0.38	0.5108	0.7751	-1052.2
0.3585	0.2321	26.2411	-0.23	0.7244	0.6677	-1100.4
0.4982	0.4432	24.2792	1.04	0.9073	0.5663	-980.2
0.6076	0.6019	23.2969	-1.19	0.9907	0.5088	-795.3
0.7442	0.7636	23.9322	0.66	1.0334	0.4683	-497.9
0.8690	0.8734	23.9828	-0.17	1.0226	0.4956	-213.0

1.0000	1.0000	23.6109	0.00	1.0000	0.7365	0.0
--------	--------	---------	------	--------	--------	-----

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.2182	0.00	0.0893	1.0000	0.0
0.1245	0.0222	58.9104	1.01	0.2967	0.9294	-651.4
0.2484	0.1028	46.9492	-0.78	0.5600	0.8073	-920.7
0.3585	0.2298	41.3267	0.00	0.7561	0.7101	-965.7
0.4982	0.4258	38.0320	1.07	0.9157	0.6174	-863.0
0.6076	0.5762	36.0143	-1.24	0.9838	0.5658	-704.6
0.7442	0.7395	36.2758	0.59	1.0182	0.5288	-451.5
0.8690	0.8628	35.9105	-0.10	1.0136	0.5433	-205.8
1.0000	1.0000	35.2064	0.00	1.0000	0.6919	0.0

Tableau II.17: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1,3-diaminopropane(1) + Eau(2)

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ} \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} \quad \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1250	8.58539 (0.149)	2969.65 (91.30)	257.2380 (6.70)	0.47
0.2495	8.14384 (0.258)	1870.08 (148.01)	239.2680 (11.28)	0.82
0.3750	9.04538 (0.324)	2498.53 (216.38)	284.6244 (14.40)	0.79
0.4992	8.92792 (0.068)	2214.14 (39.79)	252.0758 (2.60)	0.29
0.6248	8.69403 (0.296)	2135.73 (165.82)	251.0371 (10.82)	0.76
0.7442	8.02713 (0.014)	1787.32 (7.58)	229.5981 (0.57)	0.07
0.8736	7.78810 (0.01)	1690.91 (5.43)	225.5993 (0.43)	0.07
1.0000	9.40189 (0.268)	2918.76 (192.17)	311.6809 (11.73)	0.63

Tableau II.18: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 1,3-diaminopropane (1) + Eau(2).

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1825	0.00	0.0152	1.0000	0.0
0.1250	0.0060	0.9240	2.89	0.1522	0.8621	-859.6
0.2495	0.0801	0.5841	-2.02	0.6736	0.6179	-1081.8
0.3750	0.3040	0.4897	1.79	1.3728	0.4530	-885.4
0.4992	0.4722	0.4470	-4.52	1.5560	0.4167	-512.6
0.6248	0.4963	0.4964	6.14	1.3030	0.5292	-172.7
0.7442	0.4743	0.4645	-1.99	1.0630	0.8238	-9.6
0.8736	0.5864	0.4138	0.23	0.9755	1.1430	-113
1.0000	1.0000	0.2840	0.00	1.0000	0.6186	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2767	0.00	0.0138	1.0000	0.0
0.1250	0.0058	1.7581	1.91	0.1509	0.8608	-895.8
0.2495	0.0686	1.1372	-1.93	0.6027	0.6322	-1146.7
0.3750	0.2528	0.9296	2.44	1.1488	0.4770	-1000.9
0.4992	0.4243	0.8182	-297	1.3435	0.4268	-680.0
0.6248	0.5018	0.8408	2.44	1.2335	0.4804	-350.7
0.7442	0.5374	0.7942	-0.81	1.0831	0.6390	-134.5
0.8736	0.6524	0.7184	0.14	1.0032	0.8716	-35.5
1.0000	1.0000	0.5332	0.00	1.0000	0.8224	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.1655	0.00	0.0127	1.0000	0.0

0.1250	0.0057	3.1984	1.51	0.1499	0.8597	-931.4
0.2495	0.6141	2.1071	-1.87	0.5478	0.6449	-1208.1
0.3750	0.2149	1.6942	2.35	0.9829	0.4994	-1110.1
0.4992	0.3834	1.4505	-1.93	1.170	0.4375	-838.4
0.6248	0.5036	1.4081	0.70	1.1678	0.4448	-522.0
0.7442	0.5890	1.3341	0.06	1.0935	0.5151	-260.1
0.8736	0.7073	1.2216	-0.02	1.0250	0.6805	-68.2
1.0000	1.0000	0.9648	0.00	1.0000	0.9906	0.0

 $T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	7.2843	0.00	0.0125	1.0000	0.0
0.1250	0.0058	5.5892	1.39	0.1508	0.8601	-958.9
0.2495	0.0566	3.7350	-1.78	0.5111	0.6569	-1257.2
0.3750	0.1894	2.9758	2.05	0.8725	0.5197	-1198.2
0.4992	0.3524	2.4969	-1.33	1.0580	0.4500	-967.9
0.6248	0.5015	2.3329	0.10	1.1080	0.4260	-666.8
0.7442	0.6236	2.2037	0.42	1.0891	0.4443	375.0
0.8736	0.7492	2.0367	-0.17	1.0362	0.5572	-111.6
1.0000	1.0000	1.6879	0.00	1.0000	3.0067	0.0

 $T = 323.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	12.2348	0.00	0.0132	1.0000	0.0
0.1250	0.0059	9.4184	1.38	0.1531	0.8631	-976.5
0.2495	0.0538	6.3661	-1.73	0.4883	0.6684	-1293.0
0.3750	0.1744	5.0538	1.86	0.8061	0.5365	-1262.8
0.4992	0.3317	4.1826	-1.12	0.9819	0.4624	-1062.4
0.6248	0.4956	3.8247	0.07	1.0586	0.4211	-776.1
0.7442	0.6403	3.5823	0.37	1.0722	0.4115	-470.9
0.8736	0.7766	3.3332	-0.18	1.0365	0.4842	-162.2
1.0000	1.0000	2.8630	0.00	1.0000	2.7893	0.0

$T = 333.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	19.8211	0.00	0.0149	1.0000	0.0
0.1250	0.0061	15.3575	1.46	0.1575	0.8681	-982.8
0.2495	0.0528	10.4688	-1.75	0.4783	0.6797	-1312.5
0.3750	0.1674	8.3229	1.84	0.7731	0.5506	-1300.5
0.4992	0.3202	6.8319	-1.20	0.9397	0.4751	-1118.4
0.6248	0.4879	6.2068	0.40	1.0225	0.4274	-845.0
0.7442	0.6434	5.7352	0.03	1.0498	0.4051	540.0
0.8736	0.7920	5.3597	-0.05	1.0296	0.4475	-210.8
1.0000	1.0000	4.7200	0.0	1.0000	0.7641	0.0

 $T = 343.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	31.0854	0.00	0.0176	1.0000	0.0
0.1250	0.0066	24.3044	1.64	0.1640	0.8743	-980.1
0.2495	0.0536	16.6706	-1.84	0.4779	0.6906	-1318.4
0.3750	0.1667	13.3266	1.93	0.7636	0.5622	-1315.5
0.4992	0.3161	10.9010	-1.51	0.9222	0.4875	-1141.8
0.6248	0.4796	9.9737	1.05	0.9987	0.4412	-878.2
0.7442	0.6367	9.0493	-0.58	1.0271	0.4163	-582.8
0.8736	0.7976	8.4756	0.19	1.0192	0.4355	-252.4
1.0000	1.0000	7.5803	0.00	1.0000	0.6221	0.0

 $T = 353.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	47.3438	0.00	0.0217	1.0000	0.0
0.1250	0.0071	37.4306	1.94	0.1755	0.8812	-963.7
0.2495	0.0554	25.7837	-1.97	0.4924	0.7015	-1300.2
0.3750	0.1702	20.7944	2.05	0.7786	0.5738	-1294.9
0.4992	0.3170	17.0184	-1.99	0.9279	0.5030	-1120.2
0.6248	0.4718	15.8743	2.04	0.9876	0.4655	-865.3
0.7442	0.6240	14.0817	-1.40	1.0070	0.4470	-589.5
0.8736	0.7972	13.1927	0.52	1.0073	0.4489	-278.7

1.0000	1.0000	11.8830	0.00	1.0000	0.5176	0.0
--------	--------	---------	------	--------	--------	-----

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.2182	0.00	0.0271	1.0000	0.0
0.1250	0.0079	56.2297	2.39	0.1896	0.8881	-941.1
0.2495	0.0589	38.8362	-2.14	0.5152	0.7117	-1270.2
0.3750	0.1781	31.6854	2.16	0.8086	0.5842	-1255.0
0.4992	0.3225	26.0352	-2.63	0.9482	0.5188	-1072.6
0.6248	0.4647	25.0323	3.47	0.9855	0.4952	-823.7
0.7442	0.6065	21.6239	-2.42	0.9903	0.4903	-572.4
0.8736	0.7907	20.2288	0.89	0.9954	0.4786	-293.4
1.0000	1.0000	18.2156	0.00	1.0000	0.4427	0.0

Tableau II.19: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1,4-diaminobutane(1) + EAU(2)

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ} \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1290	8.48916 (0.06)	2013.58 (35.13)	253.3211 (2.64)	0.22
0.2505	10.96708(0.646)	3733.91 (528.06)	356.3741 (28.37)	1.41
0.3755	9.20462 (0.208)	2484.44 (135.53)	272.5336 (8.82)	0.51
0.4985	8.87368 (0.139)	2257.24 (83.38)	251.7723 (5.51)	0.44
0.6248	12.78594 (0.787)	5531.48 (758.57)	429.9437 (33.00)	1.16
0.7432	6.93558 (0.398)	1296.05 (180.95)	175.7620 (15.70)	2.73
0.8997	16.84033 (5.815)	10662.41 (7922.86)	624.7034 (252.91)	2.55
1.0000	6.92951 (0.699)	2022.13 (459.71)	279.5361 (36.99)	1.42

Tableau II.20: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 1,4-diaminobutane (1) + Eau(2).

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2767	0.00	0.0039	1.0000	0.0
0.1290	0.0014	1.7659	6.99	0.0853	0.8274	-1176.5
0.2505	0.0152	1.0596	-0.43	0.3211	0.6144	-1583.5
0.3766	0.0640	0.6866	-2.97	0.5970	0.4666	-1631.9
0.4985	0.1623	0.4931	-1.77	0.8118	0.3685	-1473.7
0.6248	0.3355	0.4141	10.74	0.9870	0.2876	-1160.7
0.7432	0.5373	0.2754	-9.16	1.0803	0.2381	-758.3
0.8997	0.7327	0.2681	3.80	1.0439	0.3022	-198.3
1.0000	1.0000	0.2012	0.00	1.0000	0.7931	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.1655	0.00	0.0054	1.0000	0.0
0.1290	0.0015	3.2136	5.91	0.1056	0.8324	-1133.6
0.2505	0.0165	1.9305	-1.98	0.3904	0.6207	-1495.0
0.3766	0.0669	1.3105	-1.19	0.7083	0.4770	-1490.6
0.4985	0.1556	0.9721	0.00	0.9124	0.3934	-1294.5
0.6248	0.2903	0.7663	3.45	1.0342	0.3361	-978.9
0.7432	0.4469	0.5777	-3.21	1.0785	0.3087	-619.3
0.8997	0.6512	0.4796	1.00	1.0338	0.3969	-158.3
1.0000	1.0000	0.3324	0.00	1.0000	0.8266	0.0

$T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	7.2843	0.00	0.0078	1.0000	0.0
0.1290	0.0017	5.3393	4.89	0.1285	0.8407	-1082.8
0.2505	0.0172	3.5158	-3.03	0.4522	0.6336	-1408.0
0.3766	0.0666	2.3985	0.05	0.7964	0.4937	-1368.7
0.4985	0.1457	1.8292	1.83	0.9850	0.4206	-1150.4
0.6248	0.2527	1.3814	-1.28	1.0631	0.3829	-839.0
0.7432	0.3762	1.1315	0.26	1.0729	0.3770	-516.0
0.8997	0.5828	0.8430	0.04	1.0254	0.4822	-131.7
1.0000	1.0000	0.5322	0.00	1.0000	0.8314	0.0

 $T = 323.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	12.2348	0.00	0.0116	1.0000	0.0
0.1290	0.0019	9.4538	4.04	0.1569	0.8503	-1021.4
0.2505	0.0176	5.8654	-3.52	0.5128	0.6516	-1312.2
0.3766	0.0646	4.2330	0.66	0.8685	0.5168	-1248.4
0.4985	0.1345	3.3009	3.25	1.0405	0.4514	-1018.6
0.6248	0.2231	2.4298	-3.92	1.0879	0.4281	-714.7
0.7432	0.3238	2.0879	2.07	1.0748	0.4412	-420.6
0.8997	0.5209	1.4574	-0.34	1.0218	0.5725	-98.1
1.0000	1.0000	0.8282	0.00	1.0000	0.9066	0.0

 $T = 333.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	19.8211	0.00	0.0173	1.0000	0.0
0.1290	0.0021	15.3985	3.38	0.1932	0.8608	-949.1
0.2505	0.0179	9.8225	-3.49	0.5761	0.6735	-1203.5
0.3766	0.0616	7.2160	0.69	0.9296	0.5458	-1121.8
0.4985	0.1236	5.7352	4.03	1.0840	0.4868	-888.8
0.6248	0.1992	4.1764	-4.96	1.1115	0.4733	-595.3
0.7432	0.2847	3.6577	2.73	1.0837	0.5018	-325.0
0.8997	0.4641	2.4794	-0.44	1.0223	0.6739	-54.8

1.0000	1.0000	1.2556	0.0	1.0000	1.0708	0.0
--------	--------	--------	-----	--------	--------	-----

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	31.0854	0.00	0.0262	1.0000	0.0
0.1290	0.0025	24.3358	2.90	0.2402	0.8717	-866.2
0.2505	0.0183	16.0562	-2.96	0.6443	0.6986	-1081.2
0.3766	0.0582	11.9237	0.20	0.9828	0.5805	-986.0
0.4985	0.1128	9.6283	4.16	1.1187	0.5273	-756.3
0.6248	0.1795	7.0247	-4.77	1.1347	0.5197	-476.0
0.7432	0.2550	6.1220	2.52	1.0987	0.5596	-225.8
0.8997	0.4119	4.1542	-0.38	1.0259	0.7906	-1.7
1.0000	1.0000	1.8588	0.00	1.0000	1.3515	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3438	0.00	0.0398	1.0000	0.0
0.1290	0.0029	37.4186	2.59	0.3009	0.8828	-773.7
0.2505	0.0188	25.6616	-1.99	0.7190	0.7264	-946.1
0.3766	0.0546	19.1494	-0.70	1.0302	0.6264	-840.5
0.4985	0.1027	15.6672	3.72	1.1469	0.5731	-619.2
0.6248	0.1632	11.5771	-3.56	1.1584	0.5677	-354.6
0.7432	0.2322	9.8421	1.67	1.1187	0.6150	-121.8
0.8997	0.3644	6.6591	-0.23	1.0320	0.9264	60.8
1.0000	1.0000	2.6924	0.00	1.0000	1.8000	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.2181	0.00	0.0603	1.0000	0.0
0.1290	0.0035	56.1106	2.42	0.3785	0.8940	-673.0
0.2505	0.0193	40.1605	-0.63	0.8007	0.7565	-799.7
0.3766	0.0512	29.9603	-1.89	1.0731	0.6656	-686.0
0.4985	0.0935	24.7777	2.81	1.1703	0.6241	-477.3
0.6248	0.1497	18.7164	-1.49	1.1829	0.6173	-230.3

0.7432	0.2146	15.2673	0.34	1.1433	0.6681	-12.3
0.8997	0.3214	11.1673	0.00	1.0403	1.0853	132.0
1.0000	1.0000	3.8223	0.00	1.0000	2.5055	0.0

Tableau II.21: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Sec-butylamine (1) + EAU(2)*

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ} \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1171	7.87011 (0.086)	1452.57 (43.26)	212.0263 (3.73)	0.60
0.2445	7.62754 (0.028)	1349.24 (14.12)	207.5623 (1.32)	0.21
0.3714	7.68772 (0.041)	1407.06 (21.23)	218.7752(1.94)	0.27
0.4974	7.52940 (0.064)	1362.42 (34.25)	222.4419 (3.29)	0.32
0.6094	7.55642 (0.070)	1429.64 (39.12)	238.0006 (3.80)	0.36
0.7410	7.26771 (0.048)	1267.91 (24.93)	223.1400 (2 .56)	0.29
0.8624	6.99554 (0.06)	1136.22 (31.29)	211.9006 (3.43)	0.47
1.0000	6.69179(0.045)	998.08 (21.59)	199.3055 (2.53)	0.26

Tableau II.22: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire *Sec-butylamine (1) + Eau(2)*.

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2814	0.00	4.9148	1.0000	0.0
0.1171	0.6059	5.4280	-0.42	1.5415	1.0645	258.1
0.2445	0.6950	6.6577	1.59	1.0168	1.1570	278.5
0.3714	0.8017	8.3138	-1.38	0.9922	1.1645	226.2
0.4974	0.8851	10.8330	-1.46	1.0650	1.1021	195.5
0.6094	0.9289	13.8071	3.75	1.1015	1.0592	198.3
0.7410	0.9517	15.0666	-1.88	1.0774	1.1167	204.3
0.8624	0.9745	16.7480	-0.72	1.0276	1.3628	161.0
1.0000	1.0000	18.4329	0.00	1.0000	1.9881	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.1724	0.00	5.4760	1.0000	0.0
0.1171	0.6025	9.8470	-0.33	1.7634	1.0636	304.6
0.2445	0.6850	11.8279	1.30	1.1332	1.1634	365.3
0.3714	0.7842	14.3441	-1.23	1.0605	1.1931	334.7
0.4974	0.8669	18.0866	-1.02	1.0994	1.1597	306.6
0.6094	0.9138	22.2262	2.87	1.1154	1.1409	297.5
0.7410	0.9462	24.2137	-1.50	1.0804	1.2267	277.7
0.8624	0.9676	26.5096	-0.52	1.0281	1.5098	203.2
1.0000	1.0000	29.1117	0.00	1.0000	2.2212	0.0
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	7.2939	0.00	6.0995	1.0000	0.0
0.1171	0.5980	17.0389	-0.25	1.9965	1.0631	351.5

0.2445	0.6742	20.0597	1.03	1.2508	1.1700	451.3
0.3714	0.7663	23.7269	-1.04	1.1277	1.2201	441.9
0.4974	0.8477	29.0403	-0.69	1.1333	1.2144	416.2
0.6094	0.8972	34.5741	2.16	1.1299	1.2206	396.5
0.7410	0.9337	37.5336	-1.16	1.0840	1.3378	351.9
0.8624	0.9593	40.7255	-0.37	1.0289	1.6635	246.3
1.0000	1.0000	44.2540	0.00	1.0000	2.4743	0.0

 $T = 323.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	12.2478	0.00	6.7860	1.0000	0.0
0.1171	0.5929	28.2750	-0.19	2.2375	1.0632	398.7
0.2445	0.6628	32.6534	0.78	1.3674	1.1769	536.2
0.3714	0.7479	37.8044	-0.84	1.1924	1.2458	546.8
0.4974	0.8276	45.0348	-0.45	1.1655	1.2665	523.7
0.6094	0.8790	52.1570	1.58	1.1435	1.2983	493.5
0.7410	0.9193	56.3398	-0.87	1.0872	1.4493	424.6
0.8624	0.9497	60.5469	-0.26	1.0293	1.8194	288.2
1.0000	1.0000	65.0500	0.00	1.0000	2.7194	0.0

 $T = 333.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	19.8378	0.00	7.5757	1.0000	0.0
0.1171	0.5865	45.2056	-0.13	2.4897	1.0637	446.9
0.2445	0.6501	51.2524	0.56	1.4843	1.1843	621.4
0.3714	0.7287	58.2547	-0.63	1.2560	1.2706	651.6
0.4974	0.8063	67.7022	-0.28	1.1969	1.3171	631.1
0.6094	0.8591	76.5402	1.11	1.1565	1.3757	590.6
0.7410	0.9031	82.1736	-0.60	1.0895	1.5644	497.0
0.8624	0.9386	87.4275	-0.20	1.0292	1.98009	329.2
1.0000	1.0000	92.8194	0.0	1.0000	2.9473	0.0

$T = 343.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	31.1064	0.00	8.4689	1.0000	0.0
0.1171	0.5797	63.9084	-0.08	2.7460	1.0648	495.6
0.2445	0.6369	77.8742	0.37	1.5952	1.1921	705.4
0.3714	0.7095	87.1191	-0.42	1.3157	1.2946	753.7
0.4974	0.7842	98.9802	-0.19	1.2252	1.3658	735.3
0.6094	0.8376	109.5595	0.74	1.1668	1.4523	684.1
0.7410	0.8848	116.8013	-0.36	1.0897	1.6807	565.3
0.8624	0.9262	122.9942	-0.18	1.0279	2.1376	366.0
1.0000	1.0000	128.9920	0.00	1.0000	3.1093	0.0

 $T = 353.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	47.3695	0.00	9.4877	1.0000	0.0
0.1171	0.5725	104.9301	-0.05	3.0055	1.0663	544.9
0.2445	0.6231	114.9308	0.20	1.7055	1.2004	788.5
0.3714	0.6897	126.8224	-0.22	1.3713	1.3178	853.7
0.4974	0.7612	141.1193	-0.15	1.2501	1.4133	836.5
0.6094	0.8144	153.3254	0.45	1.1739	1.5290	773.9
0.7410	0.8644	162.2080	-0.15	1.0872	1.7992	628.6
0.8624	0.9125	169.0302	-0.17	1.0253	2.2871	397.6
1.0000	1.0000	175.0875	0.00	1.0000	3.1828	0.0

 $T = 363.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	70.2494	0.00	10.6445	1.0000	0.0
0.1171	0.5647	153.3173	-0.02	3.2654	1.0683	594.6
0.2445	0.6085	165.2410	0.06	1.8077	1.2092	870.5
0.3714	0.6695	180.1836	-0.03	1.4219	1.3406	951.1
0.4974	0.7373	196.6818	-0.16	1.2706	1.4601	934.1
0.6094	0.7894	210.2219	0.23	1.1770	1.6065	858.9
0.7410	0.8419	220.5840	0.02	1.0816	1.9199	685.5
0.8624	0.8978	227.8153	-0.16	1.0212	2.4240	422.5

1.0000	1.0000	232.6875	0.00	1.0000	3.1491	0.0
--------	--------	----------	------	--------	--------	-----

Tableau II.23: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Cyclohexylamine(1) + EAU(2)*

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ} \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} \quad \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1249	8.50708 (0.878)	1856.96 (494.10)	236.3852 (36.82)	3.12
0.2395	8.38753 (0.06)	1838.29 (35.43)	237.1591 (2.64)	0.38
0.3662	8.38291 (0.042)	1830.08 (23.34)	234.8376 (1.75)	0.25
0.5000	8.27169 (0.05)	1761.95 (25.73)	226.4154 (1.93)	0.27
0.6216	8.47576 (0.109)	1895.65 (61.60)	235.6832 (4.53)	0.53
0.7388	8.11466 (0.04)	1730.84 (22.98)	223.4161(1.73)	0.18
0.8722	7.98717 (0.088)	1697.27 (46.97)	223.7593 (3.66)	0.49
1.0000	7.30109 (0.029)	1569.56 (15.69)	222.2196 (1.33)	0.19

Tableau II.24: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire *Cyclohexylamine (1) + Eau(2)*.

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.5817	0.00	6.8839	1.0000	0.0
0.1249	0.0612	0.5975	0.12	1.2746	1.1002	258.7
0.2395	0.0750	0.5767	-0.65	0.7888	1.2136	205.3
0.3662	0.1291	0.5186	1.28	0.7830	1.2095	70.4
0.5000	0.2491	0.4118	-1.71	0.9046	1.0816	-24.8
0.6216	0.3990	0.3610	1.68	0.9876	0.9694	-44.3
0.7388	0.5480	0.3108	-0.84	1.0076	0.9328	-28.5
0.8722	0.7365	0.2704	0.18	0.9992	0.9680	-10.9
1.0000	1.0000	0.2306	0.00	1.0000	0.9172	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1856	0.00	8.3330	1.0000	0.0
0.1249	0.0683	1.2449	1.22	1.4471	1.1044	313.2
0.2395	0.0806	1.1873	-1.22	0.8712	1.2254	286.3
0.3662	0.1346	1.0793	0.84	0.8467	1.2326	168.6
0.5000	0.2501	0.8787	-0.98	0.9552	1.1227	82.4
0.6216	0.3878	0.7671	1.04	1.0194	1.0365	59.9
0.7388	0.5219	0.6673	-0.63	1.0210	1.0373	58.6
0.8722	0.7039	0.5772	0.15	1.0009	1.1273	38.0
1.0000	1.0000	0.4646	0.00	1.0000	1.0850	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2814	0.00	10.1581	1.0000	0.0
0.1249	0.0750	2.4497	2.25	1.6291	1.1094	370.1

0.2395	0.0855	2.3109	-1.74	0.9509	1.2393	368.2
0.3662	0.1387	2.1205	0.44	0.9052	1.2578	265.4
0.5000	0.2492	1.7631	-0.41	0.9988	1.1656	185.3
0.6216	0.3752	1.5368	0.63	1.0434	1.1059	157.2
0.7388	0.4960	1.3457	-0.56	1.0281	1.1457	136.6
0.8722	0.6736	1.1460	0.15	1.0003	1.2825	78.0
1.0000	1.0000	0.8833	0.00	1.0000	1.2047	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.1724	0.00	12.3790	1.0000	0.0
0.1249	0.0819	4.5815	3.21	1.8219	1.1149	428.9
0.2395	0.0898	4.2791	-2.20	1.0283	1.2544	451.4
0.3662	0.1415	3.9592	0.05	0.9583	1.2849	361.2
0.5000	0.2467	3.3506	0.02	1.0355	1.2102	284.4
0.6216	0.3620	2.9220	0.43	1.0613	1.1767	248.4
0.7388	0.4712	2.5677	-0.59	1.0316	1.2548	207.3
0.8722	0.6461	2.1556	0.16	0.9985	1.4311	112.1
1.0000	1.0000	1.5959	0.00	1.0000	1.2897	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2939	0.00	15.0145	1.0000	0.0
0.1249	0.0889	8.1890	4.11	2.0266	1.1206	489.1
0.2395	0.0937	7.5790	-2.59	1.1038	1.2705	535.6
0.3662	0.1433	7.0637	0.34	1.0061	1.3138	456.2
0.5000	0.2430	6.0681	0.32	1.0659	1.2564	380.3
0.6216	0.3488	5.3026	0.38	1.0745	1.2479	334.5
0.7388	0.4483	4.6648	-0.67	1.0328	1.3624	272.4
0.8722	0.6213	3.8650	0.17	0.9963	1.5717	142.1
1.0000	1.0000	2.7563	0.00	1.0000	1.3537	0.0

$T = 323.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	12.2478	0.00	18.0829	1.0000	0.0
0.1249	0.0961	14.0551	4.96	2.2435	1.1262	550.6
0.2395	0.0971	12.8999	-2.93	1.1777	1.2870	620.8
0.3662	0.1442	12.1006	-0.73	1.0491	1.3441	550.7
0.5000	0.2385	10.5271	0.50	1.0910	1.3038	473.4
0.6216	0.3360	9.2296	0.44	1.0843	1.3187	416.4
0.7388	0.4274	8.1124	-0.80	1.0329	1.4670	333.2
0.8722	0.5990	6.6405	0.18	0.9942	1.7038	169.4
1.0000	1.0000	4.5731	0.00	1.0000	1.4064	0.0

 $T = 333.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	19.8378	0.00	21.6027	1.0000	0.0
0.1249	0.1034	23.2600	5.74	2.4726	1.1316	612.9
0.2395	0.1002	21.1843	-3.20	1.2503	1.3037	706.8
0.3662	0.1444	19.9859	-1;11	1.0877	1.3754	644.9
0.5000	0.2333	17.5737	0.58	1.1115	1.3521	564.2
0.6216	0.3237	15.4737	0.59	1.0914	1.3888	494.8
0.7388	0.4096	13.5679	-0.95	1.0323	1.5680	390.5
0.8722	0.5792	10.9823	0.19	0.9924	1.8279	195.1
1.0000	1.0000	7.3201	0.0	1.0000	1.4539	0.0

 $T = 343.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	31.1064	0.00	25.5727	1.0000	0.0
0.1249	0.1109	37.2479	6.47	2.7127	1.1368	675.8
0.2395	0.1031	33.6834	-3.42	1.3215	1.3203	793.4
0.3662	0.1442	31.9405	-1.48	1.1224	1.4073	738.5
0.5000	0.2280	28.3401	0.56	1.1283	1.4008	653.0
0.6216	0.3121	25.0797	0.80	1.0965	1.4577	570.3

0.7388	0.3917	21.9103	-1.10	1.0315	1.6648	445.2
0.8722	0.5614	17.5513	0.20	0.9908	1.9440	219.4
1.0000	1.0000	11.3458	0.00	1.0000	1.4995	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3695	0.00	30.0004	1.0000	0.0
0.1249	0.1186	57.8987	7.12	2.9634	1.1418	739.1
0.2395	0.1058	52.0135	-3.59	1.3913	1.3367	880.4
0.3662	0.1436	49.5481	-1.83	1.1537	1.4395	831.7
0.5000	0.2225	44.2889	0.47	1.1420	1.4497	740.1
0.6216	0.3013	39.4244	1.05	1.1002	1.5254	643.4
0.7388	0.3766	34.2819	-1.26	1.0305	1.7575	497.7
0.8722	0.5455	27.1968	0.20	0.9895	2.0529	243.0
1.0000	1.0000	17.9827	0.00	1.0000	1.5453	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.2494	0.00	34.8645	1.0000	0.0
0.1249	0.1265	87.5985	7.70	3.2232	1.1465	802.6
0.2395	0.1084	78.2135	-3.71	1.4599	1.3528	967.4
0.3662	0.1427	74.8120	62.16	1.1822	1.4716	924.4
0.5000	0.2171	67.3166	0.32	1.1532	1.4984	825.7
0.6216	0.2913	60.2758	1.33	1.1027	1.5915	714.4
0.7388	0.3631	52.1285	-1.42	1.0296	1.8459	548.4
0.8722	0.5314	40.9828	0.21	0.9886	2.1550	266.0
1.0000	1.0000	25.0551	0.00	1.0000	1.5922	0.0

Tableau II.25: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 4-ethylmorpholine(1) + Eau(2)

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ} \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1255	8.58587(0.090)	1919.50 (50.11)	240.6634 (3.56)	0.40
0.2557	8.35564(0.033)	1791.98 (18.20)	230.9031 (1.37)	0.23
0.3621	8.44016(0.075)	1831.83 (41.18)	233.0261 (3.02)	0.38
0.4932	8.26281 (0.087)	1748.38 (46.25)	226.9749 (3.48)	0.39
0.6414	7.79873 (0.048)	1622.43 (24.44)	218.0136 (1.90)	0.30
0.7181	7.87149(0.064)	1588.72(32.65)	216.2183 (2.61)	0.40
0.8265	7.21215(0.060)	1325.25 (29.43)	197.1177 (2.67)	0.47
1.0000	7.13359(0.314)	1497.90 (164.73)	220.5861 (14.27)	1.60

Tableau 26: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 4-ethylmorpholine (1) + Eau(2).

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1825	0.00	1.3126	1.0000	0.0
0.1255	0.0952	1.1300	-0.45	1.4813	0.9933	102.2
0.2557	0.2941	1.1015	0.52	1.5045	0.9910	230.1
0.3621	0.2871	1.0664	0.06	1.4463	1.0094	328.7
0.4932	0.3715	1.0229	-0.34	1.3295	1.0767	418.8
0.6414	0.4553	0.9731	-0.05	1.1881	1.2512	449.4
0.7181	0.4999	0.9407	0.19	1.1236	1.4093	424.7
0.8265	0.5820	0.8680	-0.05	1.0512	1.7708	330.5
1.0000	1.0000	0.5816	0.00	1.0000	3.0849	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2767	0.00	1.7817	1.0000	0.0
0.1255	0.1047	2.2226	-0.30	1.7195	1.0025	171.2
0.2557	0.2069	2.1800	0.37	1.6240	1.0168	332.4
0.3621	0.2806	2.1175	0.01	1.5159	1.0492	441.8
0.4932	0.3564	2.0349	-0.24	1.3616	1.1384	531.2
0.6414	0.4286	1.9369	0.07	1.1943	1.3556	543.5
0.7181	0.4682	1.8653	0.03	1.1226	1.5467	502.1
0.8265	0.5478	1.7109	-0.01	1.0472	1.9609	377.6
1.0000	1.0000	1.0828	0.00	1.0000	3.1979	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.1655	0.00	2.4205	1.0000	0.0
0.1255	0.1144	4.1584	-0.13	1.9821	1.0125	243.8

0.2557	0.2072	4.0944	0.18	1.7282	1.0455	436.1
0.3621	0.2718	3.9908	0.02	1.5622	1.0941	551.8
0.4932	0.3379	3.8374	-0.16	1.3731	1.2063	633.7
0.6414	0.4016	3.6471	0.13	1.1888	1.4607	622.0
0.7181	0.4386	3.4988	-0.06	1.1144	1.6758	562.9
0.8265	0.5197	3.1767	0.01	1.0406	2.1147	410.5
1.0000	1.0000	1.9183	0.00	1.0000	3.1519	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2843	0.00	3.3034	1.0000	0.0
0.1255	0.1239	7.4406	0.01	2.2645	1.0233	319.6
0.2557	0.2050	7.3406	-0.03	1.8134	1.0771	540.2
0.3621	0.2604	7.1804	0.07	1.5878	1.1430	657.8
0.4932	0.3181	6.9004	-0.10	1.3699	1.2773	727.2
0.6414	0.3759	6.5386	0.13	1.1764	1.5625	688.0
0.7181	0.4119	6.2481	-0.09	1.1023	1.7942	611.1
0.8265	0.4964	5.5983	0.01	1.0328	2.2359	432.9
1.0000	1.0000	3.2526	0.00	1.0000	3.0067	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.2349	0.00	4.5390	1.0000	0.0
0.1255	0.1329	12.7909	0.14	2.5605	1.0353	398.5
0.2557	0.2007	12.6245	-0.24	1.8773	1.1113	643.8
0.3621	0.2473	12.3938	0.15	1.5957	1.1946	759.4
0.4932	0.2981	11.8923	-0.06	1.3568	1.3491	812.1
0.6414	0.3519	11.2229	0.09	1.1598	1.6596	743.5
0.7181	0.3877	10.6823	-0.06	1.0876	1.9020	649.0
0.8265	0.4768	9.4238	0.01	1.0239	2.3301	446.7
1.0000	1.0000	5.3039	0.00	1.0000	2.7893	0.0

$T = 333.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	19.8211	0.00	6.3559	1.0000	0.0
0.1255	0.1410	21.2103	0.25	2.8820	1.0487	483.3
0.2557	0.1938	20.9174	-0.44	1.9251	1.1493	750.8
0.3621	0.2322	20.6103	0.24	1.5911	1.2505	860.8
0.4932	0.2775	19.7370	-0.04	1.3378	1.4235	893.3
0.6414	0.3286	18.5228	0.02	1.1409	1.7558	793.3
0.7181	0.3647	17.5678	-0.01	1.0714	2.0059	680.7
0.8265	0.4592	15.2335	0.01	1.0141	2.4101	454.7
1.0000	1.0000	8.3526	0.0	1.0000	1.0000	0.0

 $T = 343.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	30.8153	0.00	8.7109	1.0000	0.0
0.1255	0.1485	34.0447	0.39	3.1692	1.0623	563.9
0.2557	0.1867	33.5140	-0.65	1.9425	1.1864	847.3
0.3621	0.2188	33.1424	0.32	1.5712	1.3028	948.2
0.4932	0.2603	31.6542	-0.02	1.3131	1.4894	959.2
0.6414	0.3096	29.5440	-0.06	1.1197	1.8366	828.9
0.7181	0.3459	27.9043	0.05	1.0535	2.0897	699.6
0.8265	0.4456	23.7551	-0.01	1.0031	2.4569	452.4
1.0000	1.0000	12.7490	0.00	1.0000	2.2309	0.0

 $T = 353.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	47.3438	0.00	12.0827	1.0000	0.0
0.1255	0.1549	53.0560	0.54	3.4718	1.0770	649.1
0.2557	1.7806	52.0925	-0.86	1.9485	1.2261	946.4
0.3621	0.2045	51.7014	0.39	1.5452	1.3578	1035.6
0.4932	0.2431	49.2284	0.00	1.2866	1.5561	1022.9
0.6414	0.2911	45.6554	-0.15	1.0981	1.9163	861.1
0.7181	0.3278	42.9593	0.13	1.0351	2.1715	714.6

0.8265	0.4329	35.8748	-0.02	0.9917	2.4972	446.0
1.0000	1.0000	18.9194	0.00	1.0000	1.9388	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.2182	0.00	16.6695	1.0000	0.0
0.1255	0.1605	80.4944	0.74	3.7683	1.0920	735.1
0.2557	0.1688	78.7746	-1.08	1.9414	1.2666	1043.3
0.3621	0.1907	78.4629	0.43	1.5140	1.4125	1118.7
0.4932	0.2272	74.4559	0.03	1.2589	1.6200	1081.1
0.6414	0.2742	68.5871	-0.25	1.0764	1.9904	887.8
0.7181	0.3112	64.2990	0.20	1.0165	2.2461	724.3
0.8265	0.4218	52.6442	-0.04	0.9799	2.5258	434.9
1.0000	1.0000	27.3717	0.00	1.0000	1.6651	0.0

Tableau II.27: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1,2-diméthylisopropylamine (1) + Eau (2)

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ}\text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} \left[\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \right]$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1248	8.10877 (0.102)	1504.71 (51.10)	221.4557 (4.21)	0.33
0.2421	8.50639 (0.560)	1827.45 (32.21)	258.7204 (2.52)	0.13
0.3885	7.86847 (0.155)	1560.51 (85.27)	246.9492 (7.46)	0.34
0.4981	7.87318(0.235)	1599.61 (132.07)	255.0273 (11.53)	0.37
0.6148	7.78240 (0.099)	1566.70 (56.20)	254.7553 (5.08)	0.17
0.7153	7.98507 (0.088)	1693.63 (52.40)	267.3786 (4.57)	0.18
0.8637	7.50424 (0.049)	1434.81 (26.80)	246.0856 (2.57)	0.11
1.0000	6.73796 (0.023)	1089.36 (11.34)	216.1709 (1.27)	0.09

Tableau II.28: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 1,2-diméthylisopropylamine (1) + Eau (2).

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.5798	0.00	5.1178	1.0000	0.0
0.1248	0.8087	2.7481	0.06	2.6969	1.0389	357.1
0.2421	0.8694	3.6970	-0.22	2.0124	1.1070	559.5
0.3885	0.9099	4.7230	0.27	1.6652	1.2059	710.0
0.4981	0.9286	5.3182	0.09	1.4935	1.3158	766.6
0.6148	0.9410	5.7210	-0.40	1.3245	1.5328	776.0
0.7153	0.9481	5.9673	-0.04	1.1916	1.8949	698.0
0.8637	0.9612	6.2895	0.55	1.0475	3.1037	441.7
1.0000	1.0000	6.6498	0.00	1.0000	5.9359	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1825	0.00	7.1860	1.0000	0.0
0.1248	0.7996	5.4025	0.08	3.1430	1.0504	437.9
0.2421	0.8509	6.7718	-0.31	2.1645	1.1388	672.0
0.3885	0.8907	8.3205	0.47	1.7169	1.2640	831.6
0.4981	0.9108	9.1713	-0.10	1.5158	1.3964	882.3
0.6148	0.9243	9.7669	-0.33	1.3290	1.6501	865.8
0.7153	0.9322	10.0958	-0.18	1.1884	2.0643	776.4
0.8637	0.9491	10.6242	0.74	1.0439	3.3819	478.3
1.0000	1.0000	11.1102	0.00	1.0000	6.0701	0.0

$T = 293.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	2.2767	0.00	9.5094	1.0000	0.0
0.1248	0.7912	10.0425	0.09	3.6187	1.0593	514.2
0.2421	0.8330	11.8768	-0.35	2.3266	1.1657	781.5
0.3885	0.8704	14.0493	0.56	1.7703	1.3180	952.4
0.4981	0.8911	15.2016	-0.19	1.5388	1.4741	997.9
0.6148	0.9055	16.0374	-0.29	1.3362	1.7628	966.6
0.7153	0.9142	16.4667	-0.25	1.1893	2.2254	857.4
0.8637	0.9348	17.2528	0.82	1.0428	3.6661	519.9
1.0000	1.0000	17.7743	0.00	1.0000	6.4492	0.0

 $T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	4.1655	0.00	11.9739	1.0000	0.0
0.1248	0.7836	17.7694	0.08	4.1217	1.0660	586.6
0.2421	0.8160	20.0350	-0.34	2.4982	1.1884	888.4
0.3885	0.8491	22.8418	0.56	1.8242	1.3687	1072.4
0.4981	0.8697	24.3190	-0.22	1.5610	1.5496	1113.2
0.6148	0.8847	25.4320	-0.27	1.3442	1.8723	1067.3
0.7153	0.8941	25.9886	-0.27	1.1924	2.3793	939.3
0.8637	0.9185	27.0503	0.78	1.0434	3.9490	564.3
1.0000	1.0000	27.3720	0.00	1.0000	7.0009	0.0

 $T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	7.2843	0.00	14.4439	1.0000	0.0
0.1248	0.7766	30.0984	0.06	4.6484	1.0708	655.2
0.2421	0.8001	32.6345	-0.28	2.6787	1.2072	992.6
0.3885	0.8272	35.9000	0.48	1.8777	1.4162	1191.3
0.4981	0.8466	37.6851	-0.20	1.5811	1.6236	1227.5
0.6148	0.8619	39.0878	-0.25	1.3513	1.9799	1167.0

0.7153	0.8722	39.8168	-0.22	1.1960	2.5269	1020.5
0.8637	0.9004	41.0989	0.63	1.0448	4.2217	609.7
1.0000	1.0000	40.7572	0.00	1.0000	7.6627	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.2349	0.00	16.7700	1.0000	0.0
0.1248	0.7705	49.0403	0.04	5.1945	1.0739	720.1
0.2421	0.7855	51.5036	-0.19	2.8674	1.2224	1094.2
0.3885	0.8049	54.7306	0.34	1.9295	1.4608	1308.8
0.4981	0.8219	56.7442	-0.14	1.5979	1.6968	1340.3
0.6148	0.8372	58.4053	-0.22	1.3561	2.0867	1264.5
0.7153	0.8487	59.3844	-0.11	1.1988	2.6691	1099.5
0.8637	0.8810	60.7040	0.39	1.0465	4.4744	654.3
1.0000	1.0000	58.9020	0.00	1.0000	8.3712	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.8211	0.00	18.7977	1.0000	0.0
0.1248	0.7652	77.1788	0.02	5.7549	1.0753	781.1
0.2421	0.7725	78.9883	-0.08	3.0638	1.2343	1192.8
0.3885	0.7823	81.1780	0.16	1.9787	1.5029	1424.5
0.4981	0.7957	83.2508	-0.05	1.6103	1.7697	1450.9
0.6148	0.8106	85.0709	-0.18	1.3575	2.1937	1358.8
0.7153	0.8236	86.4318	0.06	1.2000	2.8060	1174.9
0.8637	0.8609	87.4050	0.11	1.0482	4.6971	696.6
1.0000	1.0000	82.8876	0.00	1.0000	9.0601	0.0

Tableau II.29: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire N,N-diméthyléthanolamine(1) + Eau(2)

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t [^{\circ} \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.98050 (0.048)	1668.17 (26.89)	227.2062 (2.25)	0.26
0.1251	8.69765 (0.206)	2052.29 (121.33)	252.8557 (8.64)	1.21
0.2472	8.12058 (0.030)	1710.581 (15.79)	224.6723 (1.21)	0.15
0.3650	8.36356(0.070)	1846.75 (38.34)	233.1111 (2.83)	0.36
0.4984	8.48165 (0.041)	1929.343 (23.142)	237.4673 (1.68)	0.24
0.6229	8.88917 (0.228)	2220.26 (138.96)	259.0082 (9.448)	1.13
0.7463	8.04524 (0.033)	1732.002 (17.37)	221.1875 (1.30)	0.19
0.8693	7.88716 (0.024)	1711.33 (12.70)	220.9679 (0.96)	0.12
1.0000	7.89256 (0.089)	1841.761 (48.75)	234.1555 (3.61)	0.44

Tableau II.30: Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standard $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire N,N -dimethylethanolamine (1) + Eau (2).

x_1	y_1	p/kPa	$\delta p/p$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.580	0.00	0.3811	1.0000	0.0
0.1251	0.0212	0.508	0.82	0.6011	0.9714	-202.2
0.2472	0.0656	0.428	0.52	0.7967	0.9123	-284.5
0.3650	0.1318	0.361	-0.52	0.9232	0.8563	-290.0
0.4984	0.2268	0.301	-2.07	0.9852	0.8169	-247.3
0.6229	0.3317	0.278	4.29	0.9934	0.8094	-190.4
0.7463	0.4656	0.219	-2.90	0.9890	0.8174	-135.0
0.8693	0.6679	0.185	0.99	0.9921	0.8034	-80.6
1.0000	1.0000	0.141	0.00	1.0000	0.6955	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1825	0.00	0.4559	1.0000	0.0
0.1251	0.0283	1.0388	-0.40	0.6195	0.9796	-183.4
0.2472	0.0793	0.9042	0.84	0.7897	0.9273	-271.1
0.3650	0.1523	0.7655	-0.35	0.9212	0.8674	-283.2
0.4984	0.2563	0.6431	-1.16	1.0015	0.8159	-238.5
0.6229	0.3674	0.5762	2.11	1.0183	0.8004	-171.1
0.7463	0.4924	0.4768	-1.37	1.0087	0.8182	-104.6
0.8693	0.6715	0.4006	0.40	0.9998	0.8483	-51.0
1.0000	1.0000	0.2979	0.00	1.0000	0.8282	0.0

$T = 293.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	2.2767	0.00	0.7083	1.0000	0.0
0.1251	0.0276	2.0129	-1.10	0.7579	0.9937	-98.1
0.2472	0.0716	1.7954	1.08	0.8703	0.9622	-154.3
0.3650	0.1373	1.5288	-0.28	0.9761	0.9152	-158.7
0.4984	0.2361	1.2944	-0.58	1.0441	0.8713	-116.1
0.6229	0.3420	1.1387	0.77	1.0504	0.8665	-57.0
0.7463	0.4625	0.9750	-0.38	1.0274	0.9113	-8.1
0.8693	0.6352	0.8131	0.08	1.0058	0.9967	11.1
1.0000	1.0000	0.5900	0.00	1.0000	1.0629	0.0

 $T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	4.1655	0.00	0.9317	1.0000	0.0
0.1251	0.0311	3.7157	-1.56	0.8434	1.0035	-46.1
0.2472	0.0748	3.3782	1.18	0.8090	0.9853	-88.3
0.3650	0.1398	2.8971	-0.19	0.9997	0.9444	-91.9
0.4984	0.2386	2.4711	-0.07	1.0648	0.9017	-51.9
0.6229	0.3431	2.1466	-0.31	1.0675	0.9011	3.5
0.7463	0.4585	1.8831	0.41	1.0371	0.9619	43.7
0.8693	0.6231	1.5600	-0.15	1.0086	1.0826	44.8
1.0000	1.0000	1.1097	0.00	1.0000	1.2000	0.0

 $T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	7.2843	0.00	1.2009	1.0000	0.0
0.1251	0.0350	6.5674	-1.79	0.9337	1.0124	5.8
0.2472	0.0782	6.0599	1.17	0.9465	1.0071	-21.5
0.3650	0.1423	5.2390	-0.11	1.0220	0.9732	-24.2
0.4984	0.2401	4.5006	0.32	1.0813	0.9339	12.1
0.6229	0.3425	3.8786	-1.04	1.0788	0.9391	61.3
0.7463	0.4532	3.4584	0.93	1.0423	1.0150	90.3
0.8693	0.6132	2.8473	-0.28	1.0095	1.1619	72.4

1.0000	1.0000	1.9931	0.00	1.0000	1.2986	0.0
--------	--------	--------	------	--------	--------	-----

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.2349	0.00	1.5181	1.0000	0.0
0.1251	0.0392	11.1644	-1.82	1.0289	1.0207	57.6
0.2472	0.0818	10.4175	1.09	0.9861	1.0277	46.0
0.3650	0.1447	9.0854	-0.06	1.0435	1.0017	44.6
0.4984	0.2408	7.8588	0.59	1.0942	0.9676	76.2
0.6229	0.3404	6.7448	-1.49	1.0856	0.9801	117.0
0.7463	0.4472	6.0730	1.22	1.0439	1.0702	132.4
0.8693	0.6049	4.9709	-0.35	1.0090	1.2349	94.9
1.0000	1.0000	3.4351	0.00	1.0000	1.3617	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.8211	0.00	1.8826	1.0000	0.0
0.1251	0.0437	18.3246	-1.70	1.1292	1.0281	109.2
0.2472	0.0856	17.2397	0.95	1.0270	1.0470	114.1
0.3650	0.1471	15.1752	-0.03	1.0543	1.0297	114.4
0.4984	0.2409	13.2130	0.77	1.1042	1.0025	140.4
0.6229	0.3374	11.3293	-1.70	1.0888	1.0235	171.0
0.7463	0.4410	10.2457	1.32	1.0430	1.1267	170.8
0.8693	0.5983	8.3410	-0.36	1.0076	1.3017	113.6
1.0000	1.0000	5.7053	0.00	1.0000	1.3964	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	31.0855	0.00	2.2950	1.0000	0.0
0.1251	0.0485	29.1379	-1.46	1.2358	1.0347	160.7
0.2472	0.0896	27.5708	0.77	1.0700	1.0652	183.4
0.3650	0.1494	24.5030	-0.02	1.0848	1.0575	186.0
0.4984	0.2404	21.4701	0.86	1.1118	1.0390	205.5
0.6229	0.3335	18.4392	-1.72	1.0892	1.0694	224.1

0.7463	0.4344	16.6753	1.27	1.0403	1.1846	206.7
0.8693	0.5930	13.5067	-0.34	1.0056	1.3635	129.5
1.0000	1.0000	9.1651	0.00	1.0000	1.4116	0.0
<i>T = 353.15 K</i>						
0.0000	0.0000	47.3438	0.00	2.7326	1.0000	0.0
0.1251	0.0538	45.0181	-1.12	1.3448	1.0404	210.0
0.2472	0.0941	42.7546	0.55	1.1134	1.0817	251.5
0.3650	0.1522	38.3720	-0.03	1.1041	1.0841	256.7
0.4984	0.2400	33.8271	0.87	1.1168	1.0757	269.1
0.6229	0.3297	29.1611	-1.58	1.0873	1.1159	274.4
0.7463	0.4284	26.2761	1.12	1.0364	1.2410	239.1
0.8693	0.5892	21.1821	-0.30	1.0034	1.4175	142.5
1.0000	1.0000	14.2852	0.00	1.0000	1.4119	0.0
<i>T = 363.15 K</i>						
0.0000	0.0000	70.2182	0.00	3.1978	1.0000	0.0
0.1251	0.0594	67.7565	-0.71	1.4599	1.0452	259.6
0.2472	0.0988	64.4773	0.31	1.1593	1.0968	320.4
0.3650	0.1549	58.4457	-0.06	1.1233	1.1103	328.9
0.4984	0.2392	51.8240	0.81	1.1201	1.1136	333.6
0.6229	0.3255	44.9219	-1.32	1.0837	1.1642	324.2
0.7463	0.4229	40.2120	0.88	1.0317	1.2974	269.8
0.8693	0.5865	32.2716	-0.23	1.0011	1.4668	154.0
1.0000	1.0000	21.6642	0.00	1.0000	1.4059	0.0

Tableau II.31: Coefficients G_j du polynôme de Redlich – Kister et écarts-type (σ) pour les systèmes binaires (amine + eau).

T/K	G_1	σ	G_2	σ	G_3	σ	G_4	σ
<i>Ethanediamine(1) + Eau (2)</i>								
293.15	-3.53391	0.069	2.39732	0.141	-0.36382	0.158	-0.17588	0.301
303.15	-3.29738	0.050	2.18286	0.110	-0.56854	0.121	-0.27190	0.231
313.15	-3.05311	0.038	1.97807	0.089	-0.69811	0.098	-0.27669	0.187
323.15	-2.80583	0.032	1.78065	0.078	-0.76454	0.085	-0.20335	0.163
333.15	-2.55312	0.029	1.59017	0.076	-0.77776	0.083	-0.06361	0.160
343.15	-2.31537	0.031	1.40751	0.085	-0.74695	0.093	0.12609	0.180
353.15	-2.07626	0.037	1.23482	0.105	-0.68029	0.114	0.35547	0.222
363.15	-1.84256	0.045	1.07469	0.132	-0.58632	0.144	0.60948	0.285
<i>1,2-diaminopropane (1) + Eau (2)</i>								
293.15	-2.64224	0.042	1.82813	0.100	-0.44516	0.113	0.55977	0.214
303.15	-2.41423	0.032	1.67130	0.080	-0.39712	0.089	0.62476	0.171
313.15	-2.18762	0.029	1.52238	0.076	-0.35377	0.086	0.63900	0.166
323.15	-1.96430	0.029	1.37901	0.079	-0.31766	0.089	0.60902	0.175
333.15	-1.74599	0.029	1.23835	0.083	-0.29061	0.094	0.54205	0.186
343.15	-1.53448	0.029	1.09695	0.086	-0.27282	0.100	0.44717	0.200
353.15	-1.33186	0.031	0.95061	0.093	-0.26172	0.110	0.33710	0.221
363.15	-1.14045	0.034	0.79482	0.106	-0.25137	0.128	0.22871	0.259
<i>1,3-diaminopropane (1) + Eau (2)</i>								
293.15	-1.11221	0.061	2.29344	0.188	-1.12633	0.277	-0.25036	0.528
303.15	-1.32727	0.047	1.98061	0.138	-0.85885	0.215	0.19604	0.402
313.15	-1.48427	0.042	1.71250	0.117	-0.69564	0.185	0.49145	0.344
323.15	-1.57925	0.040	1.50904	0.108	-0.62811	0.170	0.61288	0.314
333.15	-1.61291	0.041	1.36726	0.109	-0.62519	0.170	0.60181	0.312
343.15	-1.59878	0.047	1.27778	0.125	-0.65883	0.194	0.50520	0.354
353.15	-1.52411	0.058	1.22731	0.158	-0.71997	0.245	0.35819	0.446
363.15	-1.41895	0.077	1.20831	0.212	-0.79187	0.328	0.18759	0.593

1,4-diaminobutane (1) + Eau (2)

293.15	-2.41367	0.179	1.59131	0.377	-0.47991	0.596	1.07044	1.116
303.15	-2.04919	0.077	1.69089	0.169	-0.65734	0.245	0.82521	0.487
313.15	-1.76222	0.055	1.70781	0.124	-0.75586	0.172	0.62561	0.355
323.15	-1.51148	0.065	1.67461	0.148	-0.76752	0.203	0.50632	0.425
333.15	-1.27868	0.069	1.60456	0.157	-0.71455	0.215	0.45712	0.456
343.15	-1.05575	0.062	1.50698	0.142	-0.61437	0.196	0.46434	0.417
353.15	-0.83937	0.048	1.38968	0.109	-0.47888	0.153	0.51636	0.326
363.15	-0.62854	0.033	1.25940	0.074	-0.31624	0.107	0.60388	0.225

Sec-butylamine (1) + Eau (2)

293.15	0.32048	0.041	-0.06328	0.082	0.81924	0.138	-0.38926	0.286
303.15	0.48572	0.033	-0.10389	0.066	0.76349	1.111	-0.34729	0.231
313.15	0.63872	0.025	-0.13744	0.052	0.71811	0.087	-0.31343	0.183
323.15	0.77884	0.019	-0.16735	0.040	0.67881	0.067	-0.28987	0.141
333.15	0.91037	0.014	-0.19409	0.030	0.64255	0.049	-0.27794	0.105
343.15	1.02974	0.009	-0.22168	0.020	0.60565	0.034	-0.27933	0.074
353.15	1.13831	0.006	-0.25148	0.013	0.56558	0.021	-0.29463	0.047
363.15	1.23595	0.032	-0.28538	0.003	-0.28538	0.007	-0.32358	0.027

Cyclohexylamine (1) + Eau (2)

273.15	-0.04373	0.032	-0.35732	0.083	0.96513	0.133	-0.65047	0.262
283.15	0.13996	0.027	-0.32310	0.068	0.96095	0.109	-0.69621	0.221
293.15	0.30411	0.032	0.30891	0.080	0.94816	0.128	-0.75710	0.266
303.15	0.45136	0.041	-0.31189	0.102	0.93386	0.161	-0.81888	0.342
313.15	0.58418	0.051	-0.32878	0.123	0.92117	0.194	-0.87431	0.421
323.15	0.70471	0.060	-0.35637	0.143	0.91330	0.224	-0.92064	0.495
333.15	0.81475	0.068	-0.39183	0.159	0.90879	0.250	-0.95744	0.562
343.15	0.91549	0.076	-0.43272	0.174	0.90785	0.273	-0.98546	0.623
353.15	1.00826	0.084	-0.47721	0.186	0.90996	0.294	-1.00579	0.668
363.15	1.09386	0.090	-0.52369	0.196	0.91443	0.312	-1.01948	0.727

4-ethylmorpholine (1) + Eau (2)

283.15	0.71721	0.001	0.40196	0.025	-0.01794	0.060	0.02528	0.117
293.15	0.87646	0.007	0.33420	0.016	-0.00641	0.037	-0.04173	0.075
303.15	1.00904	0.004	0.23187	0.009	0.00695	0.019	-0.09985	0.041
313.15	1.11882	0.003	0.11055	0.005	0.02907	0.011	-0.15762	0.026
323.15	1.20090	0.005	-0.01969	0.009	0.06027	0.018	-0.23378	0.042
333.15	1.28812	0.008	-0.15642	0.014	0.10148	0.028	-0.30334	0.069
343.15	1.34119	0.013	-0.28451	0.019	0.14229	0.038	-0.39659	0.101
353.15	1.38810	0.017	-0.41230	0.025	0.18882	0.050	-0.50119	0.132
363.15	1.01425	0.022	-0.53654	0.031	0.23659	0.060	-0.16530	0.165

1,2-Diméthylisopropylamine (1) + Eau (2)

273.15	1.35111	0.006	0.24589	0.010	0.35577	0.197	-0.17170	0.416
283.15	1.49964	0.008	0.15565	0.013	0.38812	0.027	-0.24003	0.564
293.15	1.63802	0.009	0.07665	0.016	0.42100	0.031	-0.27081	0.068
303.15	1.76664	0.010	0.04627	0.016	0.44774	0.032	0.27297	0.068
313.15	1.88560	0.008	-0.06385	0.014	0.46772	0.028	-0.25311	0.061
323.15	1.99491	0.006	-0.13164	0.001	0.47728	0.020	-0.21576	0.043
333.15	2.09446	0.003	-0.20108	0.005	0.47437	0.010	-0.16384	-0.022

N,N-Dimethylethanolamine (1) + Eau (2)

273.15	-0.43428	0.059	0.37576	0.139	-0.22957	0.232	-0.07497	0.444
283.15	-0.40398	0.031	0.41214	0.077	-0.08305	0.127	-0.11365	0.247
293.15	-0.18938	0.019	0.36342	0.045	0.47415	0.076	-0.16047	0.149
303.15	-0.81313	0.021	0.33384	0.049	0.13709	0.082	-0.20729	0.163
313.15	0.01954	0.026	0.29418	0.062	0.20263	0.103	-0.25507	0.208
323.15	0.11418	0.030	0.24690	0.070	0.24892	0.116	-0.30112	0.237
333.15	0.20332	0.030	0.19373	0.072	0.27997	0.119	-0.34309	0.244
343.15	0.28846	0.029	0.13550	0.067	0.29915	0.111	-0.37850	0.231
353.15	0.36689	0.025	0.07469	0.054	0.30821	0.100	-0.40484	0.201
363.15	0.44196	0.020	0.10818	0.046	0.30962	0.075	-0.42171	0.159

Afin de comprendre le comportement des équilibres entre phases des systèmes complexes, tels que ceux contenant les amines dans le cas de notre étude, il est important de traiter les résultats en utilisant des modèles thermodynamiques adéquats.

Les transformations que les modèles thermodynamiques peuvent décrire sont les transformations quasi-statiques. Il existe, à cet effet, plusieurs modèles thermodynamiques développés depuis plusieurs décennies. Seulement comment choisir le modèle adéquat ?

Différents modèles prédictifs, ou semi-prédictifs, ont été développés pour permettre la détermination des variables d'état des différentes phases en équilibre et ceci en utilisant les données expérimentales, ou celles disponibles dans la littérature.

Afin de prendre en compte la non-idéalité d'un système, nous avons utilisé les modèles de coefficients d'activité, ou des modèles de G^E , ce qui permet la prévision des diagrammes de phases.

Les modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque système; Ces derniers doivent être estimés (ajustés) par régression sur des valeurs expérimentales, ou des valeurs provenant de la littérature pour les modèles semi-prédictifs.

Les valeurs expérimentales doivent être cohérentes; La vérification se fera à l'aide d'un polynôme de l'équation d'Antoine (II.8) pour les pressions de vapeurs.

Les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur des différents systèmes obtenus dans cette thèse, ont été corrélées, en utilisant différents modèles de coefficient d'activité.

L'objectif principal d'un modèle appliqué aux équilibres liquide-vapeur, est la restitution des valeurs expérimentales en optimisant les paramètres d'interaction intervenant dans le modèle choisi.

L'ajustement de ces paramètres se fait en recherchant l'optimum d'une fonction objective dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par l'équation suivante :

$$SSQ = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \quad (III.1)$$

Les paramètres sont calculés à partir des coefficients d'interaction binaire nécessaires aux calculs des équilibres liquide-vapeur; Le nom et le nombre de coefficients dépendent du choix du modèle thermodynamique.

Pour chaque système binaire étudié, l'initialisation de tous les calculs se fait à partir des valeurs des coefficients d'interaction binaire du modèle thermodynamique choisi. Ces valeurs étant obtenues par modélisation à différentes températures.

La non-idéalité des mélanges de fluides peut être représentée par les coefficients d'activité (γ_i) sur le plan thermodynamique ; les écarts à l'idéalité sont attribués aux énergies d'interactions intermoléculaires en général. La théorie de Flory-Huggins (1942), attribue les écarts importants par rapport à l'idéalité à un phénomène entropique lié aux différentes possibilités de répartition des molécules dans un réseau tridimensionnel (terme combinatoire) en étudiant des solutions de polymères.

L'objectif de ce travail, est de trouver le modèle thermodynamique qui permet de restituer correctement et exactement les données expérimentales des systèmes binaires aqueux d'amines.

Le logiciel utilisé, à cet effet, est PROSIM (France). Il dispose, entre autres, des modèles de coefficients d'activité de Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon et Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975), UNIFAC (Fredenslund, 1977), Modified UNIFAC (Dortmund) (Gmehling, (1993, 1998)), et Modified UNIFAC (Lyngby) (Larsen, 1987) ainsi que d'une base de données DECHEMA. Dans ce qui suit, nous rappelons les principales équations pour chacun de ces modèles.

III.1. Modèle de Wilson

Le modèle proposé par Wilson (1964) est semi-théorique; il est fondé à la fois sur le concept de la composition locale et sur la théorie de Flory-Huggins (1942). Il s'applique correctement aux mélanges liquides s'écartant beaucoup de l'idéalité. Ce modèle exige deux paramètres ajustables par système binaire.

L'expression du coefficient d'activité s'écrit comme suit :

$$\ln \gamma_i = -Ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (\text{III.2})$$

L'expression qui permet de déterminer les paramètres d'interactions est :

$$\Lambda = \frac{v_j^{oL}}{v_i^{oL}} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (\text{III.3})$$

$$\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$$

Avec :

λ_{ij} le terme d'énergie d'interactions déterminé empiriquement. Il caractérise les interactions entre les molécules « i » et « j ».

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}.$$

$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{v_i} - RT)$, ΔH_{v_i} étant l'enthalpie de vaporisation du constituant pur « i » à une température donnée T et β un facteur de proportionnalité (Prausnitz, 1987).

v_i^{oL} représente le volume molaire du liquide du constituant pur i.

La formulation de Wilson s'écrit comme suit :

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^0 + \Lambda_{ij}^T T \quad (\text{III.4})$$

Cette formulation permet de déterminer les paramètres d'interactions dépendants de la température,

$\mathcal{A}_{ij}^O, \mathcal{A}_{ij}^T$ étant les coefficients d'interactions binaire.

En raison de sa formulation, le modèle de Wilson ne permet pas de représenter les systèmes binaires qui forment une démixtion.

III.2. Modèle de NRTL (Non-Random Two Liquid)

Pour élargir l'application du concept de « composition locale », Renon et Prausnitz (1968) ont développé le modèle NRTL (Non-Random Two Liquid). Ce modèle de coefficient d'activité peut être appliqué aux systèmes miscibles, ainsi qu'aux systèmes partiellement miscibles. Le calcul du coefficient d'activité est donné par l'équation (III.5) :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_k^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (\text{III.5})$$

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

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad \text{et} \quad R=1.98 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\text{III.6})$$

Où g_{ij} représente un paramètre d'enthalpie libre lié à l'interaction entre les molécules i et j .

Avec :

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (\text{III.7})$$

$$\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0 \quad (\text{III.8})$$

$$g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273.15) \quad (\text{III.9})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T (T - 273.15) \quad (\text{III.10})$$

$C_{ij}^0, C_{ij}^T, \alpha_{ij}^0$ et α_{ij}^T étant des paramètres d'interactions binaires.

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

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\text{III.11})$$

Avec :

$$G_{ii} = G_{jj} = 1 \quad (\text{III.12})$$

En général, les paramètres α_{ij} sont fixés entre 0.2, 0.3, et même 0.5 pour certaines familles de mélanges. Dans ce travail, nous avons optimisé la valeur de α_{ij} à chaque température, puis nous avons injecté cette valeur afin d'optimiser les paramètres d'interaction dans le domaine de température étudié pour chaque système binaire.

III.3. Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical)

Abrams, Prausnitz (1975) et Anderson (1978) ont mis au point le modèle UNIQUAC de la même façon que pour NRTL : Il est fondé sur le concept de la composition locale de Flory-Huggins (1942). Ce modèle se caractérise par une expression du coefficient d'activité contenant des paramètres binaires ; Ces derniers devant être régressés sur des valeurs expérimentales.

Ce modèle considère que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre r_i) et que les interactions dépendent de la surface externe de ses constituants (paramètre de surface q_i). L'expression (III.13), du coefficient

d'activité, fait apparaître deux termes : Un terme combinatoire représenté par l'équation (III.14) et un autre résiduel (Eq. III.15).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{comb} + \ln \gamma_{rés} \quad (\text{III.13})$$

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (\text{III.14})$$

$$\ln \gamma_i^{Rés} = q_i' - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i' \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (\text{III.15})$$

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.16})$$

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

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

θ_i la fraction de surface du constituant « i ».

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

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{U_{ij} - U_{jj}}{RT} \right) \quad (\text{III.17})$$

Avec $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (\text{III.18})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (\text{III.19})$$

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

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T . T \quad (\text{III.20})$$

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

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

Rappelons que les paramètres d'interactions binaires doivent être régressés sur les valeurs expérimentales d'équilibres liquide-vapeur.

III.4. Modèle UNIFAC (UNIversal Functionnal Activity Coefficient)

La plupart des méthodes de contribution de groupes permettant la prédiction des équilibres de phases sont : ASOG (Derr et Deal (1969), Kojima et Tochigi (1979), Tochigi et *al.* (1990)), UNIFAC (Fredunslund et *al.* (1975 ,1977)), Modified UNIFAC (Dortmund) (Weidlich et Gmehling 1987), Gmehling et *al.* (1993)) et Modified UNIFAC (Lyngby) (Larsen et *al.* (1987)).

Le modèle de contribution de groupes UNIFAC est utilisé pour prédire des coefficients d'activité et permet ainsi la détermination des propriétés des mélanges et donc l'estimation des propriétés thermodynamiques des solutions liquides.

Ce modèle a été proposé par Fredenslund et *al.* (1975, 1977) sur la base du modèle UNIQUAC dérivé de la théorie de Guggenheim (1952), et utilise le concept de contribution de groupes.

Les méthodes de contribution de groupes considèrent une molécule comme un ensemble de groupements fonctionnels tel que : CH₃, CH₂, CHNH₂.... Ces différents groupements (n, m) auront des paramètres structuraux, de volume r et de surface q , et entre ces groupements, il existe des interactions auxquelles on attribue des paramètres d'interactions a_{mn} et a_{mm} .

L'intérêt avec la méthode de contribution de groupes c'est que le nombre de groupements fonctionnels est inférieur aux nombres de composés qu'ils peuvent former. Ainsi à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels, dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer les propriétés thermodynamiques et les équilibres entre phases.

Les propriétés des mélanges seront alors calculées à partir des propriétés des différents groupements plutôt qu'à partir des propriétés des molécules (Thèse, L.Negadi, 2001).

Cette méthode permet effectivement de représenter convenablement un grand nombre de systèmes. Elle autorise même la "prédiction" du comportement de systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales, avec en général un assez bon degré de fiabilité. C'est donc une équation souvent utilisée pour modéliser les mélanges lors des étapes initiales de développement d'un procédé. Mais à partir du moment où l'on dispose de données expérimentales, il est préférable d'ajuster les paramètres d'un modèle sur ces données (on aura de toute façon une meilleure précision).

Parmi les modifications développées à partir de UNIFAC (original), nous pouvons citer UNIFAC (Modifiée Dortmund) par Weidlich et al (1987), et Gmehling et al (1993) et UNIFAC modifiée (Lyn) par Larsen et al (1987).

III.4.1. Modèle UNIFAC (originale)

III.4.1.1. Contribution Combinatoire

La somme de deux contributions permet de calculer le coefficient d'activité : une contribution combinatoire (Equation (III.22)) qui prend en compte les différences de taille et de forme de la molécule et une contribution résiduelle (Equation (III.30)) laquelle est due essentiellement à l'énergie d'interaction entre les molécules.

On considère un mélange de c constituants i :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Comb} + \ln \gamma^{Rés} \quad (\text{III.21})$$

La partie combinatoire est calculée par la même expression que dans la partie combinatoire du modèle UNIQUAC (1975).

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^{NOG} x_j l_j \quad (\text{III.22})$$

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.23})$$

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

x_i est la fraction molaire du constituant i.

θ_i est la fraction de surface

ϕ_i la fraction de volume du constituant i dans le mélange.

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j r_j} \quad (\text{III.24})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j q_j} \quad (\text{III.25})$$

r_i et q_i sont respectivement le volume relatif et la surface relative de la molécule « i » et la sommation des volumes et des surfaces des groupes permet de les calculer.

$$r_i = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i R_k \quad (\text{III.26})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i Q_k \quad (\text{III.27})$$

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

NOC : nombre de constituants.

NOG : nombre de groupes

A la différence des autres méthodes, dans le cas d'UNIFAC, deux catégories de groupes sont définies. Tout d'abord les groupes dit « *principaux* », et qui correspondent à un type d'interactions, donc à un couple de paramètres d'interaction donné, exemple : Pour CH₂ groupe principal, des sous-groupes sont définis tels que, CH₃, CH₂, CH et C. Ces derniers diffèrent les uns des autres par les valeurs des paramètres de Bondi. Les petites molécules, comme l'eau et le méthanol, sont considérées comme des groupements fonctionnels principaux à elles seules. (Negadi, 2001)

Les paramètres de Bondi (R_k et Q_k) représentent respectivement le volume relatif et la surface relative du groupement k; Les données des structures atomique et moléculaire permettent de les calculer, sachant que ν_k et A_k sont respectivement volume et surface des groupes de van der Waals calculés par (Bondi, 1968) à partir des rayons et distances interatomiques.

$$R_k = \frac{\nu_k}{15,17} \quad (\text{III.28})$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2,5 \cdot 10^9} \quad (\text{III.29})$$

Les valeurs 15,17 cm³.mol⁻¹ et 2,5 .10⁹ cm².mol⁻¹ sont des facteurs de normalisation dérivés par Abrams et *al.* (1975) par rapport au polyméthylène.

III.4.1.2. Contribution résiduelle

La contribution résiduelle est calculée en considérant le mélange, ainsi que ses constituants, comme un ensemble de groupe ; à chaque groupe (k) correspond un

coefficient d'activité et elle repose sur l'équation de (Wilson, 1964) en terme de surfaces locales.

$$\ln \gamma_i^{R\acute{e}s} = \sum_k^{NOG} \nu_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{III.30})$$

Γ_k étant le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange. Son expression est donnée par l'équation (III.31).

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

ν_k^i est le nombre de groupe k dans le constituant i.

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NOG} \theta_m \tau_{m,k} \right) \right] - \sum_{m=1}^{NOG} \frac{\theta_m \tau_{k,m}}{\sum_{n=1}^{NOG} \theta_n \tau_{n,m}} \quad (\text{III.31})$$

La même relation est obtenue pour Γ_k^i .

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

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

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

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NOG} Q_n X_n} \quad (\text{III.32})$$

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

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NOG} \nu_m^j x_j}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j \left(\sum_{n=1}^{NOG} \nu_n \right)} \quad (\text{III.33})$$

Avec : NOC : nombre de constituants.

NOG : nombre de groupes

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

$$\tau_{n,m} = \exp\left[-\frac{u_{n,m} - u_{m,m}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{a_{n,m}}{T}\right] \quad (\text{III.34})$$

$$\tau_{m,n} = \exp\left[-\frac{u_{m,n} - u_{n,n}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{a_{m,n}}{T}\right] \quad (\text{III.35})$$

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

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

III.4.2. Domaine d'application du modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC original permet en général la prédiction des coefficients d'activité de la phase liquide dans le cas des mélanges dans l'intervalle de températures (275K à 425K) à basse pression, à l'exception des polymères et des électrolytes, ainsi que les gaz non condensables, tel que CO₂, N₂. Le modèle UNIFAC donne une représentation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (Larsen et al, 1987). Par contre, il présente quelques points faibles :

- Il représente mal les coefficients d'activité à dilution infinie (γ^∞), les équilibres liquide-liquide et les enthalpies de mélange.
- Les effets de proximités sont ignorés.
- Le modèle ne prend pas en compte les isomères.

III.4.3. Les différentes modifications de la méthode UNIFAC

III.4.3.1 UNIFAC modifiée (Dortmund)

L'une des différences entre UNIFAC (Original) et Modified UNIFAC (Dortmund) est l'introduction de la dépendance de la température des paramètres d'interaction; Ceci, afin de permettre une description fiable du comportement de phases en fonction de la température.

Les modifications ont été développées, UNIFAC (Modifiée Dortmund) par Weidlich et al 1987, Larsen et al. (1987) ; et Gmehling et al. (1993).

Dans la première modification, le terme combinatoire a été évalué différemment comme suit :

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi'_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{III.36})$$

Avec :

$$\phi'_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{3/4} x_j} \quad (\text{III.37})$$

ϕ'_i étant la fraction de volume modifiée.

Dans la seconde modification, la dépendance des coefficients d'interaction binaire avec la température est prise en compte. On a alors :

$$\tau_{n,m} = \exp - \left[\frac{a_{n,m} + b_{n,m}T + c_{n,m}T^2}{T} \right] \quad (\text{III.38})$$

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

III.4.3.2. UNIFAC Modifiée (Lyngby)

Comme déjà cité (III.4), ce modèle a été proposé par Fredenslund et Prausnitz (1975), repose sur l'additivité des propriétés d'une molécule à partir de celles des groupes fonctionnels.

Les deux modifications de la méthode UNIFAC (original) développées, par Larsen et *al.* (1987) concernent le terme combinatoire et la seconde le terme résiduel.

L'expression de la partie combinatoire devient alors :

$$\ln \gamma_i^{\text{Comb}} = \ln \frac{w_i}{x_i} + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (\text{III.39})$$

Avec :

$$w_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_{j=1}^{\text{NOG}} r_j^{2/3} x_j} \quad (\text{III.40})$$

L'introduction de l'exposant 2/3 permet de mieux décrire les équilibres liquide-vapeur des mélanges d'alcane, spécialement lorsque la différence de taille entre les composés est importante (Guilherme et *al.*, 2010).

L'expression de la partie résiduelle est donnée par l'équation (III.41):

$$\ln \gamma_i^{\text{Rés}} = \sum_k^{\text{NOG}} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{III.41})$$

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{\text{NOG}} \theta_m \tau_{m,k} \right) \right] - \sum_{m=1}^{\text{NOG}} \frac{\theta_m \tau_{k,m}}{\sum_{n=1}^{\text{NOG}} \theta_n \tau_{n,m}} \quad (\text{III.42})$$

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

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

$$\tau_{n,m} = \exp\left[-\frac{A_{n,m}}{T}\right] \quad (\text{III.43})$$

$$\text{Avec : } A_{m,n} = a_{m,n} + b_{m,n}(T - T_0) + c_{m,n}\left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0\right) \quad (\text{III.44})$$

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

III.5. Résultats de la modélisation

Dans ce qui suit, nous allons présenter et discuter les résultats de la modélisation effectuée sur les mélanges d'amines en milieu aqueux.

Les données d'équilibres liquide-vapeur obtenues expérimentalement ont été corrélées à l'aide de différents modèles thermodynamiques de coefficients d'activité ; à savoir Wilson (1964), NRTL (Renon et Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975), UNIFAC modifiée Dortmund (Weidlich (1987)), (Gmehling (1993, 1998)), UNIFAC modifiée Lyngby (Larsen et al (1987)). Les différents paramètres d'interactions binaires ont également été obtenus.

Les trois étapes de la modélisation sont:

1. Ajustement des paramètres d'interactions par régression sur les données expérimentales liquide-vapeur.
2. Optimisation des paramètres d'interactions binaires à chaque température :
3. Minimisation de l'erreur (SSQ), (Equation (III.1)) à chaque température, puis dans tout le domaine de température.
 - Dans le cas du modèle NRTL, la valeur de α a été optimisée pour chaque température, ensuite dans tout le domaine de température. La valeur de α a été choisie dans le domaine ($0.3 < \alpha < 0.45$) du fait qu'au moins un des composés des systèmes binaires étudiés est polaire.
 - L'utilisation du modèle de contribution de groupes UNIFAC et ses différentes versions, nécessite le découpage de chaque molécule et la connaissance des valeurs des r_i et q_i respectivement le volume relatif et la surface relative de la molécule (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Découpage des molécules selon le modèle UNIFAC

Composé	Groupes	R _K	Q _K	r _i	q _i
Ethanediamine	[CH ₂ NH ₂] ₂	-	-	2.7384	2.720
1,2-propanediamine	[CH ₃] ₁ [CH ₂ NH ₂] ₁ [CHNH ₂] ₁	-	-	3.4120	3.0080
1,3-propanediamine	[CH ₂ NH ₂] ₂ [CH ₂] ₁	-	-	3.4127	3.0120
1,4-butanediamine ^a	[CH ₂ NH ₂] ₂ [CH ₂] ₂	1.6607 ^a	1.3377 ^a	4.5865 ^a	4.0936 ^a
Secbutylamine	[CH ₃] ₂ [CH ₂] ₁ [CHNH ₂] ₁	-	-	3.6183	3.1600
Cyclohexylamine	[CHNH ₂] ₁ [Cyc-NH ₂] ₅	-	-	4.4390	3.3960
4-éthylmorpholine ^a	[CH ₂ O] ₁ [CH ₂ N] ₁ [CH ₂] ₃ [CH ₃] ₁	1.1434 1.0746 0.6325 0.6325	1.2495 0.824 0.7081 1.0608	4.7480 ^a	5.2586 ^a
1,2-diméthylisopropylamine ^a	[CH ₃ -N] ₁ [CH ₃] ₃ [CH] ₁	1.0746 0.6325 0.6325	1.1760 1.0608 0.3554	3.6046 ^a	4.7138 ^a
N,N-diméthyléthanolamine ^a	[CH ₃] ₁ [CH ₂] ₂ [(OH) _p] ₁ [CH ₃ -N] ₁	-	-	3.9664	3.4520

(a) Ce travail

r_i = volume relatif du groupement (i)q_i = surface relative du groupement (i)

Dans le tableau (III.2), nous avons regroupé les valeurs des paramètres d'interaction NRTL (α_{ij}) optimisés dans le domaine de température, pour tous les systèmes binaires d'amines que nous avons traités.

Tableau III.2 : Valeurs du paramètre d'interactions α_{ij} (NRTL)

Système	Domaine de température	Alpha(α_{ij})
Ethanediamine + Eau	283.15 - 363.15	0.45
1,2-propanediamine + Eau	283.15 - 363.15	0.45
1,3-propanediamine + Eau	283.15 - 363.15	0.45
1,4-butanediamine + Eau	293.15 - 363.15	0.45
Sec-butylamine + Eau	283.15 - 363.15	0.48
Cyclohexylamine + Eau	283.15 - 363.15	0.48
4-Ethylmorpholine + Eau	283.15 - 363.15	0.30
1,2-Dimethylisopropylamine + Eau	283.15 - 333.15	0.30
N,N-dimethylethanolamine + Eau	273.15 - 363.15	0.30

III.5.1. Système Ethanediamine (1) +Eau (2)

III.5.1.1. Paramètres d'interactions

Pour le système EDA (1) + eau (2), l'utilisation du modèle de Wilson a permis d'obtenir les valeurs des paramètres d'interactions binaires Λ_{ij}^0 et Λ_{ji}^0 ; Ils sont regroupés dans le tableau (III.3). La figure (III.1) montre une variation de ces paramètres d'interactions binaires dans tout l'intervalle de température étudié ($283.15 \text{ K} < T < 363.15 \text{ K}$).

Les paramètres d'interactions binaires ajustables NRTL sont regroupés dans le tableau (III.4). La valeur de α optimisée aux différentes températures est de 0.45. La

figure (III.2) représente la variation des paramètres d'interactions C_{ij}^0 et C_{ji}^0 en fonction de la température. On constate que pour ce système, le paramètre d'interactions binaire C_{ji}^0 est dépendant de la température dans l'intervalle $283.15\text{K} < T < 363.15\text{K}$, cette dépendance s'accroissant pour le paramètre C_{ji}^0 à partir de $T \approx 333.15\text{K}$; Par contre, le paramètre C_{ij}^0 ne varie que très légèrement avec l'augmentation de la température.

Nous avons regroupé les valeurs des paramètres d'interactions binaires UNIQUAC, ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 dans le tableau (III.5). D'après la littérature (Prausnitz et al., 1958), les paramètres d'interactions binaires sont faiblement dépendants de la température avec le modèle UNIQUAC et effectivement, on remarque (Tableau.III.5), que le paramètre d'interactions binaire ΔU_{ij}^0 est pratiquement constant dans tout le domaine de température étudié, alors que le paramètre d'interactions binaire ΔU_{ji}^0 est constant de $T = 283.15\text{K}$ à $T = 313.15$ et varie légèrement à partir de $T = 323.15\text{K}$. Les figures (III.1) à (III.3) montrent que la dépendance du paramètre d'interaction binaire à la température est moins importante avec le modèle UNIQUAC.

a- Modèle Wilson.

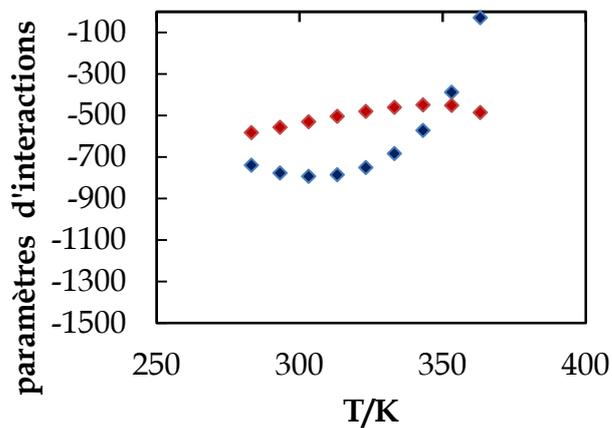


Tableau III.3

T	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$
283.15	-738.429	-581.225
293.15	-776.015	-555.679
303.15	-792.071	-529.067
313.15	-784.343	-502.947
323.15	-749.653	-479.029
333.15	-682.322	-459.523
343.15	-570.777	-447.799
353.15	-386.909	-450.199
363.15	-27.388	-484.455

Figure III.1. Dépendance en température des paramètres d'interactions: ($\blacklozenge \Delta_{ij}^0$); ($\color{red}\blacklozenge \Delta_{ji}^0$) pour le système: $EDA(1) + eau(2)$ avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

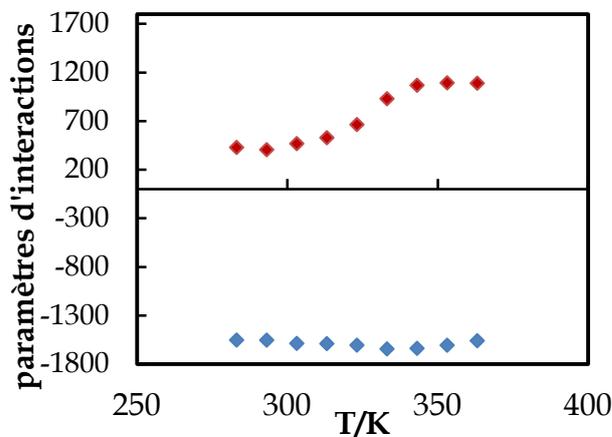


Tableau III.4

T	Cij ⁰ (cal/mol)	Cji ⁰ (cal/mol)
283.15	-1551.663	429.445
293.15	-1552.464	406.072
303.15	-1586.013	468.439
313.15	-1588.335	529.137
323.15	-1603.802	664.620
333.15	-1642.439	930.188
343.15	-1636.936	1068.921
353.15	-1604.787	1093.648
363.15	-1558.413	1090.001

Figure III.2. Dépendance en température des paramètres d'interactions (♦)Cij⁰; (♦)Cji⁰ pour le système : EDA(1) + eau(2) avec le modèle NRTL.

c- Modèle UNIQUAC

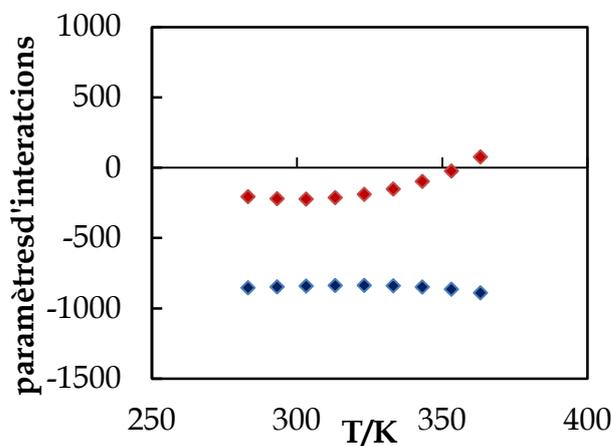


Tableau III.5

T	ΔUij ⁰ (cal/mol)	ΔUji ⁰ (cal/mol)
283.15	-852.431	-205.108
293.15	-846.069	-219.588
303.15	-840.416	-222.086
313.15	-836.574	-211.996
323.15	-835.602	-188.623
333.15	-838.625	-150.880
343.15	-847.168	-96.621
353.15	-862.926	-22.633
363.15	-888.588	77.362

Figure III.3. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (♦)ΔUij⁰; (♦)ΔUji⁰ pour le système: EDA (1) + eau(2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5 .1.2. Représentation graphique des différents modèles

La modélisation du système EDA (1) + eau (2) a été faite pour dix températures, par pas de 10°C. Nous avons choisi de représenter les résultats de modélisation pour quatre températures uniquement (293.15 K; 323.15 K; 343.15; 363.15 K). La reproduction des valeurs expérimentales par les modèles utilisés, à savoir le modèle de Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC Modifiée (Do) est décrite par la figure III.4 ;

On remarque que le modèle UNIFAC Modifiée (Do) (Tableau III.6) est celui qui lisse (restitue) le mieux nos valeurs expérimentales dans tout le domaine de température étudié et reproduit le mieux l'azéotrope, comme le montre la figure III.4. Rappelons que la composition azéotropique varie de $x_1 = 0.4200$ pour $T=293.15$ K à $x_1 = 0.4950$ pour $T= 363.15$ K.

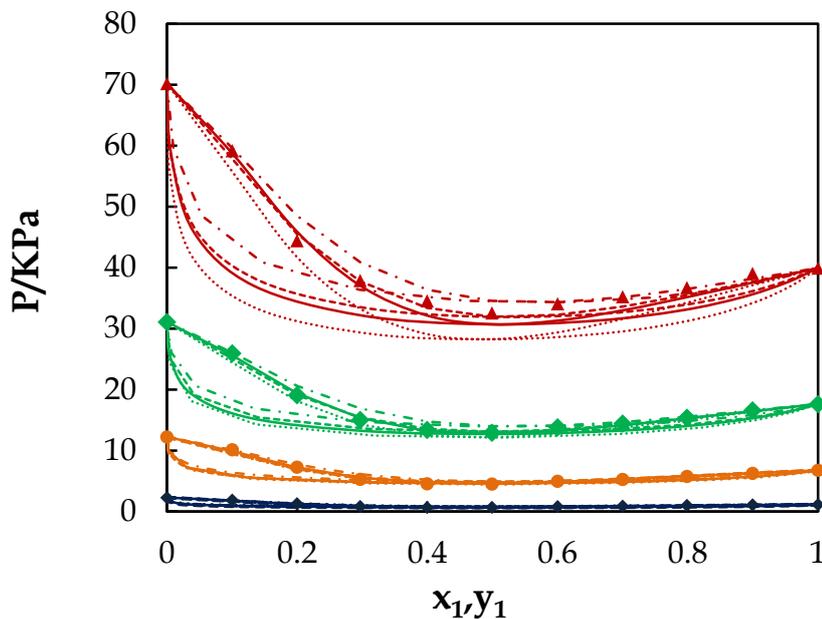


Figure III.4. Modélisation des isothermes du système : EDA (1) + eau (2) (...) Wilson; (—)NRTL; (---), UNIQUAC; (-·-·-); Mod UNIFAC(Do); (◆)293.15 K; (●) 323.15 K; (■) 343.15; (▲) 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.1.3. Choix du modèle

Pour le modèle NRTL, la valeur du paramètre d'interaction $\alpha = 0.45$ a été optimisée à chaque température, puis utilisée dans le domaine de température étudié. Pour l'étude de ce système, la comparaison du carré de l'erreur relative (SSQ), (Tableau III.6), et l'étude des diagrammes (Figure III.4) ont permis de montrer que le modèle UNIFAC modifiée (Do) est celui qui restitue le mieux les données (P-x-y) du système EDA (1) + eau (2)

Tableau III.6. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
Wilson	0.456
NRTL	0.150
UNIQUAC	0.184
UNIFAC Modifiée (Do)	0.081

Tableau III.7. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	$\Lambda_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Lambda_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Lambda_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Lambda_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
Wilson	-611.990	-498.880	-0.260	-0.004
	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
NRTL	-1551.970	429.402	-0.017	3.835
	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta U_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
UNIQUAC	-1045.746	-683.104	0.641	1.629

III.5.1.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système EDA (1) + Eau(2)

La figure III.5 représente les diagrammes (P-x-y) à quatre températures différentes. On remarque que les coefficients d'activité calculés par le modèle UNIFAC modifiée (Do) restitue les valeurs expérimentales pour le système EDA (1) + Eau (2) dans un domaine de fraction molaire en éthanediamine $0 < x_1 < 1$.

Un léger décalage est observé pour γ_1 dans le domaine $0.5 < x_1 < 0.9$ à la température de 293.15K entre les valeurs expérimentales et le modèle UNIFAC(Do).

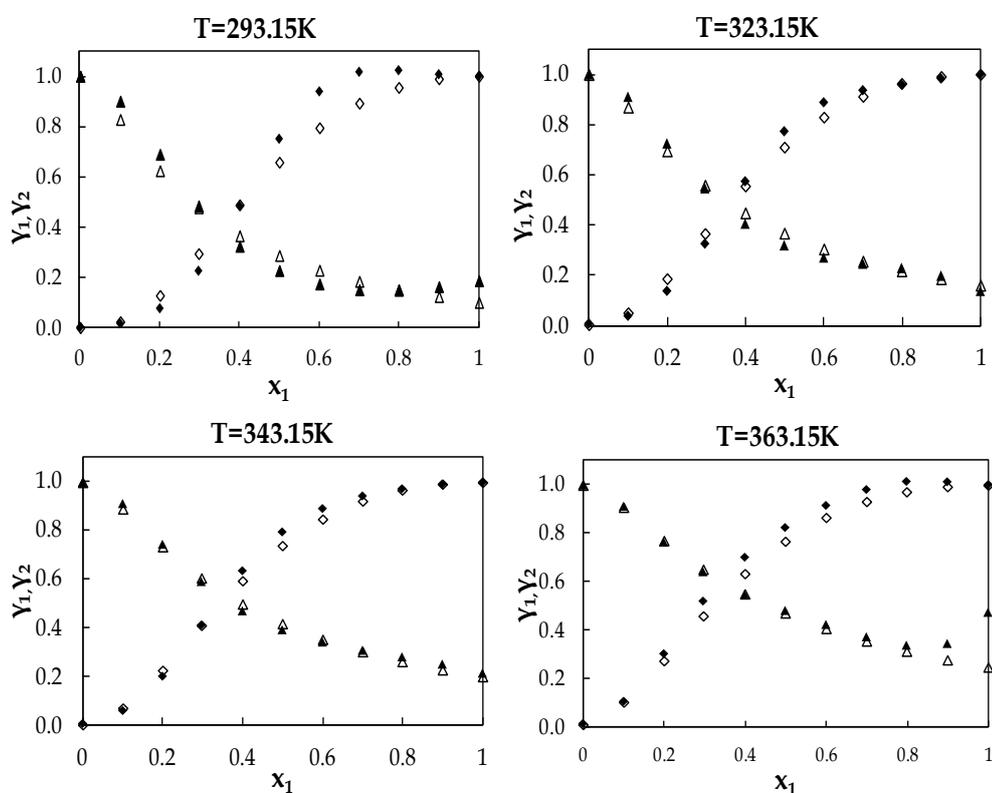


Figure III.5. Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (◆,◇), γ_2 (▲,△) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: *Ethanediamine*(1) + *eau*(2) (△,◇)UNIFAC Mod (Do); (◆,▲) Exp.

III.5.1.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système EDA (1) + Eau (2)

Afin de compléter le travail sur l'étude du système EDA (1) + eau(2), l'écart par rapport à l'idéalité est montré dans la figure III.6 ; On remarque que le système montre un écart à l'idéalité négatif pour $x_1 < 0.5$ et positif pour $x_1 > 0.5$ dans le

domaine de température étudié, et donc une azéotropie vers $X_1=0.5$. Le modèle UNIFAC modifiée (Do) utilisé, lisse nos valeurs expérimentales pour $0 < X_1 < 1$.

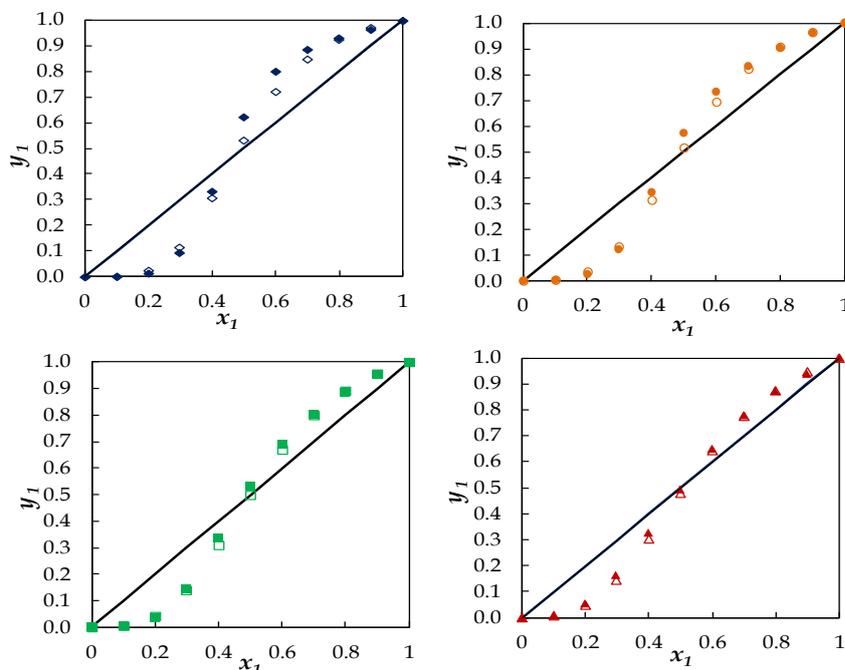


Figure III.6. Écart par rapport à l'idéalité du système : *Ethanediamine*(1) + *eau*(2); ($\diamond, \circ, \square, \Delta$) Mod UNIFAC(Do) ; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.2. Système 1,2-diaminopropane (1) +Eau(2)

Les paramètres d'interactions binaires rappelés le, ont été régressés sur les valeurs expérimentales pour tout les modèles de coefficient d'activité utilisés.

III.5.2.1. Paramètres d'interactions

Les valeurs des paramètres d'interactions binaires de Wilson Λ_{ij}^0 et Λ_{ji}^0 , sont regroupés dans le tableau III.8. La variation de ces paramètres en fonction de la température est représentée par la figure III.7. Nous pouvons constater que les paramètres d'interactions Λ_{ij}^0 et Λ_{ji}^0 sont fortement dépendants de la température,

et que leur valeur augmente avec la température. Ils ont la valeur à partir de la température de 323 K

En ce qui concerne le modèle NRTL, α optimisée est de 0.45, La figure III.8. représente l'évolution des paramètres d'interactions binaires C_{ij}^0 et C_{ji}^0 du système 1,2-DAP (1) + eau (2) en fonction de la température. Le Tableau III.9. regroupe les valeurs de ces paramètres d'interactions binaires ; Ils sont pratiquement constants pour les dix températures étudiées.

Le troisième modèle utilisé est le modèle UNIQUAC. La régression sur les valeurs expérimentales a permis de déterminer les paramètres d'interactions binaires ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 , lesquels sont faiblement dépendants de la température (Cf. figure.III.9).

Nous avons également utilisé le modèle de contribution de groupes UNIFAC modifiée (Do).

a- Modèle Wilson.

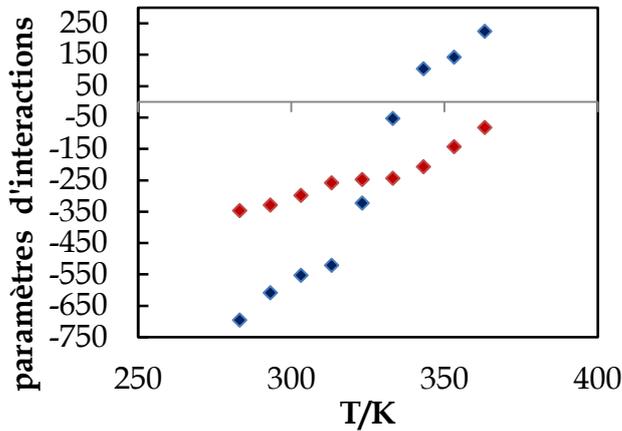


Tableau III.8.

T	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$
283.15	-695.008	-346.266
293.15	-608.000	-328.522
303.15	-552.389	-297.716
313.15	-520.529	-257.703
323.15	-322.256	-247.089
333.15	-52.708	-243.284
343.15	105.784	-206.376
353.15	142.645	-142.595
363.15	225.003	-81.451

Figure III.7. Dépendance en température des paramètres d'interactions : ($\blacklozenge \Delta_{ij}^0$); ($\blacklozenge \Delta_{ji}^0$) pour le système : 1,2-DAP (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

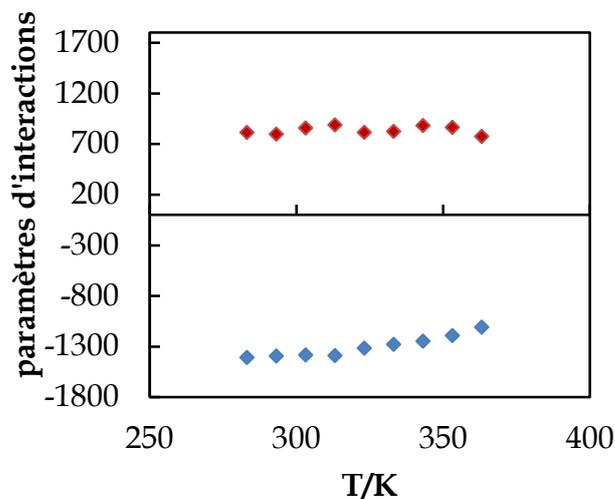


Tableau III.9.

T	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$
283.15	-1407.737	814.712
293.15	-1392.988	798.091
303.15	-1382.114	858.579
313.15	-1388.502	889.491
323.15	-1315.089	815.861
333.15	-1277.615	825.094
343.15	-1246.362	883.408
353.15	-1190.891	865.144
363.15	-1107.770	775.550

Figure III.8. Dépendance en température des paramètres d'interaction: (\blacklozenge) C_{ij}^0 ; (\blacklozenge) C_{ji}^0 pour le système: 1,2-DAP(1) + eau(2) avec le modèle NRTL.

c- Modèle UNIQUAC

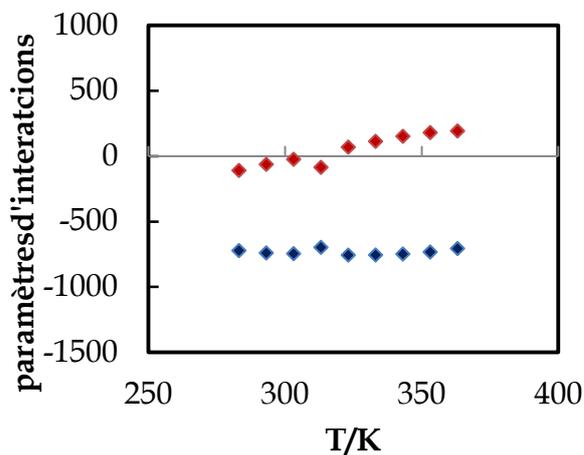


Tableau III.10.

T	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$
283.15	-722.531	-110.210
293.15	-740.597	-63.624
303.15	-746.070	-25.023
313.15	-698.013	-86.463
323.15	-757.150	67.944
333.15	-756.148	112.243
343.15	-748.932	150.706
353.15	-733.576	179.109
363.15	-706.928	191.521

Figure III.9. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (\blacklozenge) ΔU_{ij}^0 ; (\blacklozenge) ΔU_{ji}^0 pour le système: 1,2-DAP (1) + eau(2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5.2.2.Représentation graphique des différents modèles

Comme cité précédemment, quatre modèles thermodynamiques ont été utilisés pour modéliser le système 1,2-DAP (1) + eau (2) ; Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC modifiée (Do). Après étude des diagrammes de phases obtenus (figure III.10) et une comparaison des valeurs du SSQ (Tableau III.11) dans un domaine de température allant de 283.15K à 363.15K, avec les différents modèles, nous pouvons dire que le modèle UNIQUAC représente le mieux nos valeurs expérimentales et permet de montrer au mieux l'azéotrope observé vers $x_1 = 0.48$ à $T = 293.15$ K et $x_1 = 0.74$ à $T = 363.15$ K (figure II.10). Le modèle de contribution de groupes UNIFAC modifiée (Do) n'a pas permis de reproduire correctement les valeurs expérimentales du système 1,2-DAP (1) + eau(2). Cela pouvant être du aux paramètres d'interaction du modèle qui doivent être améliorés en tenant compte des nouvelles données thermodynamiques.

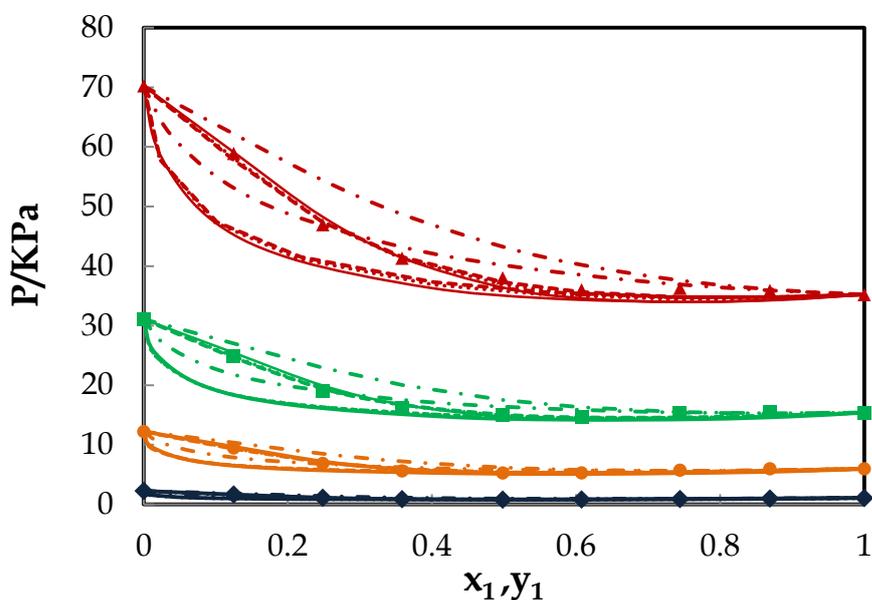


Figure III.10. Modélisation des isothermes du système : 1,2-DAP (1) + eau(2) (...),Wilson ; (—)NRTL ; (---), UNIQUAC; (-·-·-),UNIFAC Mod (Do) ; (◆)293.15 K; (●) 323.15 K; (■) 343.15; (▲) 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.2.3. Choix du modèle

Pour le modèle NRTL ($\alpha = 0.45$).

Tableau III.11. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
Wilson	0.090
NRTL	0.101
UNIQUAC	0.086
Mod UNIFAC(Do)	0.179

Tableau III.12. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
Wilson	-1116.904	-1821.738	2.520	4.758
	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
NRTL	-1467.945	802.239	2.874	1.744
	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta U_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
UNIQUAC	-1247.740	-451.984	1.675	1.416

III.5.2.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système 1,2-DAP (1) + eau(2)

Nous avons représenté, les coefficient d'activité en fonction de la fraction molaire de l'amine 1,2-DAP (x_1) pour quatre températures, il apparaît dans la figure III.11, que le modèle UNIQUAC restitue le mieux les valeurs des coefficients d'activité γ_1 et γ_2 obtenues par les calculs de Barker, pour les fractions molaires pauvres en amine ($0.00 < x_1 < 0.40$). Par contre, la valeur de γ_1 obtenu par le modèle

UNIQUAC s'écarte légèrement des valeurs calculées par la méthode de Barker (voir Chapitre II (Tableau II.16)).

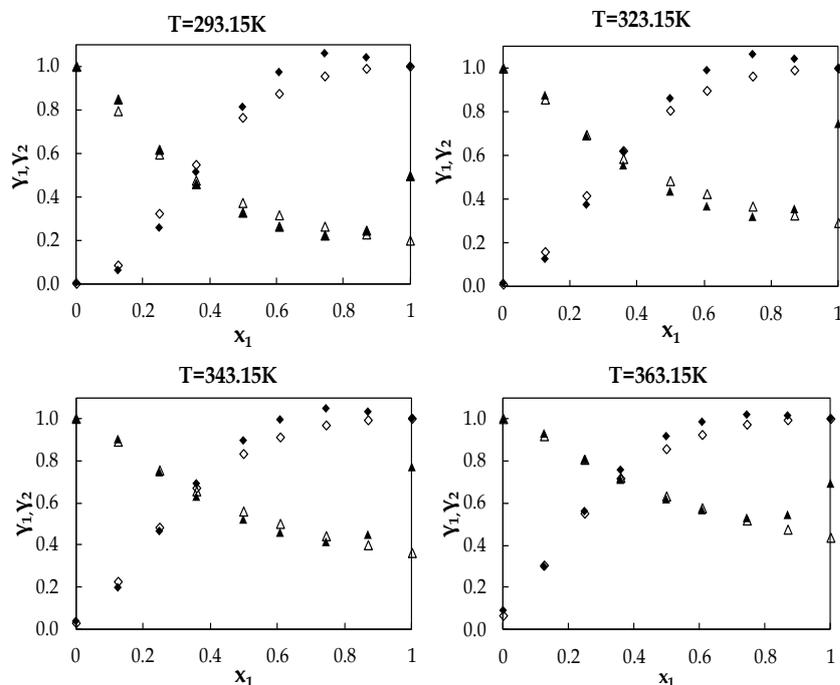


Figure III.11. Coefficients d'activité γ_1 (\blacklozenge, \diamond), γ_2 ($\blacktriangle, \triangle$) du système : 1,2-DAP (1) + eau(2) (\triangle, \diamond) UNIQUAC; ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

III.5.2.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 1,2-DAP (1) + Eau(2)

Pour ce qui est de l'écart à l'idéalité, nous avons représenté la fraction molaire de l'amine 1,2-DAP dans la phase vapeur (y_1) en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide (x_1) (figure III.12) pour quatre températures.

On remarque que l'écart par rapport à l'idéalité est négatif pour les fractions molaires ($x_1 < 0.5$). Par ailleurs, les valeurs de $y_1 > 0.5$ ne sont pas restituées par le modèle UNIQUAC dans tout le domaine de température étudié.

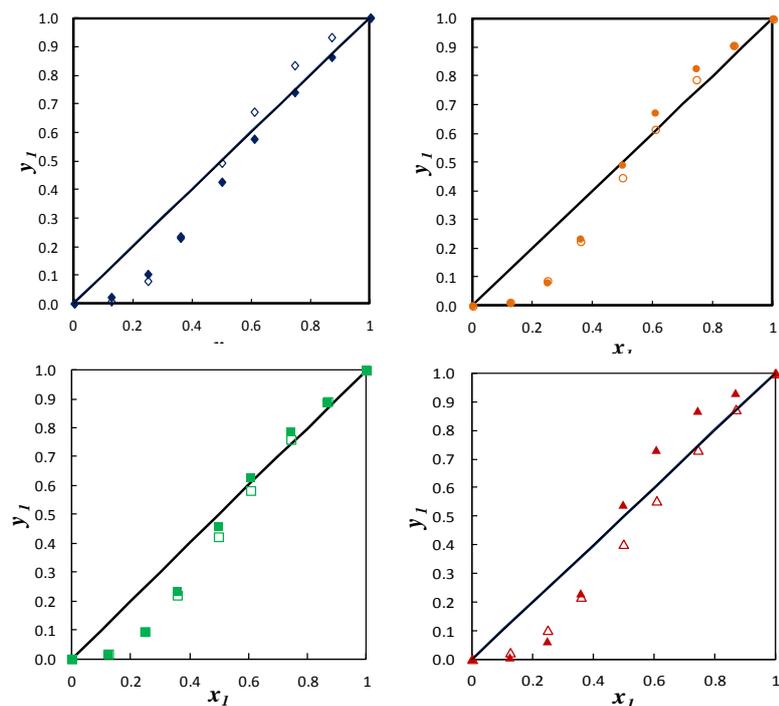


Figure III.12. Ecart par rapport à l'idéalité du système : 1,2-DAP (1) + eau(2); (\diamond , \circ , \square , Δ) UNIQUAC ; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.3. Modélisation du système 1,3-diaminopropane (1)+Eau(2)

De même que pour les systèmes déjà étudiés, nous avons ajusté les paramètres d'interactions binaires pour le système 1,3-DAP (1) + eau(2) dans le domaine de température (283.15 - 363.15) K ; Pour cela, nous avons utilisé trois modèles thermodynamiques semi-prédictifs NRTL, Wilson, UNIQUAC et le modèle thermodynamique prédictif UNIFAC modifiée (Do).

Les tableaux III.13, III.15 et les figures III.13, III.15. regroupes les valeurs de paramètres d'interactions respectivement Λ_{ij}^0 , Λ_{ji}^0 (modèle de Wilson) et ΔU_{ij}^0 , ΔU_{ji}^0 (modèle UNIQUAC). On remarque que ces paramètres d'interactions binaire sont dépendants fortement de la température ; par contre avec le modèle NRTL les paramètres d'interactions binaire C_{ij}^0 , C_{ji}^0 augmentent très faiblement lorsque la température augmente de 283.15 K à 363.15K (figure III.15 et tableau III.15).

III.5.3.1. Paramètres d'interactions

a- Modèle Wilson

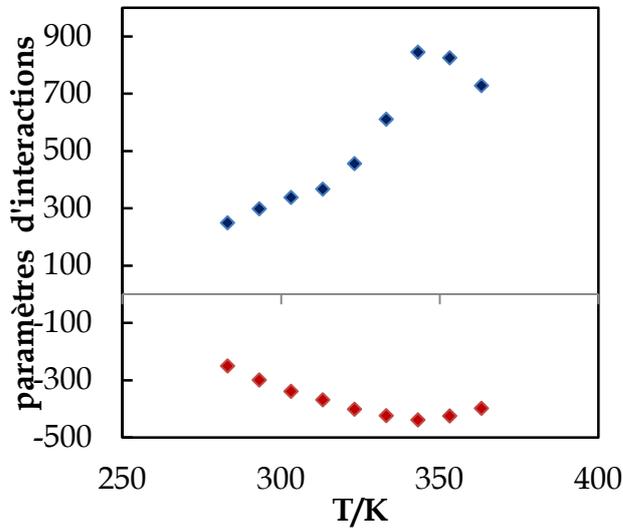


Tableau III.13.

T	Δ_{ij}^0 (cal/mol)	Δ_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	249.737	-249.742
293.15	298.665	-298.665
303.15	338.291	-338.288
313.15	367.342	-368.082
323.15	456.333	-400.729
333.15	611.317	-423.200
343.15	845.342	-437.985
353.15	825.570	-424.167
363.15	728.617	-397.525

Figure III.13. Dépendance en température des paramètres d'interactions : (\blacklozenge Δ_{ij}^0); (\blacklozenge Δ_{ji}^0) pour le système : 1,3-DAP (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

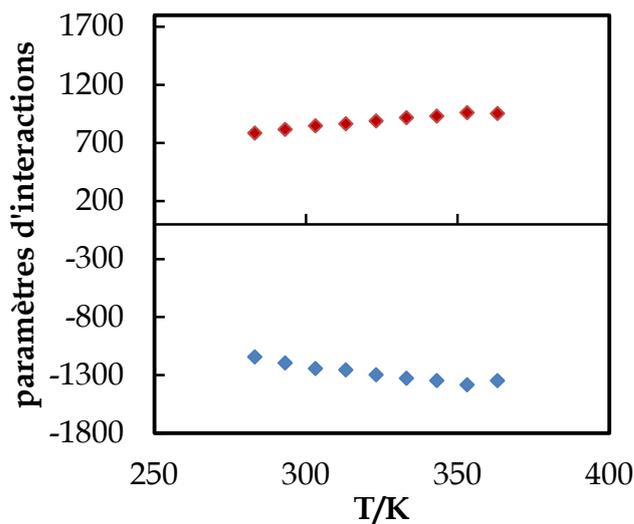


Tableau III.14.

T	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	-1142.741	784.937
293.15	-1194.828	816.796
303.15	-1242.734	847.440
313.15	-1254.738	864.938
323.15	-1296.689	889.555
333.15	-1326.614	917.541
343.15	-1346.277	931.074
353.15	-1383.056	960.827
363.15	-1347.036	953.865

Figure III.14. Dépendance en température des paramètres d'interaction : (\blacklozenge) C_{ij}^0 ; (\blacklozenge) C_{ji}^0 pour le système : 1, 3-DAP(1) + eau(2) avec le modèle NRTL.

c- Modèle UNIQUAC

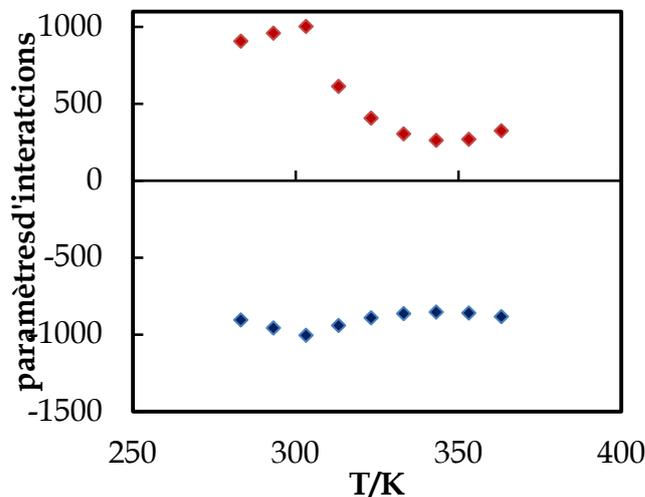


Tableau III.15.

T	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	-905.913	905.916
293.15	-958.013	958.018
303.15	-1005.685	1001.686
313.15	-941.790	612.058
323.15	-892.157	405.804
333.15	-864.797	303.259
343.15	-854.699	261.335
353.15	-860.952	268.166
363.15	-884.506	323.629

Figure III.15. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (\blacklozenge) ΔU_{ij}^0 ; (\blacklozenge) ΔU_{ji}^0 pour le système : 1,3-DAP (1) + eau(2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5.3.2.Représentation graphique des différents modèles

Les diagrammes de phases du système 1,3-DAP (1) + eau (2) dans le domaine de température [283.15K ; 363.15] K sont représentés dans la figure III.16. Nous avons choisi quatre températures à représenter uniquement, ceci est nécessaire pour une bonne visualisation des différents lissages, bien que le système ait été étudié pour dix températures. Pour ce qui est du modèle NRTL, la valeur du paramètre α optimisé est de 0.45 pour le domaine de température étudié. Le diagramme montre que parmi les quatre modèles utilisés, les modèles NRTL et UNIQUAC lissent mieux nos valeurs expérimentales par rapport au modèle UNIFAC (Do), par contre le modèle de Wilson ne permet pas de les reproduire correctement.

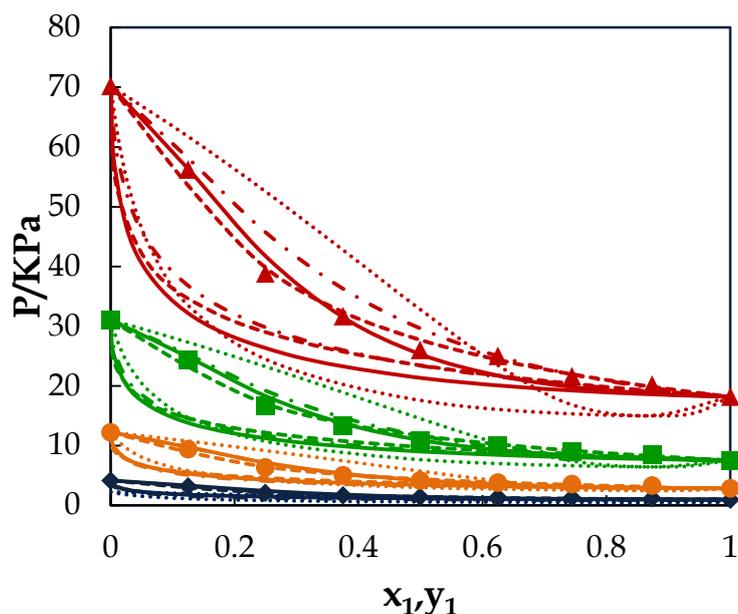


Figure III.16 Modélisation des isothermes du système : 1,3-DAP (1) + eau (2) (...), Wilson ; (—), NRTL ; (---), UNIQUAC ; (----), Mod UNIFAC(Do) ; (◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.3.3. Choix du modèle

Afin de choisir le modèle qui représente le mieux les résultats expérimentaux du système 1,3-DAP (1) + eau (2), nous avons comparé les valeurs de la somme du carré de l'erreur relative (SSQ) (équation III.1). Le modèle qui restitue le mieux les valeurs expérimentales est le modèle UNIQUAC avec une valeur de SSQ minimum.

Tableau III.16. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
Wilson	6.019
NRTL	0.896
UNIQUAC	0.526
Mod UNIFAC(Do)	0.716

Tableau III.17. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
Wilson	673.863	10849.340	-9.130	-0.693
	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
NRTL	-1161.150	1032.330	-2.407	-1.751
	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta U_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
UNIQUAC	-391.902	-802.867	-2.515	316.005

III.5.3.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système 1,3-DAP (1) + Eau(2)

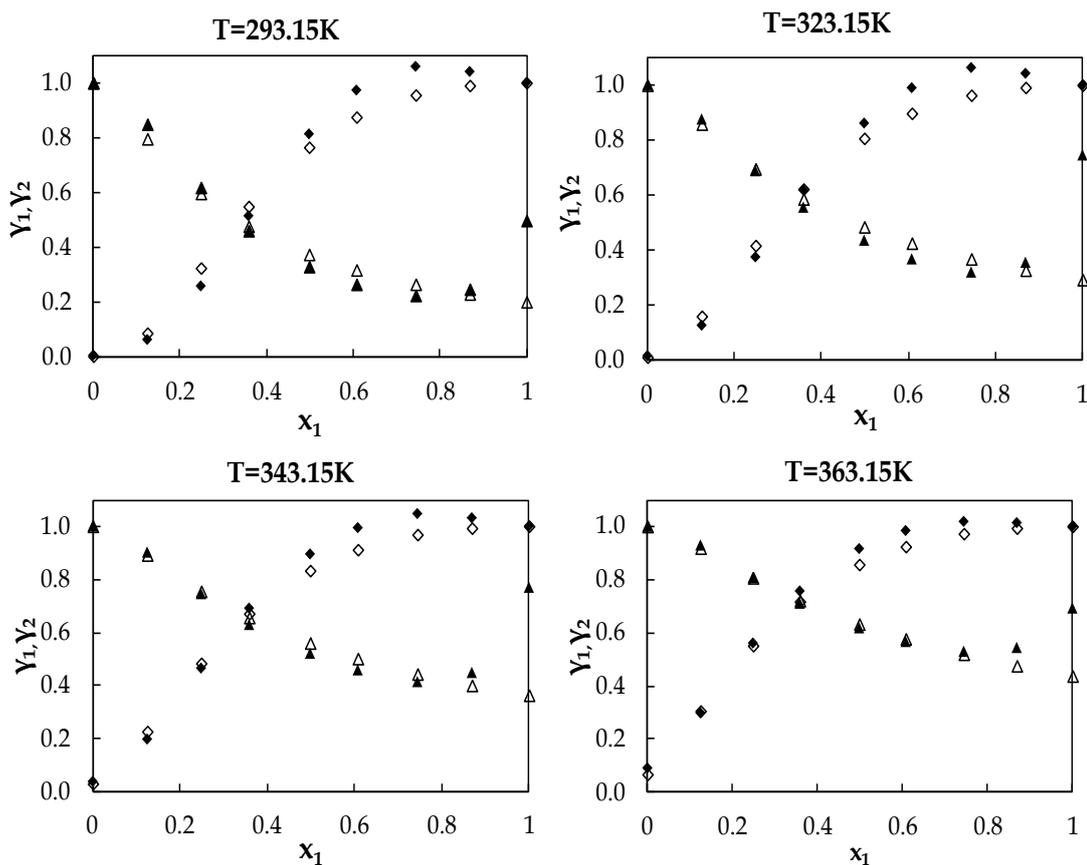


Figure III.17 Coefficients d'activité γ_1 (\diamond, \diamond), γ_2 ($\blacktriangle, \triangle$) du système : 1,3-DAP (1) + eau(2) (Δ, \diamond)UNIQUAC; ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

La comparaison des valeurs de coefficient d'activité calculé par le modèle UNIQUAC et représenté par la figure III.17 montre que le modèle restitue les valeurs expérimentales de γ_2 , par contre, pour les valeurs de γ_1 , dans le domaine $0.5 < x_1 < 1$, la restitution des valeurs expérimentales n'est pas excellente. Pour ce qui est des γ_1 et γ_2 à $x_1=1$ le modèle ne permet pas reproduire les valeurs de γ_1 et γ_2 .

III.5.3.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 1,3-DAP (1) + Eau(2)

Pour le système 1,3-DAP(1) + eau (2), le modèle UNIQUAC donne, dans l'ensemble, une assez bonne représentation des courbes y_1 en fonction de x_1 , dans le domaine $0 < x_1 < 0.5$ avec un écart négatif par rapport à l'idéalité.

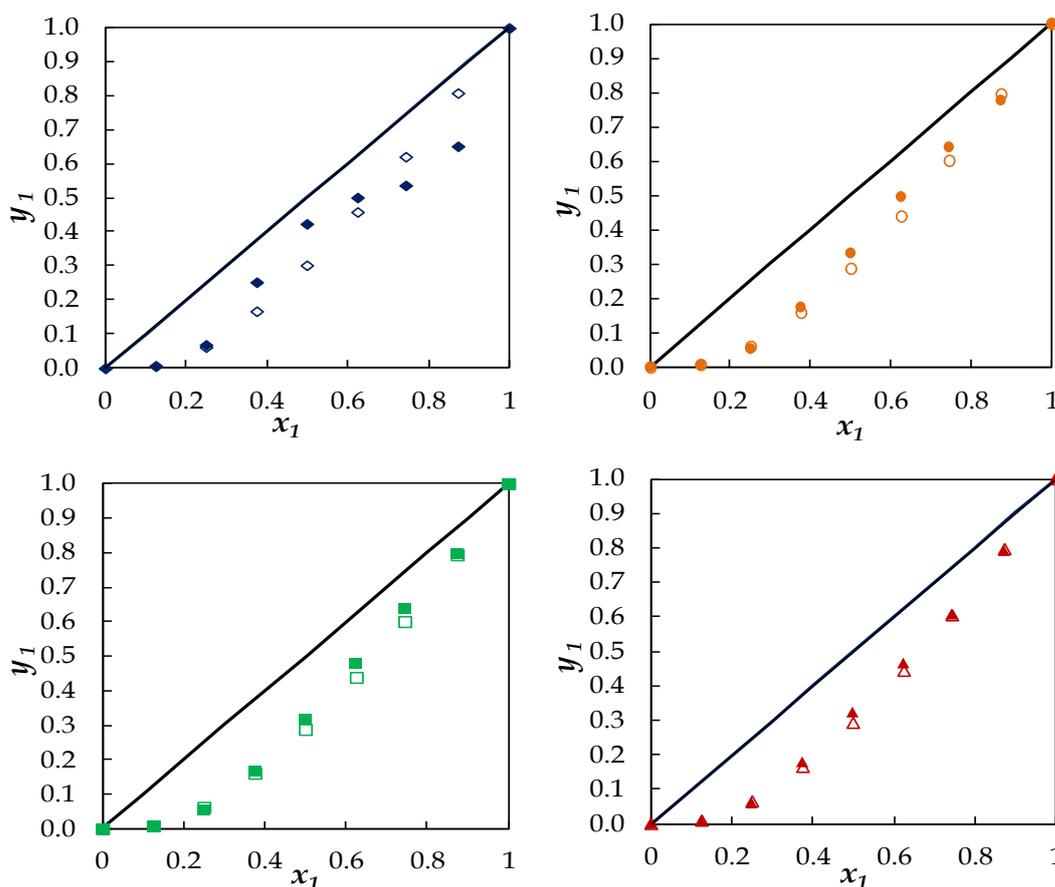


Figure III.18. Ecart par rapport à l'idéalité du système : 1,3-DAP (1) + eau(2); ($\diamond, \circ, \square, \Delta$) UNIQUAC ; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.4. Modélisation du système 1,4-diaminobutane (1) +Eau(2)

Les tableaux III.18 et III.19 donnent les paramètres d'interactions binaires ajustables pour les modèles NRTL et UNIQUAC utilisés pour la modélisation du système 1,4-DAB (1) + eau (2). Nous avons également modélisé les résultats expérimentaux de ce système à l'aide du modèle de coefficient d'activité prédictif UNIFAC modifiée (Do).

Nous avons calculé le volume relatif et la surface relative de la molécule i respectivement r_i et q_i (regroupés dans le tableau III.1) à partir paramètres R_k et Q_k (Bondi, 1968).

III.5.4.1. Paramètres d'interactions

a- Modèle NRTL.

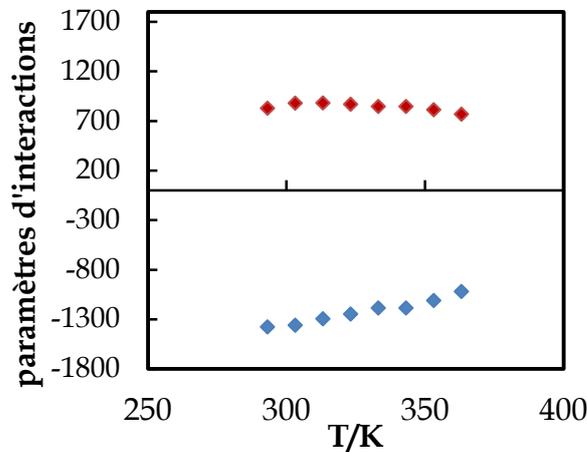


Tableau.III.18.

T	Cij ⁰ (cal/mol)	Cji ⁰ (cal/mol)
293.15	-1377.271	828.144
303.15	-1360.409	879.489
313.15	-1295.341	881.545
323.15	-1247.199	868.424
333.15	-1186.088	845.794
343.15	-1186.088	845.794
353.15	-1110.669	812.779
363.15	-1019.688	767.944

Figure III.19. Dépendance en température des paramètres d'interaction : (♦)Cij⁰; (◆)Cji⁰ pour le système : 1,4-DAB(1) + eau(2) avec le modèle NRTL.

d- Modèle UNIQUAC

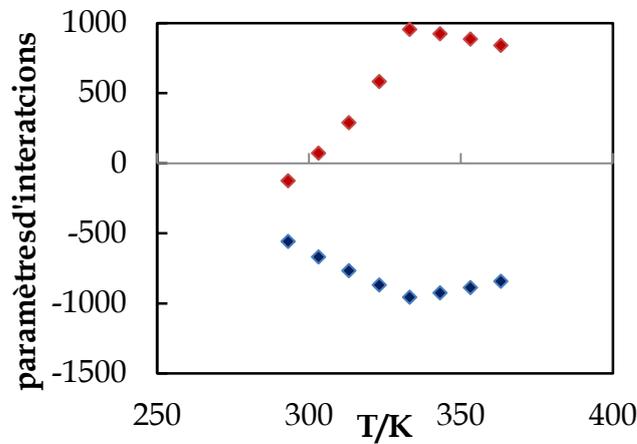


Tableau.III.19.

T	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
293.15	-557.086	-124.445
303.15	-667.958	72.661
313.15	-765.874	290.131
323.15	-867.978	583.664
333.15	-955.461	955.491
343.15	-924.344	924.393
353.15	-886.555	886.584
363.15	-841.596	841.612

Figure III.20 Dépendance en température des paramètres d'interactions : ($\blacklozenge \Delta U_{ij}^0$) ; ($\blacklozenge \Delta U_{ji}^0$) pour le système : 1,4-DAB (1) + eau(2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5.4.2.Représentation graphique des différents modèles

La modélisation des données expérimentales du système 1,4-DAB (1) + eau (2) obtenues au chapitre II, est représentée sur la Figure III.21. Les trois modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC Modifiée (Do) utilisés lissent les résultats expérimentaux correctement.

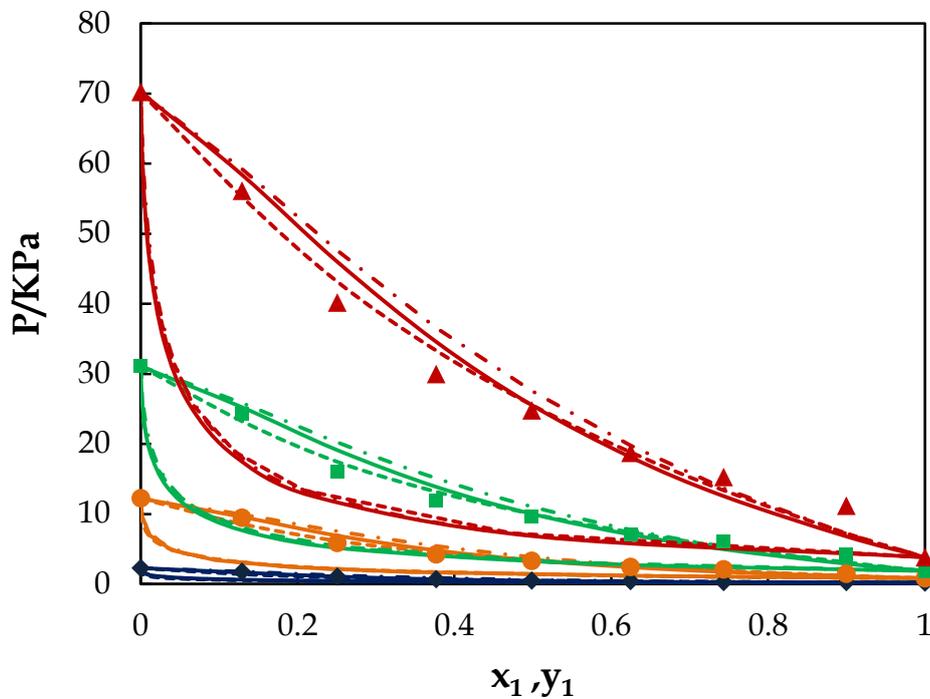


Figure III.21. Modélisation des isothermes du système : 1,4-DAB (1) + Eau(2) : (—) NRTL ; (---), UNIQUAC ; (-·-·-·), Mod UNIFAC(Do) ; (◆) 293.15 K ; (●) 323.15 K ; (■) 343.15 ; (▲) 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.4.3 Choix du modèle

Sachant que tous les modèles utilisés lissent les résultats expérimentaux d'une façon équivalente (Figure II.21) et en se basant sur la valeur du SSQ minimum, notre choix s'est porté sur le modèle de contribution de groupe UNIFAC Modifiée (Do) ; cela permettra de montrer que ce système ou tout système équivalent pourra être représenté sans avoir recours à l'expérimentation.

Tableau : III.20. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
NRTL	1.127
UNIQUAC	0.717
UNIFAC(MoDo)	0.164

Tableau : III.21. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
NRTL	-1486.138	818.158	4.419	0.460
	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta U_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
UNIQUAC	-1297.359	-501.579	1.599	2.744

III.5.4.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système 1,4-DAB (1) + eau (2)

Le modèle UNIFAC Modifiée (Do) restitue mal les coefficients d'activité γ_1 et γ_2 dans tout le domaine de température (voir figure III.22.), l'effet étant accentué avec l'augmentation de la température.

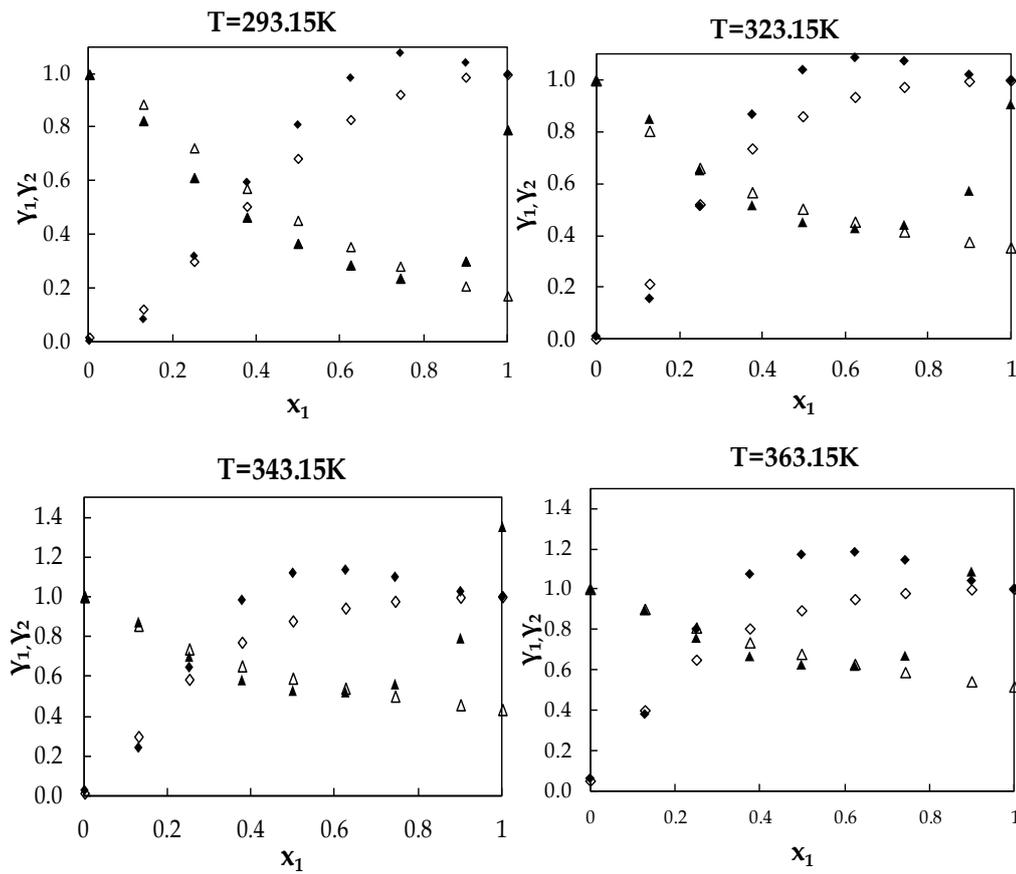


Figure: III.22. Coefficients d'activité γ_1 (\blacklozenge, \diamond), γ_2 ($\blacktriangle, \triangle$) du système : 1,4-DAB (1) + eau(2) (Δ, \diamond) Mod UNIFAC (Do); ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

III.5.4.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 1,4-DAB (1) + Eau(2)

La figure III.23 montre que les valeurs y_1 calculées par le modèle NIFAC(Do) sont comparables aux valeurs expérimentales dans tout le domaine de température étudié et que l'écart à l'idéalité est négatif pour toutes les compositions.

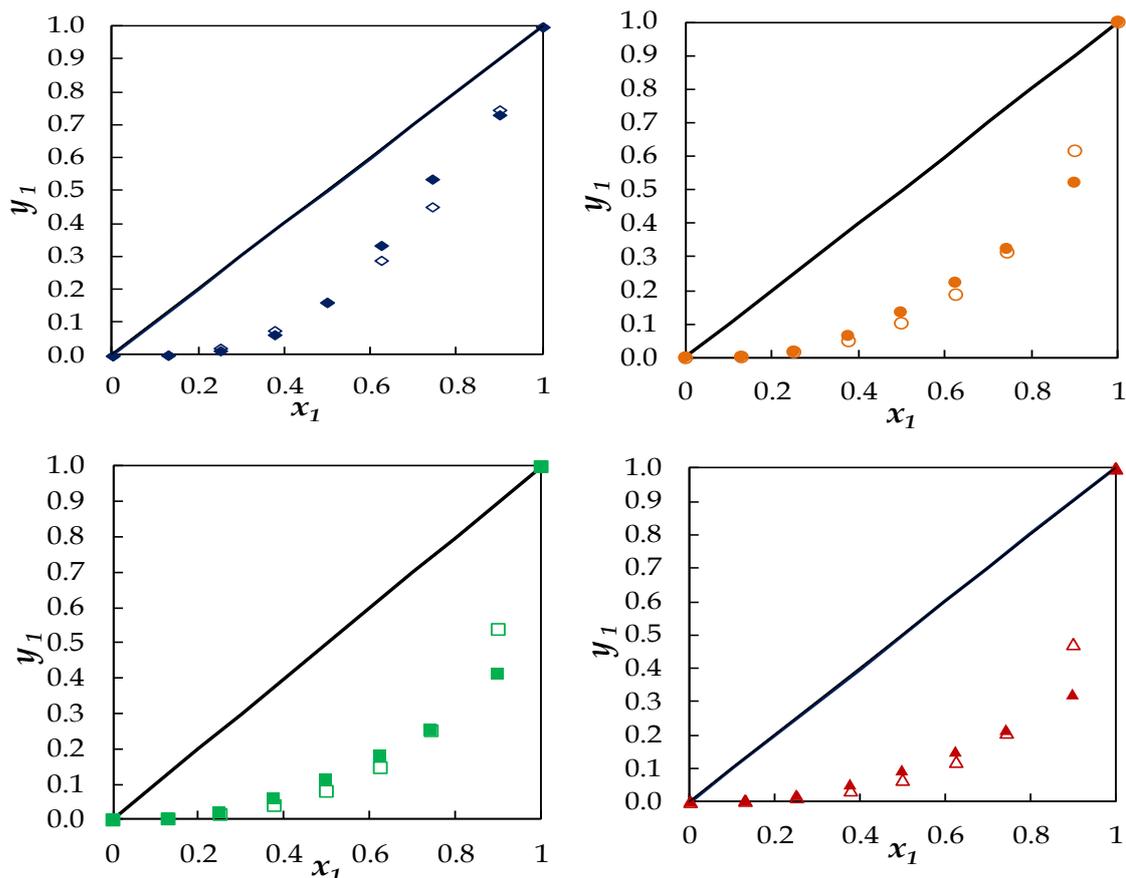


Figure :III.23. Ecart par rapport à l'idéalité du système : 1,4-DAB (1) + eau(2); ($\diamond, \circ, \square, \Delta$) Mod UNIFAC(Do); (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.5. Modélisation du système Sec-butylamine (1)+ Eau(2)

Les résultats de l'ajustement des valeurs expérimentales par les modèles de coefficient d'activité Wilson, NRTL et UNIQUAC du mélange binaire SBA (1) + eau(2) sont représentés dans la figure III.27. La valeur du paramètre d'interaction Λ_{ji}^0 de Wilson (Tableau II.22), déterminé à chaque température, dans l'intervalle de température [293.15K;363.15] K, augmente légèrement de 519.634 cal/mol à T=293.15 K jusqu'à 1099.110 cal/mol à T = 363.15K; Par contre, l'évolution en fonction de la température de Λ_{ji}^0 est irrégulière de T= 293.15 K à T= 303.15 K.

Les paramètres d'interactions binaires NRTL, C_{ij}^0 et C_{ji}^0 , sont regroupés dans le Tableau III.25 et montrent une très légère dépendance par rapport à la température (Figure III.25). Par contre, la variation des paramètres binaires ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 , du

modèle UNIQUAC, est très irrégulière avec la température. Les résultats obtenus par le modèle de contribution de groupe UNIFAC Modifié (Do) montre un décalage très prononcé vers $x_1 = 0.1171$, avec les résultats expérimentaux à toutes les températures.

III.5.5.1. Paramètres d'interactions

a- Modèle Wilson

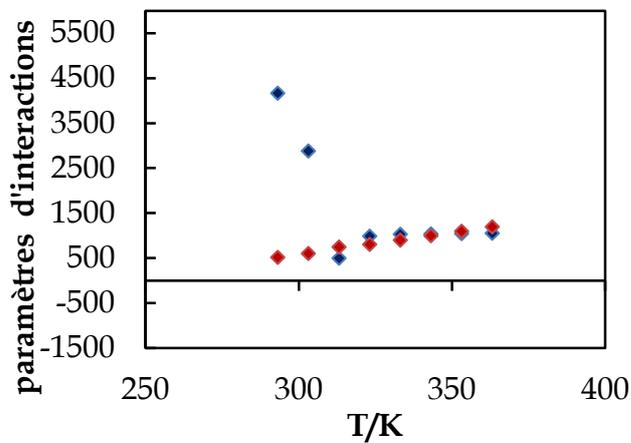


Tableau III.22.

T	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$
293.15	4170.397	519.634
303.15	2885.155	604.951
313.15	501.242	749.479
323.15	990.323	807.471
333.15	1033.248	902.526
343.15	1040.071	1000.339
353.15	1047.708	1099.110
363.15	1055.906	1198.127

Figure: III.24 Dépendance en température des paramètres d'interactions : ($\blacklozenge \Delta_{ij}^0$); ($\blacklozenge \Delta_{ji}^0$) pour le système : SBA (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

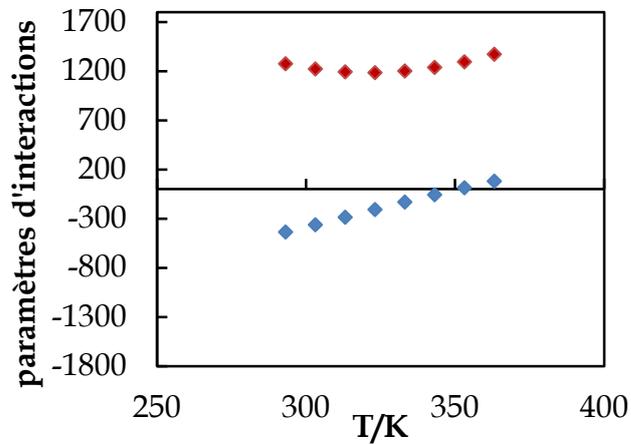


Tableau.III.23.

T	Cij ⁰ (cal/mol)	Cji ⁰ (cal/mol)
293.15	-435.202	1275.896
303.15	-361.693	1223.047
313.15	-284.970	1193.571
323.15	-206.957	1185.429
333.15	-130.538	1202.340
343.15	-56.122	1238.756
353.15	14.892	1295.523
363.15	81.767	1372.447

Figure: III.25 Dépendance en température des paramètres d'interactions : (♦) Cij⁰; (♦) Cji⁰ pour le système : SBA(1) + Eau(2) avec le modèle NRTL.

c- Modèle UNIQUAC

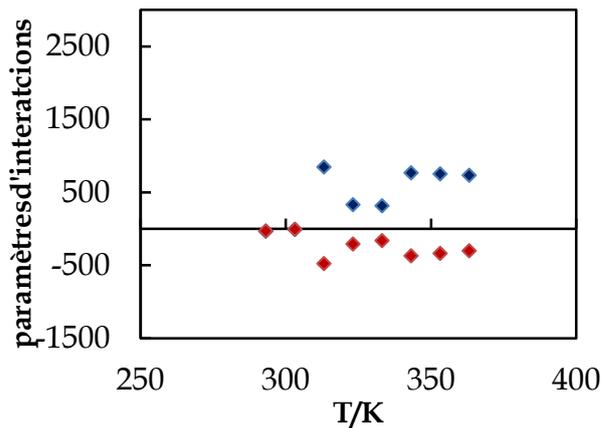


Tableau.III.24.

T	ΔUij ⁰ (cal/mol)	ΔUji ⁰ (cal/mol)
293.15	-31.613	-27.311
303.15	-7.336	-3.974
313.15	848.979	-474.842
323.15	332.803	-206.147
333.15	317.215	-160.084
343.15	769.143	-368.361
353.15	754.531	-335.039
363.15	735.641	-299.075

Figure: III.26 Dépendance en température des paramètres d'interactions : (♦) ΔUij⁰; (♦) ΔUji⁰ pour le système : SBA (1) + eau(2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5.5.2.Représentation graphique des différents modèles

Nous avons étudié le système *SBA (1) + eau (2)* dans un domaine de $T=293.15$ K à $T = 363.15$ K et choisi de représenter quatre températures, et rappelons que les valeurs expérimentales des corps purs sont utilisées pour la régression. Les résultats de la modélisation du système *SBA (1) + eau (2)* sont représentés dans la figure (III.27) ; Les modèles de coefficient d'activité utilisés, Wilson, NRTL et UNIQUAC, reproduisent correctement les valeurs expérimentales et la différence n'est pas significative entre les trois modèles. Le lissage des isothermes (P - x - y) par le modèle UNIFAC modifiée (Do) montre un « décollement » pour $x_1 \approx 0.1171$, avec une erreur qui varie de 14 % ($T=293.15$ K) à 2 % ($T=363.15$ K), Ce phénomène étant observé dans tout domaine de température étudié. Cette allure pouvant être expliquée par les limites du modèle utilisé.

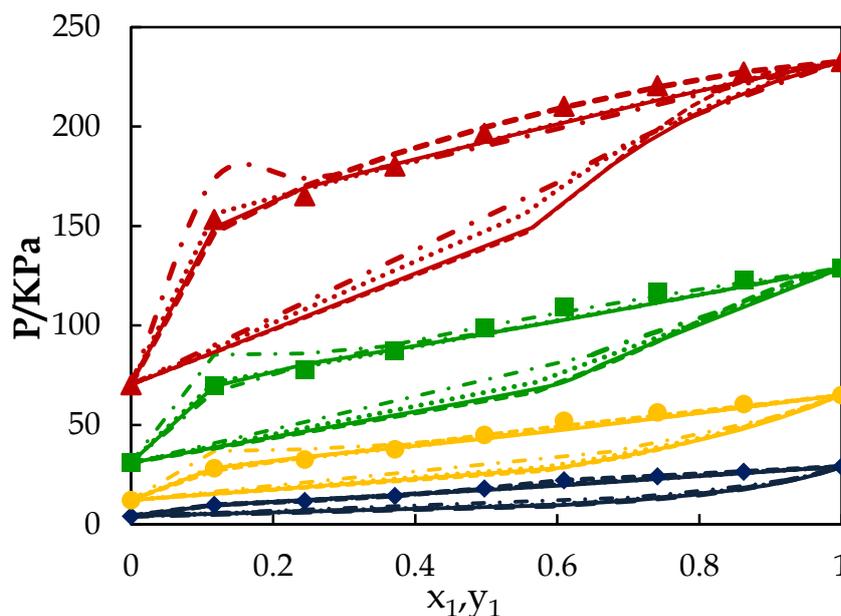


Figure: III.27 Modélisation des isothermes du système : *SBA (1) + eau(2)* (...), Wilson ; (—) NRTL ; (---), UNIQUAC ; (----), UNIFAC Mo (Do); (◆) 303.15 K; (●) 323.15 K; (■) 343.15; (▲) 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.5.3. Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié

Les paramètres d'interactions binaires déterminés, pour tous les modèles utilisés, sont regroupés dans le tableau (III.25) et la valeur du SSQ obtenus pour chaque modèle est donnée par le tableau (III.26). Après comparaison des différentes isothermes expérimentales et calculées ; notre choix s'est porté sur le modèle de coefficient d'activité NRTL étant donné qu'il donne la valeur minimum du SSQ = 0.065 et lisse parfaitement toutes les valeurs expérimentales..

Tableau : III.25. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
Wilson	1691.762	-2180.568	376.158	9.183
	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
NRTL	-575.170	1200.643	7.242	1.262
	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta U_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
UNIQUAC	-403.735	-809.103	3.766	1.141

Tableau : III.26. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
WILSON	0.117
NRTL	0.065
UNIQUAC	0.103
UNIFAC Mo (Do)	0.255

III.5.5.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système SBA (1) + Eau(2)

La figure (III.28) montre la représentation graphique des coefficients d'activité γ_1 , γ_2 en fonction de x_1 . On observe que le modèle NRTL lisse de manière satisfaisante les valeurs expérimentales dans le domaine $0 < x_1 < 1$.

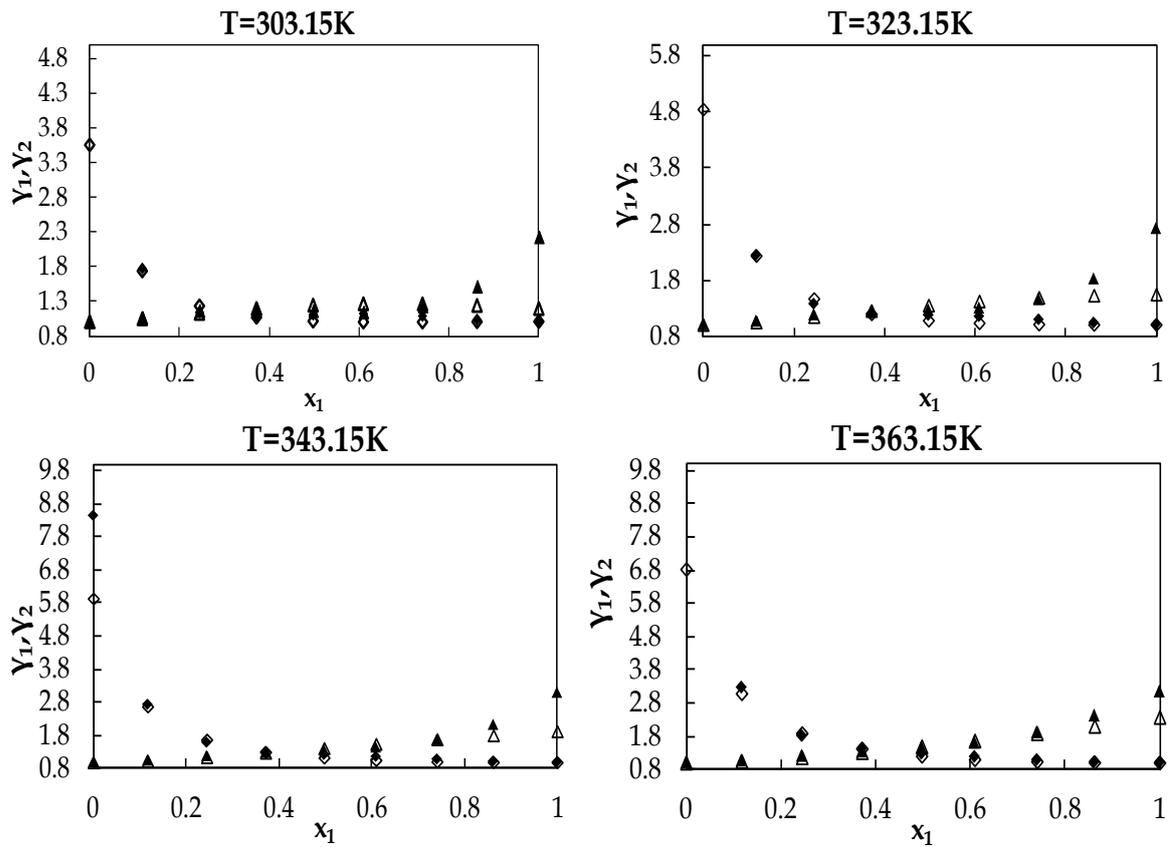


Figure: III.28. Coefficients d'activité γ_1 (\diamond, \diamond), γ_2 ($\blacktriangle, \triangle$) du système : SBA (1) + eau (2) (Δ, \diamond)NRTL; ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

III.5.5.5 Ecart par rapport à l'idéalité du système: système SBA (1) + Eau(2)

La figure III.29, montre un écart par rapport à l'idéalité positif. Le modèle NRTL (Non Random Two Liquid) reproduit correctement nos valeurs expérimentales, et ceci pour toutes les températures étudiées, ainsi que dans le domaine de $0 \leq x_1 \leq 1$.

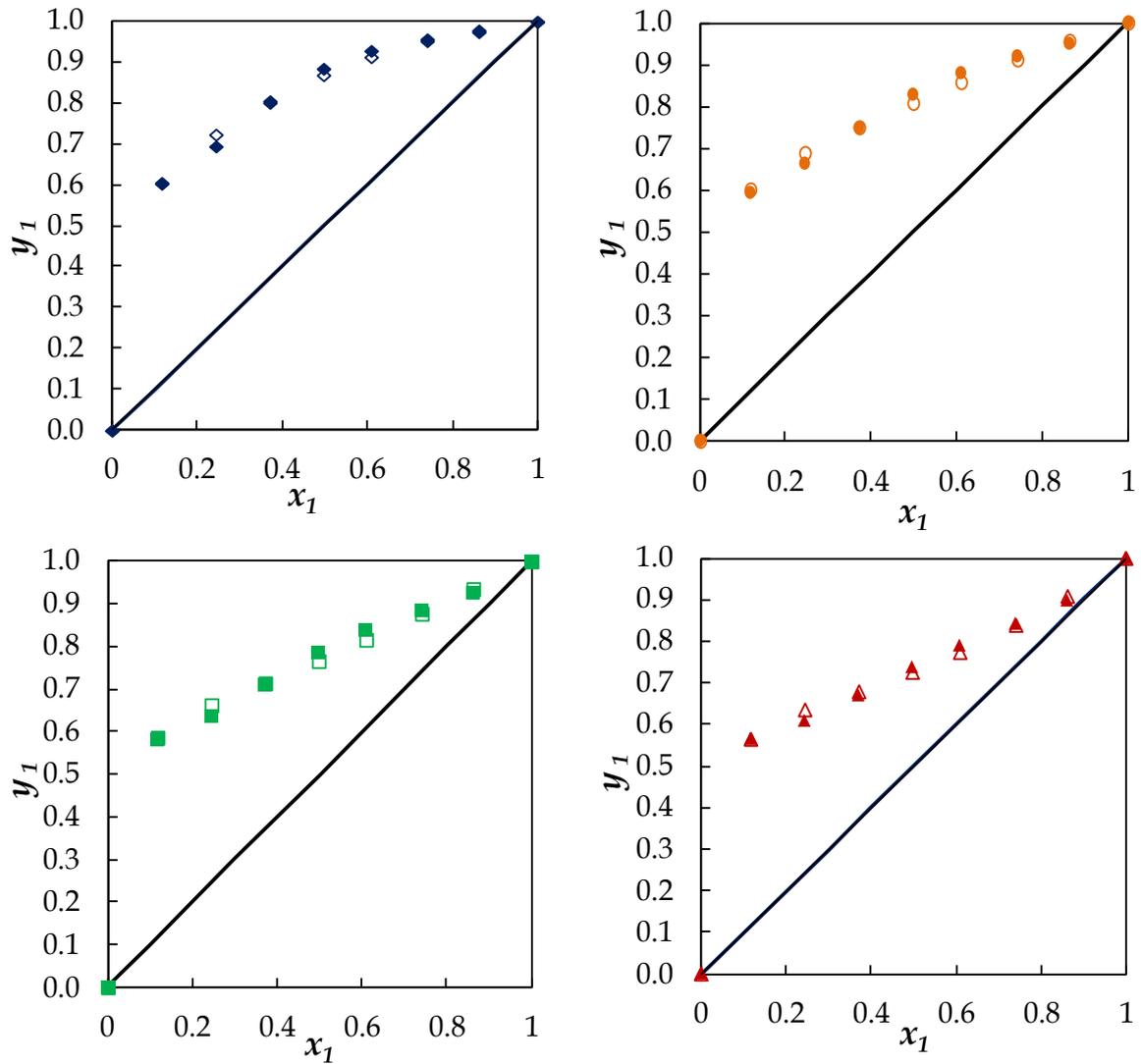


Figure: III.29. Ecart par rapport à l'idéalité du système : SBA (1) + eau(2); ($\diamond, \circ, \square, \triangle$) NRTL ; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.6. Modélisation du système Cyclohexylamine (1)+ Eau(2)

Les données d'équilibres liquide-vapeur obtenues ont été corrélées à l'aide de modèle de coefficients d'activité. Les modèles choisis pour étudier ce système sont NRTL, UNIFAC Modifiée (Do), et UNIFAC Modifiée (Lyn). Les modèles UNIQUAC et Wilson se sont avérés très insuffisants pour reproduire les isothermes de ce système, particulièrement l'azéotropie.

Les paramètres d'interactions binaires ajustables NRTL, sont regroupés dans le tableau III.27. Pour le système $CHA(1) + eau(2)$, la valeur de α , optimisée aux différentes températures, est de 0.48. La figure III.30, représente la variation des paramètres d'interactions C_{ij}^0 et C_{ji}^0 en fonction de la température. On constate, que pour ce système, le paramètre d'interactions binaires C_{ji}^0 est dépendant de la température dans l'intervalle $283.15K < T < 363.15 K$.

III.5.6.1. Paramètres d'interactions

a- Modèle NRTL

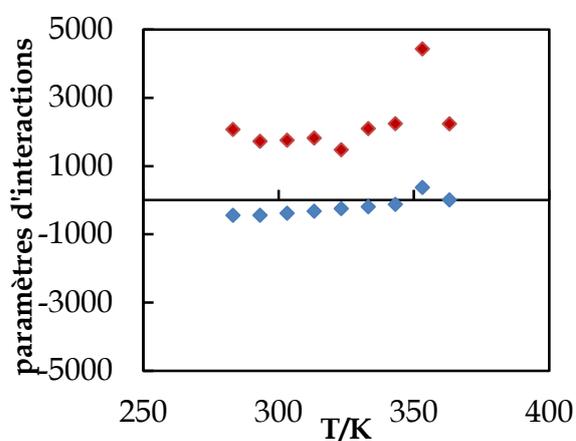


Tableau.III.27.

T	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	-444.320	2071.488
293.15	-442.813	1724.404
303.15	-383.948	1756.965
313.15	-323.628	1819.403
323.15	-248.849	1475.572
333.15	-194.095	2096.551
343.15	-123.243	2240.553
353.15	371.687	4432.000
363.15	7.237	2236.494

Figure: III.30. Dépendance en température des paramètres d'interaction : (\blacklozenge) C_{ij}^0 ; ($\color{red}\blacklozenge$) C_{ji}^0 pour le système : $CHA(1) + eau(2)$ avec le modèle NRTL.

III.5.6.2.Représentation graphique des différents modèles

Le modèle NRTL est celui qui restitue le mieux nos valeurs expérimentales. Par contre, les valeurs des pressions calculées par le modèle de contribution de groupes UNIFAC Modifiée (Lyn) sont surestimées par rapport à nos valeurs expérimentales dans le domaine de x_1 entre 0.3 et 0.8.

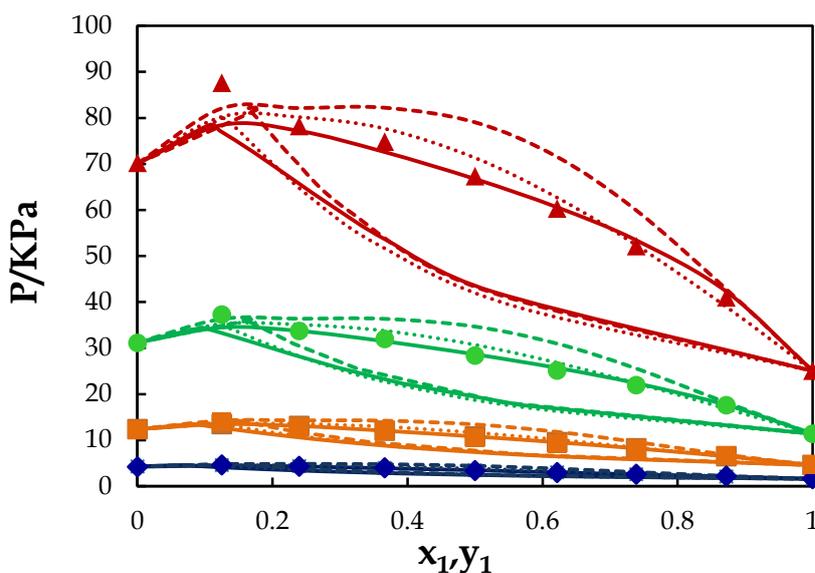


Figure: III.31 Modélisation des isothermes du système : *CHA* (1) + *eau*(2) : (—), NRTL ; (---); Mod UNIFAC (Do) ; (...) UNIFAC (Lyn) ; (◆) 303.15 K; (●) 323.15 K; (■) 343.15; (▲) 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.6.3.Choix du modèle

La série des paramètres d'interactions binaires déterminés après régression sur les valeurs expérimentales, à l'aide du modèle NRTL, est présentée dans le tableau III.28 et les valeurs des SSQ des différents modèles sont rassemblées dans le tableau III.29. Avec une valeur de SSQ de 2.477, le modèle UNIFAC modifiée (Do) s'est révélé insuffisant pour représenter les différentes isothermes. Le modèle NRTL est celui qui donne la valeur la plus basse de SSQ.

Tableau : III.28. Paramètres d'interactions du modèle NRTL dans le domaine de température étudié

$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
-330.107	3892.192	10.000	10.000

Tableau : III.29. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
NRTL	0.060
Mo UNIFAC(Do)	2.477
Mo UNIFAC(Lyn)	0.396

III.5.6.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système CHA (1) + Eau(2)

La figure III.32 montre la représentation graphique des coefficients d'activité en fonction de la composition de la phase liquide. Le modèle NRTL choisi pour représenter le système CHA (1) + eau (2) restitue correctement les valeurs de coefficients d'activité γ_1 et γ_2 pour les compositions d'amines ($0 < x_1 < 1$) pour les dix températures étudiées.

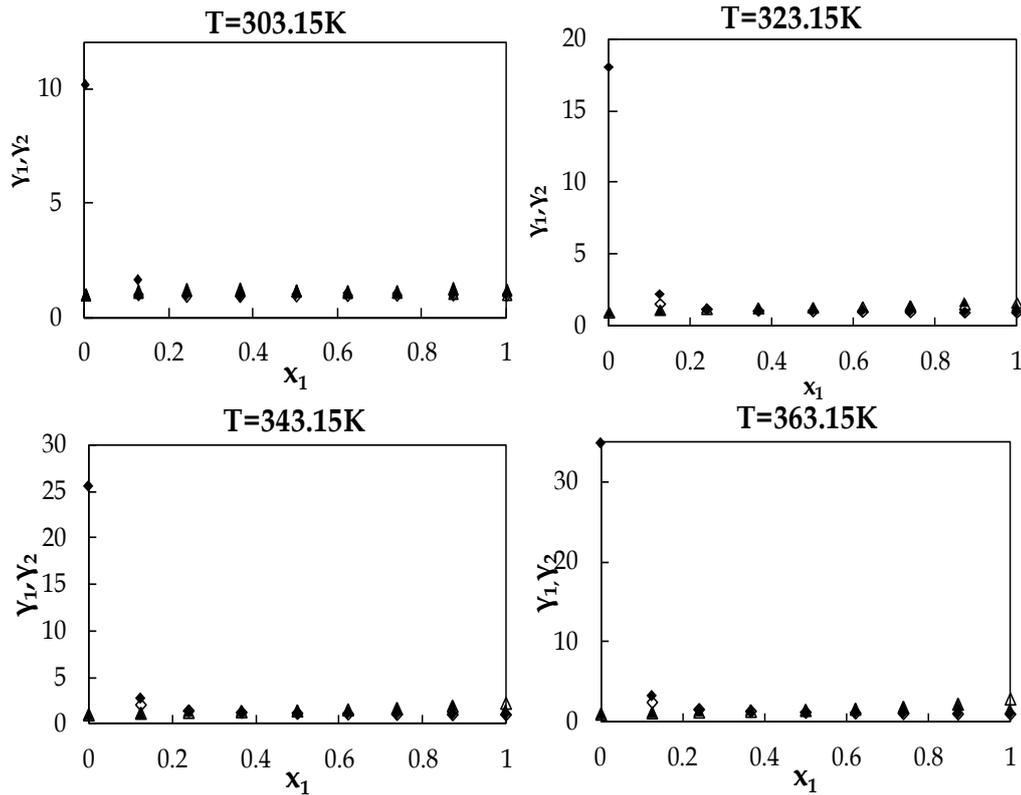


Figure: III.32. Coefficients d'activité γ_1 (\diamond, \diamond), γ_2 ($\blacktriangle, \triangle$) du système : *CHA* (1) + *Eau* (2) ; (Δ, \diamond), NRTL; ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

III.5.6.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: *CHA* (1) + *Eau*(2)

La figure III.33 montre une déviation négative par rapport à l'idéale dans le cas des quatre températures représentées pour le système *CHA* (1) + *eau*(2). Le modèle NRTL, lisse correctement les valeurs expérimentales dans tout le domaine de température.

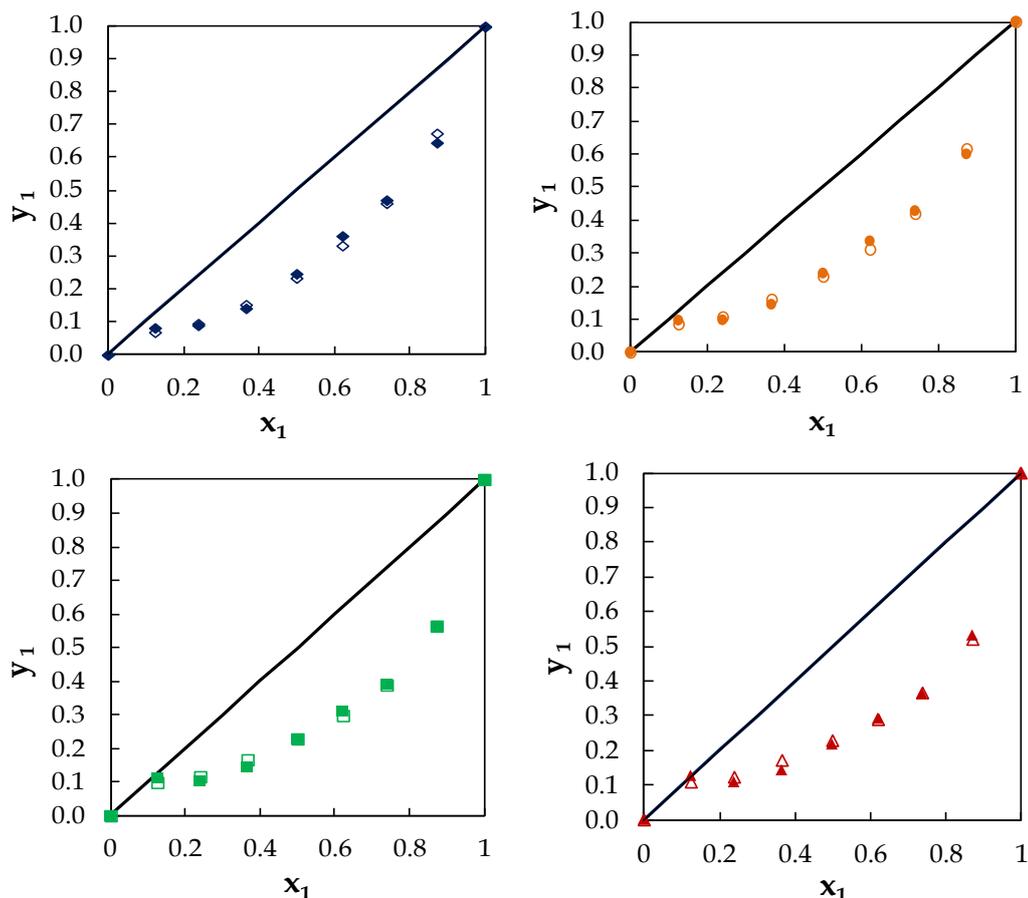


Figure : III.33. Ecart par rapport à l'idéalité du système : $CHA(1) + eau(2)$; ($\diamond, \circ, \square, \Delta$) NRTL ; (\blacklozenge 303.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.7. Modélisation du système 4-ethylmorpholine (1)+Eau(2)

Les valeurs des pressions de vapeur saturée, obtenues expérimentalement, ont été corrélées à l'aide de modèles de coefficients d'activité suivants : Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC Modifiée (Do).

III.5.7.1. Paramètres d'interactions

Le Tableau III.30 regroupe les paramètres d'interactions binaires de Wilson Λ_{ij}^0 et Λ_{ji}^0 ; La figure III.34 montre une influence importante de la température sur les valeurs des paramètres.

On observe, avec le modèle NRTL, une variation linéaire (Figure III.35) des deux paramètres d'interactions. La variation en fonction de la température des paramètres d'interactions ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 du modèle UNIQUAC est représentée sur la figure III.36 ; Ces paramètres d'interactions binaires sont pratiquement constants dans le domaine $T = 303.15\text{K}$ à $T = 363.15\text{K}$; Ce qui est en accord avec la littérature (Prausnitz et *al.*, 1958 ; Reid et Prausnitz, 1987). Effectivement, on remarque (Tableau III.32 et Figure 36), que les paramètres d'interactions binaire ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 varient légèrement dans l'intervalle $283.15\text{K} < T < 363.15\text{K}$.

a- Modèle Wilson.

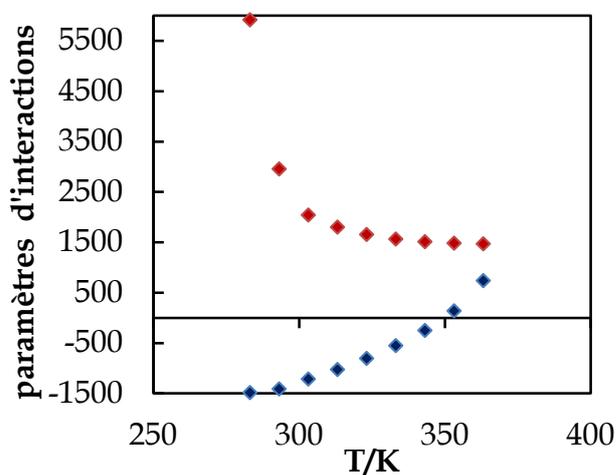


Tableau.III.30.

T	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$
283.15	-1486.000	5916.000
293.15	-1414.000	2955.000
303.15	-1217.000	2040.000
313.15	-1028.000	1800.000
323.15	-807.000	1653.000
333.15	-553.000	1563.000
343.15	-252.000	1510.000
353.15	137.000	1481.000
363.15	737.000	1468.000

Figure: III.34. Dépendance en température des paramètres d'interactions : (\blacklozenge Δ_{ij}^0); (\blacklozenge Δ_{ji}^0) pour le système : 4-EM (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

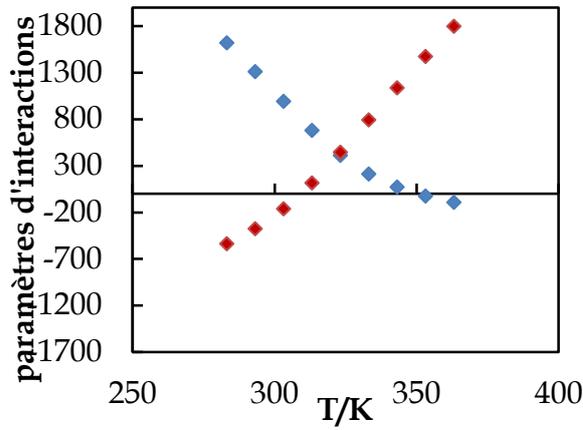


Tableau.III.31.

T	Cij ⁰ (cal/mol)	Cji ⁰ (cal/mol)
283.15	1621.000	-536.000
293.15	1312.000	-375.000
303.15	993.000	-161.000
313.15	681.000	117.000
323.15	413.000	447.000
333.15	213.000	794.000
343.15	73.000	1138.000
353.15	-24.000	1475.000
363.15	-91.471	1798.766

Figure : III.35.Dépendance en température des paramètres d'interaction : (♦)Cij⁰; (♦)Cji⁰ pour le système : 4-EM(1) +eau(2) avec le modèle NRTL.

c- Modèle UNIQUAC

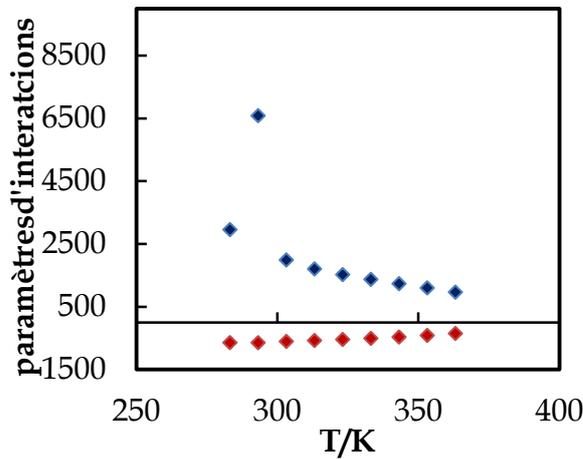


Tableau.III.32.

T	ΔUij ⁰ (cal/mol)	ΔUji ⁰ (cal/mol)
283.15	2956.981	-643.313
293.15	9814.453	-646.025
303.15	1990.165	-605.778
313.15	1704.608	-575.323
323.15	1523.040	-543.901
333.15	1372.032	-507.888
343.15	1233.924	-465.402
353.15	1099.846	-414.225
363.15	964.933	-351.736

Figure : III.36.Dépendance en température des paramètres d'interactions : (♦ΔUij⁰); (♦ΔUji⁰) pour le système : 4-EM (1) + eau(2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5.7.2. Représentation graphique des différents modèles

La modélisation du système 4-EM (1) + eau(2) a été faite pour dix températures, par pas de 10°C. Nous avons choisi de représenter les résultats de modélisation pour quatre températures uniquement (293.15 K; 323.15 K; 343.15; 363.15 K). Le lissage des valeurs expérimentales par les modèles utilisés, à savoir le modèle de Wilson, NRTL et UNIQUAC est représenté dans la figure III.37.

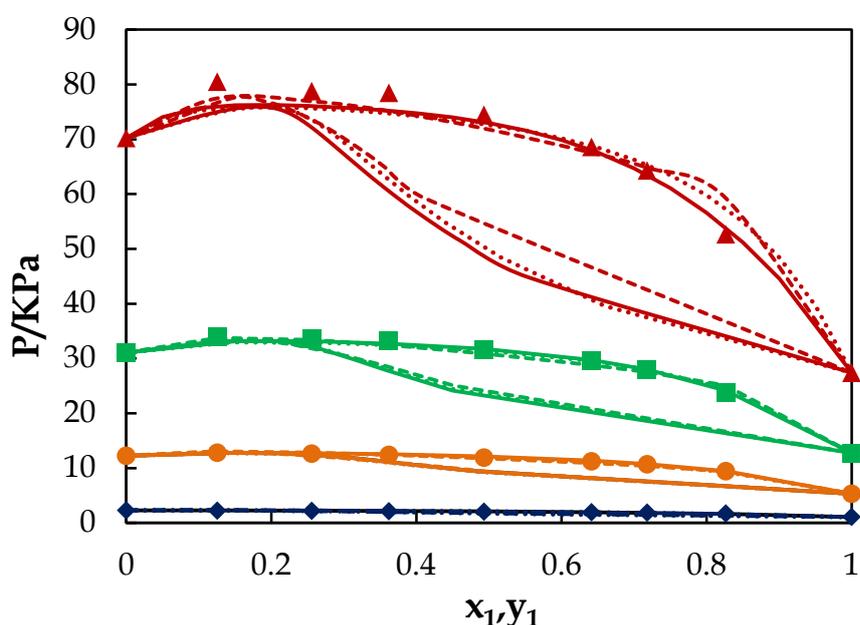


Figure:III.37. Modélisation des isothermes du système : 4-EM (1) + eau(2) : (...), Wilson; (—), NRTL; (---), UNIQUAC. (♦ 293.15 K; • 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.7.3. Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié

Nous avons déterminé une série des paramètres d'interactions binaires par régression sur les valeurs expérimentales, à l'aide des modèles Wilson, NRTL et UNIQUAC ; Ils sont regroupés dans le tableau III.33. Les valeurs des SSQ des différents modèles sont rassemblées dans le tableau III.34. Avec une valeur de SSQ

de 0.068, le modèle NRTL s'est révélé le plus adéquat pour représenter les différentes isothermes.

Il est à signaler qu'avec le SSQ le plus faible, le modèle de Wilson n'a pas été retenu car l'allure de l'isotherme (P - x - y) était thermodynamiquement non correcte (le théorème de Gibbs-Konovalov non validé).

Tableau : III.33. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	Δ_{ij}^0 (cal/mol)	Δ_{ji}^0 (cal/mol)	Δ_{ij}^T (cal/mol.K)	Δ_{ji}^T (cal/mol.K)
Wilson	-1805.274	-1496.660	3.714	9.501
	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)	C_{ij}^T (cal/mol.°C)	C_{ji}^T (cal/mol.°C)
NRTL	527.463	-194.621	-4.692	16.323
	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)	ΔU_{ij}^T (cal/mol.K)	ΔU_{ji}^T (cal/mol.K)
UNIQUAC	-381.468	-540.943	5.746	-0.003

Tableau : III.34. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
Wilson	0.033
NRTL	0.068
UNIQUAC	0.104

III.5.7.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système 4-EM (1) + Eau(2)

La figure III.38 montre la représentation graphique des coefficients d'activité en fonction de la composition de la phase liquide. Le modèle NRTL choisi pour représenter le système 4-EM (1) + eau (2) restitue correctement les valeurs des coefficients d'activité γ_1 et γ_2 dans tout le domaine de composition, pour les dix températures traitées.

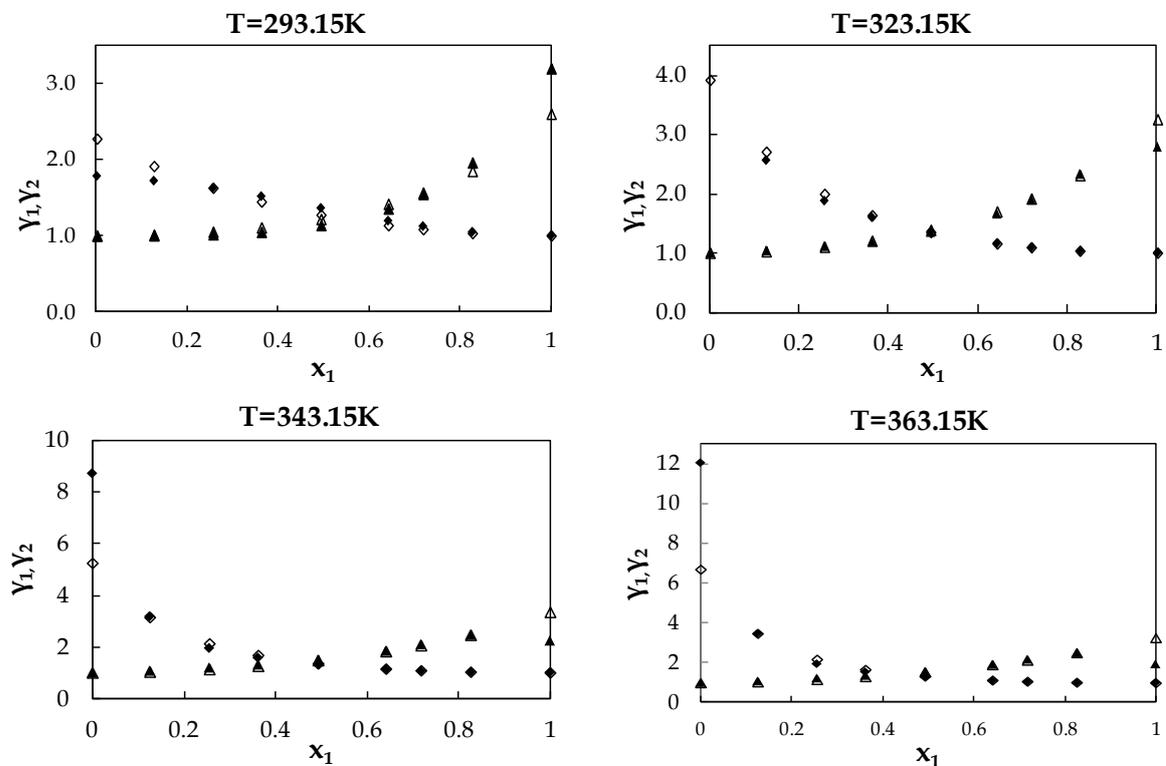


Figure : III.38. Coefficients d'activité γ_1 ($\blacklozenge, \blacklozenge$), γ_2 ($\blacktriangle, \blacktriangle$) du système : 4-EM (1) + eau(2) NRTL(Δ, Δ); ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

III.5.7.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système 4-EM (1) + Eau(2)

La figure III.39, montre un écart négatif par rapport à l'idéalité à partir de $x_1 = 0.2$, dans tout le domaine de température. Le modèle NRTL qui reproduit correctement nos valeurs expérimentales, et ceci pour toutes les températures étudiées, ainsi que dans le domaine du mélange étudié.

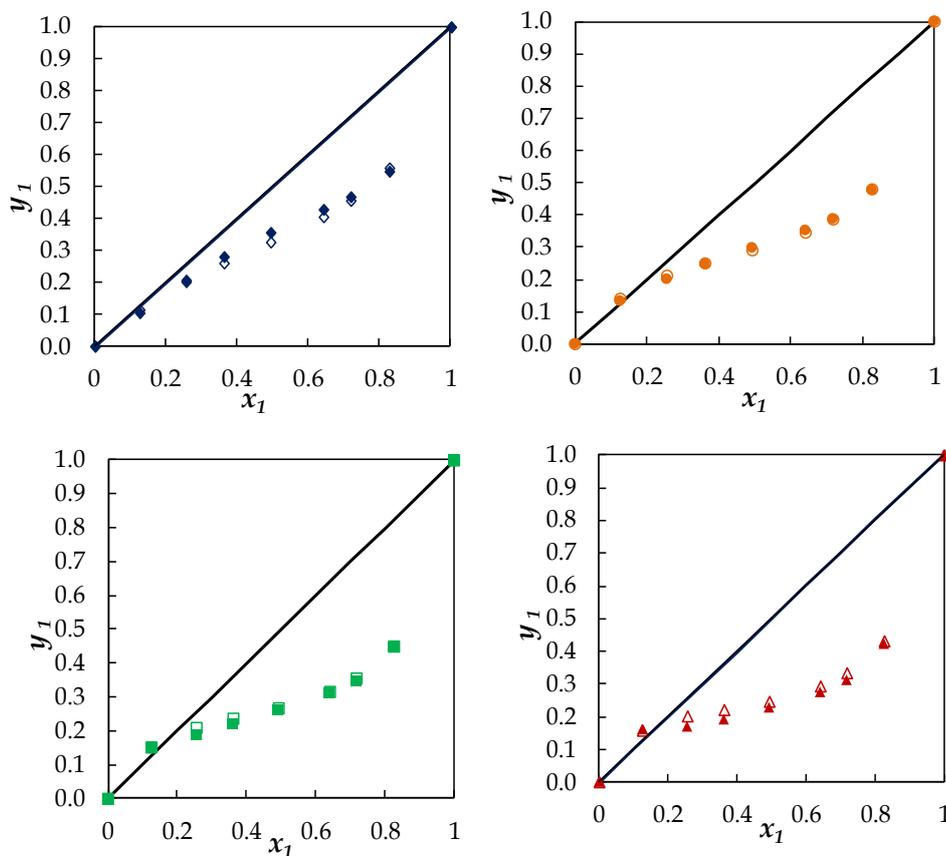


Figure : III.39. Ecart par rapport à l'idéalité du système : 4-EM (1) + eau(2); NRTL ($\diamond, \circ, \square, \Delta$) ; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.8. Modélisation du système 1,2-diméthylisopropylamine (1)+ Eau(2)

Trois modèles de coefficients d'activité ont été utilisés afin de modéliser le système 1,2-DMIPA (1) + eau(2), à savoir : Wilson, NRTL et UNIQUAC. La représentation graphique des résultats expérimentaux ainsi que ceux des modèles utilisés, est indiquée sur la figure III.43. On observe une bonne restitution des valeurs expérimentales par les modèles NRTL et UNIQUAC dans le domaine allant de $T = 273.15$ K à $T = 333.15$ K. Les tableaux III.35 à III.37 regroupent les valeurs des paramètres d'interactions binaires des trois modèles pour le système 1,2-DMIPA(1) + Eau(2). On observe (Figures III.40 à III.42) que les paramètres d'interactions binaires de Wilson (Δ_{ij}^0 et Λ_{ji}^0) et UNIQUAC (ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0) n'évoluent pas en fonction de

la température ; Par contre pour NRTL, les paramètres d'interactions binaires C_{ij}^0 et C_{ji}^0 (Figure III.41) dépendent fortement de la température.

III.5.8.1. Paramètres d'interactions

a- Modèle Wilson.

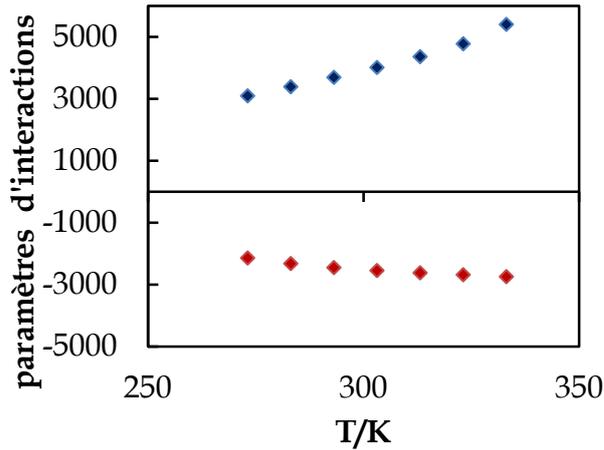


Tableau.III.35.

T	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$
273.15	3096.049	-2139.588
283.15	3390.136	-2320.196
293.15	3693.893	-2449.621
303.15	4012.791	-2545.142
313.15	4361.910	-2619.121
323.15	4777.478	-2681.291
333.15	5404.281	-2742.431

Figure : III.40. Dépendance en température des paramètres d'interactions : (\blacklozenge) Δ_{ij}^0 ; (\blacklozenge) Δ_{ji}^0 pour le système : 1,2-DMIPA (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

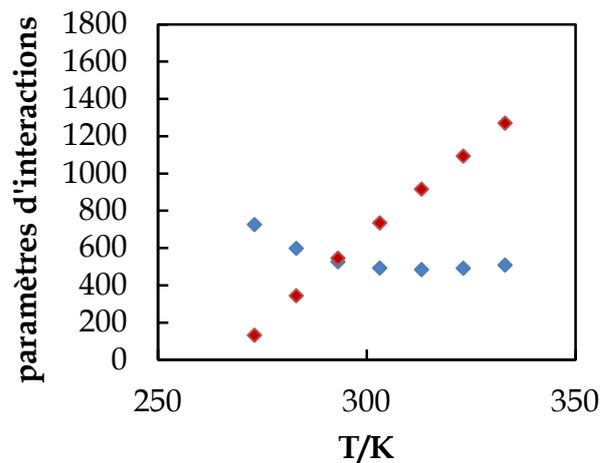


Tableau.III.36

T	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$
273.15	725.565	131.930
283.15	597.868	343.660
293.15	525.799	545.139
303.15	492.349	734.656
313.15	483.944	915.681
323.15	491.241	1092.759
333.15	508.160	1269.800

Figure : III.41. Dépendance en température des paramètres d'interaction : (\blacklozenge) C_{ij}^0 ; (\blacklozenge) C_{ji}^0 pour le système : 1,2-DMIPA(1) + eau(2) avec le modèle NRTL.

c- Modèle UNIQUAC

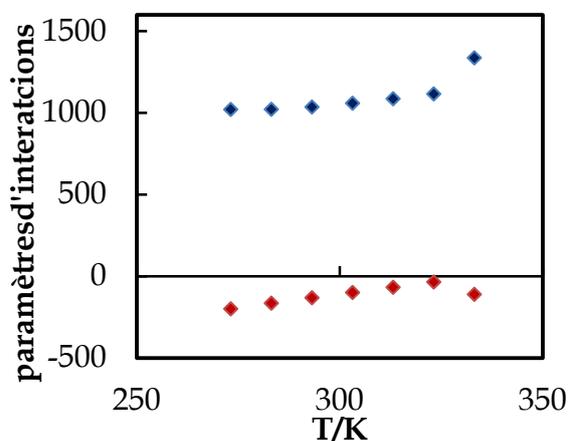


Tableau.III.37.

T	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$
273.15	1021.500	-198.547
283.15	1022.327	-163.734
293.15	1036.464	-130.577
303.15	1059.579	-98.553
313.15	1086.867	-66.499
323.15	1116.316	-34.075
333.15	1337.078	-109.762

Figure : III.42. Dépendance en température des paramètres d'interactions : ($\blacklozenge \Delta U_{ij}^0$) ; ($\blacklozenge \Delta U_{ji}^0$) pour le système : 1,2-DMIPA (1) + eau (2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5.8.2.Représentation graphique des différents modèles

Les résultats de la modélisation du système SBA (1) + Eau (2) du système 1,2-DMIPA (1) + eau (2) dans un domaine de $T=293.15$ K à $T = 333.15$ K, sont représentés dans la figure (III.43) ; Les modèles de coefficient d'activité utilisés, Wilson, NRTL et UNIQUAC, les modèles NRTL, UNIQUAC reproduisent correctement les valeurs expérimentales dans presque tout le domaine de température; La différence devient significative, entre les trois modèles, dans le domaine de composition pauvre en amine ($x_1 < 0.3$).

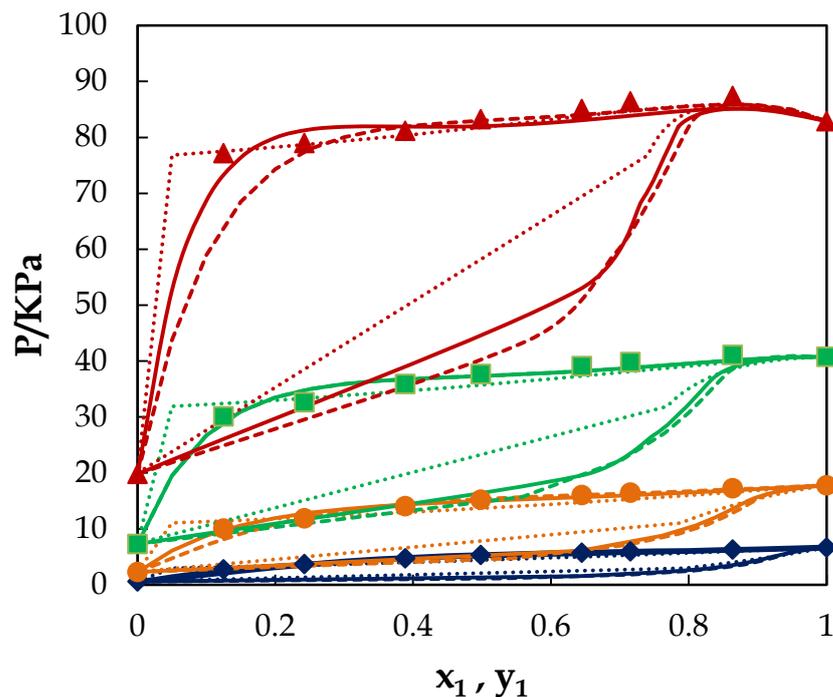


Figure : III.43. Modélisation des isothermes du système : 1,2-DMIPA (1) + eau(2) (...)Wilson ; (—)NRTL ; (---), UNIQUAC ; (◆)273.15 K; (●) 293.15 K; (■) 313.15; (▲) 333.15 K) points expérimentaux.

III.5.8.3. Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié

Le tableau III.38 regroupe les paramètres d'interactions en fonction de la température des différents modèles utilisés ; rappelons que pour le modèle NRTL la valeur de α , obtenue après optimisation à différentes températures, dans le domaine $273.15\text{K} < T < 333.15\text{K}$ est égale à 0.3 (Tableau III.2). Le modèle qui représente le mieux nos valeurs expérimentales est le modèle UNIQUAC (voir Tableau III.39 et Figure.III.43).

Tableau : III.38. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
Wilson	3096.199	-3196.988	71.947	1.038
	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
NRTL	531.549	247.607	-0.049	15.767
	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ij}^T(\text{cal/mol.})$	$\Delta U_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
UNIQUAC	765.858	-1074.865	1.676	2.884

Tableau : III.39. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
Wilson	0.288
NRTL	0.056
UNIQUAC	0.007

III.5.8.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système 1,2-DMIPA (1) + eau(2)

Les coefficients d'activité en fonction de la fraction molaire de l'amine 1,2-DMIPA pour quatre températures sont représentés sur la figure III.44 ; Il apparaît que le modèle UNIQUAC restitue correctement les valeurs des coefficients d'activité γ_2 dans le domaine $0 \leq x_1 \leq 1$); Pour ce qui est de γ_1 , le modèle lisse les valeurs expérimentales pour x_1 allant 0.2 à 1, mais ne permet pas de représenter le coefficient d'activité γ_1 pour les fractions pauvres en amines ($0 \leq x_1 < 0.2$).

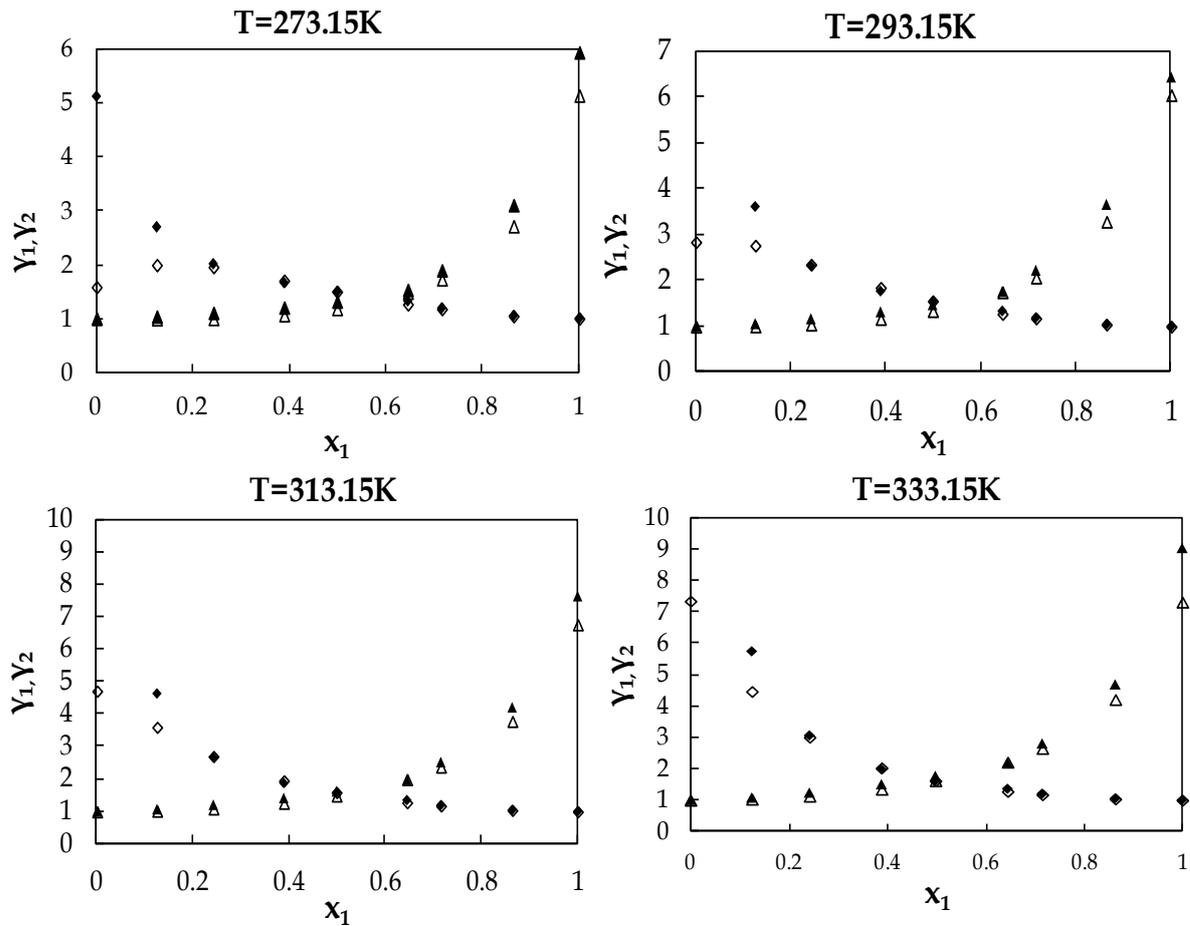


Figure : III.44. Coefficients d'activité γ_1 (\blacklozenge, \diamond), γ_2 ($\blacktriangle, \triangle$) du système : 1,2-DMIPA (1) + eau(2) (Δ, \diamond) UNIQUAC ; ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

III.5.8.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système: 1,2-DMIPA (1) + Eau(2)

Le comportement du système 1,2-DMIPA (1) + eau(2) n'est pas idéal, la déviation est positive pour x_1 allant de 0 à 1 dans le domaine de température exploité comme le montre la figure III.45.

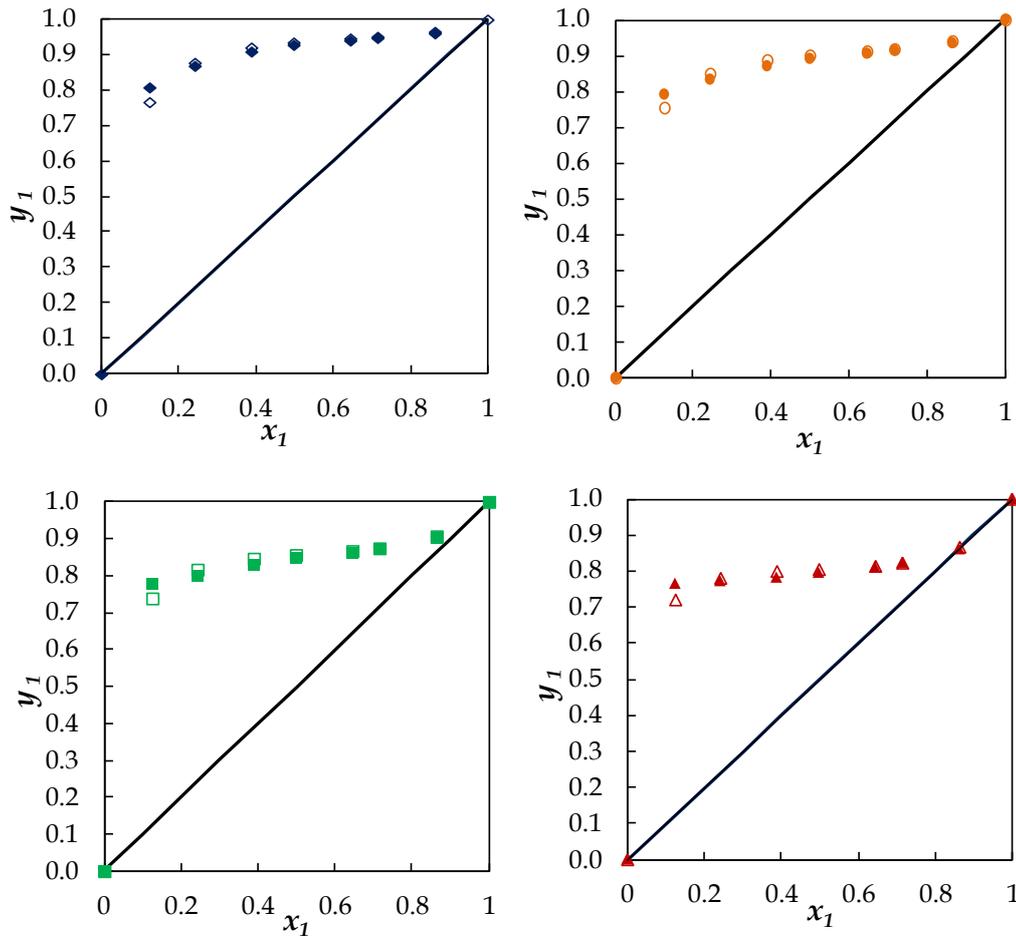


Figure: III.45. Ecart par rapport à l'idéalité du système : 1,2-DMIPA (1) + eau(2); ($\diamond, \circ, \square, \Delta$) UNIQUAC; (\blacklozenge 273.15 K; \bullet 293.15 K; \blacksquare 313.15; \blacktriangle 333.15 K) points expérimentaux.

III.5.9. Modélisation du système N,N-diméthylethanolamine (1)+Eau(2)

De même que pour les systèmes déjà étudiés, nous avons ajusté les paramètres d'interactions binaire pour le système DMEA (1) + eau (2) dans le domaine de température [273.15K;363.15K] à l'aide des modèles thermodynamiques semi-prédictifs Wilson, NRTL, UNIQUAC.

III.5.9.1. Paramètres d'interactions

Les tableaux (III.40. à III.43.) et les figures (III.46. à III.48.) regroupent respectivement les valeurs de paramètres d'interactions Δ_{ij}^0 , Λ_{ji}^0 (modèle de Wilson) C_{ij}^0 ; C_{ji}^0 (modèle NRTL) et ΔU_{ij}^0 , ΔU_{ji}^0 (modèle UNIQUAC). On remarque que ces paramètres d'interactions binaire sont dépendants fortement de la température dans le cas des trois les modèles.

a- Modèle Wilson.

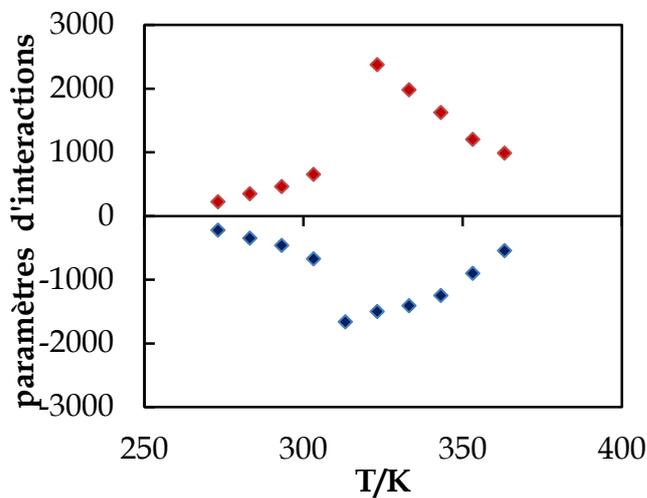


Tableau.III.40.

T	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Lambda_{ji}^0(\text{cal/mol})$
273.15	-222.644	222.646
283.15	-348.916	348.923
293.15	-462.051	462.054
303.15	-673.043	652.397
313.15	-1661.702	3706.507
323.15	-1499.827	2375.603
333.15	-1409.225	1980.966
343.150	-1248.614	1624.904
353.150	-900.716	1202.442
363.150	-544.213	986.870

Figure : III.46. Dépendance en température des paramètres d'interactions : (\blacklozenge Δ_{ij}^0); ($\color{red}\blacklozenge$ Λ_{ji}^0) pour le système : *DMEA(1) + Eau(2)* avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

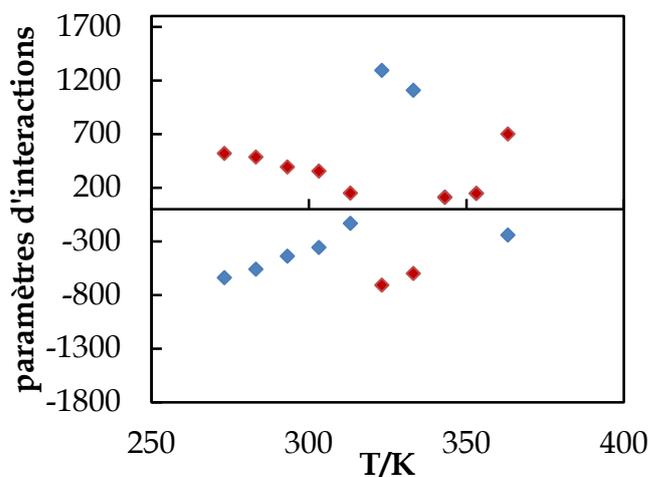


Tableau.III.41.

T	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$
273.15	-638.690	520.113
283.15	-559.455	486.242
293.15	-438.187	393.611
303.15	-356.830	355.445
313.15	-132.109	149.940
323.15	1294.292	-708.075
333.15	1108.948	-599.491
343.15	111.703	110.917
353.15	147.138	147.320
363.15	-241.206	701.316

Figure : III.47. Dépendance en température des paramètres d'interaction : (\blacklozenge) C_{ij}^0 ; (\blacklozenge) C_{ji}^0 pour le système : DMEA(1) + eau(2) avec le modèle NRTL.

c- Modèle UNIQUAC

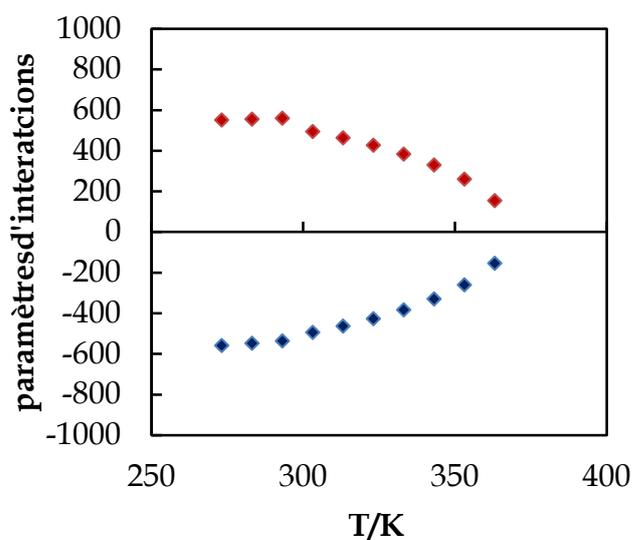


Tableau.III.42.

T	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$
273.15	-558.715	551.144
283.15	-547.755	555.250
293.15	-536.285	559.831
303.15	-494.267	494.277
313.15	-463.365	463.370
323.15	-426.900	426.911
333.15	-383.240	383.249
343.15	-329.639	329.640
353.15	-260.150	260.156
353.15	-260.150	260.156
363.15	-154.219	154.219

Figure : III.48. Dépendance en température des paramètres d'interactions : (\blacklozenge) ΔU_{ij}^0 ; (\blacklozenge) ΔU_{ji}^0 pour le système : DMEA (1) + eau(2) avec le modèle UNIQUAC.

III.5.9.2.Représentation graphique des différents modèles

La modélisation du système DMEA (1) + eau (2) a été faite pour dix températures, par pas de 10°C. Nous avons choisi de représenter les résultats de modélisation pour quatre températures uniquement (303.15 K, 323.15 K, 343.15K et 363.15 K). Le lissage des valeurs expérimentales par les modèles utilisés est représentée dans la figure III.43.

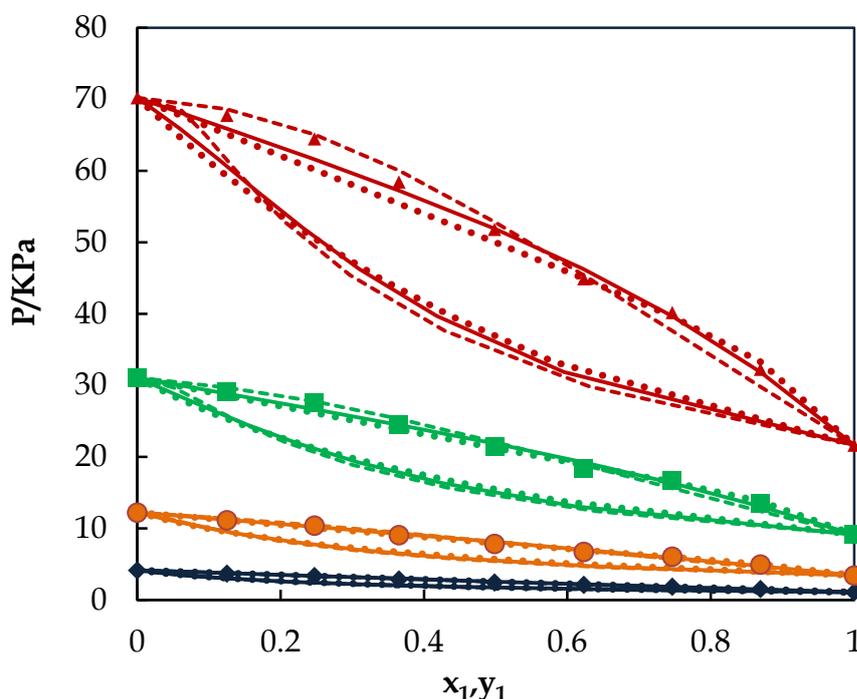


Figure : III.49. Modélisation des isothermes du système : DMEA (1) + eau(2) (...) Wilson; (—) NRTL ; (---), UNIQUAC; (◆ 303.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.

III.5.9.3.Paramètres d'interactions dans le domaine de température étudié

Les paramètres d'interactions binaires dépendants de la température sont regroupés dans le tableau III.43 ; La valeur du paramètre α_{ij} optimisé à différentes températures est égale à 0.3. Le choix du modèle qui lisse le mieux les valeurs expérimentales s'est porté sur NRTL (SSQ minimum) pour représenter le système DMEA (1) + Eau(2) graphiquement.

Tableau.III.43. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié

Modèle	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
WILSON	-1840.618	2441.802	1.192374563	-0.871
	$C_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$C_{ij}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$	$C_{ji}^T(\text{cal/mol.}^\circ\text{C})$
NRTL	-519.553	342.802	6.050	-0.086
	$\Delta U_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ji}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta U_{ij}^T(\text{cal/mol.K})$	$\Delta U_{ji}^T(\text{cal/mol.K})$
UNIQUAC	-1001.654	390.005	1.814	0.070

Tableau : III.44. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié.

Modèle	SSQ
WILSON	0.084
NRTL	0.071
UNIQUAC	0.103

III.5.9.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système DMEA (1) + Eau(2)

Concernant les coefficients d'activité γ_1, γ_2 , aucun modèle n'a permis de les reproduire correctement, comme le montre la figure III.50.

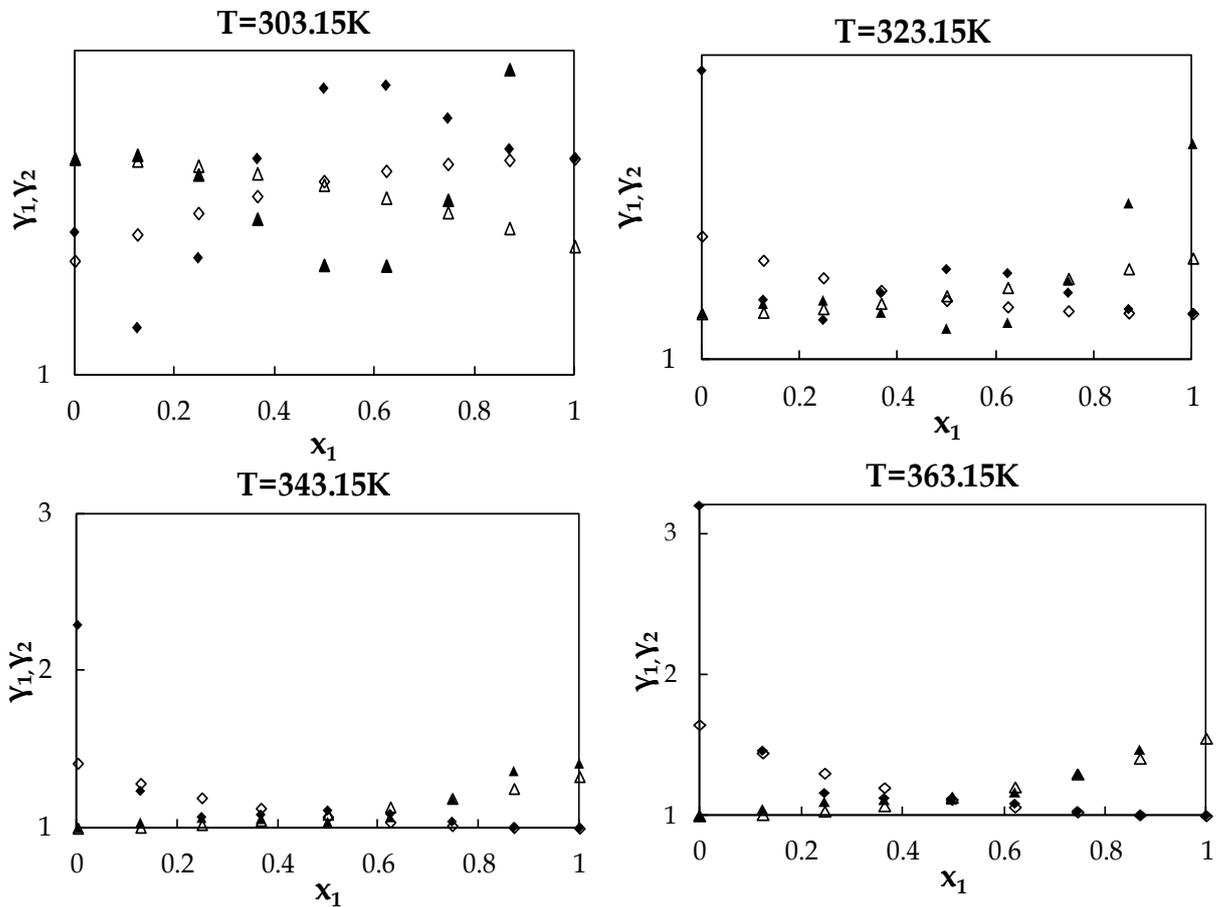


Figure : III.50. Coefficients d'activité γ_1 (\blacklozenge, \diamond), γ_2 ($\blacktriangle, \triangle$) du système : DMEA (1) + au(2) (Δ, \diamond) NRTL; ($\blacklozenge, \blacktriangle$) Exp.

III.5.9.6. Ecart par rapport à l'idéalité du système: système DMEA (1) + Eau(2)

La figure (III.51) montre le comportement non idéal du système DMEA (1)+Eau (2). On remarque que la déviation est négative pour tout l'intervalle de composition.

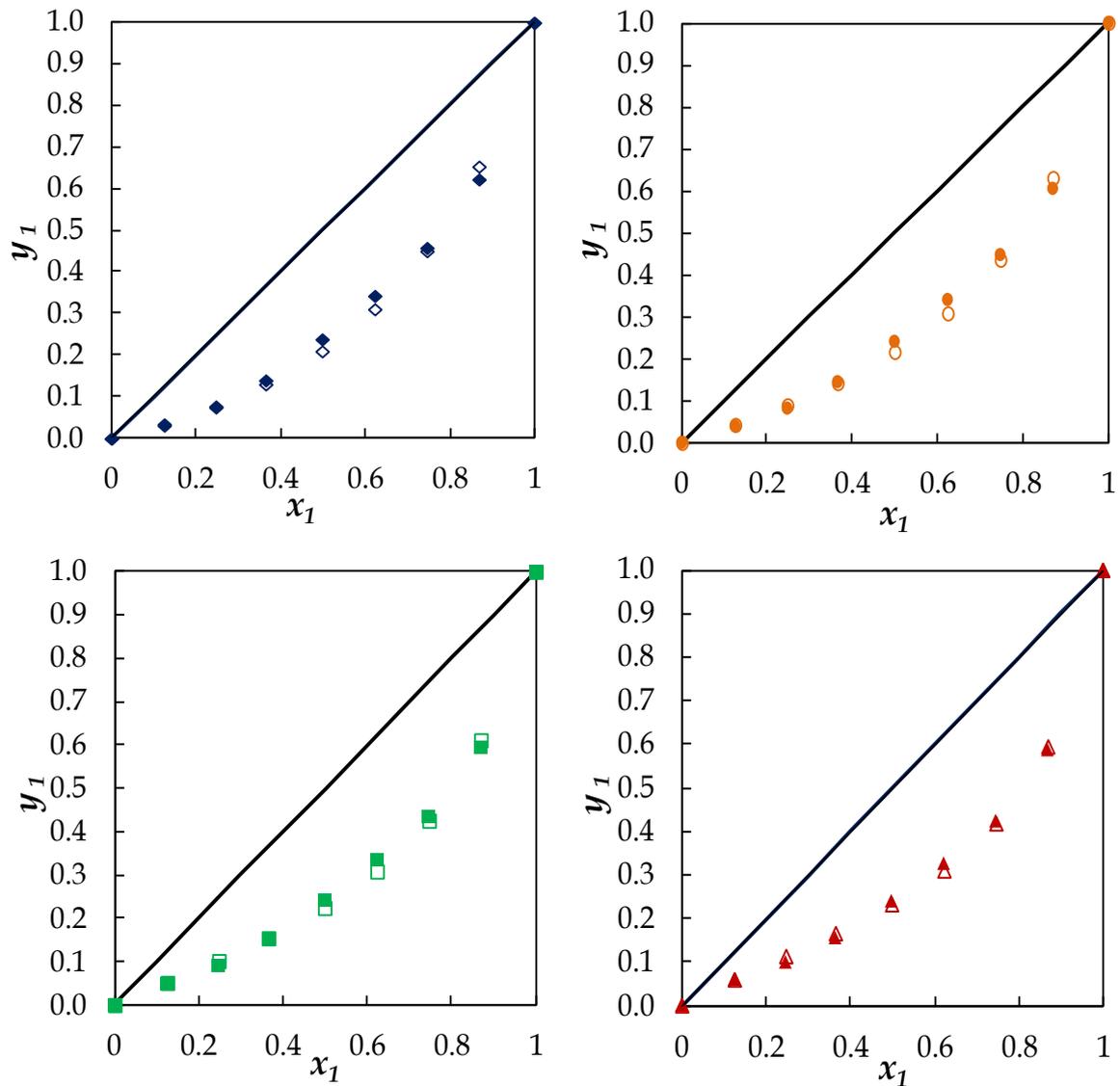


Figure: III.51. Ecart par rapport à l'idéalité du système : DMEA (1) + eau(2); ($\diamond, \circ, \square, \Delta$) NRTL ; (\blacklozenge 303.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.

Références bibliographiques

- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 1975, 21, 116-128.
- Anderson T.F., Prausnitz, J.M, "Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase-equilibria. 1-Vapor-liquid equilibria", *I.E.C. Process Des. Dev.* 1978, 17, 4, 552-560.
- Bondi ,A., Wiley.J and Sons. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases. 1968.
- Coquelet, C. Etude des fluides Frigorigènes. Mesure et Modélisation, *Thèse de Doctorat.* 2003.
- Coulier, Y. Etude Thermodynamique de Solutions Aqueuses d'Amines Démixantes pour le Captage de Dioxyde de Carbone, *Thèse de Doctorat.* 2011.
- Derr, E. L.; Deal, C. H. Analytical Solutions of Groups. Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters. *Znst, Chem. Eng, Symp. Ser. (London).* 1969, 32, 340-61.
- Flory, P, J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal oh Chemical Physics*, 1942, 10, 51-61.
- Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, *Elsevier: Amsterdam.* 1977.
- Fredunslund, A, Jones, R.L. Prausnitz, J.M, "Group contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures", *A.I.Ch.E. J.* 1975, 21, 5, 1086-1099.
- Gmehling, J., Jiding, L., Schiller,M. "A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 178-193.
- Guilherme J. Maximo, Antonio J.A. Meirelles, Eduardo A.C. Batista. Boiling point of aqueous d-glucose and d-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method, *Fluid Phase Equilibria.* 2010, 299, 32-41.

- Kojima, K.; Tochigi, K. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method; Kodanaha-Elsevier: Tokyo. 1979.
- Larsen. B. L., Rasmussen.P, Fredunslund, A. "A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Predictionof Phase Equilibria and Heats of Mixing", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2274-2286.
- Negadi, L. Etude de la Sélectivité des Solvants Polaires lors de la Séparation des Hydrocarbures Saturés, Insaturés et Aromatiques, *Thèse de Doctorat* .2001.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids. *McGraw Hill:New York*. 1987.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
- Weidlich, V., Gmehling, J, "A Modified UNIFAC Model: 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ " *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 1372-1381.
- Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 127-130.

Conclusion

Le présent travail présente un double intérêt; le premier, à travers un apport de valeurs expérimentales de pressions de vapeur de plusieurs solutions aqueuses d'amines, contribue ainsi à enrichir la littérature en données thermodynamiques expérimentales nécessaires pour l'industrie chimique et la recherche scientifique, et surtout d'un grand nombre de données expérimentales originales, et le deuxième, l'application de modèles semi-prédictifs et prédictifs pour la représentation des systèmes Amine-eau.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en codirection et rentre dans le cadre du projet *PHC/Tassili* (Code: 09MDU761) de recherches développées en coopération entre le Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard - Lyon 1 (France) d'une part, et du groupe de recherche du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'autres part. Les résultats obtenus ont fait l'objet de quatre publications dans des journaux de spécialité.

Dans un premier temps, les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des neuf systèmes binaires suivants : (diaminoethane (CAS#107-15-3) + eau (CAS#)), (1,2-diaminopropane (CAS#78-90-0) + eau), (1,3-diaminopropane (CAS# 109-76-2) + eau), (1,4-diaminobutane (CAS#110-60-1) + eau), (secbutylamine (CAS#13952-84-6) + eau), (cyclohexylamine (CAS#108-91-8) + eau), (N-ethylmorpholine (CAS#100-74-3) + eau), (1,2-dimethylisopropylamine (CAS#996-35-0) + eau) et (N,N-diméthyléthanolamine (CAS#108-91-8) + eau), ont été déterminé expérimentalement. Cette étude expérimentale a permis de déduire plusieurs grandeurs (composition de la phase vapeur, coefficients d'activité, enthalpie libres d'excès) et de mettre en évidence les interactions moléculaires présentes dans ces systèmes {amine - eau}.

Par ailleurs, les données expérimentales obtenues ont été utilisées afin d'estimer les paramètres d'interaction des modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'application de ces modèles, ainsi que le modèle de contribution de groupe

UNIFAC (originale et modifiée) a permis de représenter correctement les diagrammes $P-x(y)$ pour les systèmes binaires étudiés malgré leurs complexités en termes de structures et interactions.

Ces travaux de recherche seront complétés, à l'avenir, par la détermination des propriétés calorimétriques (enthalpies d'excès de mélange, enthalpies de dissolution, capacités calorifiques, ...), et volumétriques (densités, volumes d'excès) afin, d'une part enrichir les banques de données relatives aux systèmes aqueux contenant les amines et alcanolamines, et d'autre part, appliquer des modèles (MSE, ...), et équations d'état (PC-SAFT, CPA, ...) plus complexes nécessitant plusieurs types de paramètres afin de modéliser les propriétés thermodynamiques et thermo physiques de ces systèmes qui sont d'un intérêt particulier dans le domaine aussi bien industriel qu'environnemental.

Un autre axe sera également à l'étude : Il concernera la détermination des isothermes de solubilité du CO_2 dans les mélanges (amine - eau), et plus généralement l'étude des équilibres entre phases des systèmes (amine - eau - CO_2).

Résumé

Les équilibres liquide-vapeur de nombreuses classes de systèmes binaires ou à plusieurs constituants de non-électrolytes sont particulièrement importants, en raison de leur intérêt pratique considérable. Les procédés basés sur des opérations de distillation sont couramment utilisés pour la séparation d'un grand nombre des mélanges liquides.

Pour cette raison, la pression de vapeur à une température donnée d'un corps pur ou d'un mélange de deux ou plusieurs constituants est une quantité thermodynamique fondamentale, il est nécessaire de connaître dans une large gamme de composition pour tout type de séparation, de purification ou d'extraction.

Le présent travail constitue une contribution à un programme de recherche sur les équilibres liquide-vapeur relatifs aux mélanges binaires contenant les amines.

Ce programme a été développé dans le cadre d'un projet de coopération Tassili/CMEP entre notre groupe de recherche (Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, LATA2M) et celui du Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard – Lyon 1 (France)

Parmi les méthodes développées pour l'étude des équilibres liquide-vapeur des corps purs ou des mélanges à deux ou plusieurs constituants, présentant en général, une seule phase liquide, nous avons utilisé, dans ce travail, la méthode statique qui permet la détermination très rapide et précise des données suivantes : la pression (P), la température (T) et la fraction molaire de la phase liquide (x) d'équilibre liquide-vapeur dans laquelle la phase liquide étudiée est soigneusement dégazée et placée dans une enceinte préalablement vidée d'air et maintenue à une température constante. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression de vapeur est mesurée à l'aide de capteur.

Dans un premier temps, nous avons déterminé expérimentalement les équilibres liquide-vapeur de huit systèmes binaires, à savoir :

Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide de deux appareils statiques originaux à différentes températures. Les pressions de vapeur expérimentales des corps purs et des mélanges ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine. La méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des constituants.

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction des modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC. C'est ainsi que nous avons pu montrer que les méthodes (NRTL et UNIQUAC) permettent de représenter correctement les diagrammes P-x(y) pour les systèmes binaires cités précédemment. Rappelons que les modèles utilisés sont particulièrement utiles, dans le domaine industriel, pour l'estimation des équilibres liquide-vapeur des mélanges à plusieurs constituants. Par contre, pour le modèles UNIFAC, les données (P-x-y) n'ont pu être reproduites avec précision pour certaines systèmes. Cela pouvant être du à la qualité des paramètres utilisés.

Ce travail présente un intérêt pratique puisqu'il permet de palier au manque de données d'équilibres liquide-vapeur de ces classes de composés, et un intérêt fondamental pour la corrélation des données expérimentales en utilisant divers modèles.

Mots clés: Equilibres liquide-vapeur, amines, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Propriétés d'excès.

Résumé

Le présent travail constitue une contribution à un programme de recherche sur les équilibres liquide-vapeur relatifs aux mélanges binaires contenant les amines.

Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide de deux appareils statiques originaux à différentes températures. Les pressions de vapeur expérimentales des corps purs et des mélanges ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine. La méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des constituants.

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction des modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC.

Ce travail présente un intérêt pratique puisqu'il permet de palier au manque de données d'équilibres liquide-vapeur de ces classes de composés et un intérêt fondamental pour la corrélation des données expérimentales en utilisant divers modèles.

Mots clés: Equilibres liquide-vapeur, amines, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Propriétés d'excès.

Abstract

This work is a contribution to a research program on the vapor-liquid equilibria related to binary mixtures containing amines.

The measures (T,P,x) were performed using two original static devices at different temperatures . The experimental vapor pressures of pure substances and mixtures have been adjusted by the iterative least squares method using the Antoine equation. The Barker method was used to determine the properties and the excess of the activity coefficients of the constituents.

The experimental data obtained were used to estimate the interaction parameters using Wilson , NRTL , UNIQUAC models. This work presents a practical interest because it allows the bearing to the lack of vapor-liquid equilibria of these classes of compounds and a fundamental interest for the correlation of experimental data using various data models.

Keywords : liquid-vapor equilibria , amines, NRTL , UNIQUAC , UNIFAC , excess Properties.

ملخص :

يعتبر هذا العمل مساهمة في برنامج بحث حول التوازنات سائل- بخار المتعلقة بالخلائط الثنائية التي تحتوي على الأمينات . أجريت القياسات (T-P-x) باستخدام جهازين ثابتين أصليين عند درجات حرارة مختلفة . تم ضبط ضغوط البخار التجريبية للأجسام النقية والخلائط بواسطة طريقة المربعات الصغرى التكرارية باستعمال معادلة أنطوان. تم استخدام طريقة باركر لتحديد خواص الزيادة و معاملات نشاط المكونات .

استخدمت المعطيات التجريبية التي تم الحصول عليها لتقدير معاملات التفاعل للنماذج : ولسون، NRTL، UNIQUAC .

يقدم هذا العمل فائدة عملية لأنه يسمح بتعويض النقص في معطيات التوازنات سائل- بخار لهذه الفئات من المركبات و فائدة أساسية لتبيان العلاقة بين المعطيات التجريبية باستخدام مختلف النماذج.

كلمات مفتاحية : توازنات سائل- بخار، أمينات ، NRTL ، UNIQUAC ، UNIFAC ، خواص الزيادة.