



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Physique

Par :

M^{me} ZAOUI-DJELLOUL DAOUADJI Manel

Sur le thème

Propriétés thermodynamiques, volumétriques et acoustiques de systèmes binaires contenant des composés dérivés de la production du biodiesel : Mesure et modélisation

Soutenue publiquement le 10 Juillet 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohammed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} NEGADI Amina	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{me} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directrice de thèse
M ^{me} DIDAOUI-NEMOUCHI Saeda	Professeur	USTHB	Examineur
Mr AIT KACI Ahmed	Professeur	USTHB	Examineur



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE Chimie

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie physique

Par :

M^{me} ZAOUI-DJELLOUL DAOUADJI Manel

Sur le thème

Propriétés thermodynamiques, volumétriques et acoustiques de systèmes binaires contenant des composés dérivés de la production du biodiesel : Mesure et modélisation

Soutenue publiquement le 10 Juillet 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohammed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} NEGADI Amina	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{me} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directrice de thèse
M ^{me} DIDAOUI-NEMOUCHI Saeda	Professeur	USTHB	Examineur
Mr AIT KACI Ahmed	Professeur	USTHB	Examineur

Remerciements

Ce mémoire de thèse est le fruit des travaux réalisés au sein du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée Et Modélisation Moléculaire, LATA2M de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de Madame NEGADI Latifa.

J'adresse au début, mes profonds remerciements à ma directrice de thèse Madame NEGADI Amina, Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID- Tlemcen, et ma co-directrice de thèse Madame NEGADI Latifa, Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID- Tlemcen. Merci pour votre encadrement, vos conseils avisés, vos remarques constructives ainsi qu'à la confiance que vous m'avez accordé tout au long de ma thèse. J'ai vraiment apprécié travailler avec vous. Merci de tout cœur.

Néanmoins je ne peux oublier la dynamique équipe du Laboratoire de Chimie des Sciences Analytiques (Université Claude Bernard-Lyon I), particulièrement Madame MOKBEL Ilham, Maître de Conférences-HDR, et JOSE Jacques, Professeur Emérite pour leurs accueils chaleureux et leurs précieuses aides.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance à M^{me} BEDJAOUI Lamia, directrice du laboratoire de recherche sur les macromolécules LRM, pour m'avoir accordé toute sa confiance en me permettant d'utiliser le DSA5000, Anton Paar afin d'effectuer des mesures de densité et de vitesse du son.

Je tiens à remercier Monsieur DIDI Mohammed Amine, Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID- Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur AIT KACI Ahmed et Madame DIDAOUI-NEMOUCHI Saeda, Professeurs à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumédiène pour leurs participations à ce jury de thèse en tant qu'examineurs.

L'expression de ma gratitude va également à toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin au bon déroulement de mon travail et pour leurs encouragements qu'ils m'ont sans relâche témoigné.

Mes chaleureux remerciements à ceux que personne ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon éducation et mon bien être : Mes très chers parents qui m'ont soutenue et épaulée du mieux possible et sans relâche pendant toutes ces années tant sur le plan personnel que professionnel ; à qui je voudrais exprimer mon affection et ma gratitude. Merci à vous deux encore mille fois.

Enfin, je dédicace ce travail à mes parents ainsi qu'à mon mari Moufid et mes petits anges : Israe, Abdel Alim et Mouetaz

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Généralités sur la biomasse	
I.1. INTRODUCTION	3
I.2. LES DIFFERENTES FORMES D'ENERGIES RENOUVELABLES	4
I.2.1. Energie solaire	5
I.2.2. Energie éolienne	5
I.2.3. Force hydraulique	6
I.2.4. Géothermie	7
I.2.5. Biomasse	7
I.3. BIOMASSE	9
I.3.1. Histoire et origine	9
I.3.2. Définition	9
I.3.3. Ressources	10
I.3.4. Composition de la biomasse	11
I.3.4.1. Cellulose	11
I.3.4.2. Hémicelluloses	12
I.3.4.3. Lignine	13
I.3.5. Valorisation de la biomasse	14
I.3.5.1. Processus thermochimique	15
I.3.5.2. Processus biochimique	15
I.3.5.3. Liquéfaction indirecte	16
I.3.5.4. Processus physico - chimique	16
I.3.6. Biofuels (Biocarburants)	16
I.3.7. Biodiesel	18
I.3.8. Le glycérol	18
REFERENCES	20
CHAPITRE II : Equilibre liquide vapeur: Mesures et Modélisation.	
Partie - A: Mesures expérimentales	
II.A.1. GENERALITES SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR	22
II.A.1.1. Critères d'équilibres entre phases	22

II.A.1.2.	Détermination expérimentale des équilibres liquide - vapeur	25
II.A.2.	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET DESCRIPTION DU DISPOSITIF	27
II.A.3.	LES PRODUITS ETUDIÉS	31
II.A.4.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	32
II.A.4.1.	Lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine	32
II.A.4.2.	Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker	33
II.A.5.	DISCUSSIONS DES RESULTATS	36
II.A.5.1.	Pressions de vapeur des corps purs	36
II.A.5.2.	Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires	36
II.A.5.2.1.	Système eau (1) + glycérol (2)	37
II.A.5.2.2.	Système méthanol (1) + glycérol (2)	39
II.A.5.2.3.	Système éthanol (1) + glycérol (2)	40
II.A.5.2.4.	Système eau (1) + 1, 3-propanediol (2)	42
II.A.5.2.5.	Système méthanol (1) + 1, 3-propanediol (2)	44
II.A.6.	CONCLUSION	46
	REFERENCES	47
Partie - B: Modélisation		
II.B.1.	INTRODUCTION	85
II.B.2.	MODELE NRTL (Non Random Two Liquids) :	85
II.B.3.	MODELE UNIQUAC (Universal QUasi Chemical)	87
II.B.4.	MODELE UNIFAC Modifié (Dortmund)	89
II.B.4.1.	Le modèle UNIFAC original (UNIversal Functionnal Activity Coefficient)	89
II.B.4.2.	Le modèle UNIFAC Modifié (Dortmund)	91
II.B.5.	MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	92
II.B.5.1.	Application du modèle NRTL	92
II.B.5.2.	Application du modèle UNIQUAC	95
II.B.5.3.	Application du modèle UNIFAC Modifié (Do.)	96
II.B.6.	CONCLUSION	96
	REFERENCES	97
CHAPITRE III : Propriétés volumétriques et acoustiques		
	INTRODUCTION	98
III.1.	APPAREILLAGE ET PROCEDURE	98
III.2.	PRODUITS UTILISES	99

III.3.	RESULTATS ET DISCUSSION	100
III.3.1.	Propriétés thermophysiques	100
III.3.1.1.	Densité	100
III.3.1.2.	Vitesse du son	102
III.3.2.	Propriétés dérivés	103
III.3.2.1.	Formalisme et corrélation	103
III.3.2.2.	Volume molaire d'excès	104
III.3.2.3.	Facteur de compressibilité isentropique et déviation en compression isentropique	111
	CONCLUSION	116
	REFERENCES	117
	CONCLUSION GENERALE	151

INTRODUCTION

GENERALE

L'énergie joue un rôle primordial dans le développement social et économique de l'humanité et même dans l'amélioration de la qualité de vie des êtres humains. Cette énergie est principalement consommée sous forme thermique, d'électricité et surtout pour les transports. Le besoin énergétique ne cesse d'augmenter avec la croissance mondiale de la population. Face à cette situation, la réflexion sur la recherche d'énergies alternatives renouvelables est exigée. L'intérêt pour ces énergies renouvelables contribue à répondre aux défis posés par l'environnement, le changement climatique ou encore les besoins énergétiques sans cesse et de plus en plus importants.

Parmi les différentes formes d'énergies renouvelables, on retrouve la biomasse. Ses ressources sont très diversifiées : elle peut être issue de l'agriculture, du bois et ses résidus, des algues, etc....

La biomasse est susceptible de fournir de la chaleur, de l'électricité, du gaz ou encore des biocarburants. L'intérêt pour la biomasse devient d'autant plus important qu'elle soit, à l'heure actuelle, la seule à pouvoir prétendre satisfaire la demande progressive en carburants pour les transports.

Notons que les biocarburants sont issus à partir de matières premières végétales ou animales non fossiles via différents processus de conversion. Le principal intérêt porté aux biocarburants est de limiter et réduire les émissions, une biodégradabilité et un développement durable et à la fois répondre à l'épuisement programmé du pétrole. Parmi les différents biocarburants qui existent, on retrouve le biodiesel.

Le biodiesel qui est un ester méthylique (ou éthylique) d'huile végétale « EMHV » est produit en faisant réagir les triglycérides ou les acides gras avec les alcools en présence de catalyseur. Le procédé de production passe par plusieurs étapes pour aboutir au produit anhydre. Or, cette réaction engendre comme sous-produit majoritaire le glycérol, ce dernier est un composé très intéressant à travers ses applications diversifiées dans différents domaines. De plus, il est utilisé comme matière première pour produire après sa fermentation du 1,3-propanediol. A cet effet, les procédés de leurs séparation exige la connaissance des différentes propriétés que ce soit thermodynamiques ou physicochimiques.

L'intérêt porté dans le domaine de la recherche est de plus en plus marqué ; ceci s'observe à travers le nombre important de travaux publiés sur ce sujet que ce soit au niveau de leur synthèse ou de leurs propriétés thermodynamiques et thermophysiques.

L'objectif du présent travail est une étude approfondie des propriétés thermophysiques et acoustiques des mélanges contenant le glycérol ou bien le 1,3-propanediol et de leurs

équilibres entre phases liquide-vapeur afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans de tels systèmes.

Ce manuscrit s'organise autour de trois chapitres, incluant une introduction et une conclusion :

✚ Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les différentes énergies renouvelables issues de la biomasse et surtout l'intérêt des produits obtenus à travers leur valorisation par différents procédés

✚ Le deuxième chapitre est divisé en deux parties A et B :

✓ La partie A porte sur la détermination des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des différents mélanges binaires contenant le glycérol ou le 1,3-propanediol dans les alcools ou l'eau. Il s'agit, en premier lieu de donner quelques généralités sur les diagrammes de phases, suivie d'une description du montage utilisé pour déterminer les pressions de vapeur des différents mélanges binaires contenant le glycérol et le 1,3-propanediol. L'enthalpie libre d'excès molaire G^E , les coefficients d'activité γ_i , ainsi que la fraction molaire dans la phase gazeuse y_i obtenus par la méthode de Barker sont présentés.

✓ La partie B s'intéresse à la modélisation thermodynamique des isothermes liquide-vapeur de ces mélanges binaires en faisant appel aux modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC Modifiée (Do).

✚ Le troisième chapitre est axé sur les propriétés thermophysiques regroupant les études de densité et de vitesse du son ainsi que des propriétés dérivés en utilisant un analyseur de densité et de vitesse du son à tube vibrant en U (DSA5000 M, Anton Paar), suivi d'une corrélation des données en faisant appel à l'équation de Redlich-Kister pour le glycérol, le 1,3-propanediol, les alcools, l'eau et de leurs mélanges binaires.

CHAPITRE I

Généralités sur la biomasse

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différentes énergies renouvelables issues de la biomasse et surtout l'intérêt des produits obtenus à travers leur valorisation par différents procédés.

I.1. INTRODUCTION

La croissance économique et celle de la population se traduisent par des besoins accrus en énergie. L'ampleur de cet accroissement dépend de nombreux facteurs, en particulier du rythme de la croissance, de la richesse mondiale, de l'augmentation de la population, des contraintes d'environnement, mais également des évolutions technologiques.

A l'heure actuelle, le grand pourcentage de l'énergie mondiale provient des énergies d'origine géologique : le charbon, le pétrole, ou le gaz naturel. Leur utilisation ne cesse de s'intensifier, et la pollution qui en résulte prend une ampleur inquiétante. L'effet de serre avec un réchauffement climatique redouté est devenu une préoccupation majeure.

Lors du premier Sommet sur la terre à Stockholm en Suède (1972), la nécessité d'opter pour un développement durable est apparue ; ce genre de rencontre se produit désormais tous les dix ans. La prise de conscience du changement climatique et de sa gravité fut le principal acquis du troisième sommet: celui de Rio de Janeiro en 1992 qui a lancé la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) dont les pays participants se rencontrent annuellement depuis 1995. Dans la foulée, un traité international visant à la réduction des gaz à effet de serre a été signé le 11 décembre 1997 à Kyoto (Japon). Ce « protocole de Kyoto » est entré en vigueur le 16 février 2005.

D'après ces sommets, les états ont pris conscience que le rôle de l'homme dans les bouleversements climatiques n'est pas anodin et qu'il faut prendre conscience des enjeux en s'engageant à remédier à la dégradation de l'environnement afin de préserver la terre d'une part, et d'autre part d'assurer la survie des générations futures. Les changements climatiques observés sont naturels, certes, mais ils sont accentués par l'émission de gaz à effet de serre causés par l'activité humaine. Ces gaz à effet de serre (GES) perturbent en effet le processus naturel d'absorption de la chaleur émise par le soleil, dit « effet de serre », qui assure normalement le maintien de la température terrestre à un niveau compatible avec le développement de la vie sur terre.

Sans l'existence de l'effet de serre, la température moyenne à la surface de la terre serait de -18°C, l'eau serait sous forme de glace et la vie serait impossible. Heureusement l'effet de serre naturel qui résulte de la présence de gaz en faibles quantités dans l'atmosphère comme la vapeur d'eau ou le

gaz carbonique augmente la température moyenne de 33°C, elle est donc de +15°C, ce qui permet la vie sur terre. (Ngo, 2009)

L'augmentation de la proportion des gaz à effet de serre dans l'atmosphère implique la rupture de l'équilibre naturel. Des bouleversements climatiques considérables sont engendrés et qui se manifestent ces dernières années par la multiplication des tempêtes, inondations, sécheresse, des cyclones, la fonte des glaciers, la montée des eaux marines,... etc. Afin de lutter contre ces phénomènes et de remédier à leurs effets, les pays se sont engagés, par la signature du Protocole de Kyoto et par une multiplication des directives mondiales à réduire l'émission de gaz à effet de serre et à lutter contre le changement climatique.

Le but est donc de consommer moins de produits accentuant l'effet de serre et d'utiliser moins de ressources telles que le pétrole et le charbon qui rejettent trop de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Pour atteindre cet objectif, il faut d'une part réserver le pétrole pour ces usages irremplaçable et d'autre part utiliser des ressources renouvelables à la fois sous forme d'énergie: radiation solaire, la force éolienne, la force hydraulique, la chaleur terrestre (géothermie) ; et en terme de matière première (biomasse énergie).

I.2. LES DIFFERENTES FORMES D'ÉNERGIES RENOUVELABLES

Une énergie renouvelable est une source d'énergie qui se renouvelle naturellement assez rapidement pour être considérée comme inépuisable à l'échelle humaine, issue de phénomènes naturels réguliers provoqués par les astres principalement le soleil : rayonnement solaire, mais aussi la lune : marée, et la terre : géothermie.

Les énergies renouvelables se basent principalement sur l'énergie solaire, de façon directe (énergie solaire) ou indirecte (énergie éolienne, hydraulique et biomasse) excepté pour la géothermie et l'énergie marémotrice. (Cucchiella et *al.*, 2013)

Ces énergies renouvelables constituent historiquement les premières sources d'énergies utilisées par l'homme : depuis des décennies, le bois était l'énergie la plus utilisée, mais elles avaient été délaissées au profit de ressources plus faciles à mettre en œuvre comme le pétrole pour les voitures, ou pour le chauffage des maisons. Elles servent surtout à la production d'électricité mais participent également à la production de chaleur et de carburants.

Outre l'enjeu environnemental, le développement des énergies renouvelables répond aussi à un besoin de diversification des différentes sources d'énergies. Même si les énergies

renouvelables sont inépuisables, leurs potentiels varient en fonction des facteurs climatiques, de la localisation géographique et des possibilités de stockage.

I.2.1 Energie solaire

Le soleil est la plus grande source d'énergie inépuisable à l'échelle des temps humains malgré l'alternance jour/nuit, ce qui lui vaut d'être classée parmi les énergies renouvelables. L'énergie solaire est l'énergie transmise par le soleil sous forme de lumière et de chaleur.

L'énergie solaire peut servir à la production de chaleur par conversion de l'énergie contenue dans le rayonnement solaire en utilisant soit des panneaux solaires ou bien des miroirs orientés. De vapeur est produite à partir de la chaleur du soleil par concentration, puis par conversion en électricité, cette énergie est appelée énergie solaire thermique. (Ngo, 2009)

Une autre façon de valoriser le rayonnement solaire est celle de la production d'énergie photovoltaïque à l'aide de panneaux à cellules photovoltaïque ayant une durée de vie d'environ 20 ans. Cette énergie est obtenue à partir de la conversion directe du rayonnement solaire en électricité par des cellules à base de silicium ou tout autre matériau ayant la propriété de conversion lumière/électricité (Multon, 2003).

Ces installations ne fonctionnent que le jour et sont soumises aux variations météorologiques (grêle, gel,...), de plus les panneaux contiennent des produits toxiques tel que le cuivre et le chrome et la filière de recyclage n'est pas encore existante. (energiesrenouvelables.com)

I.2.2 Energie éolienne

L'énergie éolienne est une énergie renouvelable, elle tire son nom d'Éole (en grec ancien Αἴολος, Aiolos, le nom donné au dieu du vent dans la Grèce antique). L'énergie éolienne est une énergie tirée du vent au moyen d'un dispositif aérogénérateur. Le principe des éoliennes s'inspire de celui des moulins à vents et à eau autrefois utilisé pour moulinier le grain ou pomper l'eau, les éoliennes génèrent des forces mécaniques ou électriques. Les aérogénérateurs captent à travers leurs pales l'énergie cinétique qui est tout de suite transformée en énergie mécanique, ou indirectement en transformant l'énergie cinétique en courant électrique grâce à un générateur électrique.

Malgré que l'énergie éolienne est une énergie renouvelable qui ne nécessite aucun carburant, ne crée pas de gaz à effet de serre, ne produit pas de déchets toxiques ou radioactifs, elle est dépendante de la météo

I.2.3 Force hydraulique

L'hydraulique est un des moyens les plus efficaces et économique de produire de l'électricité. L'énergie hydraulique est l'énergie mise en jeu lors du déplacement de l'eau. Cette énergie peut être utilisée directement sous forme d'énergie mécanique, ou converti en énergie hydroélectrique (production d'électricité) grâce à un générateur électrique.

Son exploitation a des impacts écologiques dans le sens où les barrages menacent d'extinction des espèces terrestres et aquatiques, mais ils portent aussi atteintes à la biodiversité. Par ailleurs, les plus gros barrages exigent parfois un déplacement de population et il y a toujours des risques de rupture de barrage qui peuvent engendrer des dégâts matériels et humains considérables.

D'autres moyens pour utiliser de l'énergie grâce à l'eau, consistent à utiliser les énergies marines. Elles permettent de fournir une énergie renouvelable décarbonée grâce à l'exploitation de diverses ressources présentes en mer (marées, vagues, courants, vents, gradients de salinité et de température).

✓ L'énergie marémotrice qui est issue du mouvement de l'eau créée par les marées (variation du niveau de mer qui résulte des forces de gravitation que la lune et le soleil exercent sur les mers et les océans), produit de l'électricité sur le même principe que l'hydroélectricité mais avec une production discontinue. (Ngo, 2009 ; Multon, 2003)

✓ L'énergie des vagues, appelée aussi houlomotrice, utilisant la puissance des vagues. (Multon, 2003)

✓ L'énergie hydrolienne qui est une énergie produite en utilisant les différences de température de l'eau à des profondeurs variées. (Khan, 2008)

✓ L'énergie thermique des mers (ETM) ou énergie maréthermique, qui est produite en exploitant la différence de température des océans entre les eaux de surface et les eaux profondes. (Ngo, 2009)

✓ L'énergie osmotique qui désigne l'énergie exploitable à partir de la différence de salinité entre l'eau de mer et l'eau douce séparées par une membrane semi-perméable. (Ngo, 2009)

Toutes ces énergies de la mer présentent l'intérêt d'être abondantes, prévisibles et disponibles 24 heures sur 24 toute l'année en zone intertropicale. Elles nécessitent toutefois de lourds investissements, pâtissent d'un faible rendement, produisent de l'électricité à un coût important et se trouvent encore en phase de recherche et développement, comme l'énergie osmotique.

I.2.4 Géothermie

La géothermie est l'exploitation de la chaleur stockée dans le sous-sol. L'utilisation des ressources géothermales se décompose en deux grandes familles : la production d'électricité et la production de chaleur.

En fonction de la ressource, de la technique utilisée et des besoins, les applications sont multiples.

On distingue trois types de géothermie :

- ✓ la géothermie à haute énergie (production d'électricité).
- ✓ la géothermie à basse énergie (production de chaleur).
- ✓ la géothermie à très basse énergie (pompe à chaleur géothermique prélevant la chaleur contenue dans le sol).

Elle est exploitée seulement aux endroits qui présentent en profondeur des gisements de vapeur ou d'eau chaude. (Multon, 2003)

La géothermie est une énergie propre et durable. Par rapport à d'autres énergies renouvelables, la géothermie présente l'avantage de ne pas dépendre des conditions atmosphérique (pluies, vent,...) mais d'autre part elle peut parfois dégager de faibles vapeurs de soufre si elle est utilisée sous la forme d'eau ou de chaleur.

Reste enfin l'énergie d'origine végétale ou animale, celle de la biomasse...

I.2.5 Biomasse

La biomasse est la quantité totale de matière de toutes les espèces vivantes présentes dans un milieu naturel donné (soit végétale ou animale) pouvant être utilisés pour la production d'électricité, de chaleur, ou encore servir à fabriquer du carburant. Parmi ceux-ci figurent le bois, les déchets végétaux, les matériaux organiques issus des stations d'épuration, ou encore des plantes cultivées exclusivement pour la production d'énergie (cultures énergétiques). Ainsi, ce terme inclut les algues marines ou aquatiques et des microorganismes. (Poitrat, 2009)

Dans le domaine d'énergie, il s'agit d'énergie solaire stockée sous forme organique grâce à la photosynthèse. Elle est donc une énergie neutre en CO₂ et respectueuse du climat. L'énergie contenue dans la biomasse peut être extraite grâce à différents procédés tel que les conversions biologiques, les procédés thermiques ou bien le procédé le plus ancien, la combustion. La biomasse a une caractéristique unique par rapport aux autres énergies

renouvelables : elle peut prendre différentes formes tel que liquide, gaz et solide. La biomasse n'est considérée comme une source d'énergie renouvelable que si sa régénération équivaut à sa consommation. Une surexploitation de la biomasse peut entraîner une déforestation importante. (Demirbas, 2010)

Le Rapport d'évolution mondiale de l'énergie renouvelable REN21 (Renewable Energy Policy Network for the 21st Century) (ren21.net), rendu public le 18 juin 2015 fait état d'une année 2014 record pour les installations éoliennes et photovoltaïques. Malgré la croissance annuelle moyenne mondiale de la consommation énergétique de 1,5 % ces dernières années, et la croissance moyenne du produit intérieur brut de 3 %, les émissions enregistrées en 2014 restent inchangées par rapport à 2013. Pour la première fois depuis quarante ans, l'économie mondiale a progressé au même rythme que les émissions de CO₂.

Les renouvelables ont fourni en 2014 plus de 60 % des ajouts nets de capacité électrique mondiale. Les nouveaux investissements mondiaux dédiés à l'électricité verte et aux carburants renouvelables ont progressé de 17 % par rapport à 2013. (CDER, article_a4723)

Selon le rapport REN21, les énergies renouvelables représentaient donc à la fin de l'année 2014, près de 27,7% de la capacité de production électrique mondiale, et répondaient à 22,8% de la demande électrique mondiale. (lenergieenquestions.fr)

Le gouvernement algérien a adopté fin février 2015 son programme de développement des énergies renouvelables 2015-2030. Ce programme doit permettre à l'Algérie de produire 27 % de son électricité à partir des énergies renouvelables d'ici à 2030, afin d'épargner ses réserves en gaz. (énergie-renouvelables, newsletter_17032015) Le programme se focalise sur les secteurs de consommation qui ont un impact significatif sur la demande d'énergie. Il s'agit principalement du bâtiment du transport et de l'industrie. (CDER, article 4445)

Ce programme consiste au développement du photovoltaïque, l'éolien à grande échelle, et les filières de la biomasse, de la cogénération et de la géothermie avec l'introduction du solaire thermique (CSP) à partir de 2021. Les capacités en énergie renouvelables seront installées selon les spécificités de chaque région. La réalisation du programme permettra d'atteindre à l'horizon 2030 une part de renouvelables de près de 27% dans le bilan national de production d'électricité.

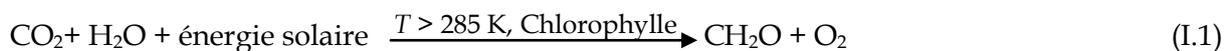
I.3 BIOMASSE

I.3.1 Histoire et origine

L'utilisation de la biomasse comme source d'énergie remonte à la préhistoire par l'utilisation du bois pour se chauffer, faire cuire de la nourriture et s'éclairer. C'est la première source d'énergie exploitée pendant des millénaires jusqu'à la découverte du charbon et des autres énergies fossiles.

A la fin du XIXe siècle, à la naissance de l'industrie automobile, les motoristes se tournaient, entre autres, vers ce qu'on n'appelait pas encore des biocarburants : Nikolaus Otto, inventeur du moteur à combustion interne (1876), avait conçu celui-ci pour fonctionner avec de l'éthanol. Henry Ford utilise l'éthanol pour alimenter une de ses premières automobiles, le quadricycle (1880). Rudolf Diesel, inventeur du moteur fonctionnant à l'huile végétale, faisait tourner ses machines à l'huile d'arachide (1900). La Ford T (1908) roulait avec de l'alcool.

La biomasse est à l'origine issue de la photosynthèse : l'énergie solaire est stockée sous forme d'hydrates de carbone par les végétaux en transformant le dioxyde de carbone contenu dans l'air et l'eau du sol, en présence de chlorophylle. Cette énergie stockée peut être restituée via la combustion de ces hydrates (combustion directe → chaleur et électricité ; combustion indirecte → biocarburant et biogaz). (Demirbas, 2010)



Formation du Glucose:



Formation du Glucosan via polymerization:



I.3.2 Définition

Le terme biomasse (en grec : bio = vivant, maza ou masse = matière) signifie la masse totale de matière vivante d'origine animale ou végétale ainsi que les déchets organiques présents dans un milieu naturel donné. (Demirbas, 2009 ; Demirbas, 2010)

Selon la réglementation de l'union européenne, la biomasse est définie comme étant « la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux » (directive 2001/77/CE). (Damien, 2008)

Cette définition très extensive permet d'inclure naturellement les boues de stations d'épuration urbaines ou d'industrie agroalimentaires.

La directive 2001/80/CE du 23 octobre 2001 fait inclure les produits composés de la totalité ou d'une partie d'une matière végétale agricole ou forestière susceptible d'être utilisée comme combustible en vue de reconstituer son contenu énergétique et les déchets suivants, utilisés comme combustibles :

- ✓ Déchets végétaux agricoles et forestiers.
- ✓ Déchets végétaux provenant du secteur industriel de la transformation alimentaire, si la chaleur produite est valorisée.
- ✓ Déchets végétaux fibreux issus de la production de pâte vierge et de la production de papier à partir de pâte, s'ils sont co-incinérés sur le lieu de production et si la chaleur produite est valorisée.
- ✓ Déchets de liège.
- ✓ Déchets de bois, à l'exception des déchets de bois qui sont susceptibles de contenir des composés organiques halogénés ou des métaux lourds à la suite d'un traitement avec des conservateurs du bois ou du placement d'un revêtement, y compris en particulier les déchets de bois de ce type provenant de déchets de construction ou de démolition. (Damien, 2008)

En somme, il s'agit de l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que ses produits issus de différentes transformations (les déchets organiques).

I.3.3 Ressources

Les ressources en biomasse sont très variées et peuvent être classées en plusieurs catégories, selon leurs origines. Elle recouvre :

- ✓ la biomasse lignocellulosique d'origine agricole tels les sucres, l'amidon, les plantes (acides gras) et leurs coproduits (paille, bagasse, cannes,..) ou forestière tels le bois, les déchets de bois, les cultures pérennes (taillis, miscanthus,...), et les coproduits ligneux des cultures.

✓ les déchets organiques (les effluents des élevages tel le lisier, les boues des stations d'épuration, les déchets verts ou animaux...) et les sous-produits des activités industrielles, agroalimentaires, papetières ou de transformation du bois ;

✓ la biomasse issue des algues marines ou aquatiques et des micro-organismes. (Poitrat, 1999)

Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons plus spécifiquement sur la biomasse lignocellulosique d'origine agricole ou forestière et les différents produits obtenus à travers sa valorisation à savoir le biodiesel.

I.3.4 Composition de la biomasse

La biomasse est majoritairement constituée de carbone, hydrogène et oxygène dont la formule chimique générale de chacune est représentée comme suit : $C_xH_yO_z$.

Les constituants de la biomasse incluent la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les lipides, les extractibles, les protéines, les sucres simples, l'eau, les cendres et les éléments inorganiques (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) (Demirbas, 2010). En ce qui concerne les principaux constituants organiques de la biomasse : cellulose, hémicellulose et lignine, leurs proportions peuvent être extrêmement variables en fonction de l'espèce végétale, de l'âge et des conditions de croissance. Dans la biomasse, la cellulose est associée à l'hémicellulose formant ainsi un complexe cellulose-hémicellulose appelé holocellulose, les deux appartenant à la classe des hydrates de carbones.

La structure de base du bois et tous ces dérivés comprend la cellulose, hémicelluloses, lignine et les extractibles (tels les tannins, les terpènes, acides gras, triglycérides,...).

I.3.4.1. Cellulose

La cellulose est la substance la plus abondante dans la nature, elle est l'élément principal des cellules, se situant dans la membrane cytoplasmique des cellules des plantes. La cellulose est un polymère linéaire caractérisé par la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ dont l'unité répétitive est un dimère : cellobiose ou le β -(1-4) glucopyranoside qui est constitué d'unités de β - D- glucopyranoses (anhydroglucoses) liées entre elles par des liaisons β -(1-4) glycosidiques. (Demirbas, 2009) Voir figure ci-dessous

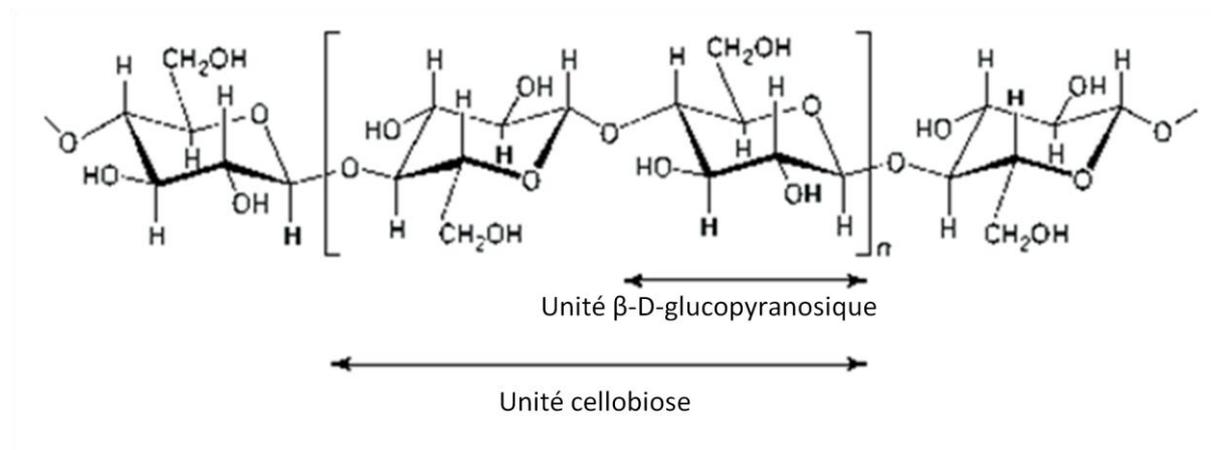


Figure I.1. Structure de la cellulose

Chaque motif d'anhydroglucose est tourné de 180° par rapport au voisin favorisant ainsi des liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires entre les groupements $-OH$ de la même chaîne cellulosique et les autres chaînes cellulosiques qui l'entourent. La présence de ces liaisons lui confère une linéarité, une rigidité exceptionnelle et une forme structurale cristalline. Les unités de celluloses sont liées l'une à l'autre pour former des microfibrilles ayant une longueur infinie. Ces caractéristiques de structure expliquent l'insolubilité de la cellulose aussi bien dans les solvants organiques que dans l'eau, et une accessibilité inférieure à l'hydrolyse acide et enzymatique.

I.3.4.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes (ne contiennent pas d'aromatiques) à structure ramifiée tel que xylans, galactoglucomannans, arabinogalactans, glucans et galactans. Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose ne contient pas que les unités de glucose mais elles sont aussi composées de différents monosaccharides en C_6 (héxoses : mannanes, galactanes,...) ou en C_5 (pentoses : xylanes, arabanes,...). Les hémicelluloses sont solubles dans les solutions basiques et s'hydrolysent facilement. (Timell, 1967; Wenzl *et al.*, 1970; Goldstein, 1981)

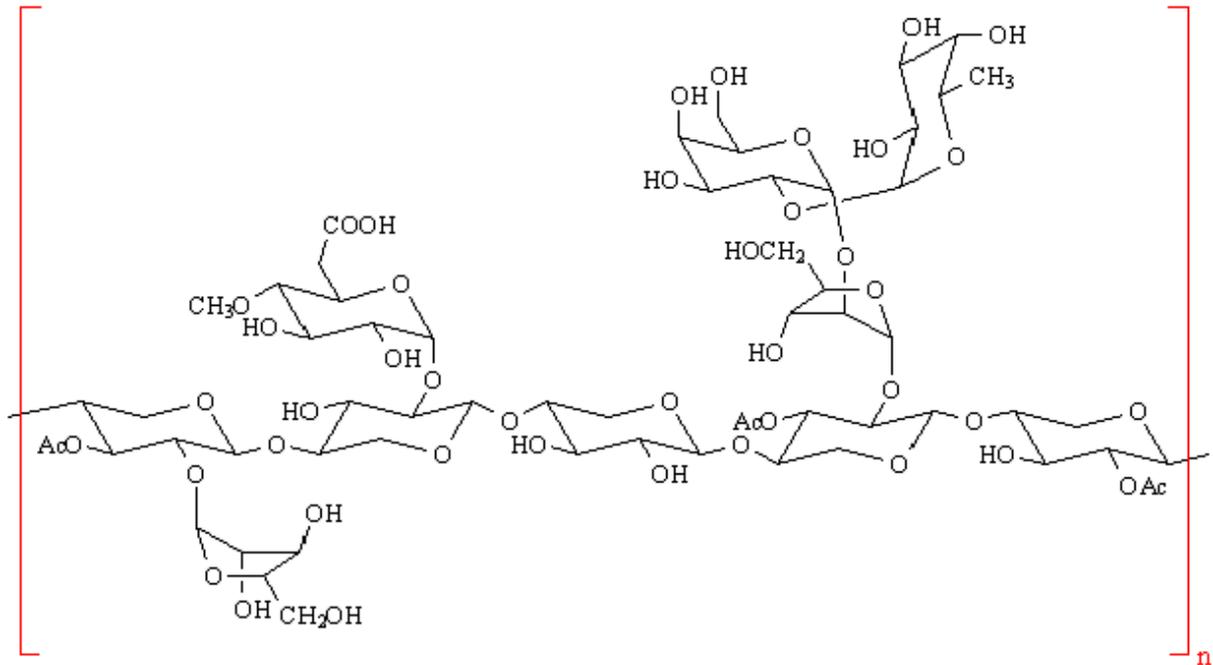


Figure 1.2. Structure simplifié du xylane

1.3.4.3. Lignine

La lignine est l'un des composés organiques les plus abondants sur Terre après la cellulose. La lignine est une macromolécule stable de nature phénolique formée d'unités d'hydroxyphenylpropane, avec un poids moléculaire très élevée, hydrophobe et présente un caractère amorphe. L'unité de base est la structure phénolique. L'ensemble de polymères phénoliques confère résistance et rigidité aux parois des cellules et protègent les plantes contre les dégradations (Glasser *et al.*, 1989). La lignine résulte d'une polymérisation de quatre alcools phénoliques : l'alcool coniférylique, syringol, guaiacol et l'alcool sinapylique (figure I.3) appelés *monolignols*. La proportion de lignine varie selon le type de biomasse (bois, plantes, paille de blé,...), l'âge et les conditions de croissance.

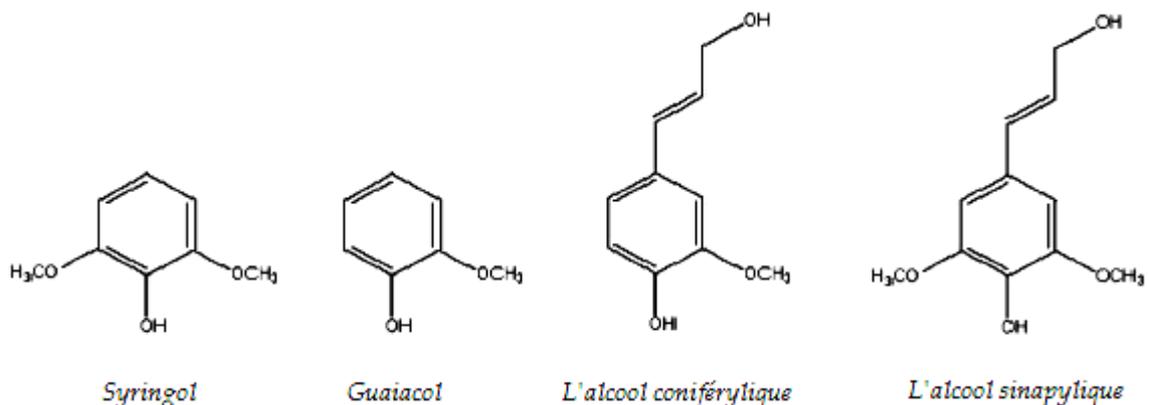


Figure 1.3. Structure des monolignols

I.3.5 Valorisation de la biomasse

La valorisation de la biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles tant pour la production d'énergie que de carburants.

Le bois et les autres formes de biomasse font partie des principales sources d'énergie durable et renouvelable permettant de fournir des combustibles à la fois solides, liquides et gazeux.

Une autre voie de valorisation de la biomasse est la production des bioproduits parmi lesquels sont regroupés les biopolymères, les fibres, les biomatériaux (fabriqués à partir de produits et sous-produits des céréales telles que l'amidon, et les plantes fibreuses) et les solvants (biomolécules).

Les usages de la biomasse lignocellulosique reposent sur la connaissance précise de la composition chimique de la matière première : sucres, cellulose, hémicellulose, lignines, minéraux, ... elle peut être transformée puis utilisée sous différentes formes et différentes façons pour produire de l'énergie. On distingue alors les processus: biochimique, thermochimique, physico chimique et la liquéfaction indirect. Ces procédés sont schématiquement représentés sur la figure(I.4)

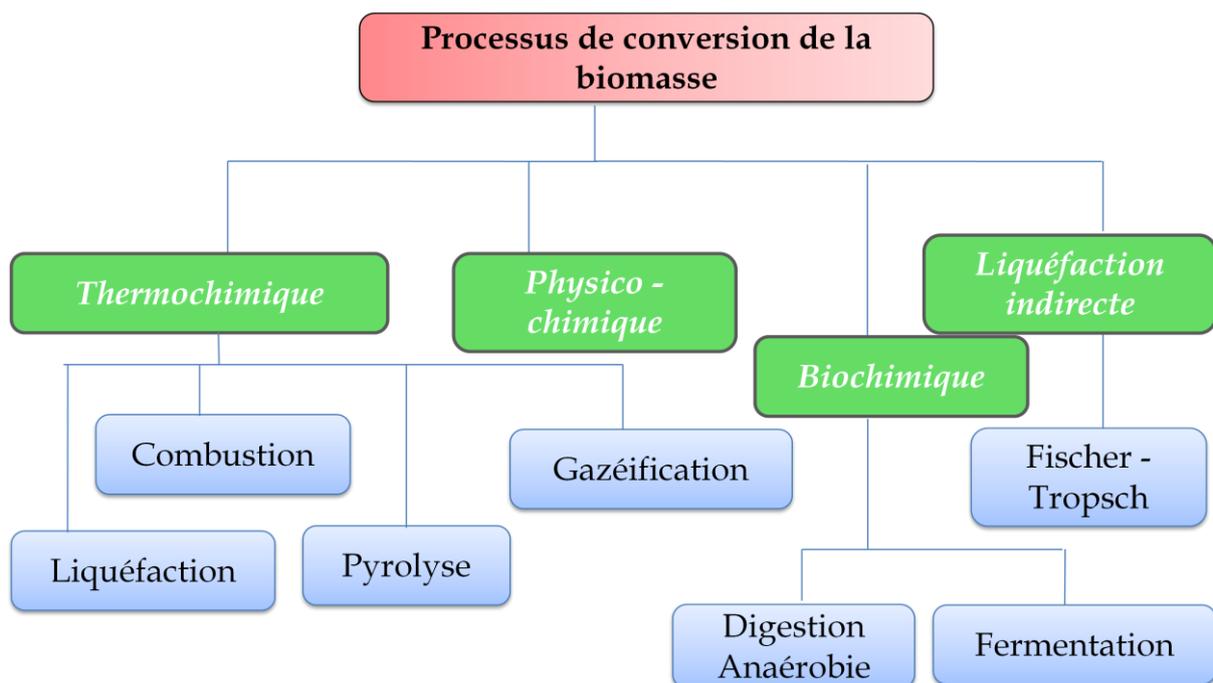


Figure I.4. Différents procédés de valorisation de la biomasse

I.3.5.1. *Processus thermochimique*

Ce processus appelé aussi la voie sèche car il permet d'utiliser surtout la biomasse dite « sèche » tel que le bois sec et la paille, combine la conversion thermique (en présence de chaleur) et la conversion chimique ou la synthèse (réaction entre deux corps). Il regroupe les technologies de la liquéfaction, de la combustion, de la pyrolyse et de la gazéification. Le schéma illustré ci-dessous montre les différents produits obtenus à travers les différentes conversions thermochimiques de la biomasse.

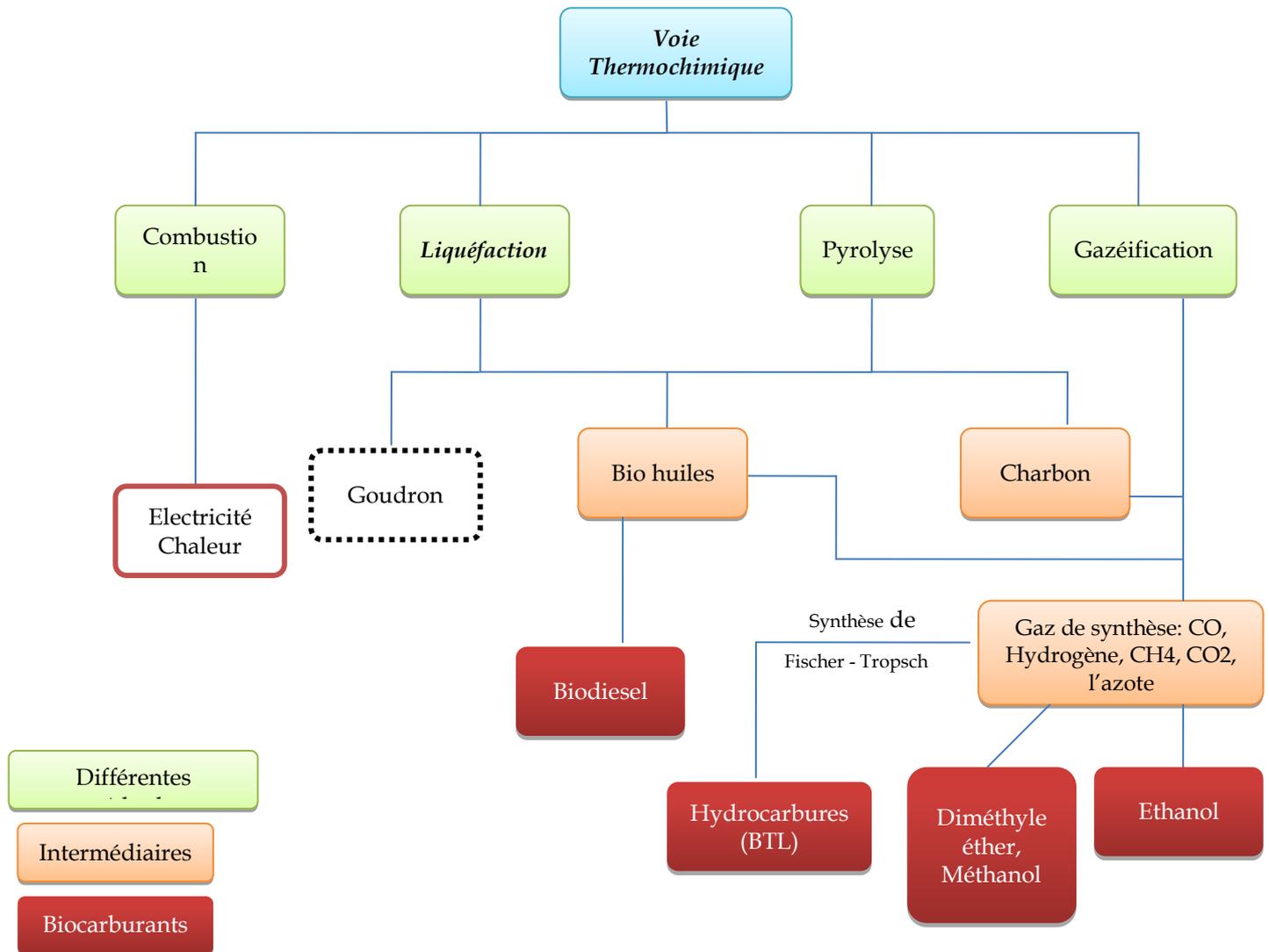


Figure I.5. *Processus thermochimique*

I.3.5.2. *Processus biochimique*

Ce processus valorise surtout la biomasse dite humide. Il est basé sur une décomposition en présence de bactéries. Il regroupe deux filières : la fermentation des

plantes amylacées (blé, maïs, patate douce) et les plantes sucrées (betterave, canne à sucre) destinée à la production de biocarburants de première génération : le bioéthanol (pour les véhicules à essence) et la digestion anaérobie destinée au biogaz: le méthane et le gaz carbonique.

I.3.5.3. Liquéfaction indirecte

C'est un procédé qui permet la transformation des gaz de synthèse (Syngaz) en particulier l'hydrogène et le monoxyde de carbone obtenues lors de la gazéification ainsi que la pyrolyse de la biomasse en hydrocarbures liquides (biocarburants) en faisant appel à la synthèse de Fischer - Tropsch.

Franz Fischer et Hans Tropsch ont été les premiers qui ont étudié la conversion des biosyngaz en composés organiques très utiles (Spath et Mann, 2000)

Cette synthèse décrite par l'équation ci-dessous (Schulz, 1999) se déroule à des températures entre 475-625 K et à des pressions très élevées dépendant du produit obtenu et en présence d'un catalyseur. Les produits obtenus sont: le méthane, l'éthane, le propane, le butane, gazole (C₅-C₁₂), diesel (C₁₃-C₂₂). (Demirbas, 2010) Le but de cette synthèse est d'allonger la chaîne carbonée à partir du mélange gazeux CO + H₂.



I.3.5.4. Processus physico-chimique

Ce processus concerne en premier lieu la valorisation des plantes oléagineuses pour produire du biodiesel à l'aide d'un procédé connu sous le nom d'estérification ou transestérification. D'autres matières grasses peuvent être utilisées pour produire du biodiesel tel que les huiles usagées et les graisses animales ayant le statut de déchets (après traitement, purification et ensuite l'estérification).

I.3.6 Biofuels (Biocarburants)

Le terme biocarburant se réfère aux carburants *liquides* (comme l'éthanol, méthanol, F-T diesel, et le biodiesel) ou *gazeux* (tel que le méthane) et qui sont issus principalement de la biomasse. L'intérêt majeur de l'utilisation des biocarburants c'est qu'ils offrent plusieurs bénéfices incluant: réduction des émissions à effet de serre (GES), un développement durable (Reijnders, 2006), et une biodégradabilité (Puppan, 2002).

Les biocarburants sont classés suivant leurs technologies de production, on distingue alors trois générations:

➤ *Les biocarburants de première génération*: ils sont principalement de deux types le bioéthanol et le biodiesel:

▪ Les plantes amylacées (telle que le blé et le maïs) et les plantes sucrées (telle que la betterave et la canne à sucre) sont converties par différentes voies pour produire du *bioéthanol*.

▪ Les plantes végétales telles que le soja, le colza et le tournesol ainsi que les graisses animales donnent après conversion le *biodiesel*.

➤ *Les biocarburants de deuxième génération*: ils sont issus de sources lignocellulosique tel que le bois, la paille,...leur exploitation permet de produire de l'éthanol dit bioéthanol de deuxième génération et du biogaz. D'autres végétaux non comestibles peuvent être exploités pour la production de biocarburants de deuxième générations tel que le biodiesel, on peut citer : le Jatropha (originaire d'Amérique centrale ou du sud), et le Miscanthus(originaire d'Afrique et d'Asie du sud). On peut également citer les biohuiles et le biogaz obtenus par voie thermochimique.



Jatropha

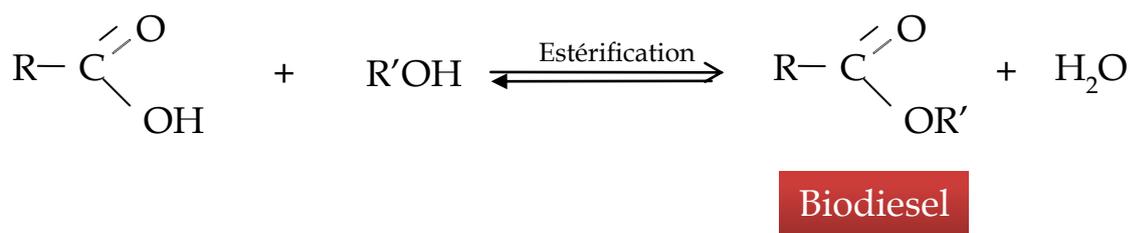
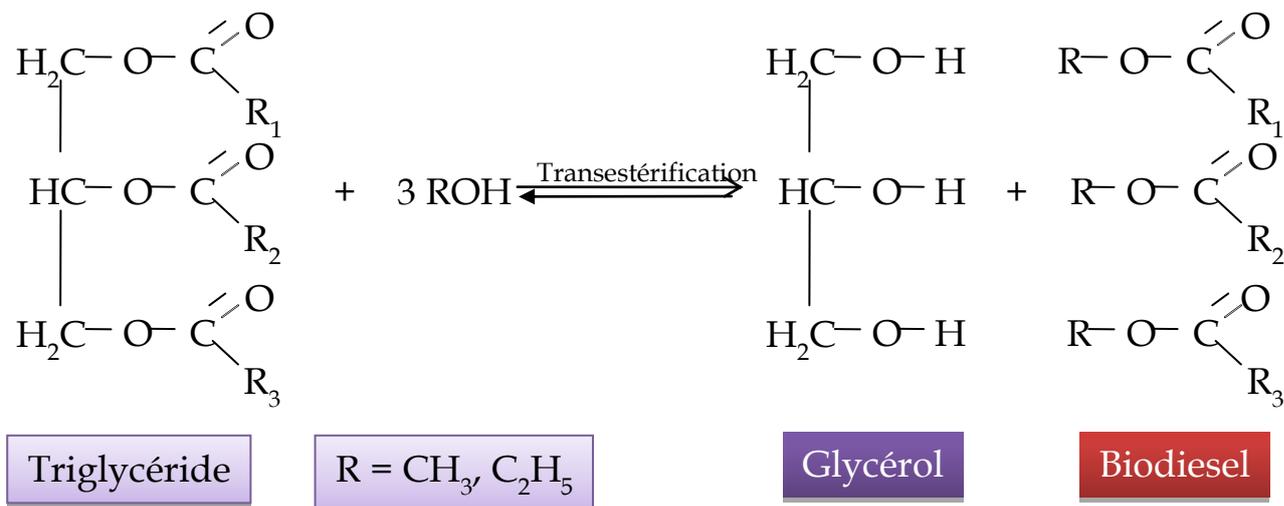


Miscanthus

➤ *Les biocarburants de troisième génération* : C'est un procédé encore à l'étude qui s'appuie sur la conversion de la biomasse aquatique et les microorganismes tels que les microalgues (*C. Vulgaris*). Les produits obtenus sont le biodiesel, le bioéthanol et le biohydrogène. (Ahmed *et al.*, 2013)

I.3.7 Biodiesel

Le biodiesel est un ester méthylique (ou éthylique) d'acide gras ou d'huile végétale obtenu soit par estérification d'acide gras ou une transestérisation des triglycérides avec le méthanol (ou l'éthanol) en présence d'un catalyseur (un acide, une base, ou une enzyme). Le but de la transestérisation des huiles végétales est de faire diminuer la viscosité de l'huile (Demirbas, 2010).



Le biodiesel peut être utilisé directement dans les moteurs avec un rapport de 100% (B100) comme il peut être mélangé avec le diesel avec différentes proportions : 5% (B5), 20% (B20) sans aucune modification dans les moteurs. Il est meilleur que le diesel en terme de biodégradabilité, de teneur en soufre, et en aromatique. (Bala, 2005)

I.3.8 Le glycérol

Le glycérol appelé aussi glycérine est le sous-produit majoritaire de la réaction de transestérisation des huiles végétales avec environ 10% en poids du produit totale (Ayoub *et al.*, 2012 ; Leoneti *et al.*, 2012). Il est utilisé dans différents domaines : le domaine médicale, en cosmétique et dans l'alimentation, en plus de son utilisation comme matière première

dans l'industrie chimique tel que sa conversion en 1,3-propanediol ; 1,2-propanediol ; dihydroxyacétone et l'acide succinique.

Etant donné que la production du biodiesel engendre la formation du glycérol et de l'eau ainsi que des quantités d'alcool (éthanol ou méthanol) qui n'ont pas réagi, leurs séparation et la purification de ce dernier nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques et thermophysiques de ces systèmes binaires et multicomposants.

L'objectif de cette thèse est alors, l'étude des propriétés thermophysiques du glycérol, du 1,3-propanediol et de leurs mélanges binaires avec l'eau, le méthanol et l'éthanol ainsi qu'une étude des équilibres liquide vapeur de ces systèmes binaires. L'intérêt de ce travail se situe à deux niveaux, d'une part enrichir les banques de données et d'autre part mieux comprendre les interactions mise en jeu dans de tels mélanges.

REFERENCES

- Ahmed, E. M. A.; Leite, G. B.; Hallenbeck, P. C. Addressing the challenges for sustainable production of algal biofuels: II. Harvesting and conversion to biofuels. *Environmental Technology*. **2013**, 34:13-14, 1807-1836.
- M. Ayoub, A. Z. Abdallay, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2012**, 16, 2671.
- Balla, B. K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Edu Sci Technol.* **2005**, 15, 1-45.
- Cucchilla, F., D'Adamo, I. Issue on supply chain of renewable energy. *Energy Conversion and Management*. **2013**, 76, 774-780.
- Damien, A. *La biomasse énergie (définition, ressource, usage)*. Edit. Dunot, **2008**.
- Demirbas, A. *biofuels. Green Energy and Technology*. Edit. Springer. **2009**, 45-85.
- Demirbas, A. *biorefineries. Green Energy and Technology*. Edit. Springer. **2010**.
- Glasser, W. G. Sarkanen, S. *Lignin : Properties and Materials*. American Chemical Society, Washington, DC. **1989**.
- Goldstein, I. S. *Organic chemical from biomass*, CRC Press, Boca Raton, FL. **1981**.
- Khan, M.J.; Iqbal, M.T.; Quaiçoe, J.E. River current energy conversion systems: Progress, prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2008**, n°12, 2177-2193.
- Multon, B. *Production d'énergie électrique par sources renouvelables. Technique de l'ingénieur*. **2009**.
- Ngo, C. *analyse et perspective énergétique mondiale. Technique de l'ingénieur*. **2009**.
- A. B. Leoneti. V. Aragão-Leoniti, S. Valle-Walter-Borges de Oliveira. *Renew. Energy*. **2012**, 45, 138.
- Poitrat, E. *Biocarburants. Techniques de l'Ingénieur*. **1999**.
- Poitrat, E. *Biocarburants. Techniques de l'Ingénieur*. **2009**.
- Puppen, D. *environmental evaluation of biofuels. Periodica Polytechnica Ser Soc Man Sci*. **2002**, 10, 95-116.
- Reijnders, L. *conditions for the sustainability of biomass based fuel use. Energy Policy*. **2006**, 34, 863-876.
- Schulz, H. *Short history and present trends of FT synthesis. Appl. Catal. A General*. **1999**, 186, 1-16.

- Spath, P. L., Mann, M. K. life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming. **2000**, TP-570-27637, November. National renewable energy Laboratory, Golden, CO.
- Timell, T.E. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Sci Technol.* **1967**, 1, 45-70.
- Wenzel, H. F. J, Brauns, D.A. The chemical technology of wood. Academic press, New York. **1970**.

Sites internet:

- <http://energiesrenouvelables.consoneo.com>
- <http://portail.cder.dz/spip.php?article4445>
- http://www.energies-renouvelables.org/articles/newsletter_17032015/algerie-enr.asp
- http://portail.cder.dz/IMG/article_PDF/article_a4723.pdf
- <https://www.lenergieenquestions.fr/tag/progression-mondiale/>
- www.ren21.net
- <http://biomassetpe.e-monsite.com/pages/histoire-de-la-biomasse.html>

CHAPITRE II

Equilibre liquide- vapeur :

Mesures et Modélisation

Partie -A-

Mesures expérimentales

Cette partie est consacré à la détermination expérimentale des pressions de vapeur de cinq systèmes binaires contenant le glycérol ou le 1,3-propanediol dans l'eau et / ou les alcools (méthanol et éthanol) par une méthode statique, et à prévoir le comportement de ces mélanges à travers le calcul des grandeurs d'excès.

II.A.1. GENERALITES SUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

Les diagrammes de phase sont particulièrement importants pour l'étude des systèmes binaires ou ternaires aussi bien en métallurgie (équilibre entre phases solide et liquide) qu'en physico-chimie (équilibre entre phases liquide et vapeur).

Les équilibres de phase sont représentés par des modèles tels que les modèles d'enthalpie libre d'excès, qui sont adoptés pour prédire les propriétés thermodynamiques (telles les grandeurs molaires partielles, coefficients d'activités, fugacité,...) intervenant dans la caractérisation d'un mélange. Les équilibres liquide-vapeur permettent la séparation des constituants d'un mélange par distillation. La connaissance précise des propriétés thermodynamiques comme par exemple, les équilibres entre phases, l'enthalpie et la capacité calorifique du mélange constitue une condition nécessaire à la conception et l'optimisation des installations et des procédés chimiques. Cette connaissance repose sur les données expérimentales rassemblées dans des bases de données.

Un mélange peut se répartir en plusieurs phases de compositions différentes selon les conditions de température et de pression. La description d'un mélange requiert la connaissance de la pression, de la température et de la composition (Wauquier, 1998).

Les différents processus de transformation se basent sur la variation de l'une ou de plusieurs variables thermodynamiques, à savoir température, pression, volume... Lorsqu'un mélange est sujet à une transformation, il en résulte une succession d'équilibres (thermiques, mécaniques, chimiques...) mettant en jeu une apparition de phases.

Le calcul de l'équilibre entre phases met en jeu les propriétés thermodynamiques du mélange étudié, ce dernier est constitué d'un ensemble de corps purs. Il en résulte donc que le calcul d'équilibre d'un système revient à calculer les propriétés thermodynamiques des corps purs constituant le mélange.

II.A.1.1 Critères d'équilibres entre phases

À l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques d'un composé i dans les phases liquide (L) et vapeur (V) conduit à l'égalité des fugacités de ce même composé dans les deux phases :

$$f_i^L = f_i^V \quad i = 1, N \quad (\text{II.A.1})$$

Les fugacités sont fonctions de la température T , de la pression P et de la composition.

Différents modèles existent pour calculer les équilibres entre phases. Le modèle doit par ailleurs être capable de décrire simultanément les phases gazeuse et liquide. Parmi les modèles capables de répondre à nos exigences, nous pouvons mentionner les différents groupes de modèles: (Smith, 2005)

➤ les modèles de type hétérogène (l'approche γ - ϕ) décrivent la phase liquide par un modèle de coefficients d'activité (γ) et la phase vapeur par une équation d'état faisant appel aux coefficients de fugacité (ϕ), pour la phase vapeur :

$$f_i^V = y_i \phi_i^V(T, P, y)P \quad (\text{II.A.2})$$

Où

y_i est la fraction molaire du composé i dans la phase vapeur.

ϕ_i est le coefficient de fugacité de la phase vapeur.

P représente la pression du système.

Et pour la phase liquide :

$$f_i^L = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^{oL}(T, P)$$

(II.A.3)

Avec

x_i la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

γ_i coefficient d'activité de la phase liquide.

f_i^{oL} la fugacité du composé i à l'état standard.

Par ailleurs, l'expression de la constante d'équilibre liquide - vapeur s'écrit comme :

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\gamma_i(T, P, x) f_i^{oL}(T, P)}{\phi_i^V(T, P, x) P} \quad i = 1, N \quad (\text{II.A.4})$$

A des pressions faibles :

$$f_i^{oL} = P_i^{sat}$$

Où P_i^{sat} représente la pression de vapeur saturante du composé i .

$\phi_i^V = 1$ (la phase vapeur se comporte comme une solution idéale)

L'équation (II.A.4) se simplifie en :

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\gamma_i(T, P, x)P_i^{sat}}{P} \quad i=1, N \quad (\text{II.A.5})$$

Quand la phase liquide se comporte comme une solution idéale, $\gamma_i=1$ et

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{y_i}{x_i}$$

Par conséquent, nous avons :

$$y_i = x_i \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (\text{II.A.6})$$

C'est la loi de Raoult et qui représente le comportement idéal des deux phases liquide et vapeur.

D'après les équations (II.A.5) et (II.A.6), la non-idéalité des deux phases se caractérise par γ_i .

$\gamma_i < 1$ représente une déviation négative par rapport à la loi de Raoult.

$\gamma_i > 1$ représente une déviation positive par rapport à la loi de Raoult.

Ces méthodes sont utilisées pour représenter l'hétérogénéité du système traité. Leur application couvre le domaine des basses pressions et concernent les mélanges pouvant conduire à des interactions de types associations chimique et /ou polaire. Il faut noter que ces méthodes ne satisfont pas la continuité existante dans la zone critique entre l'état vapeur et l'état liquide. (SimulisThermodynamics, 2004)

➤ les modèles de type homogènes (l'approche ϕ - ϕ) consistent à décrire les deux phases par une même équation d'état permettant ainsi d'assurer une continuité au point critique.

L'expression de la fugacité du constituant i est de la même forme pour les deux phases:

$$f_i = z_i \phi_i(T, P, z)P \quad \text{Avec } z = x \text{ ou } y \quad (\text{II.A.7})$$

La constante d'équilibre K_i sera égale au rapport du coefficient de fugacité liquide sur le coefficient de fugacité vapeur, soit :

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\phi_i^L(T, P, x)}{\phi_i^V(T, P, y)} \quad i = 1, N \quad (\text{II.A.8})$$

Il faut noter que les équations d'état avec leur règles de mélange classiques tel que SRK, PR,... font partie de cette catégorie de modèle. Le domaine d'application de ces modèles se limite aux systèmes apolaires.

➤ L'approche combinée : C'est une approche homogène avec des règles de mélanges complexes. Certains auteurs ont réussi d'intégrer les modèles d'enthalpie d'excès dans les règles de mélange des équations d'état. (Michelsen, 1990a ; Michelsen, 1990b) a proposé un formalisme appelé MHV (Modified Huron-Vidal) différent de celui proposé par Huron et Vidal (Huron et Vidal, 1979) où l'état de référence choisi pour le calcul de l'enthalpie libre d'excès (pour les règles de mélange de l'équation d'état) est une pression nulle.

➤ Les modèles spécifiques : Ces modèles ont été développés pour certains domaines d'applications tel que les solutions électrolytiques, les acides forts,...(SimulisThermodynamics, 2004)

II.A.1.2 Détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur

La pression de vapeur ou la pression du point d'ébullition (sublimation) d'un corps pur ou d'un mélange peut être déterminée expérimentalement en utilisant différentes méthodes : *statique*, *quasi statique* et *cinétique*. (Partington *et al.*, 1951 ; Frenkel *et al.*, 1993)

Les méthodes statiques et quasi statique consistent à mesurer la température et la pression d'un échantillon au moment où la phase vapeur est en équilibre thermodynamique avec la phase condensée. Le choix de l'instrument dépend de la précision désirée et de l'intervalle de températures et de pressions.

Deux techniques expérimentales sont utilisées pour la mesure de la pression de vapeur :

- Dans la première, l'échantillon est maintenu à température constante. Quand la pression atteint sa valeur d'équilibre, la valeur observée à la température établie est la pression de vapeur.

- Avec la deuxième technique, l'échantillon est maintenu à une pression fixe et le système est susceptible d'atteindre sa température d'équilibre. (Dykyj *et al.*, 1999)

➤ Méthode statique

L'échantillon liquide bien dégazé est placé dans une enceinte fermée, préalablement mise sous vide pour que tout l'air et d'autres impuretés volatiles soient éliminés aussi

complètement que possible, et maintenus à température constante. Quand l'équilibre de phase se produit, la pression exercée par l'échantillon est alors mesurée à l'aide d'un ou plusieurs capteurs. Cette méthode est l'une des méthodes les plus simples et les plus exactes pour mesurer la pression de vapeur, elle a l'avantage de permettre la détermination précise de la pression, de la température et de la composition. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser cette méthode. Le seul inconvénient est que la phase vapeur ne peut être mesurée mais par contre calculée.

➤ *Méthode quasi statique*

Dans les techniques quasi-statiques (ou dynamiques), un taux constant d'ébullition ou d'évaporation est établi, et la pression atteinte dans cet état est supposée la même que la pression d'équilibre.

- Ebulliométrie

Quand un liquide bout, sa vapeur passe à travers un condenseur à reflux et le liquide résultant retourne au réservoir formant ainsi un cycle régulier. En général, à une pression donnée maintenue constante dans la partie supérieure du condenseur, et à l'équilibre, la température du liquide et de la vapeur mesurée est la température d'ébullition.

D'une façon général, l'ébulliométrie est une méthode recommandée pour la détermination de la température d'ébullition d'un échantillon à différentes pressions.

Une variante de cette technique est le double ébulliomètre. Dans cette technique, deux ébulliomètres appariés sont connectés à la même pression externe, à la partie supérieure du condenseur. Un échantillon standard avec une pression de vapeur connue est placé dans l'un des deux ébulliomètres et dans l'autre, l'échantillon à étudier est introduit. Lorsque l'équilibre est atteint, les deux parties sont à la même pression. Pour les composés organiques, l'eau, le benzène ou le décane sont souvent utilisés comme échantillons standards.

- Méthode de transpiration

Dans cette méthode, un flux régulier de gaz inerte passe à travers un échantillon maintenu à une température donnée. La quantité de cet échantillon est mesurée par des techniques analytiques. Cette quantité est ensuite convertie en pression partielle en appliquant la loi des gaz parfaits et la pression totale d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles des gaz qui le composent. La pression partielle de

l'échantillon est égale à sa pression de vapeur, cette méthode est applicable aux substances solides ou liquides.

➤ Méthode cinétique

Dans les méthodes cinétiques, un taux constant d'évaporation, pas nécessairement proche de l'équilibre, est établi et mesuré. La température est constante, mais la pression n'est pas directement mesurée mais plutôt calculée à partir du taux d'évaporation en utilisant des théories cinétiques.

On rappelle qu'on a utilisé dans ce travail la méthode statique pour déterminer expérimentalement les équilibres liquide vapeur des solutions contenant des polyols en faisant appel à l'approche γ - ϕ . L'appareil statique utilisé a été développé au Laboratoire Multimatériaux et Interface, UMR 5615 (Université Claude Bernard - Lyon I).

II.A.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET DESCRIPTION DU DISPOSITIF

La première version de l'appareil statique a été réalisée par Sasse (Sasse, 1988). Plusieurs modifications ont été apportées par Mokbel (Mokbel, 1995) et enfin Negadi (Negadi, 2001). 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 :

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

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

L'ensemble de l'appareil illustré sur le schéma (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.

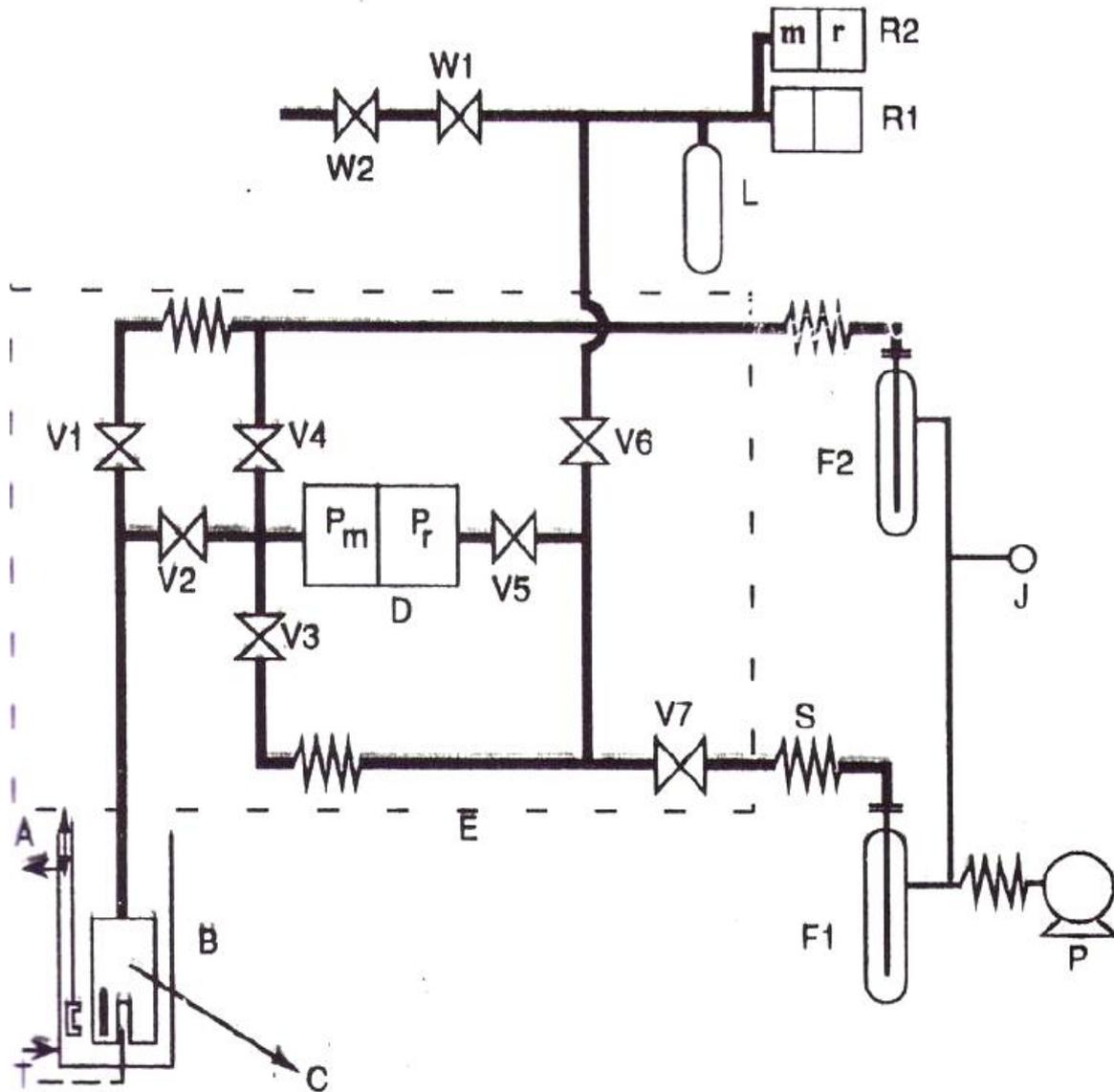


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental

Légende du dispositif expérimental

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 : $10^{-5} < P/\text{mmHg} < 11$. Pm : partie mesure ; Pr : 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 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., Gamme de pression : $300 < P \text{ mmHg} < 1400$
S	Soufflet de dilatation en acier inoxydable – diamètre ½
T	Thermocouple cuivre – constantan
V _{1.2.3.4.5.6.7}	Vannes à diaphragme haut vide. haute température Hoke type 4618 N4M (passage droit) ou 4628 N4M (passage d'équerre).
W ₁	Vanne d'arrêt Hoke type 1751 G4Y
W ₂	Vanne à aiguille Hoke type 1315 G2Y

L'appareil (capteur "Datamétries" 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 "bypass" 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".

Selon le domaine de pression, différents capteurs sont utilisés :

Dans ce domaine de faibles pressions ($0.1 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$), 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 :

$$P = P_m - P_r \quad (\text{II.A.9})$$

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

Pour le 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 Datamétries, mais cette fois-ci la partie référence du Datamétries 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 Datamétries 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:

$$P = (P_m - P_r)_{\text{datametrics}} - P_{\text{abs(Rosemount1)}} \quad (\text{II.A.10})$$

Dans le 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:

$$P = (P_m - P_r)_{\text{datametrics}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount2}} \quad (\text{II.A.11})$$

($P_{R2} \cong 0.1 \text{ Pa}$)

Pour des mesures de pression de vapeur supérieures à la pression atmosphérique ($100 \leq P / \text{kPa} \leq 187$), l'air introduit pour équilibrer les deux branches du capteur "Datametrics" D ne suffit plus. Il est nécessaire alors de mettre en liaison la partie référence "Datametrics" 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:

$$P = (P_m - P_r)_{\text{data}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount2}} + P_{\text{atm}} \quad (\text{II.A.12})$$

II.A.3. LES PRODUITS ETUDIÉS

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, leur pureté, CAS #, et provenance.

Produits	Pureté	CAS #	Masse molaire	Provenance
Glycérol	>99%	56-81-5	92.09	Sigma-Aldrich
1,3-Propanediol	99.6%	504-63-2	76.10	Acros
Méthanol	99.5%	67-56-1	32.04	E.Merck
Ethanol	>99.9%	64-17-5	46.07	Prolabo
Eau	-	7732-18-5	18.00	-

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.

II.A.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.A.4.1 Lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine

Les systèmes étudiés aux températures comprises entre 273.15 K et 363.15 K, avec des pas de 10 degrés sont :

Eau (1) + Glycérol (2)	273.15 K < T < 363.15 K
Méthanol (1) + Glycérol (2)	273.15 K < T < 363.15 K
Ethanol (1) + Glycérol (2)	273.15 K < T < 353.15 K
Eau (1) + 1,3-propanediol (2)	273.15 K < T < 363.15 K
Méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)	273.15 K < T < 343.15 K

Les pressions mesurées ont été représentées par l'équation d'Antoine (Eq. II.A.13). Les paramètres A, B et C sont spécifiques de la substance considérée.

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (\text{II.A.13})$$

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

Il convient de souligner que les unités de température, de pression et la base des logarithmes varient selon les auteurs.

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 :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{\text{moyen}} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (\text{II.A.14})$$

n étant le nombre de points expérimentaux.

Le tableau II.2. 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.

II.A.4.2 Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker

La connaissance des équilibres liquide vapeur repose avant tout sur les données expérimentales: la température, la pression et la composition (fractions molaires) de chacune des phases en équilibre. Ainsi, pour que cette étude soit complète, il faut faire appel à des équations et des méthodes qui permettent de calculer la fraction molaire de la phase vapeur y_i (n'étant pas possible de la mesurer expérimentalement en utilisant la méthode statique) et l'énergie molaire d'excès de Gibbs G^E . A cet effet, l'équation de Gibbs-Duhem par ajustement des données isothermes a été utilisée pour le calcul de la composition de la phase vapeur y en adoptant la méthode itérative de Barker (Barker, 1953), dont nous rappelons les relations de base.

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 :

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{II.A.15})$$

Ce qui se traduit par la relation :

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \exp \left[\int_{P_i}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] \quad (\text{II.A.16})$$

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 :

$$P = \gamma_1 x_1 p_1 + \gamma_2 x_2 p_2 \quad \text{II.A.17)}$$

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

$$p_1 = P_1 \exp \left[\frac{\left(V_1^L - B_{11} \right) \left(P - P_1 \right) - P \delta_{12} y_2^2}{RT} \right] \quad \text{(II.A.18)}$$

$$p_2 = P_2 \exp \left[\frac{\left(V_2^L - B_{22} \right) \left(P - P_2 \right) - P \delta_{12} y_1^2}{RT} \right] \quad \text{(II.A.19)}$$

$$\text{Avec } \delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2 B_{12}^E \quad \text{(II.A.20)}$$

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

Les volumes molaires V_i , ont été calculés en utilisant la méthode de Rackett. Les coefficients du Viriel B_{ij} ont été estimés par la corrélation de Tsonopoulos (Tsonopoulos, 1974 ; Tsonopoulos, 1975).

Le polynôme de Redlich-Kister (II.A.21) est choisi pour représenter l'enthalpie libre d'excès molaire G^E :

$$G^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{j=1}^m R T G_j (2x_1 - 1)^{j-1} \quad \text{(II.A.21)}$$

m étant le nombre de G_j considérés

Pour les cinq systèmes étudiés, des polynômes de degré $m = 4$ se sont révélés suffisants, sauf pour le système méthanol (1) + glycérol (2) où $m = 3$.

Rappelons les relations :

$$G^E = x_1 \overline{G}_1^E + x_2 \overline{G}_2^E \quad (\text{II.A.22})$$

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \frac{\delta[(n_1 + n_2) G^E]}{\delta n_i} \quad (\text{II.A.23})$$

La dérivation indiquée ci-dessus conduit aux expressions :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{j=1}^m \left\{ G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [(2j-1)x_1 - x_2] \right\} \quad (\text{II.A.24})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{j=1}^m \left\{ G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [x_1 - (2j-1)x_2] \right\}$$

(II.A.25) Les coefficients d'activité γ_i satisfont à l'équation de Gibbs-Duhem (écrite de façon isotherme et en négligeant le volume d'excès) :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (T, P = \text{constantes}) \quad (\text{II.A.26})$$

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

$$\sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|^2$$

Il en résulte les valeurs optimales des coefficients d'activité γ_i au moyen des relations (II.A.24) et (II.A.25). A chaque itération, la fraction molaire dans la phase gazeuse de chaque constituant y_i est calculée ainsi :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i}{P} P_i \quad (\text{II.A.27})$$

II.A.5. DISCUSSIONS DES RESULTATS

II.A.5.1 Pressions de vapeur des corps purs

En utilisant l'appareil statique décrit précédemment, seule la tension de vapeur de l'eau a été mesurée expérimentalement dans un intervalle de température entre 273.16K et 363.19K. Les valeurs expérimentales obtenues sont regroupées dans le tableau II.3.

Nos valeurs expérimentales sont en bon accord avec un écart de 0.02% par rapport à celles rapportées par Belabbaci (Belabbaci, 2009) et Chiali-Baba Ahmed (Chiali-Baba Ahmed, 2011) dans un intervalle de température entre 298 K et 363.15 K.

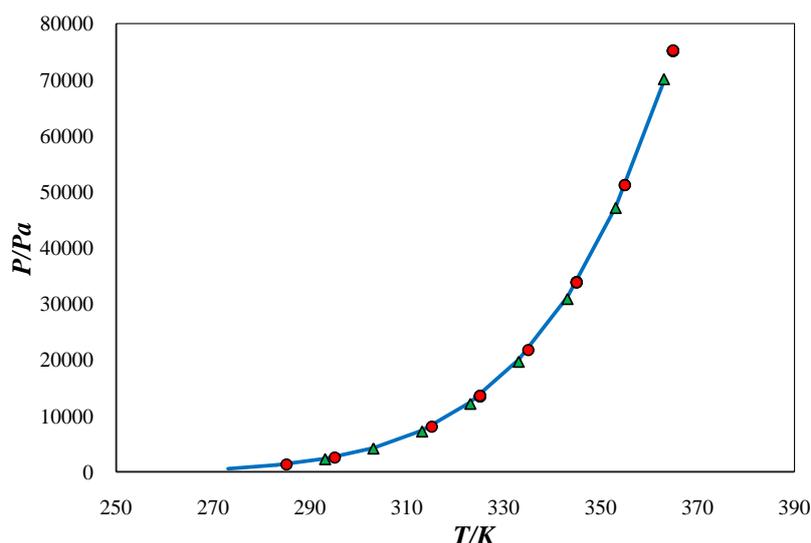


Figure II.2. Equilibre liquide vapeur de l'eau à différentes températures: (—) Valeurs expérimentales; (●), Belabbaci et al. (Belabbaci et al., 2009); (▲), Chiali-Baba Ahmed et al. (Chiali-Baba Ahmed et al., 2011).

Concernant le glycérol, le 1,3-propanediol, le méthanol et l'éthanol, les valeurs des pressions de vapeur saturante utilisées proviennent de la littérature ; elles sont mentionnées dans le tableau II.2.

II.A.5.2 Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

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.

La méthode de Barker a été utilisée pour estimer les propriétés x_1 , y_1 , et les énergies molaires d'excès de Gibbs G^E en plus des écarts entre les pressions expérimentales et calculées, $\delta P/P\%$.

Les G_j du polynôme de Redlich-Kister optimisés et les écarts type correspondants sont regroupés dans le tableau II.4., pour tous les systèmes étudiés.

II.A.5.2.1. Système eau (1) + glycérol (2)

Le tableau II.5. rassemble les paramètres d'Antoine A, B, C, obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et t en °C), pour chaque composition étudiée. L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0.08% et 0.67%.

A partir du tableau II.10. regroupant toutes les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système eau (1) + glycérol (2), telles que la fraction molaire x_1 et La pression expérimentale P_{exp} pour chaque isotherme et de la figure II.3., les données de pressions du présent travail sont en bon accord avec celles obtenues à l'aide de la méthode de Barker.

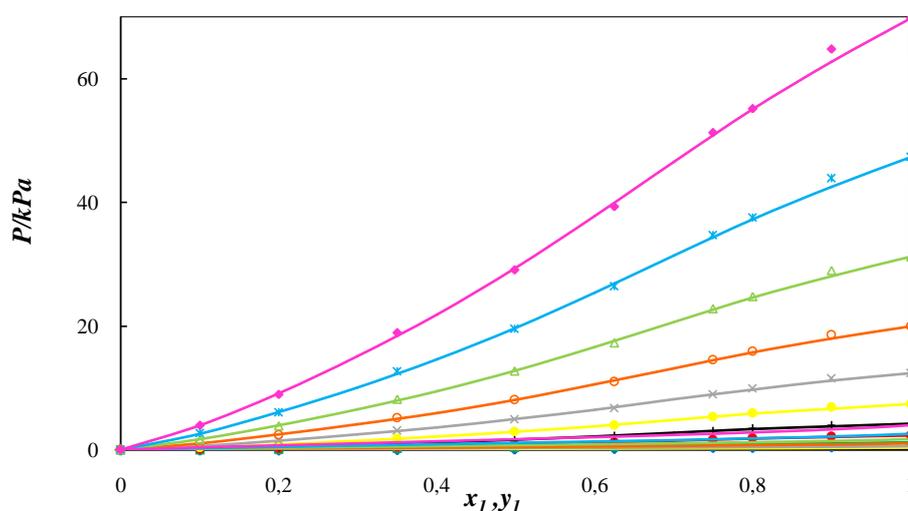


Figure II.3. : Comportement P - $x(y)$ expérimental et calculé pour le système eau (1) + glycérol (2) à différentes températures: (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (*), 353.15 K ; (◆) 363.15 K ; (—), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Nos valeurs de pression de vapeur saturée sont en bon accord avec les résultats obtenues par Soujanya (Soujanya et al, 2010) et Coelho (Coelho et al, 2011) dans l'intervalle $323.15 \text{ K} < T < 363.15 \text{ K}$. (figure II.4.). Il faut signaler qu'aucun de ces auteurs cités n'a pu mesurer les tensions de vapeur de ce système à des températures inférieures à 326 K.

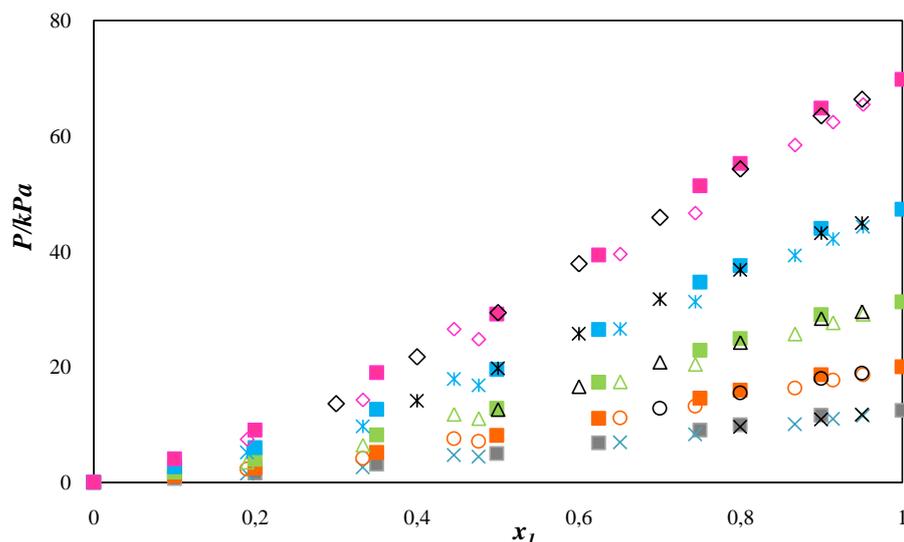


Figure II.4. Pression de vapeur en fonction de la composition du système eau (1) + glycérol (2) à différentes températures: ce travail (■) 323.15 K; (●) 333.15 K; (▲) 343.15 K; (★) 353.15 K; (◆) 363.15 K; Soujanya et al., (Soujanya et al., 2009) : (×) 323.15 K; (○) 333.15 K; (△) 343.15 K; (*) 353.15 K; (◇) 363.15 K; Coelho et al., (Coelho et al., 2011) : (×) 323.15 K; (○) 333.15 K; (△) 343.15 K; (*) 353.15 K; (◇) 363.15 K.

La variation isotherme de l'énergie d'excès de Gibbs G^E en fonction de la fraction molaire x_1 en eau à différentes températures est représentée dans la figure II.5. On peut remarquer que dans tout l'intervalle de température compris entre 273.15 K et 363.15 K, le glycérol aqueux présente un comportement négatif de G^E pour toute la gamme de composition.

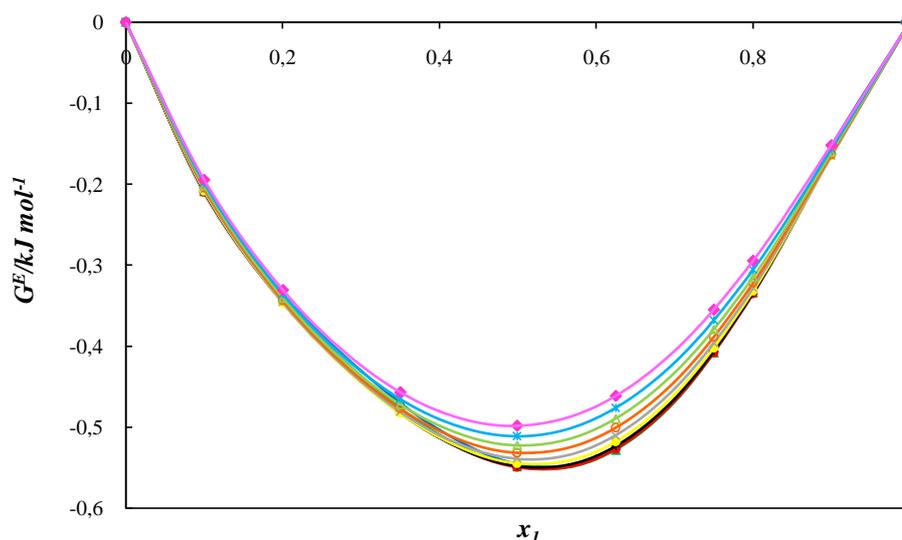


Figure II.5 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système eau (1) + glycérol (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (×) 323.15 K ; (○) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (*) 353.15 K ; (◆) 363.15 K

La valeur équimolaire de G^E décroît légèrement avec l'augmentation de la température passant de -545 J. mol^{-1} ($T = 273.15 \text{ K}$) à -549 J. mol^{-1} ($T = 293.15 \text{ K}$) puis croît jusqu'à -498 J. mol^{-1} à $T=363.15 \text{ K}$.

II.A.5.2.2. Système méthanol (1) + glycérol (2)

Les paramètres d'Antoine A, B et C obtenus lors du lissage des valeurs expérimentales (P_{exp}, t), pour chaque composition étudiée, sont regroupés dans le tableau II.6. Les écarts moyens varient entre 0.03% et 0.78%.

Les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire méthanol (1) + glycérol (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 sont rassemblés dans le tableau II.11. La figure (II.6.) montre que la méthode de Barker a bien lissée les résultats expérimentaux.

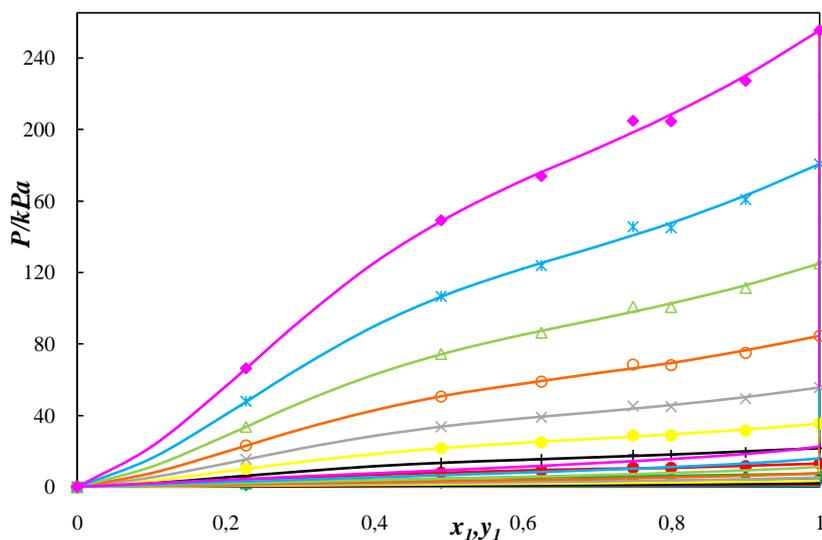


Figure II.6. : Comportement $P-x(y)$ expérimental et calculé pour le système méthanol (1) + glycérol (2) à différentes températures: (\blacklozenge) 273.15 K ; (\blacktriangle) 283.15 K ; (\bullet) 293.15 K ; ($+$) 303.15 K ; (\bullet) 313.15 K ; (\times) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (\triangle) 343.15 K ; ($*$) 353.15 K ; (\blacklozenge) 363.15 K ; (—), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

La figure (II.7.) représente la variation d'énergie d'excès de Gibbs à différentes températures. Dans tout le domaine de température, le système méthanol (1) + glycérol (2) présente une forme sinusoïdale pour G^E . Pour les mélanges équimolaires, la valeur de G^E diminue de façon régulière avec l'augmentation de la température et passe de 279 J. mol^{-1} ($T = 273.15 \text{ K}$) à 199 J. mol^{-1} ($T = 363.15 \text{ K}$).

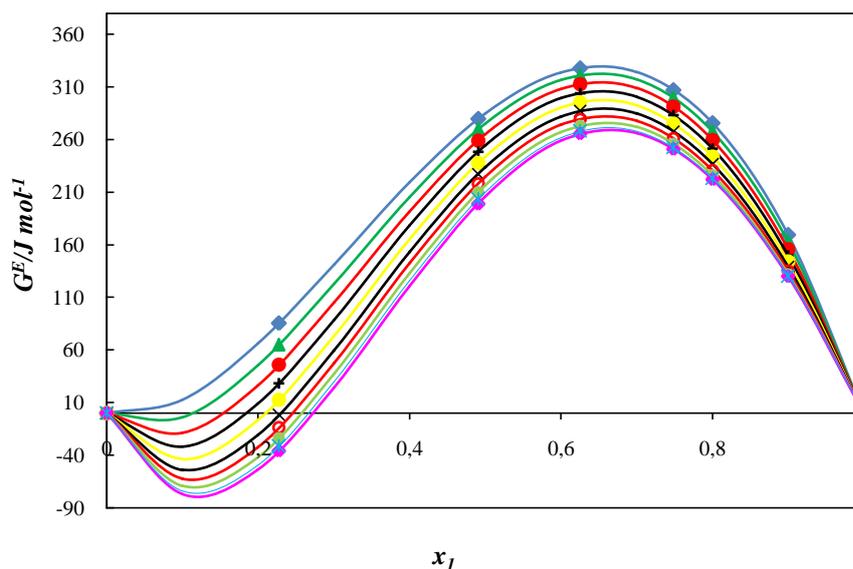


Figure II.7. : Energie molaire d'excès de Gibbs du système méthanol (1) +glycérol (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K , (*) 353.15 K ; (◆) 363.15 K.

II.A.5.2.3. Système éthanol (1) + glycérol (2)

Le système éthanol (1) + glycérol (2) a été étudié dans un intervalle de température compris entre 273.15 K et 353.15 K.

Pour chaque composition étudiée du système éthanol (1) + glycérol (2), les paramètres d'Antoine A, B, C, obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et t en °C), sont rassemblés dans le tableau II.7. L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0.01% et 1.36%.

Le tableau II.12. regroupe les valeurs des compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , des pressions de vapeur expérimentales P , des 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 éthanol (1) + glycérol (2). Dans tout l'intervalle de composition, le comportement P-x(y) expérimental est correctement lissé dans la figure (II.8).

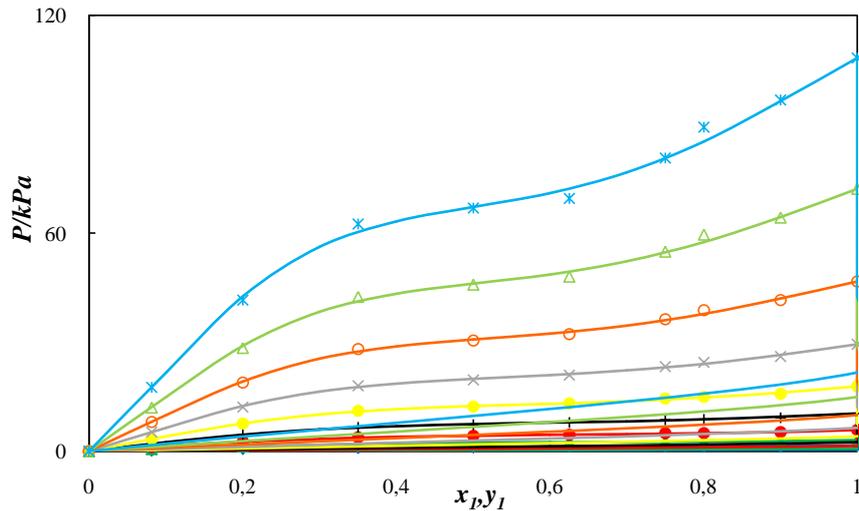


Figure II.8. : Comportement P - x (y) expérimental et calculé pour le système éthanol (1)+glycérol (2) à différentes températures: (◆) 273.15 K ;(▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K; (+) 303.15 K; (●) 313.15 K; (X) 323.15 K; (O) 333.15 K; (△) 343.15 K ;(*) 353.15 K; (—), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

La comparaison de nos résultats expérimentaux de pression avec celles rapportées par Coelho *et al.* (Coelho *et al.*, 2011) et Veneral *et al.* (Veneral *et al.*, 2013) a abouti à de bonne concordance comme le montre la figure (II.9.) dans l'intervalle de température compris entre 323.15 K et 353.15 K, et 303.15 K et 353 K respectivement. Une légère déviation a été observée à 353 K. Aucun de ses auteurs cités n'a pu mesurer les tensions de vapeur de ce système à des températures inférieures à 295 K.

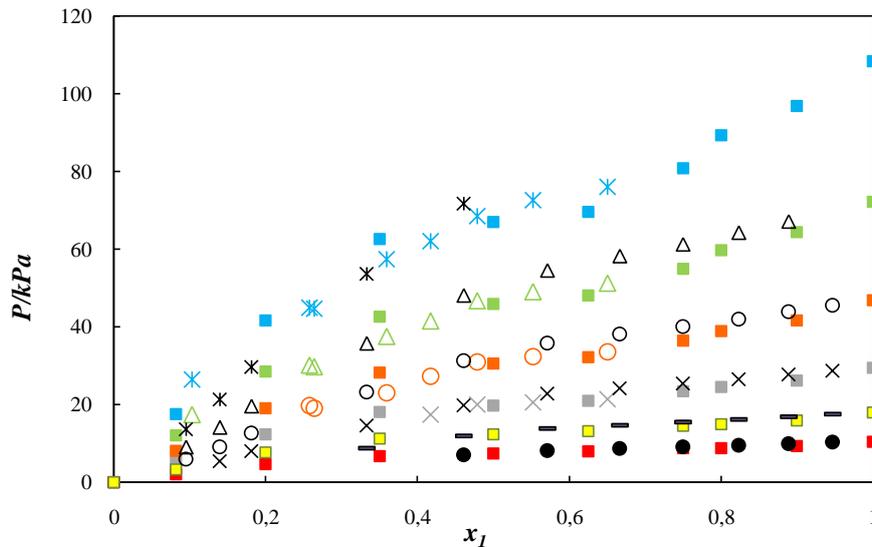


Figure II.9. Pression de vapeur en fonction de la composition du système éthanol (1) + glycérol (2) à différentes températures: ce travail (■) 303.15 K; (■) 313.15 K; (■) 323.15 K; (■) 333.15 K; (■) 343.15 K; (■) 353.15 K; Coelho *et al.*, (Coelho *et al.*, 2011) : (x) 323.15 K; (o) 333.15 K; (△) 343.15 K; (*) 353.15 K; Veneral *et al.*, (Veneral *et al.*, 2013) : (●) 303.15 K; (-) 313.15 K; (x) 323.15 K; (o) 333.15 K; (△) 343.15 K; (*) 353.15 K.

L'évolution des enthalpies libres molaires d'excès en fonction de la fraction molaire en éthanol dans tout l'intervalle de température est illustrée dans la figure (II.10.).

Dans l'intervalle de composition étudiée, l'énergie de Gibbs d'excès est positive aux différentes températures et diminue régulièrement avec l'augmentation de la température. Les courbes représentant les variations des isothermes de G^E équimolaire décroît avec l'augmentation de la température de 798 J. mol^{-1} à ($T = 273.15\text{K}$) à 734 J. mol^{-1} ($T = 353.15\text{K}$).

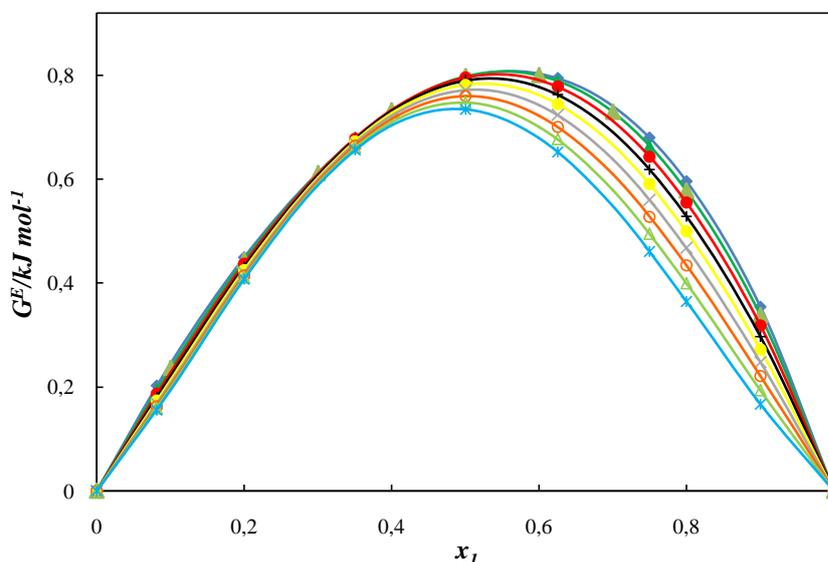


Figure II.10. : Energie molaire d'excès de Gibbs du système éthanol (1) + glycérol (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K , (*) 353.15 K.

II.A.5.2.4. Système eau (1) + 1, 3-propanediol (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.8. Les écarts moyens varient entre 0.07% et 0.66%.

Les valeurs de x_1 , y_1 , $\delta P/P\%$ et G^E pour les différentes isothermes du système binaire eau (1) + 1,3-propanediol (2), sont données dans le tableau II.13. ; La figure (II.11) montre que la méthode de Barker a bien lissé les résultats expérimentaux.

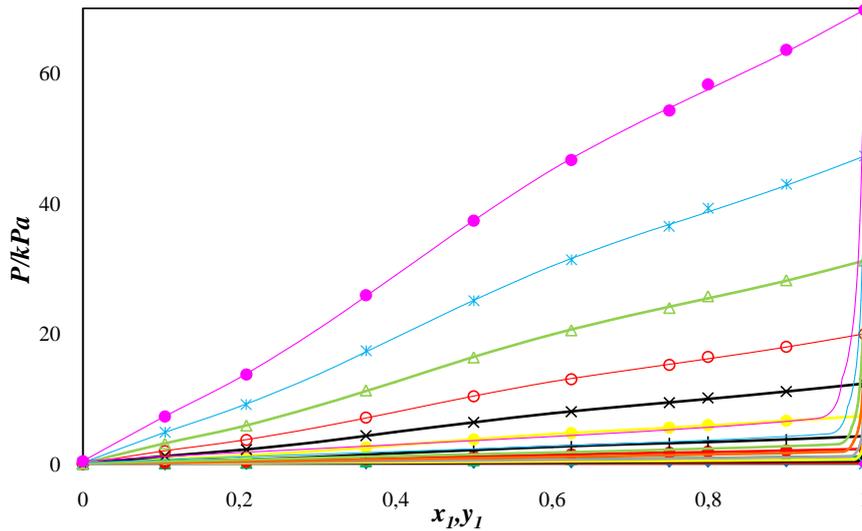


Figure II.11. : Comportement P - x (y) expérimental et calculé pour le système eau (1) + 1,3-propanediol (2) à différentes températures: (◆) 273.15 K ;(▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K; (+) 303.15 K; (●) 313.15 K; (X) 323.15 K; (O) 333.15 K; (△) 343.15 K ;(*) 353.15 K; (◆) 363.15 K; (—), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Parsons *et al.* (Parsons *et al.*, 2003) ont mesuré la pression de vapeur du système eau (1) + 1,3-propanediol (2) à 25°C. La figure (II.12) montre que nos résultats sont en bon accord avec ceux présentés par Parsons *et al.*

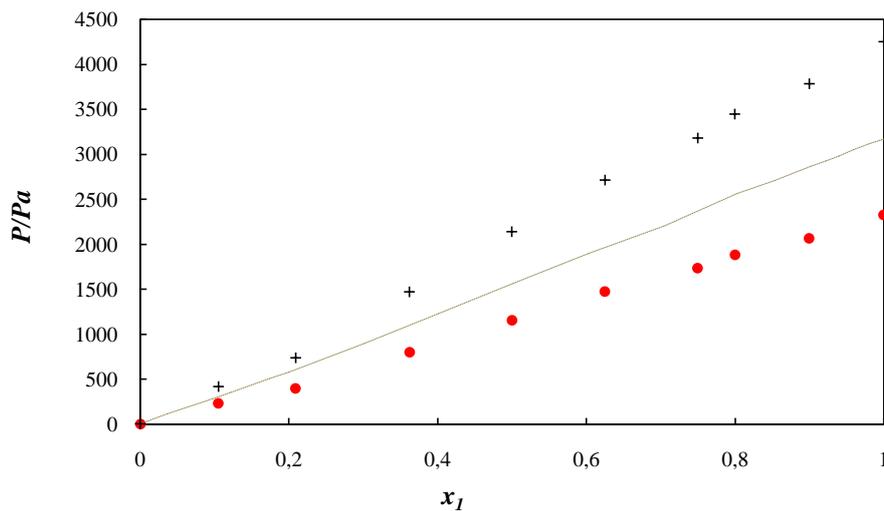


Figure II.12. Pression de vapeur en fonction de la composition du système eau (1) + 1,3-propanediol (2) à différentes températures: ce travail (●), 293.15 K;(+), 303.15 K; Parsons *et al.*(Parson *et al.*, 2003): (...) 298.15K

Les variations de l'enthalpie libre molaire d'excès aux différentes températures sont représentées dans la figure (II.13).

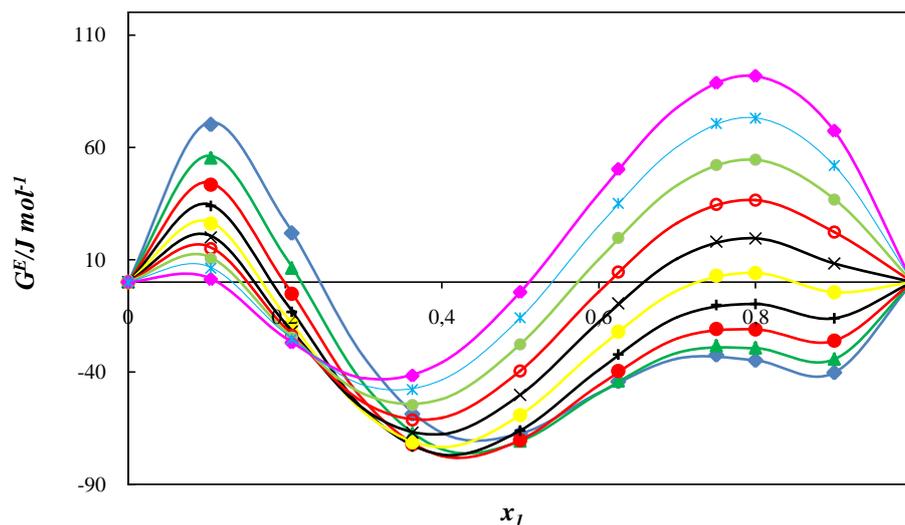


Figure II.13. : Energie molaire d'excès de Gibbs du système eau (1) + 1,3-propanediol (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K , (*) 353.15 K ; (◆) 363.15 K.

Pour toutes les températures, le système eau (1) + 1,3-propanediol (2) présente une forme sinusoïdale de G^E . Pour les mélanges équimolaires, l'énergie de Gibbs décroît légèrement avec l'augmentation de la température de $-67 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (à $T = 273.15 \text{ K}$) à $-71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T = 283.15 \text{ K}$) puis augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à $-5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 363.15 \text{ K}$.

II.A.5.2.5. Système méthanol (1) + 1, 3-propanediol (2)

Le lissage des points expérimentaux (P en mmHg et t °C) effectué à l'aide de l'équation d'Antoine donne les paramètres A , B , C , (tableau II.9). Les écarts varient de 0.07% à 0.66%. Les résultats 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 sont indiqués dans le tableau II.14. La figure (II.14) montre que la méthode de Barker a très bien lissée les résultats expérimentaux.

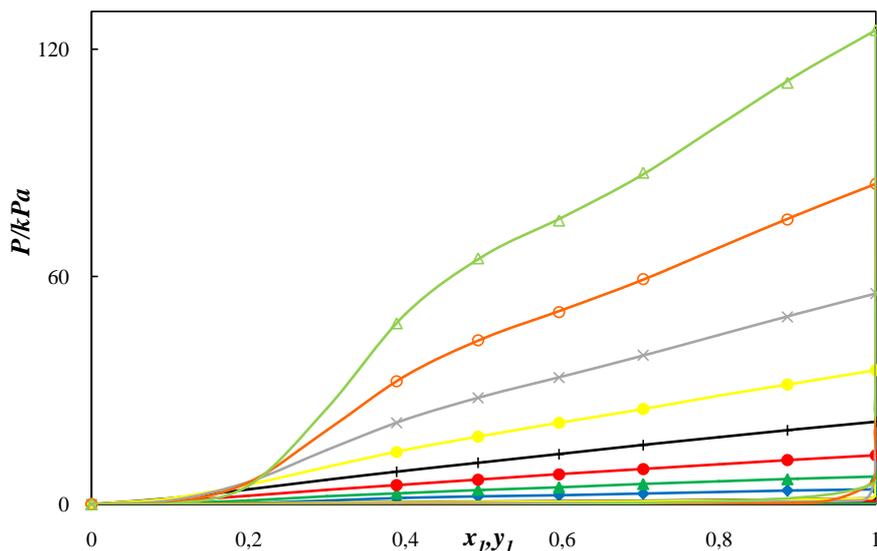


Figure II.14. : Comportement P - x (y) expérimental et calculé pour le système méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) à différentes températures: (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (—), les valeurs calculées en utilisant 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, présente une déviation négative pour toutes les compositions dans le domaine $273.15 \text{ K} < T < 293.15 \text{ K}$ et $293.15 \text{ K} < T < 343.15 \text{ K}$, à l'exception de $T = 293.15 \text{ K}$ pour laquelle une forme sinusoïdale est observée (figure II.15.).

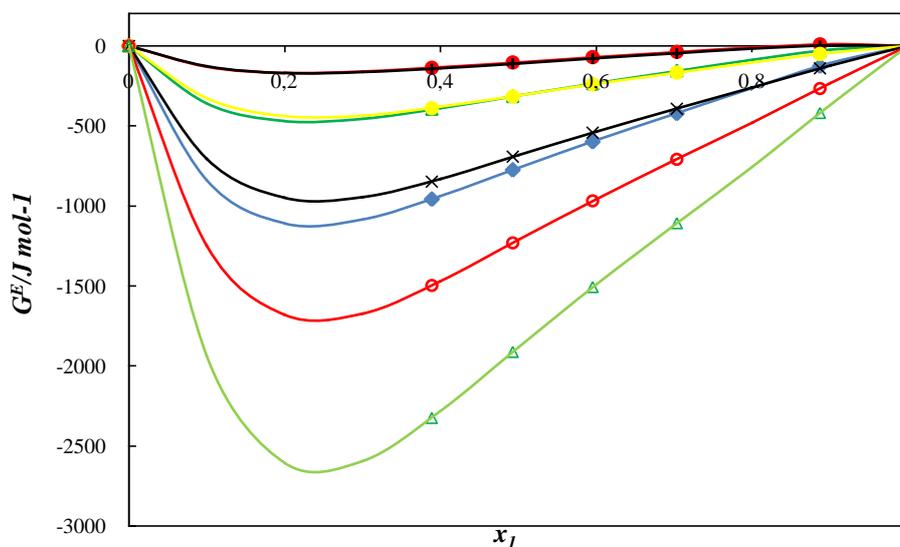


Figure II.15. : Energie molaire d'excès de Gibbs du système méthanol (1) +1,3-propanediol (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K.

L'énergie équimolaire augmente avec la température de $-775 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($T = 273.15 \text{ K}$) à $-105 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($T = 293.15 \text{ K}$) puis diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à $-1911 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 343.15 \text{ K}$.

II.A.6. CONCLUSION

Les mesures des équilibres liquide vapeur pour les cinq systèmes contenant le glycérol ou le 1,3-propanediol dans différents solvants (eau, méthanol ou éthanol) ont été représentées dans un domaine de température, compris entre 273.15 K et 363.15 K , pour toute la gamme de composition, en utilisant un appareil statique. Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec la littérature.

Les résultats obtenus ont été bien lissés par la méthode de Barker. Il faut noter, que pour tous les systèmes étudiés la courbe de rosée est pour une large part très voisine de l'un des axes $P=0$ ou $y=1$. Cette déformation est due à l'importante différence de volatilité des deux constituants.

La non-idéalité de ces systèmes se traduit par l'allure des courbes de G^E . La présence des interactions intermoléculaires tel que les ponts d'hydrogènes est responsable des forts écarts de ces solutions par rapport à l'idéalité. Ces liaisons peuvent s'établir entre molécules de même nature (auto-association) ou de nature différente (complexation) comme dans le cas des solutions aqueuses de glycérol ou 1,3-propanediol. En d'autre terme, elles dépendent fortement de la nature des espèces mises en jeu, de la composition et de la température.

REFERENCES

- Ambrose, D.; Sprake, C.H.S., Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *J. Chem. Thermodyn.* **1970**, 2, 5, 631-645.
- Belabbaci, A.; Razzouk, A.; Mokbel, I.; Jose, J.; Negadi, L. Isothermal vapor– liquid equilibria of (monoethanolamine+ water) and (4-methylmorpholine+ water) binary systems at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, 54 (8), 2312–2316.
- Boublik, T.; Fried, V.; Hala, E. The Vapor Pressures of Pure Substances. *2nd Ed. Elsevier, Amsterdam.* (ISBN 0-444-42266-8). **1984**, 1-972.
- Chiali-Baba Ahmed, N.; Negadi, L.; Mokbel, I.; Jose, J. Phase equilibrium properties of binary aqueous solutions containing ethanediamine, 1, 2-diaminopropane, 1, 3-diaminopropane, or 1, 4-diaminobutane at several temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 719–724.
- Coelho, R.; Dos Santos, P.; Mafra, M.; Cardozo-Filho, L.; Corazza, M. (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 1870–1876.
- Dykyj, J.; Svoboda, J.; Wilhoit, R. C.; Frenkel, M.; Hall, K. R. Vapor pressure of Chemicals: Vapor pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons, and Sulfur, Selenium, Tellurium, and Halogen Containing Organic Compounds. Edited by K.R. Hall. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 20, Subvolume A, **1999**.
- Frenkel, M.(ed.): Thermochemistry and Equilibria of Organic Compounds, New York: *VCH Publishers*, **1993**.
- Huron, M.J. ; J. Vidal. New mixing rules in single equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria.* **1979**, 3, 255-271.
- Michelsen, M. L. A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equation of State. *Fluid Phase Equilibria.* **1990(a)**, 60, 42-58.
- Michelsen; M. L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equation of State. *Fluid Phase Equilibria.* **1990 (b)**, 60, 213-219.
- 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.

- Negadi, L. Thèse de doctorat d'état:es Science physique. Etude de la sélectivité des solvants polaires lors de la séparation des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et cycliques, **2001**.
- Parsons, M. T.; Lau, F. W.; Yee, E. G. M.; Koga, Y. Excess Chemical Potentials and Partial Molar Enthalpies in Aqueous 1,2- and 1,3- Propanediols at 25deg. C. *J. Solution Chem.* **2003**, 32, 137-153.
- Partington, J.R.: *An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. 2, Properties of Liquids*, London: Longmans, Gree and Co., **1951**.
- Smith, R. *Chemical Process Design And Integration*. John Wiley & Sons, Ltd., **2005**.
- Soujanya, J.; Satyavathi, B.; Vittal Prasad, T. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, 42, 621–624.
- SimulusThermodynamics. Serveur de calculs de propriétés thermodynamiques et d'équilibres entre phases. Modèles thermodynamiques Version 1.3. **2004**.
- 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.
- Veneral, G., J.; Benazzi, T. ; Mazutti, A.,M.; Voll, A. P. F.; Cardozo-Filho,L.; Marcos Corazza, L., M.; Guirardello, R.; J. Vladimir Oliveira. Thermophysical properties of biodiesel and related systems. Part I. Vapour-liquid equilibrium at low pressures of binary and ternary systems involving methanol, ethanol, glycerol, water and NaCl. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 58, 398-404.
- Wauquier, J. P. *Procédés de séparation*. Edition Technip, **1998**.

Tableau II.2. 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	$\delta P/P(\%)$	Référence
Glycérol (0 - 90)°C	8.62356	2814.50	201.467	/	Dechema Bank
1,3-Propanediol (0 - 90)°C	13.95151	6150.06	368.648	/	Verevekin <i>et al.</i> 2015
Eau (-0.01 - 90.04)°C	7.79375	1576.13	220.569	0.18	/
Méthanol (0 - 90)°C	8.07912	1581.30	239.646	/	Ambrose et Sprake 1970
Ethanol (0 - 90)°C	8.1122	1592.864	226.184	/	Boublik et Hala 1984

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

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
-0.01	273.14	4.427	0.590	-0.35
9.98	283.13	9.098	1.213	0.39
19.97	293.12	17.494	2.332	0.40
29.98	303.13	31.783	4.237	-0.17
40.00	313.15	55.398	7.386	-0.32
50.00	323.15	92.967	12.395	-0.03
60.01	333.16	150.093	20.011	-0.01
70.03	343.18	234.403	31.251	0.01
80.02	353.17	354.922	47.319	-0.02
90.04	363.19	524.587	69.939	0.11
 Ecart moyen 				0.18

Tableau II.4. Coefficients G_j du polynôme de Redlich – Kister et écarts-type (σ) pour les systèmes binaires.

T/K	G_1	σ	G_2	σ	G_3	σ	G_4	σ
eau (1) + glycérol (2)								
273.15	1.40212	(0.027)	0.33784	(0.056)	0.10230	(0.082)	-0.00598	(0.139)
283.15	1.35571	(0.023)	0.29465	(0.049)	0.00021	(0.071)	0.00720	(0.121)
293.15	1.30574	(0.020)	0.24550	(0.042)	-0.09250	(0.062)	0.01713	(0.105)
303.15	1.25376	(0.018)	0.19237	(0.038)	-0.17677	(0.055)	0.02449	(0.094)
313.15	1.20103	(0.018)	0.13677	(0.037)	-0.25346	(0.054)	0.02978	(0.092)
323.15	1.14856	(0.020)	0.07987	(0.042)	-0.32324	(0.061)	0.03343	(0.104)
333.15	1.09720	(0.025)	0.02262	(0.051)	-0.38666	(0.076)	0.03579	(0.128)
343.15	1.04773	(0.032)	-0.03415	(0.065)	-0.44411	(0.096)	0.03718	(0.162)
353.15	1.00081	(0.039)	-0.08972	(0.080)	-0.49583	(0.119)	0.03794	(0.201)
méthanol (1) + glycérol (2)								
273.15	0.50175	(0.041)	0.47978	(0.090)	-0.08770	(0.157)	-	-
283.15	0.46785	(0.043)	0.49095	(0.093)	-0.14507	(0.163)	-	-
293.15	0.43503	(0.046)	0.49761	(0.010)	-0.19051	(0.174)	-	-
303.15	0.40383	(0.049)	0.50061	(0.106)	-0.22548	(0.185)	-	-
313.15	0.37470	(0.051)	0.50068	(0.110)	-0.25125	(-0.251)	-	-
323.15	0.34806	(0.052)	0.49845	(0.112)	-0.26889	(0.197)	-	-
333.15	0.32426	(0.052)	0.49445	(0.113)	-0.27931	(0.198)	-	-
343.15	0.30362	(0.052)	0.48914	(0.112)	-0.28327	(0.196)	-	-
353.15	0.28643	(0.051)	0.48293	(0.109)	-0.28140	(0.192)	-	-
363.15	0.27299	(0.049)	0.47618	(0.107)	-0.27424	(0.187)	-	-
éthanol (1) + glycérol (2)								
273.15	-0.96027	(0.056)	-0.18374	(0.106)	0.12249	(0.164)	0.54763	(0.297)

283.15	-0.93220	(0.047)	-0.15538	(0.090)	0.10193	(0.140)	0.47712	(0.252)
293.15	-0.90189	(0.041)	-0.12931	(0.078)	0.08543	(0.121)	0.41475	(0.218)
303.15	-0.86990	(0.036)	-0.10513	(0.069)	0.07221	(0.106)	0.35935	(0.193)
313.15	-0.83669	(0.032)	-0.08251	(0.062)	0.06165	(0.096)	0.30996	(0.174)
323.15	-0.80254	(0.030)	-0.06118	(0.057)	0.05330	(0.088)	0.26580	(0.160)
333.15	-0.76768	(0.028)	-0.04091	(0.055)	0.04682	(0.084)	0.22623	(0.152)
343.15	-0.73225	(0.028)	-0.02148	(0.053)	0.04194	(0.082)	0.19073	(0.149)
353.15	-0.69633	(0.028)	-0.00268	(0.054)	0.03844	(0.083)	0.15887	(0.150)
363.15	-0.65997	(0.029)	0.01564	(0.056)	0.03616	(0.086)	0.13030	(0.155)

eau (1) + 1,3-propanediol (2)

273.15	-0.11895	(0.039)	0.11045	(0.731)	0.30164	(0.117)	-0.70323	(0.213)
283.15	-0.12048	(0.031)	0.13523	(0.058)	0.26856	(0.092)	-0.62856	(0.168)
293.15	-0.11530	(0.025)	0.15682	(0.046)	0.24503	(0.073)	-0.55916	(0.134)
303.15	-0.10506	(0.020)	0.17595	(0.037)	0.22890	(0.059)	-0.49466	(0.108)
313.15	-0.91146	(0.016)	0.19318	(0.031)	0.21848	(0.049)	-0.43463	(0.090)
323.15	-0.07477	(0.014)	0.20899	(0.026)	0.21240	(0.042)	-0.37858	(0.077)
333.15	-0.05704	(0.012)	0.22382	(0.024)	0.20946	(0.037)	-0.32600	(0.068)
343.15	-0.03899	(0.012)	0.23808	(0.022)	0.20862	(0.034)	-0.27633	(0.064)
353.15	-0.02166	(0.011)	0.25220	(0.021)	0.20892	(0.033)	-0.22899	(0.061)
363.15	-0.00610	(0.011)	0.26664	(0.021)	0.20936	(0.033)	-0.18330	(0.061)

méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)

273.15	-1.34107	(0.036)	1.55023	(0.037)	-1.52473	(0.042)	1.07147	(0.030)
283.15	-0.52853	(0.199)	0.66491	(0.204)	-0.59253	(0.227)	0.49654	(0.162)
293.15	-0.16864	(0.282)	0.26349	(0.290)	-0.17169	(0.322)	0.21140	(0.230)
303.15	-0.17446	(0.242)	0.25328	(0.249)	-0.16415	(0.277)	0.16087	(0.198)
313.15	-0.47591	(0.102)	0.55955	(0.105)	-0.49090	(0.117)	0.30038	(0.083)
323.15	-1.01619	(0.118)	1.12171	(0.122)	-1.08793	(0.135)	0.59379	(0.097)

333.15	-1.74902	(0.404)	1.89033	(0.416)	-1.90304	(0.462)	1.01158	(0.330)
343.15	-2.63660	(0.742)	2.82500	(0.764)	-2.89359	(0.849)	1.52957	(0.605)
353.15	-3.64791	(1.122)	3.89255	(1.155)	-4.02453	(1.284)	2.12790	(0.914)
363.15	-4.75751	(1.535)	5.06571	(1.581)	-5.26712	(1.756)	2.79022	(1.249)

Tableau II.5.: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire eau (1) + glycérol (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	8.62356 (0.000)	2814.50 (0.0)	201.4670 (0.00)	0.00
0.1000	7.15111 (0.216)	1864.85 (123.52)	238.8384 (9.39)	0.67
0.2000	7.23867(0.079)	1727.26 (43.62)	229.3164 (3.46)	0.27
0.3500	7.69805 (0.082)	1804.44 (46.07)	235.3959 (3.58)	0.28
0.4989	7.55654 (0.089)	1624.32 (46.42)	221.3210 (3.70)	0.37
0.6250	7.67992 (0.052)	1630.47 (28.06)	222.9301 (2.30)	0.15
0.7500	7.80466 (0.016)	1651.47 (8.44)	226.4090 (0.67)	0.08
0.7999	7.66570 (0.176)	1571.86 (94.26)	221.3196 (7.96)	0.66
0.8999	7.90007 (0.041)	1661.08 (22.28)	228.6173 (1.79)	0.17
1.0000	7.79375 (0.038)	1576.13 (19.60)	220.5687 (1.61)	0.18

Tableau II.6. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire méthanol (1) + glycérol (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	8.62356 (0.000)	2814.50 (0.0)	201.4670 (0.00)	0.00
0.2275	7.10007 (0.158)	1400.46 (84.7)	228.0900 (8.06)	0.78
0.4904	7.62779(0.010)	1480.19 (5.52)	233.2594 (0.51)	0.05
0.6250	7.70086 (0.007)	1479.36 (3.68)	232.5822 (0.34)	0.03
0.7487	7.90042 (0.018)	1543.67 (9.99)	237.4521 (0.89)	0.06
0.8000	8.11656 (0.142)	1674.57 (82.3)	249.6076 (7.08)	0.50
0.9000	8.07286 (0.112)	1608.69 (63.6)	242.2597 (5.56)	0.43
1.0000	8.07912 (0.000)	1581.30 (0.0)	239.6464 (0.00)	0.00

Tableau II.7. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire éthanol (1) + glycérol (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	8.62356 (0.000)	2814.50 (0.0)	201.4670 (0.00)	0.00
0.0815	7.03866 (0.174)	1541.97 (95.6)	233.4976 (8.45)	0.01
0.2000	7.07441 (0.040)	2045.58 (83.9)	257.3024 (6.16)	0.35
0.1803	8.615436 (0.095)	2113.21 (59.9)	261.8889 (4.47)	0.22
0.2605	9.92049 (0.592)	3018.51 (435.6)	319.9483 (26.39)	0.97
0.3602	9.39442 (0.487)	2703.71 (337.7)	299.2418 (21.53)	0.84
0.5030	9.29309 (0.451)	2629.09 (302.4)	287.3865 (19.14)	0.86
0.6702	7.98522 (0.352)	1951.48 (200.8)	239.8006 (14.54)	0.96
0.8380	6.58996 (0.336)	1330.33 (157.2)	187.1870 (13.63)	1.36
1.0000	8.11220 (0.172)	1592.86 (96.3)	226.1840 (5.50)	0.67

Tableau II.8. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire eau (1) + 1,3-propanediol (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	13.95154 (0.596)	6150.06 (498.45)	368.6481 (16.90)	0.66
0.1052	7.74313 (0.043)	2105.76 (26.13)	260.7075 (1.85)	0.16
0.2088	7.62476(0.054)	1822.68 (29.45)	234.8854 (2.20)	0.27
0.3623	7.80752 (0.057)	1796.06 (31.38)	235.4922 (2.39)	0.27
0.5000	7.68540 (0.017)	1639.07 (8.88)	222.9416 (0.71)	0.07
0.6250	7.81860 (0.048)	1667.52 (25.80)	226.1424 (2.04)	0.20
0.7500	7.85891 (0.088)	1657.36 (46.66)	225.7331 (3.71)	0.42
0.8000	7.88505 (0.021)	1658.65 (11.09)	226.2635 (0.88)	0.09
0.9000	7.83203 (0.027)	1609.69 (14.02)	222.3566 (1.14)	0.11
1.0000	7.79375 (0.038)	1576.13 (19.60)	220.5687 (1.61)	0.18

Tableau II.9. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire méthanol (1) + 1,3-propanediol (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	13.95154 (0.596)	6150.06 (498.45)	368.6481 (16.90)	0.66
0.3887	7.43288 (0.054)	1475.42 (29.23)	232.3819 (2.68)	0.28
0.4926	8.850532 (0.020)	2214.88 (13.42)	289.3727 (0.99)	0.06
0.5956	7.728571 (0.022)	1522.275 (12.40)	235.6846 (1.12)	0.23
0.7034	7.75268 (0.044)	1499.40 (24.15)	233.7874 (2.19)	0.24
0.8871	8.04288 (0.042)	1595.76 (23.53)	241.5441 (2.04)	0.14
1.0000	8.07912 (0.000)	1581.30 (0.0)	239.6464 (0.00)	0.00

Tableau II.10. 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 eau (1) + glycérol (2).

x_1	y_1	P/Pa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$<10^{-3}$	0.00	0.3007	1.0000	0.0
0.1000	1.0000	29	1.17	0.4899	0.9780	-207.5
0.2000	1.0000	68	-3.41	0.5917	0.9478	-335.8
0.3500	1.0000	144	4.80	0.6594	0.9104	-469.6
0.4989	1.0000	220	-0.90	0.7504	0.8245	-545.0
0.6250	1.0000	310	-3.69	0.8670	0.6833	-527.0
0.7500	1.0000	432	-0.21	0.9736	0.5303	-405.8
0.7999	1.0000	488	2.92	0.9991	0.4853	-330.2
0.8999	1.0000	574	6.04	1.0117	0.4590	-153.2
1.0000	1.0000	593	0.00	1.0000	0.6226	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$<10^{-2}$	0.00	0.3160	1.0000	0.0
0.1000	1.0000	61	0.99	0.4953	0.9796	-209.1
0.2000	1.0000	140	-2.89	0.5954	0.9499	-341.0
0.3500	1.0000	295	3.95	0.6692	0.9094	-476.3
0.4989	1.0000	457	-0.61	0.7611	0.8244	-548.5
0.6250	1.0000	638	-3.27	0.8717	0.6911	-528.2
0.7500	1.0000	879	-0.27	0.9712	0.5456	-408.2
0.7999	1.0000	990	2.64	0.9954	0.5015	-333.8
0.8999	1.0000	1158	5.09	1.0092	0.4701	-158.5

1.0000	1.0000	1210	0.00	1.0000	0.6014	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.000	<10 ⁻¹	0.00	0.3322	1.0000	0.0
0.1000	0.9999	118	0.85	0.5023	0.9811	-209.7
0.2000	1.0000	273	-2.49	0.6006	0.9520	-344.4
0.3500	1.0000	572	3.34	0.6795	0.9092	-480.5
0.4989	1.0000	892	-0.43	0.7719	0.8253	-549.4
0.6250	1.0000	1239	-2.92	0.8770	0.6993	-526.9
0.7500	1.0000	1688	-0.26	0.9697	0.5612	-408.3
0.7999	1.0000	1892	2.34	0.9926	0.5181	-335.2
0.8999	1.0000	2206	4.38	1.0071	0.4827	-162.1
1.0000	1.0000	2328	0.00	1.0000	0.5880	0.0
<i>T = 303.15 K</i>						
0.0000	0.00000	<10 ⁻¹	0.00	0.3493	1.0000	0.0
0.1000	0.9998	218	0.75	0.5106	0.9825	-209.5
0.2000	0.9999	504	-2.20	0.6070	0.9542	-346.2
0.3500	1.0000	1057	2.92	0.6902	0.9095	-482.6
0.4989	1.0000	1653	-0.34	0.7829	0.8286	-548.0
0.6250	1.0000	2283	-2.63	0.8826	0.7078	-523.5
0.7500	1.0000	3082	-0.19	0.9690	0.5769	-406.2
0.7999	1.0000	3437	2.04	0.9905	0.5351	-334.6
0.8999	1.0000	4000	3.86	1.0054	0.4967	-164.4
1.0000	1.0000	4251	0.00	1.0000	0.5807	0.0
<i>T = 313.15 K</i>						

0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.3670	1.0000	0.0
0.1000	0.9997	387	0.68	0.5201	0.9838	-208.5
0.2000	0.9999	891	-2.00	0.6146	0.9563	-346.6
0.3500	1.0000	1866	2.66	0.7013	0.9102	-482.6
0.4989	1.0000	2922	-0.33	0.7939	0.8290	-544.5
0.6250	1.0000	4015	-2.39	0.8885	0.7165	-517.9
0.7500	1.0000	5377	-0.08	0.9688	0.5928	-402.2
0.7999	1.0000	5964	1.74	0.9890	0.5524	-332.2
0.8999	1.0000	6937	3.49	1.0040	0.5119	-165.3
1.0000	1.0000	7410	0.00	1.0000	0.5783	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.3853	1.0000	0.0
0.1000	0.9995	660	0.63	0.5304	0.9850	-206.9
0.2000	0.9998	1513	-1.88	0.6230	0.9584	-345.7
0.3500	0.9999	3165	2.51	0.7127	0.9112	-480.8
0.4989	1.0000	4951	-0.38	0.8050	0.8316	-539.0
0.6250	1.0000	6774	-2.19	0.8947	0.7254	-510.3
0.7500	1.0000	9012	0.07	0.9693	0.6088	-396.3
0.7999	1.0000	9936	1.43	0.9881	0.5700	-328.0
0.8999	1.0000	11564	3.26	1.0028	0.5281	-164.9
1.0000	1.0000	12400	0.00	1.0000	0.5801	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	1	0.00	0.4041	1.0000	0.0
0.1000	0.9992	1086	0.61	0.5416	0.9862	-204.6
0.2000	0.9997	2474	-1.82	0.6323	0.9604	-343.5

0.3500	0.9999	5181	2.47	0.7245	0.9126	-477.2
0.4989	1.0000	8082	-0.48	0.8162	0.8346	-531.6
0.6250	1.0000	11016	-2.03	0.9011	0.7345	-500.9
0.7500	1.0000	14570	0.25	0.9702	0.6249	-388.6
0.7999	1.0000	15964	1.13	0.9876	0.5878	-322.1
0.8999	1.0000	18606	3.12	1.0019	0.5455	-163.4
1.0000	1.0000	20000	0.00	1.0000	0.5854	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	2	0.00	0.4233	1.0000	0.0
0.1000	0.9988	1729	0.60	0.5534	0.9872	-201.8
0.2000	0.9995	3916	-1.81	0.6423	0.9623	-340.3
0.3500	0.9998	8212	2.50	0.7365	0.9141	-472.0
0.4989	0.9999	12756	-0.62	0.8276	0.8379	-522.3
0.6250	1.0000	17328	-1.89	0.9078	0.7436	-489.5
0.7500	1.0000	22802	0.45	0.9715	0.6411	-379.1
0.7999	1.0000	24829	0.83	0.9875	0.6060	-314.6
0.8999	1.0000	29000	3.07	1.0012	0.5639	-160.6
1.0000	1.0000	31215	0.00	1.0000	0.5939	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	6	0.00	0.4431	1.0000	0.0
0.1000	0.9981	2674	0.61	0.5660	0.9882	-198.4
0.2000	0.9993	6018	-1.84	0.6529	0.9642	-336.0
0.3500	0.9997	12641	2.60	0.7489	0.9157	-465.2
0.4989	0.9999	19533	-0.79	0.8390	0.8415	-511.1
0.6250	0.9999	26454	-1.77	0.9147	0.7528	-476.3

0.7500	1.0000	34659	0.66	0.9731	0.6574	-367.9
0.7999	1.0000	37499	0.54	0.9878	0.6245	-305.4
0.8999	1.0000	43917	3.09	1.0006	0.5834	-156.7
1.0000	1.0000	47296	0.00	1.0000	0.6055	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	12	0.00	0.4631	1.0000	0.0
0.1000	0.9973	4027	0.63	0.5791	0.9892	-194.6
0.2000	0.9990	9002	-1.90	0.6642	0.9660	-330.7
0.3500	0.9996	18949	2.75	0.7616	0.9175	-456.7
0.4989	0.9998	29102	-0.98	0.8506	0.8452	-498.2
0.6250	0.9999	39308	-1.68	0.9218	0.7622	-461.3
0.7500	1.0000	51305	0.88	0.9752	0.6739	-354.9
0.7999	1.0000	55155	0.25	0.9885	0.6433	-294.5
0.8999	1.0000	64798	3.17	1.0002	0.6041	-151.7
1.0000	1.0000	69771	0.00	1.0000	0.6201	0.0

Tableau II.11. 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 méthanol (1) + glycérol (2).

x_1	y_1	P/Pa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$<10^{-3}$	0.00	0.9364	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	1216	-0.03	1.3285	0.9657	85.5
0.4904	1.0000	2553	0.53	1.2853	1.0000	279.5
0.6250	1.0000	2919	-1.59	1.1774	1.1196	328.0
0.7487	1.0000	3345	2.01	1.0860	1.3395	307.1
0.8000	1.0000	3409	0.14	1.0558	1.4759	275.5
0.9000	1.0000	3609	-1.98	1.0145	1.8531	169.5
1.0000	1.0000	4032	0.00	1.0000	2.4444	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$<10^{-2}$	0.00	0.8452	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	2203	-0.02	1.3100	0.9572	65.0
0.4904	1.0000	4655	0.33	1.2783	0.9886	269.7
0.6250	1.0000	5338	-1.24	1.1680	1.1102	320.9
0.7487	1.0000	6124	2.36	1.0784	1.3249	299.5
0.8000	1.0000	6181	-0.64	1.0499	1.4527	267.5
0.9000	1.0000	6617	-2.01	1.0124	1.7860	162.7
1.0000	1.0000	7411	0.00	1.0000	2.2563	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$<10^{-1}$	0.00	0.7764	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	3802	-0.00	1.2911	0.9504	45.9
0.4904	1.0000	8093	0.20	1.2701	0.9788	259.1

0.6250	1.0000	9308	-1.00	1.1592	1.1008	312.8
0.7487	1.0000	10700	2.64	1.0717	1.3092	291.4
0.8000	1.0000	10723	-1.20	1.0448	1.4287	259.3
0.9000	1.0000	11582	-2.00	1.0106	1.7243	156.0
1.0000	1.0000	12996	0.00	1.0000	2.1004	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.7245	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	6291	0.75	1.2724	0.9452	28.4
0.4904	1.0000	13494	-2.20	1.2612	0.9704	248.3
0.6250	1.0000	15556	2.92	1.1509	1.0914	304.2
0.7487	1.0000	17929	-0.34	1.0659	1.2928	283.1
0.8000	1.0000	17884	-2.63	1.0404	1.4047	251.3
0.9000	1.0000	19458	-0.19	1.0092	1.6685	149.7
1.0000	1.0000	21861	2.04	1.0000	1.9718	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.6858	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	10026	0.01	1.2543	0.9413	12.4
0.4904	1.0000	21672	0.07	1.2520	0.9634	237.5
0.6250	1.0000	25036	-0.79	1.1434	1.0825	295.5
0.7487	1.0000	28946	2.98	1.0610	1.2765	275.1
0.8000	1.0000	28791	-1.85	1.0368	1.3815	243.6
0.9000	1.0000	31509	-1.87	1.0080	1.6189	144.0
1.0000	1.0000	35430	0.00	1.0000	1.8666	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.6575	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	15452	0.01	1.2372	0.9385	-1.6

0.4904	1.0000	33661	0.07	1.2429	0.9576	227.2
0.6250	1.0000	38961	-0.78	1.1367	1.0740	287.1
0.7487	1.0000	45200	3.07	1.0568	1.2608	267.7
0.8000	1.0000	44900	-1.99	1.0338	1.3596	236.6
0.9000	1.0000	49367	-1.78	1.0070	1.5754	139.0
1.0000	1.0000	55540	0.00	1.0000	1.7818	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	1	0.00	0.6379	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	23109	0.00	1.2215	0.9367	-13.7
0.4904	1.0000	50736	0.09	1.2342	0.9530	217.8
0.6250	1.0000	58824	-0.83	1.1308	1.0663	279.4
0.7487	1.0000	68498	3.11	1.0535	1.2459	261.2
0.8000	1.0000	68042	-2.03	1.0315	1.3395	230.6
0.9000	1.0000	75083	-1.66	1.0063	1.5381	134.9
1.0000	1.0000	84489	0.00	1.0000	1.7150	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	2	0.00	0.6258	1.0000	0.0
0.2275	1.0000	33641	0.00	1.2075	0.9359	-23.6
0.4904	1.0000	74431	0.14	1.2260	0.9495	209.7
0.6250	1.0000	86429	-0.93	1.1258	1.0593	273.0
0.7487	1.0000	101035	3.12	1.0510	1.2323	256.0
0.8000	1.0000	100462	-1.99	1.0298	1.3214	226.0
0.9000	1.0000	111170	-1.53	1.0058	1.5072	131.9
1.0000	1.0000	125091	0.00	1.0000	1.6644	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	6	0.00	0.6201	1.0000	0.0
--------	--------	---	------	--------	--------	-----

0.2275	0.9999	47792	-0.00	1.1953	0.9359	-31.1
0.4904	1.0000	106553	0.21	1.2186	0.9471	203.3
0.6250	1.0000	123899	-1.05	1.1218	1.0533	268.1
0.7487	1.0000	145423	3.10	1.0492	1.2202	252.5
0.8000	1.0000	144865	-1.89	1.0287	1.3057	223.1
0.9000	1.0000	160639	-1.38	1.0055	1.4826	130.2
1.0000	1.0000	180713	0.00	1.0000	1.6290	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	12	0.00	0.6204	1.0000	0.0
0.2275	0.9999	66414	-0.01	1.1852	0.9366	-36.1
0.4904	1.0000	149189	0.29	1.2122	0.9457	199.0
0.6250	1.0000	173692	-1.21	1.1189	1.0482	265.3
0.7487	1.0000	204707	3.05	1.0483	1.2098	251.1
0.8000	1.0000	204439	-1.74	1.0282	1.2927	222.2
0.9000	1.0000	227034	-1.22	1.0055	1.4644	130.0
1.0000	1.0000	255305	0.00	1.0000	1.6079	0.0

Tableau II.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 éthanol (1) + glycérol (2).

x_1	y_1	P/Pa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$0 < 10^{-3}$	0.00	3.2302	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	363	0.10	2.7982	1.0061	203.0
0.2000	1.0000	738	-0.43	2.3291	1.0368	449.7
0.3500	1.0000	1061	0.93	1.8867	1.1238	676.9
0.5001	1.0000	1220	-0.79	1.5448	1.3050	796.1
0.6250	1.0000	1302	-0.86	1.3207	1.5991	794.7
0.7500	1.0000	1429	3.85	1.1509	2.1710	679.5
0.8000	1.0000	1371	-2.06	1.0993	2.5433	596.1
0.9000	1.0000	1443	-1.93	1.0265	3.7651	354.6
1.0000	1.0000	1592	0.00	1.0000	6.2732	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$< 10^{-2}$	0.00	2.8693	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	678	0.08	2.6507	1.0036	194.7
0.2000	1.0000	1435	-0.37	2.2955	1.0281	443.5
0.3500	1.0000	2067	0.90	1.8647	1.1140	678.7
0.5001	1.0000	2348	-1.01	1.5105	1.3039	798.0
0.6250	1.0000	2518	-0.34	1.2880	1.6025	788.8
0.7500	1.0000	2745	3.07	1.1299	2.1417	663.9
0.8000	1.0000	2681	-1.56	1.0841	2.4701	577.9
0.9000	1.0000	2824	-2.23	1.0217	3.4629	338.0

1.0000	1.0000	3141	0.00	1.0000	5.2477	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.00000	<10 ⁻¹	0.00	2.5873	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	1204	0.10	2.5221	1.0015	187.0
0.2000	1.0000	2633	-0.45	2.2563	1.0211	437.3
0.3500	1.0000	3806	1.02	1.8354	1.1065	678.3
0.5001	1.0000	4276	-1.11	1.4736	1.3037	795.7
0.6250	1.0000	4592	-0.21	1.2550	1.6040	777.9
0.7500	1.0000	5003	2.41	1.1090	2.1067	643.2
0.8000	1.0000	4974	-0.90	1.0690	2.3911	555.2
0.9000	1.0000	5253	-2.28	1.0170	3.1732	318.5
1.0000	1.0000	5872	0.00	1.0000	4.3748	0.0
<i>T = 303.15 K</i>						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	2.3635	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	2049	0.15	2.4098	0.9998	180.1
0.2000	1.0000	4592	-0.63	2.2139	1.0153	431.2
0.3500	1.0000	6672	1.27	1.8014	1.1006	676.3
0.5001	1.0000	7419	-1.13	1.4353	1.3041	790.1
0.6250	1.0000	7956	-0.39	1.2223	1.6040	762.8
0.7500	1.0000	8702	1.85	1.0887	2.0682	618.5
0.8000	1.0000	8811	-0.13	1.0543	2.3098	528.7
0.9000	1.0000	9334	-2.13	1.0124	2.9030	296.5
1.0000	1.0000	10470	0.00	1.0000	3.6468	0.0
<i>T = 313.15 K</i>						

0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	2.1837	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	3354	0.22	2.3115	0.9983	173.7
0.2000	1.0000	7660	-0.88	2.1701	1.0106	425.4
0.3500	1.0000	11195	1.61	1.7647	1.0963	673.1
0.5001	1.0000	12335	-1.07	1.3970	1.3050	781.8
0.6250	1.0000	13178	-0.79	1.1904	1.6030	744.4
0.7500	1.0000	14524	1.39	1.0690	2.0280	590.6
0.8000	1.0000	14973	0.72	1.0401	2.2288	499.3
0.9000	1.0000	15924	-1.82	1.0079	2.6556	272.7
1.0000	1.0000	17892	0.00	1.0000	3.0469	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	2.0381	1.0000	0.0
0.0815	0.9999	5302	0.31	2.2256	0.9971	168.0
0.2000	1.0000	12283	-1.19	2.1262	1.0069	420.0
0.3500	1.0000	18070	2.01	1.7266	1.0931	669.1
0.5001	1.0000	19742	-0.96	1.3593	1.3064	771.5
0.6250	1.0000	20979	-1.37	1.1599	1.6013	723.5
0.7500	1.0000	23364	1.00	1.0502	1.9874	560.1
0.8000	1.0000	24521	1.62	1.0264	2.1500	467.5
0.9000	1.0000	26189	-1.39	1.0035	2.4323	247.3
1.0000	1.0000	29439	0.00	1.0000	2.5564	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	1	0.00	1.9196	1.0000	0.0
0.0815	0.9999	8124	0.42	2.1509	0.9961	163.0
0.2000	1.0000	19016	-1.54	2.0834	1.0039	415.1

0.3500	1.0000	28174	2.47	1.6884	1.0910	664.6
0.5001	1.0000	30545	-0.81	1.3229	1.3084	759.8
0.6250	1.0000	32244	-2.08	1.1309	1.5993	700.7
0.7500	1.0000	36362	0.68	1.0324	1.9475	527.8
0.8000	1.0000	38842	2.55	1.0135	2.0747	434.1
0.9000	1.0000	41674	-0.86	0.9994	2.2327	220.9
1.0000	1.0000	46821	0.00	1.0000	2.1575	0.0

 $T = 343.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	2	0.00	1.8232	1.0000	0.0
0.0815	0.9998	12103	0.53	2.0864	0.9953	158.7
0.2000	0.9999	28534	-1.91	2.0425	1.0015	410.9
0.3500	1.0000	42587	2.96	1.6510	1.0898	660.1
0.5001	1.0000	45845	-0.61	1.2882	1.3108	747.3
0.6250	1.0000	48033	-2.88	1.1036	1.5972	676.8
0.7500	1.0000	54935	0.42	1.0157	1.9090	494.4
0.8000	1.0000	59706	3.51	1.0013	2.0039	399.7
0.9000	1.0000	64370	-0.25	0.9954	2.0561	193.9
1.0000	1.0000	72218	0.00	1.0000	1.8343	0.0

 $T = 353.15 \text{ K}$

0.0000	0.0000	6	0.00	1.7450	1.0000	0.0
0.0815	0.9997	17578	0.65	2.0312	0.9947	155.2
0.2000	0.9999	41630	-2.30	2.0044	0.9998	407.7
0.3500	0.9999	62607	3.47	1.6152	1.0893	656.0
0.5001	0.9999	66957	-0.38	1.2556	1.3136	734.6
0.6250	1.0000	69576	-3.74	1.0781	1.5953	652.4

0.7500	1.0000	80798	0.23	1.0001	1.8727	460.6
0.8000	1.0000	89316	4.47	0.9899	1.9384	364.9
0.9000	1.0000	96776	0.41	0.9918	1.9012	166.8
1.0000	1.0000	108348	0.00	1.0000	1.5733	0.0

Tableau II.13. 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 eau (1) + 1,3-propanediol (2).

x_1	y_1	P/Pa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	$<10^{-1}$	0.00	2.1716	1.0000	0
0.1052	0.9963	62	0.78	0.9799	1.0376	70,1
0.2088	0.9979	98	-2.54	0.8075	1.0709	21,8
0.3623	0.9992	202	4.63	0.8967	1.0217	-58,7
0.5000	0.9996	287	-2.99	0.9979	0.9443	-67,5
0.6250	0.9998	371	-0.91	1.0111	0.9319	-44,4
0.7500	0.9999	438	0.10	0.9845	0.9896	-32,5
0.8000	0.9999	478	2.94	0.9780	1.0121	-34,9
0.9000	1.0000	522	-0.62	0.9845	0.9633	-40,4
1.0000	1.0000	593	0.00	1.0000	0.6636	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.00000	1	0.00	1.8992	1.0000	0
0.1052	0.99483	123	0.62	0.9544	1.0323	55,3
0.2088	0.99723	203	-2.01	0.8158	1.0587	6,2
0.3623	0.99890	413	3.56	0.9081	1.0098	-67,6
0.5000	0.99947	594	-2.25	1.0037	0.9381	-70,9
0.6250	0.99969	762	-0.82	1.0156	0.9272	-44
0.7500	0.99981	898	-0.07	0.9897	0.9830	-28,4
0.8000	0.99986	976	2.54	0.9828	1.0065	-29,5
0.9000	0.99994	1070	-0.48	0.9869	0.9729	-34,4

1.0000	1.00000	1210	0.00	1.0000	0.7080	0
--------	---------	------	------	--------	--------	---

T = 293.15 K

0.0000	0.00000	2	0.00	1.7024	1.0000	0
0.1052	0.99290	233	0.49	0.9384	1.0277	43,4
0.2088	0.99632	397	-1.59	0.8265	1.0487	-5,3
0.3623	0.99853	799	2.73	0.9202	1.0008	-72,2
0.5000	0.99929	1158	-1.67	1.0104	0.9342	-70,3
0.6250	0.99958	1475	-0.75	1.0211	0.9247	-39,7
0.7500	0.99975	1735	-0.21	0.9955	0.9795	-20,8
0.8000	0.99980	1882	2.21	0.9881	1.0048	-21
0.9000	0.99991	2066	-0.35	0.9894	0.9884	-26,2
1.0000	1.00000	2328	0.00	1.0000	0.7614	0

T = 303.15 K

0.0000	0.00000	5	0.00	1.5567	1.0000	0
0.1052	0.99027	421	0.39	0.9295	1.0238	33,8
0.2088	0.99510	739	-1.26	0.8391	1.0404	-13,4
0.3623	0.99804	1470	2.11	0.9327	0.9940	-73,3
0.5000	0.99904	2139	-1.21	1.0179	0.9322	-66,2
0.6250	0.99943	2713	-0.69	1.0274	0.9239	-32,2
0.7500	0.99966	3184	-0.33	1.0018	0.9785	-10,3
0.8000	0.99973	3448	1.96	0.9937	1.0061	-9,7
0.9000	0.99988	3787	-0.21	0.9920	1.0085	-16,1
1.0000	1.00000	4251	0.00	1.0000	0.8229	0

T = 313.15 K

0.0000	0.00000	11	0.00	1.4460	1.0000	0
0.1052	0.98672	733	0.31	0.9257	1.0205	26,1
0.2088	0.99346	1315	-1.01	0.8530	1.0334	-18,8
0.3623	0.99737	2588	1.64	0.9456	0.9888	-71,4
0.5000	0.99870	3773	-0.86	1.0258	0.9314	-59,3
0.6250	0.99923	4764	-0.64	1.0343	0.9242	-22
0.7500	0.99954	5583	-0.43	1.0048	0.9793	2,8
0.8000	0.99964	6034	1.76	0.9995	1.0098	4
0.9000	0.99983	6629	-0.08	0.9946	1.0321	-4,5
1.0000	1.00000	7411	0.00	1.0000	0.8922	0

T = 323.15 K

0.0000	0.00000	24	0.00	1.3596	1.0000	0
0.1052	0.98198	1232	0.26	0.9257	1.0175	20
0.2088	0.99127	2248	-0.83	0.8678	1.0274	-22
0.3623	0.99646	4378	1.30	0.9586	0.9849	-67,2
0.5000	0.99824	6384	-0.60	1.0341	0.9315	-50,2
0.6250	0.99896	8033	-0.60	1.0416	0.9255	-9,5
0.7500	0.99937	9399	-0.51	1.0152	0.9815	17,9
0.8000	0.99951	10141	1.61	1.0053	1.0151	19,5
0.9000	0.99977	11136	0.05	0.9971	1.0584	8,3
1.0000	1.00000	12400	0.00	1.0000	0.9685	0

T = 333.15 K

0.0000	0.00000	54	0.00	1.2899	1.0000	0
0.1052	0.97568	2005	0.22	0.9279	1.0149	15
0.2088	0.98839	3704	-0.70	0.8829	1.0223	-23,8

0.3623	0.99526	7149	1.05	0.9715	0.9818	-61,4
0.5000	0.99761	10408	-0.41	1.0426	0.9322	-39,5
0.6250	0.99858	13059	-0.57	1.0491	0.9271	4,5
0.7500	0.99914	15256	-0.58	1.0221	0.9844	34,5
0.8000	0.99932	16437	1.50	1.0112	1.0214	36,4
0.9000	0.99968	18032	0.17	0.9997	1.0866	22,2
1.0000	1.00000	20000	0.00	1.0000	1.0515	0

T = 343.15 K

0.0000	0.00000	114	0.00	1.2311	1.0000	0
0.1052	0.99876	3167	0.20	0.9314	1.0126	10,5
0.2088	0.99954	5908	-0.62	0.8980	1.0176	-24,6
0.3623	0.99982	11303	0.90	0.9842	0.9792	-54,7
0.5000	0.99992	16410	-0.28	1.0510	0.9331	-27,8
0.6250	0.99996	20544	-0.54	1.0567	0.9289	19,6
0.7500	0.99998	23965	-0.64	1.0290	0.9877	52,2
0.8000	0.99999	25787	1.41	1.0171	1.0281	54,4
0.9000	1.00000	28251	0.30	1.0022	1.1158	36,8
1.0000	1.00000	31215	0.00	1.0000	1.1404	0

T = 353.15 K

0.0000	0.00000	234	0.00	1.1783	1.0000	0
0.1052	0.95655	4870	0.19	0.9348	1.0103	6,1
0.2088	0.97964	9147	-0.57	0.9126	1.0133	-25,4
0.3623	0.99155	17359	0.80	0.9964	0.9768	-47,8
0.5000	0.99566	25107	-0.21	1.0593	0.9338	-15,9
0.6250	0.99742	31377	-0.53	1.0643	0.9305	35

0.7500	0.99843	36549	-0.68	1.0358	0.9907	70,5
0.8000	0.99875	39283	1.35	1.0228	1.0346	73
0.9000	0.99938	42967	0.41	1.0046	1.1450	51,9
1.0000	1.00000	47296	0.00	1.0000	1.2343	0

T = 363.15 K

0.0000	0.00000	465	0.00	1.1274	1.0000	0
0.1052	0.99725	7307	0.18	0.9369	1.0081	1,2
0.2088	0.99896	13786	-0.55	0.9261	1.0090	-27
0.3623	0.99960	25968	0.76	1.0080	0.9741	-41,7
0.5000	0.99982	37384	-0.17	1.0673	0.9341	-4,6
0.6250	0.99991	46656	-0.51	1.0716	0.9314	50,1
0.7500	0.99996	54272	-0.72	1.0424	0.9929	88,7
0.8000	0.99997	58270	1.32	1.0284	1.0403	91,6
0.9000	0.99999	63617	0.52	1.0070	1.1734	67,2
1.0000	1.00000	69771	0.00	1.0000	1.3319	0

Tableau II.14. 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 méthanol (1) + 1,3-propanediol (2).

x_1	y_1	P/Pa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.00000	$<10^{-1}$	0.00	0.0041	1.0000	0
0.3887	0.99995	1617	-0.00	1.0316	0.4921	-957,1
0.4926	0.99997	2096	0.01	1.0550	0.4848	-774,5
0.5956	0.99998	2480	-0.03	1.0331	0.4971	-597,8
0.7034	0.99999	2911	0.03	1.0261	0.5027	-422
0.8871	1.00000	3642	-0.02	1.0183	0.5288	-126,8
1.0000	1.00000	4032	0.00	1.0000	0.7834	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.00000	1	0.00	0.1020	1.0000	0
0,3887	0.99989	2955	0.01	1.0257	0.7463	-397,9
0,4926	0.99993	3776	-0.08	1.0351	0.7417	-316,9
0,5956	0.99995	4544	0.16	1.0278	0.7481	-237,9
0,7034	0.99997	5335	-0.15	1.0251	0.7515	-158,5
0,8871	0.99999	6667	0.13	1.0128	0.8003	-32,7
1.0000	1.00000	7411	0.00	1.0000	1.0412	0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.00000	2	0.00	0.4425	1.0000	0
0.3887	0.99981	5150	0.02	1.0191	0.9007	-137,9
0.4926	0.99988	6549	-0.11	1.0240	0.8976	-105,1

0.5956	0.99992	7939	0.23	1.0232	0.8985	-72,2
0.7034	0.99995	9322	-0.22	1.0219	0.9007	-38,5
0.8871	0.99998	11654	0.19	1.0090	0.9578	7,5
1.0000	1.00000	12996	0.00	1.0000	1.1440	0

T = 303.15 K

0.0000	0.00000	5	0.00	0.4711	1.0000	0
0.3887	0.99971	8602	0.02	1.0119	0.9039	-144,2
0.4926	0.99981	10974	-0.09	1.0198	0.8987	-112,3
0.5956	0.99988	13300	0.20	1.0193	0.8993	-79,5
0.7034	0.99992	15613	-0.19	1.0171	0.9030	-46,2
0.8871	0.99998	19551	0.16	1.0065	0.9485	-0,5
1.0000	1.00000	21861	0.00	1.0000	1.0785	0

T = 313.15 K

0.0000	0.00000	11	0.00	0.1609	1.0000	0
0.3887	0.99963	13837	0.01	1.0043	0.7812	-388,6
0.4926	0.99977	17820	-0.04	1.0212	0.7719	-315,2
0.5956	0.99984	21462	0.08	1.0161	0.7768	-241,3
0.7034	0.99990	25182	-0.08	1.0111	0.7836	-168
0.8871	0.99997	31615	0.07	1.0052	0.8059	-51,5
1.0000	1.00000	35430	0.00	1.0000	0.8986	0

T = 323.15 K

0.0000	0.00000	24	0.00	0.0219	1.0000	0
0.3887	0.99959	21521	-0.01	0.9966	0.5985	-846,8
0.4926	0.99974	28123	0.05	1.0272	0.5857	-693,7

0.5956	0.99983	33493	-0.10	1.0133	0.5956	-541,9
0.7034	0.99989	39270	0.09	1.0042	0.6052	-392,4
0.8871	0.99997	49466	-0.08	1.0047	0.6051	-141,1
1.0000	1.00000	55539	0.00	1.0000	0.6780	0

T = 333.15 K

0.0000	0.00000	54	0.00	0.0014	1.0000	0
0.3887	0.99958	32477	-0.03	0.9888	0.4159	-1497,5
0.4926	0.99975	43237	0.16	1.0370	0.4022	-1230,6
0.5956	0.99982	50719	-0.33	1.0110	0.4149	-967,5
0.7034	0.99989	59416	0.31	0.9966	0.4254	-709
0.8871	0.99997	75131	-0.27	1.0051	0.4113	-265,4
1.0000	1.00000	84488	0.00	1.0000	0.4723	0

T = 343.15 K

0.0000	0.00000	114	0.00	0.0001	1.0000	0
0.3887	0.99961	47693	-0.05	0.9810	0.2673	-2322,4
0.4926	0.99977	64903	0.29	1.0500	0.2549	-1910,5
0.5956	0.99984	74746	-0.60	1.0091	0.2675	-1506
0.7034	0.99989	87480	0.57	0.9884	0.2772	-1109,1
0.8871	0.99997	111092	-0.49	1.0060	0.2581	-421,2
1.0000	1.00000	125091	0.00	1.0000	0.3086	0

Partie -B-

Modélisation

Dans cette partie, on procède à la modélisation de l'équilibre entre phases des systèmes étudiés contenant soit le glycérol ou bien le 1,3-propanediol en faisant appel à différents modèles. Le logiciel de simulation utilisé, à cet effet, est SIMULIS THERMODYNAMICS commercialisé par la société PROSIM (France).

II.B.1. INTRODUCTION

Même si l'expérience est l'étape la plus importante pour prévoir le comportement de n'importe quelle solution et est très essentielle pour l'enrichissement des bases de données qu'elles soient numériques ou bibliographiques, l'utilisation des modèles thermodynamiques reste indispensable pour corrélérer les données expérimentales des équilibres entre phases et prévoir leur comportement dans des conditions opératoires non-explorées. Le modèle thermodynamique proposé doit être le plus prédictif possible, pour permettre de décrire le mieux les propriétés souhaitées.

Comme on l'a signalé dans la partie A, on s'est basé sur l'approche hétérogène : la phase liquide étant décrite par les coefficients d'activité et la phase vapeur par une équation d'état. Le choix d'une équation dépend essentiellement des propriétés des corps purs constituant le mélange à étudier tel que la polarité, la taille moléculaire, l'état physique, et des domaines de pression et de température.

Parmi les modèles de coefficients d'activité, on trouve les modèles NRTL, UNIQUAC, UNIFAC Modifié (Dortmund) et qui sont fondés sur le concept de composition locale.

II.B.2. MODELE NRTL (Non Random Two Liquids) :

Le modèle NRTL est une extension du modèle de Wilson, proposé par Renon et Prausnitz (Renon et Prausnitz, 1968) afin d'élargir l'application du concept de composition locale au mélanges partiellement miscibles. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (\text{II.B.1})$$

Avec

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad \text{et} \quad R=1.98 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\text{II.B.2})$$

Où

τ_{ji} est le paramètre d'interaction du mélange binaire i, j .

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

x_i la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

Les coefficients d'activité sont donc exprimés par la relation

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_j^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (\text{II.B.3})$$

Avec

$$\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (\text{II.B.4})$$

$$G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad (\text{II.B.5})$$

Où

$$\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0 \quad (\text{II.B.6})$$

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

Et

$$C_{ji} = C_{ji}^0 + C_{ji}^T (T - 273.15) \quad (\text{II.B.8})$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^0 + \alpha_{ji}^T (T - 273.15) \quad (\text{II.B.9})$$

Le modèle NRTL dépend donc de trois paramètres : C_{ij} , C_{ji} et α_{ij} ($=\alpha_{ji}$). Ces paramètres doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales binaires. Le paramètre α_{ij} représentant la répartition non aléatoire des molécules j autour du centre i est fixé entre 0.2 pour les systèmes peu polaires et 0.3 pour les systèmes polaires. (Wauquier, 1998)

Le modèle NRTL permet de prédire de façon relativement fiable le comportement de mélanges divers (partiellement ou totalement miscibles), même fortement non idéaux ainsi que les systèmes à n constituants en ajustant les paramètres binaires sur les données expérimentales des systèmes binaires. Il est applicable aux équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide.

II.B.3. MODELE UNIQUAC (Universal QUAsiChemical)

Ce modèle a été proposé peu de temps après le modèle NRTL (Abrams et Prausnitz, 1975 ; Maurer et Prausnitz, 1978 ; Prausnitz *et al.*, 1980), et est lui aussi fondé sur le concept de composition locale (Abrams et Prausnitz, 1975 ; Anderson et Prausnitz, 1978). Les coefficients d'activité sont le résultat de la somme de deux termes, l'un appelé *combinatoire* qui résulte des différences de tailles et de formes entre les constituants, et fait intervenir deux paramètres structuraux de corps purs : le volume et l'air de Van Der Waals (r_i , q_i), déterminés à partir de la méthode de Bondi (Bondi, 1968), tandis que le deuxième terme appelé *résiduel* prend en compte les interactions entre les molécules présentes dans le mélange, il fait intervenir deux paramètres d'interactions par binaire (τ_{ij} , τ_{ji}).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Comb} + \ln \gamma_i^{rés} \quad (\text{II.B.10})$$

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II.B.11})$$

Avec 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 .

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.B.12})$$

Z étant le nombre de coordination est fixé à 10.

$$\ln \gamma_i^{rés} = q_i - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i' \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (\text{II.B.13})$$

Avec

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (\text{II.B.14})$$

Et

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (\text{II.B.15})$$

L'expression des paramètres ajustables τ_{ij} prenant en compte les interactions entre les molécules i et j s'écrit en termes d'énergies caractéristiques Δu_{ij} comme suit :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}-u_{jj}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (\text{II.B.16})$$

Avec

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

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T \cdot T$$

Le modèle UNIQUAC fait donc appel à deux catégories de paramètres : les premiers représentatifs du volume r_i et de la surface q_i de chaque constituant et qui sont déterminés à partir des volumes et surface des molécules proposés par Bondi (Bondi, 1964 ; Bondi, 1968) ; les seconds τ_{ij} ou Δu_{ij} sont des paramètres binaires et doivent être évalués par corrélation des données expérimentales.

Le modèle UNIQUAC donne une excellente représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et multicomposants de non-électrolytes tel que : les hydrocarbures, les alcools, les nitriles, les cétones et les amines.

En conclusion, les modèles NRTL et UNIQUAC sont des modèles semiempiriques fondés sur le concept où les forces intermoléculaires créent un arrangement non aléatoire des molécules dans un mélange (Smith, 2003), ces modèles sont comparables par leur domaine d'application : composés polaires ou non polaires et leurs qualités prédictives.

De plus, leurs paramètres binaires doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales ; par ailleurs, le modèle UNIQUAC nécessite l'ajustement de deux paramètres binaires, au lieu de trois pour le modèle NRTL.

Les deux modèles conduisent généralement à une excellente corrélation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide, ils peuvent également être utilisés pour le calcul des chaleurs de mélange.

Dans le cas où aucunes données expérimentales relative au système ne soit disponible, il est alors possible d'appliquer une méthode de contribution de groupe à savoir le modèle UNIFAC et ces différentes extensions.

II.B.4. MODELE UNIFAC Modifié (Dortmund)

Il est intéressant de faire un rappel sur la méthode UNIFAC original avant de décrire le modèle UNIFAC Modifié dans sa version Dortmund.

II.B.4.1. Modèle UNIFAC original (UNiversal Functionnal Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC original a été proposé par Fredenslund *et al.* (Fredenslund *et al.*, 1975). Il découle directement du formalisme défini par Wilson (Wilson, 1964) et la méthode UNIQUAC ; ainsi, le terme combinatoire se calcule à partir des expressions (II.B.11) et (II.B.12).

Le calcul des fractions de volume et de surface des constituants exige la connaissance des paramètres moléculaires correspondants r_i et q_i ; ceux-ci sont calculés à partir des paramètres de volume R_k et de surface Q_k de chaque groupe k proposés par Bondi (Bondi, 1968) en utilisant des règles d'additivité simples s'exprimant comme suit :

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} v_k^i R_k \quad (\text{II.B.17})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} v_k^i Q_k \quad (\text{II.B.18})$$

v_k^i est le nombre de groupes k dans la molécule i et ng ; le nombre de groupes.

Le terme résiduel est estimé en substituant à la notion de mélange de composés chimiques, la notion de « mélange de groupe ». Chaque groupe k est caractérisé par sa fraction molaire x_k et son coefficient d'activité Γ_k , ce dernier est calculé à partir de l'expression (II.B.20). Les coefficients d'activité résiduels des constituants eux-mêmes leurs sont donc liés par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^{Res} = \sum_{k=1}^{nc} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{II.B.19})$$

Où

Γ_k^i est le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange que constitue i pur. Il est calculé à partir de la même expression (II.B.20).

Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange.

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

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{ng} \theta_m \tau_{m,k} \right) \right] - \sum_{m=1}^{ng} \frac{\theta_m \tau_{k,m}}{\sum_{n=1}^{NOG} \theta_n \tau_{n,m}} \quad (\text{II.B.20})$$

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

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{ng} Q_n X_n} \quad (\text{II.B.21})$$

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

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \nu_m^j x_j}{\sum_{j=1}^{ng} x_j \left(\sum_{n=1}^{nc} \nu_n \right)} \quad (\text{II.B.22})$$

Les paramètres d'interactions entre groupe $\tau_{n,m}$ dépendent de la température

$$\tau_{n,m} = \exp \left[\frac{u_{n,m} - u_{m,m}}{T} \right] = \exp \left[\frac{a_{n,m}}{T} \right] \quad (\text{II.B.23})$$

Où

$u_{n,m}$ 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.

Maintes variantes de cette méthode ont été proposées, on trouve : *UNIFAC Modifiée (Lyngby)* (Larsen *et al.*, 1987), *UNIFAC Modifiée (Dortmund)* (Weidlich *et al.*, 1987; Gmehling *et al.*, 1993) et *UNIFAC PSRK* (Gmelling *et al.*, 1995 ; Holdebraum *et al.*, 1991).

II.B.4.2. Le modèle UNIFAC Modifié (Dortmund)

Ce modèle (Weidlich *et al.*, 1987; Gmehling *et al.*, 1993) est une modification du modèle UNIFAC original (Fredenslund *et al.*, 1975); deux principales modifications ont été apportées :

La première modification : consiste en la dépendance des coefficients d'interactions binaires avec la température selon l'expression suivante :

$$\tau_{n,m} = \exp\left[-\frac{A_{n,m}}{T}\right] \quad (\text{II.B.24})$$

$$A_{n,m} = a_{n,m} + b_{n,m} T + c_{n,m} T^2$$

Où $a_{n,m}$, $b_{n,m}$ et $c_{n,m}$ sont les coefficients d'interaction binaire entre groupements.

La deuxième modification : l'évaluation différente du terme combinatoire est donnée comme suit :

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{II.B.25})$$

Avec

$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{nc} r_j^{3/4} x_j} \quad (\text{II.B.26})$$

Où ϕ_i' étant la fraction de volume modifiée.

Le modèle UNIFAC et ces extensions diffèrent par la définition des groupes ainsi que par les modèles qui ont été choisis pour exprimer le terme combinatoire et le terme résiduel. Il contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels

Les modèles UNIFAC permettent de représenter un grand nombre de systèmes binaires et multicomposants et de prédire leur comportement même pour lesquels n'existent pas de données expérimentales. Parmi les limites d'application de ces modèles c'est qu'ils ne tiennent pas compte des forces intramoléculaires tel que l'effet de proximité par exemple, ce qui exige un changement des paramètres d'interactions à cause de la présence d'un autre groupe sur la même molécule.

II.B.5. MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La modélisation de tout les systèmes étudiés a été faite pour dix températures, par pas de 10°C allant de 273.15 K à 363.15 K sauf dans le cas des deux systèmes éthanol (1) + glycérol (2) et méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) où la corrélation a été faite dans l'intervalle de température compris entre 273.15 K et 353.15 K et 273.15 K et 343.15 K, respectivement.

Il faut rappeler que pour tous les modèles utilisés, l'ajustement des paramètres d'interaction se fait par régression sur les données expérimentales liquide - vapeur (valeurs expérimentales des pressions de vapeur des corps purs).

Les résultats de la corrélation de nos données expérimentales de $P-x,y$ avec les modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC Modifié (Do.) aux différentes températures sont illustrés graphiquement par les figures (II.16- II.20).

II.B.5.1. Application du modèle NRTL

L'application de ce modèle aux différents systèmes binaires étudiés dans tout l'intervalle de température a conduit à de très bons résultats (figures II.16- II.20). La valeur du paramètre α_{ij} est comprise entre 0.2 et 0.45.

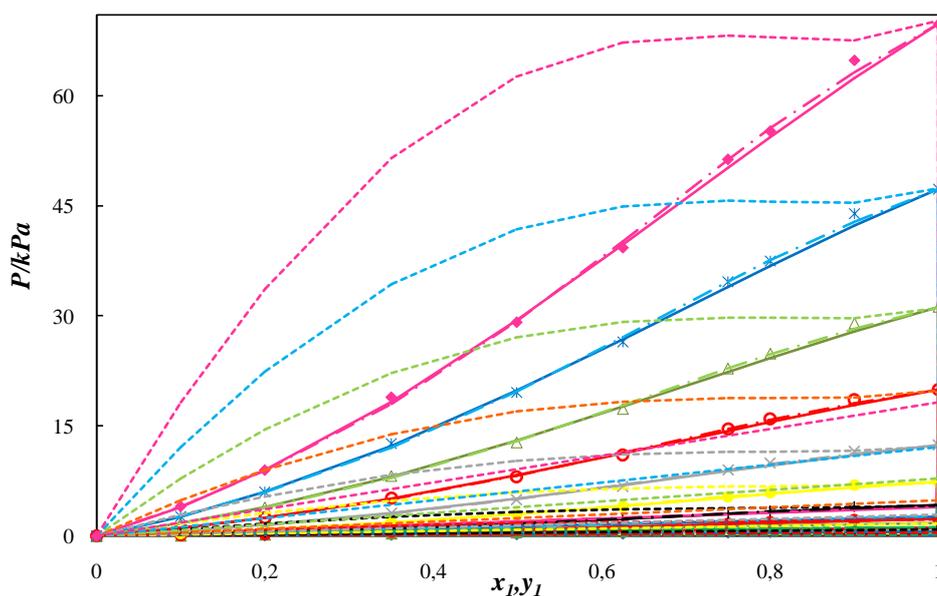


Figure II.16. Modélisation des isothermes du système : eau (1) + glycérol (2) aux différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (*) 353.15 K ; (◆) 363.15 K ; (—) NRTL ; (—) UNIQUAC ; (.....) UNIFAC Mod (Do.).

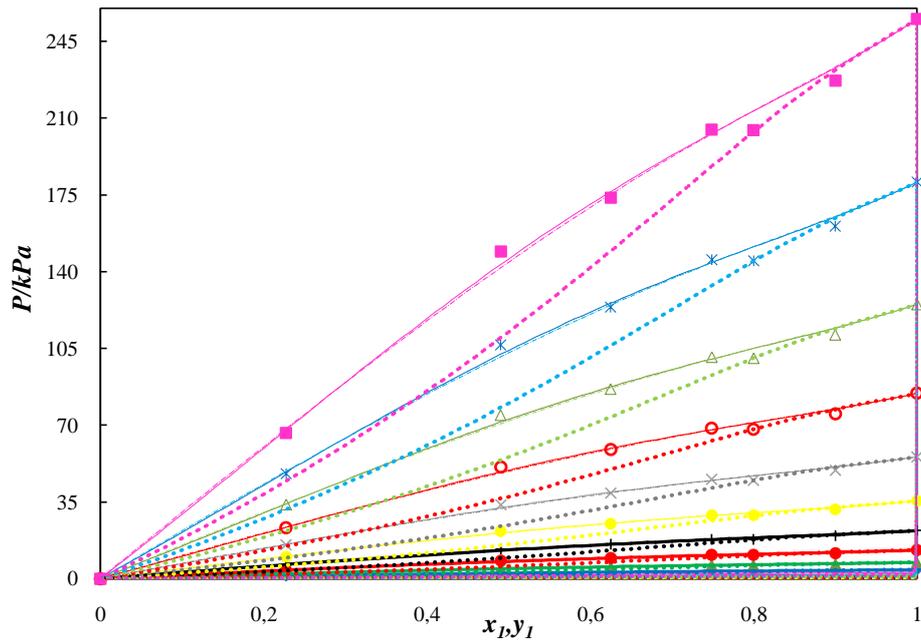


Figure II.17. Modélisation des isothermes du système : méthanol (1) + glycérol (2) aux différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (*), (☆) 353.15 K ; (◆) 363.15 K ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC ; (.....) UNIFAC Mod (Do).

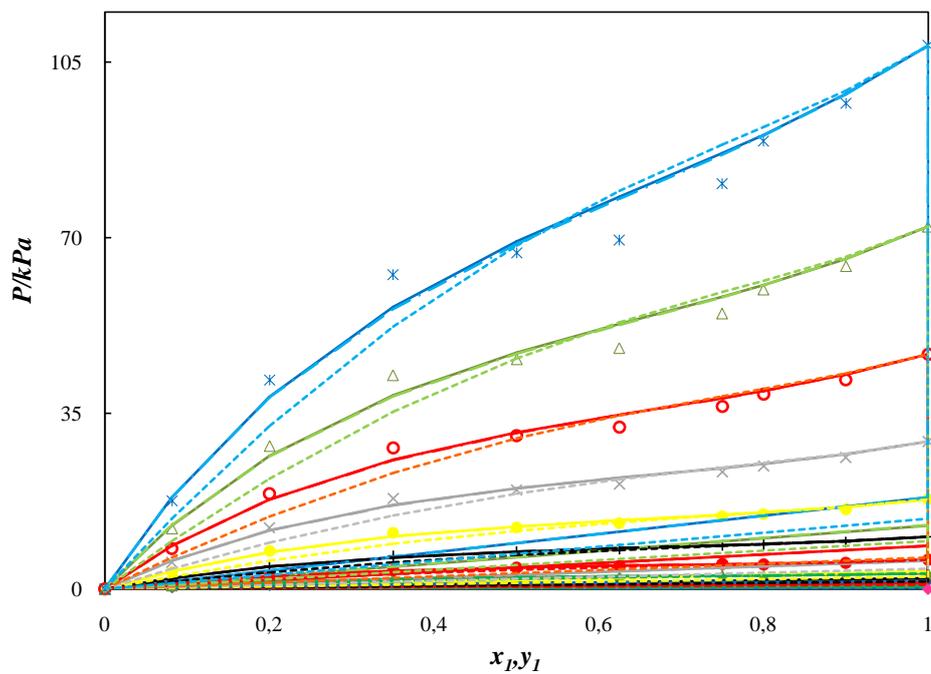


Figure II.18. Modélisation des isothermes du système : éthanol (1) + glycérol (2) aux différentes températures : (◆) 273.15 K ; (▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (*), (☆) 353.15 K ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC ; (.....) UNIFAC Mod (Do).

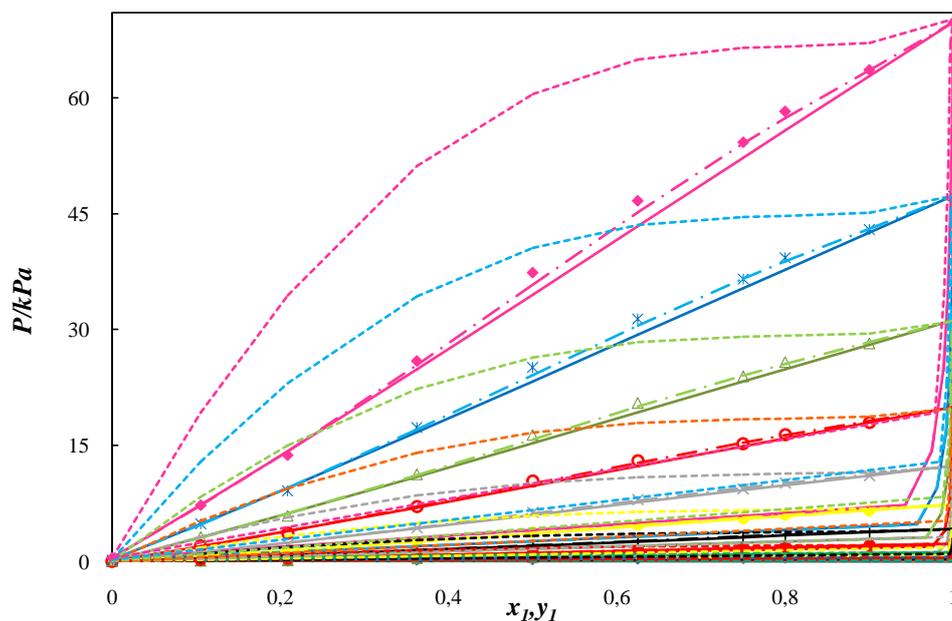


Figure II.19. Modélisation des isothermes du système : eau (1) + 1,3-propanediol (2) aux différentes températures : (◆) 273.15 K ;(▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (✱) 353.15 K ; (◆) 363.15 K ; (—) NRTL ; (—) UNIQUAC ; (.....) UNIFAC Mod (Do).

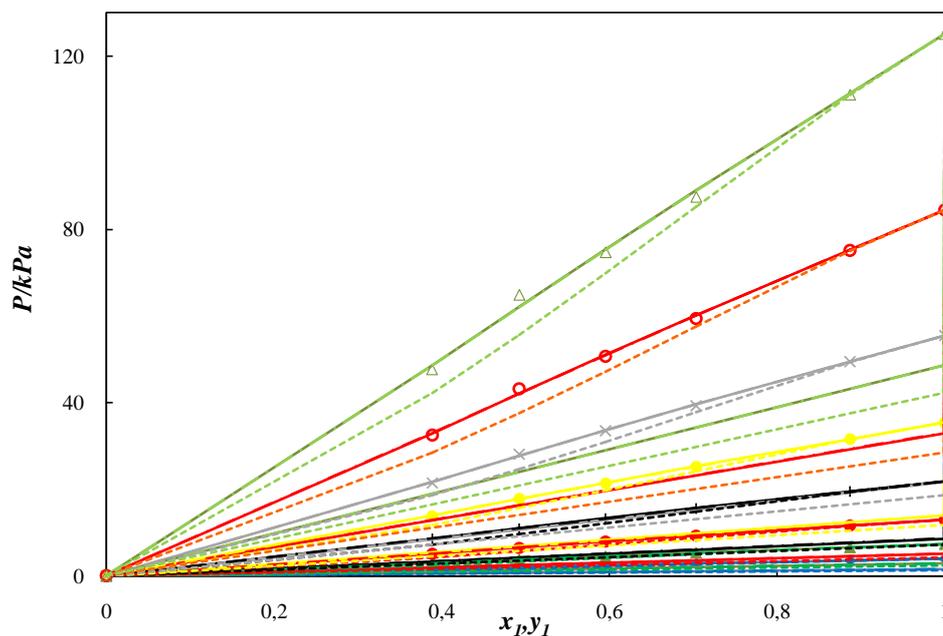


Figure II.20. Modélisation des isothermes du système : méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) aux différentes températures : (◆) 273.15 K ;(▲) 283.15 K ; (●) 293.15 K ; (+) 303.15 K ; (●) 313.15 K ; (X) 323.15 K ; (O) 333.15 K ; (△) 343.15 K ; (—) NRTL ; (—) UNIQUAC ; (.....) UNIFAC Mod (Do).

Les tableaux II.15 et II.16 rapportent les valeurs des paramètres d'ajustement ainsi que celles du paramètre d'interaction binaire.

Tableau II.15. Paramètres d'ajustement pour le modèle NRTL pour les systèmes binaires

Systèmes binaires	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)	C_{ij}^T (cal/mol.°C)	C_{ji}^T (cal/mol.°C)
Eau + Glycérol	-125.952	-325.967	-1.529	1.412
Méthanol + Glycérol	1511.321	-710.978	3.317	-3.367
Ethanol + Glycérol	1163.291	-154.490	-6.634	2.704
Eau + 1,3-Propanediol	-108.353	5.524	-1.554	2.457
Méthanol + 1,3-Propanediol	798.487	-498.818	1.592	-1.811

Tableau II.16 : paramètre d'interaction α_{ij} des systèmes binaires pour le modèle NRTL.

Système binaire	Domaine de température	Alpha (α_{ij})
Eau + Glycérol	273.15 - 363.15	0.45
Méthanol + Glycérol	273.15 - 363.15	0.2
Ethanol + Glycérol	273.15 - 353.15	0.2
Eau + 1,3-Propanediol	273.15-363.15	0.4
Méthanol + 1,3-Propanediol	273.15 - 343.15	0.35

II.B.5.2. Application du modèle UNIQUAC

Une bonne restitution de nos données expérimentales a été remarquée en appliquant le modèle UNIQUAC (figures II.16- II.20).

Les valeurs des paramètres d'ajustement sont regroupées dans le tableau II.17.

Tableau II.17. Paramètres d'ajustement pour le modèle UNIQUAC pour les systèmes binaires.

Systèmes binaires	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)	ΔU_{ij}^T (cal/mol.°C)	ΔU_{ji}^T (cal/mol.°C)
Eau + Glycérol	-58.135	-177.608	-0.678	0.101
Méthanol + Glycérol	158.029	173.665	0.321	-0.545
Ethanol + Glycérol	1176.342	-678.334	-3.480	3.010
Eau + 1,3-Propanediol	-25.931	-150.286	-0.184	0.118
Méthanol + 1,3-Propanediol	169.279	-23.218	0.218	-0.318

II.B.5.3. Application du modèle UNIFAC Modifié (Do.)

Ce modèle reproduit correctement les valeurs expérimentales pour les deux systèmes éthanol (1) + glycérol (2) et méthanol (1) + 1,3-propanediol (2), comme on peut le voir sur les figures II.18 et II.20 respectivement, tandis que pour les autres systèmes, son application n'a pas permis la restitution des données mesurées à cause du grand écart entre le calcul et l'expérience pour tout l'intervalle de température. Cette écart est du probablement à la complexité des systèmes (présence de groupements hydroxyles) attribuée aux effets intermoléculaires et intramoléculaires qui ne sont pas pris en compte par les modèles de contribution de groupe comme par exemple l'effet de proximité et d'association.

II.B.6. CONCLUSION

L'application des trois modèles aux différents systèmes étudiés nous a aidé à bien choisir le meilleur d'entre eux et qui a pu reproduire le mieux nos données expérimentales. En effet, c'est le modèle NRTL et le modèle UNIQUAC qui ont bien corrélé nos valeurs expérimentales.

Une étude volumétrique pourra conduire à une meilleure compréhension du comportement de ces systèmes surtout en présence de plusieurs groupements hydroxyles. Ceci constitue le détail du chapitre 3 de cette thèse.

REFERENCES

- 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. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1978**, *17* (4), 552- 560.
- Bondi, A. Van der waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.***1964**, *68* (3), 441- 451.
- Bondi, A.; Wiley.J and Sons. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases.* **1968**.
- 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.
- Gmehling, J. From UNIFAC to modified UNIFAC to PSRK with the help of DDB..*Fluid Phase Equilibria.* **1995**, *107*, 1-29.
- Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund,A. A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 2274-2286.
- Holderbaum, T.; Gmehling, J. PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria.* **1991**, *70*, 251-265.
- Maurer, G.; Prausnitz, J. M. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. *Fluid Phase Equilibria.* **1978**, *2*, 91-99.
- Prausnitz, J.M., Anderson, T.F., Grens, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R. and O'Connell, J.P. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-LiquidEquilibria.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. **1980**, 211-270.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135-144.
- Wauquier, J- P. *Procédé de separation.* Edit. Technip. **1998**.
- Weidlich, V.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model: 1. Prediction of VLE, h^E and γ . *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 1372-1381.

CHAPITRE III

Propriétés volumétriques et acoustiques

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la prédiction des propriétés volumétriques telles que la densité et la vitesse du son et les fonctions d'excès des mélanges binaires contenant le glycérol ou le 1,3-propanediol dans l'eau, le méthanol et l'éthanol dans un intervalle de température compris entre 283.15 K et 313.15 K et à pression atmosphérique en utilisant un analyseur de densité et de vitesse du son DSA 5000 M (Anton Paar), afin de vérifier l'exactitude de nos résultats, une corrélation de nos données a été effectuée en faisant appel à l'équation de Redlich-Kister.

INTRODUCTION

Pour prédire les processus thermodynamiques d'un système donné, il est nécessaire d'avoir un maximum de données concernant les propriétés thermophysiques des corps purs ainsi que celles des mélanges. Parmi ces propriétés, on peut citer les propriétés volumétriques qui ont une très grande importance dans les procédés chimiques de séparation (distillation, extraction liquide- liquide,...)

L'écart par rapport à l'idéalité est décrit à l'aide des fonctions d'excès, car leurs connaissance est nécessaire pour la compréhension des effets intermoléculaires présentes dans les solutions liquides. Ces effets intermoléculaires dépendent fortement de la température, de la composition et de la nature des espèces mises en jeu.

III.1. APPAREILLAGE ET PROCEDURE

Les mélanges binaires contenant le glycérol ou le 1,3-propanediol dans l'eau, le méthanol ou l'éthanol ont été préparés par masse en utilisant une balance analytique (OHAUS) avec une précision de ± 0.1 g. l'erreur estimé en fraction molaire est de 0.0005. La procédure expérimentale détaillée peut être trouvée dans la littérature (Bahadur *et al.*, 2013). Pour valider la technique expérimentale, une mesure (Bahadur *et al.*, 2014) a été effectuée comme test pour le système binaire diéthylcarbonate + éthanol (Torres *et al.*, 2007).

La densité et la vitesse du son des corps purs ainsi que celles des mélanges binaires ont été mesurées en utilisant un analyseur de densité et de vitesse du son à tube vibrant en U (DSA5000 M, Anton Paar) avec une précision de ± 0.02 K. la vitesse du son a été mesuré en utilisant la technique de propagation d'ondes avec une fréquence autour de 3 MHz (Fortin *et al.*, 2013). L'échantillon est disposé entre deux capteurs ultrasonores piézoélectriques. Le premier capteur émet des ondes sonores passant à travers la cellule de mesure remplie avec l'échantillon, et le deuxième capteur reçoit ces ondes. Ainsi, la vitesse du son est obtenue en divisant la distance entre les deux capteurs par le temps de propagation des ondes sonores

(Fortin *et al.*, 2013). Les erreurs estimées en densité et vitesse du son sont inférieures à $\pm 0.01 \text{ Kg.m}^3$ et $\pm 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, respectivement. Les erreurs estimées en volume molaire d'excès, facteur de compressibilité isentropique et déviation en compression isentropique sont $\pm 0.003 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\pm 1 \times 10^{12} \text{ Pa}^{-1}$ et $\pm 0.6 \times 10^{12} \text{ Pa}^{-1}$, respectivement.

III.2. PRODUITS UTILISES

Les produits utilisés sont des produits commerciaux dont la pureté et la provenance sont regroupées dans le tableau III.1. La pureté de l'eau, du glycérol, du 1,3-propanediol et les alcools a été vérifiée en comparant nos résultats expérimentaux de densité et vitesse du son avec ceux reportés dans la littérature ; et sont rassemblés dans le tableau III.2. Dans tout les cas, une bonne concordance est remarquée entre nos valeurs mesurées et celles de la littérature, permettant ainsi de vérifier l'exactitude et la justesse de nos résultats et de l'appareil.

Tableau III.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, leur pureté, CAS #, et provenance.

Produits	Pureté	CAS #	Masse molaire	Provenance
Glycérol	>99%	56-81-5	92.09	Sigma-Aldrich
1,3-Propanediol	98%	504-63-2	76.10	Sigma-Aldrich
Méthanol	>99%	67-56-1	32.04	Sigma-Aldrich
Ethanol	>99%	64-17-5	46.07	Aldrich
Eau	-	7732-18-5	18.00	-

III.3. RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude des propriétés volumétriques et acoustiques a été consacrée aux systèmes suivants :

Eau (1) + Glycérol (2)

Méthanol (1) + Glycérol (2)

Ethanol (1) + Glycérol (2)

Eau (1) + 1,3-propanediol (2)

Méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)

Ethanol (1) + 1,3-propanediol (2)

III.3.1. Propriétés thermophysiques

III.3.1.1. Densité

Pour tous les systèmes binaires contenant le glycérol ou le 1,3-propanediol dans l'eau et les alcools (méthanol et éthanol), les mesures de densité ont été effectuées aux températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5$ Pa pour toute la gamme de composition. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux III.3. et III.4. On peut voir clairement que pour tous les systèmes binaires étudiés, les valeurs de ρ décroissent linéairement avec l'augmentation de la température et de la concentration x_1 de l'eau ou des alcools.

Comparaison avec la littérature

- Pour les systèmes contenant le glycérol : aucune donnée concernant les systèmes contenant le glycérol n'existe dans la littérature.
- Pour les systèmes contenant le 1,3-propanediol : il nous a été possible de comparer et de vérifier l'exactitude de nos mesures par rapport à la littérature. George et Sastry (George et Sastry, 2003) ont effectué des mesures de densité pour le système eau (1) + 1,3-propanediol (2) dans l'intervalle de température compris entre 298.15 K et 338.15 K. Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux reportées par George et Sastry (George et Sastry, 2003), comme le montre la figure III.1.

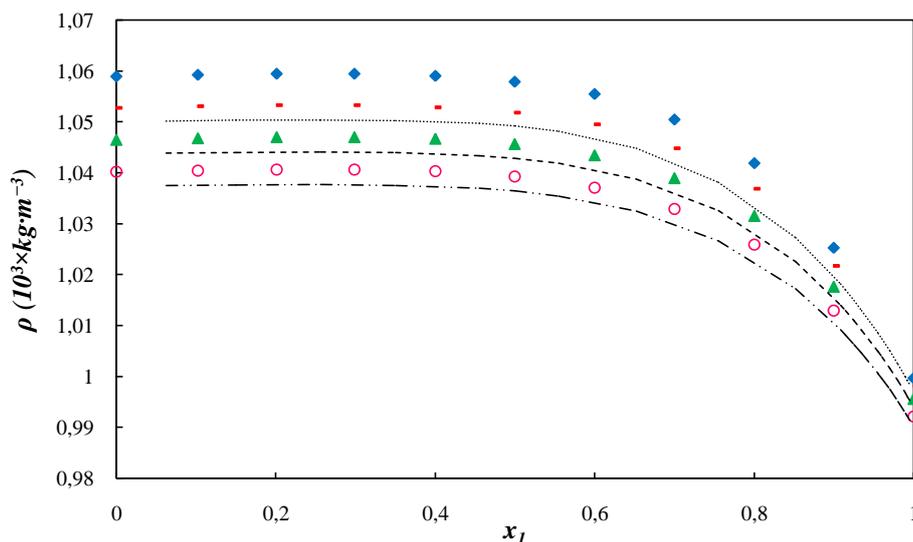


Figure III.1. Comparaison des valeurs expérimentales de densités ρ en fonction de la composition du système eau (1) + 1, 3-Propanediol (2) à différentes températures : ce travail 283.15 K (\blacklozenge), 293.15 K (\blacksquare), 303.15 K (\blacktriangle), et 313.15 K (\circ); George et Sastry (George et Sastry, 2003): (.....) 298.15 K; (----) 308.15 K; (-.-) 318.15 K.

Pour le système méthanol (1) + 1, 3-propanediol (2), la comparaison de nos résultats expérimentaux de densité avec ceux rapportés par Piekarski *et al.* (Piekarski *et al.*, 2005) à 298.15 K est illustrée dans la figure III.2. Une bonne concordance a été observée.

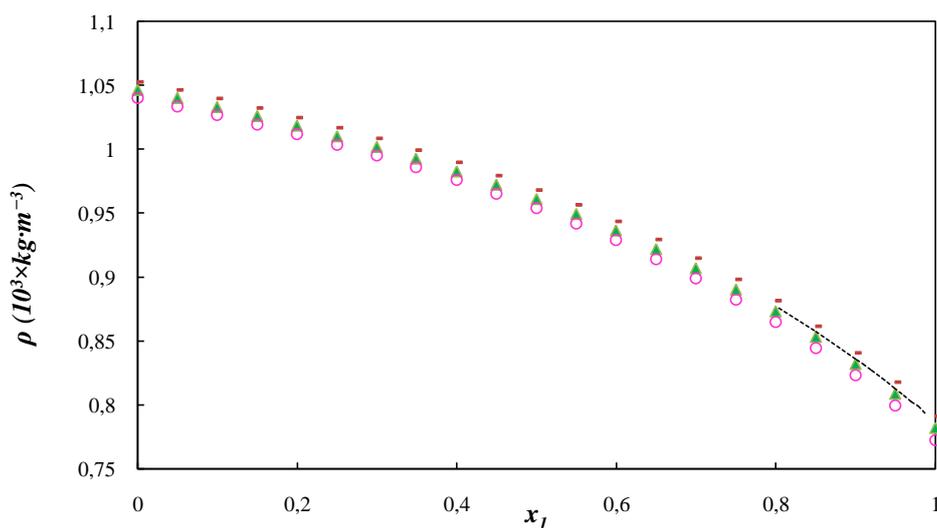


Figure III.2. Comparaison des valeurs expérimentales de densités ρ en fonction de la composition du système méthanol (1) + 1, 3-Propanediol (2) à différentes températures : ce travail: 293.15 K (\blacksquare), et 303.15 K (\blacktriangle); Piekarski *et al.* (Piekarski *et al.*, 2005) : (.....) 298.15 K.

III.3.1.2. Vitesse du son

La vitesse du son u , est une propriété très importante qui décrit les interactions soluté-soluté, soluté-solvant, et solvant-solvant présentes dans un mélange. (Bahadur *et al.*, 2011) Pour cela, la vitesse du son a été, elle aussi mesurée pour tous les systèmes contenant soit le glycérol ou bien le 1,3-propanediol dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats sont regroupés dans les tableaux III.3. et III.4. D'après ces résultats, il est bien clair que les valeurs de la vitesse du son u , décroissent lorsque la température augmente.

✚ Comparaison avec la littérature

George et Sastry (George et Sastry, 2003) ont mesuré également la vitesse du son u , du système eau (1) + 1, 3-Propanediol (2) dans l'intervalle de température compris entre 298.15 K et 338.15 K. On peut remarquer d'après la figure III.3. que les résultats obtenus pour la vitesse du son varient légèrement par rapport à ceux de George et Sastry (George et Sastry, 2003). Cette différence est due probablement aux conditions opératoires et/ou la pureté des corps purs.

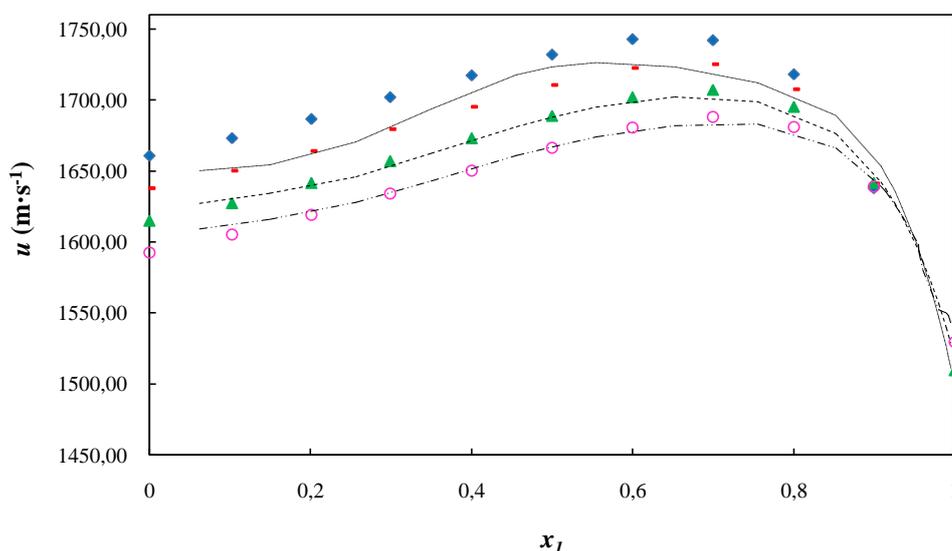


Figure III.3. Comparaison des valeurs expérimentales de la vitesse du son, u , en fonction de la composition du système eau (1) + 1, 3-Propanediol (2) à différentes températures : ce travail 283.15 K (\blacklozenge), 293.15 K ($-$), 303.15 K (\blacktriangle), et 313.15 K (\circ); George et Sastry (George et Sastry, 2003): (.....) 298.15 K; (----) 308.15 K; (-.-) 318.15 K.

III.3.2. Propriétés dérivées

III.3.2.1. Formalisme et corrélation

Lorsque nous parlons de mesures volumétriques et acoustiques, nous faisons appel aux propriétés générales telles que la densité ρ , la vitesse du son u , le volume molaire V_m , et au facteur de compressibilité isentropique κ_s .

Le volume molaire d'excès qui est une propriété d'excès pouvant décrire les différentes interactions mises en jeu dans un mélange est définie comme étant la différence entre le volume molaire du mélange et le volume molaire idéal.

Pour tous les systèmes étudiés, les volumes molaires d'excès V_m^E sont calculés en utilisant l'équation III.1 à partir des valeurs expérimentales de densité des corps purs ainsi que celles des mélanges binaires.

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (\text{III.1})$$

Où

x_1 et x_2 sont les fractions molaires des composés (1) et (2).

M_1 et M_2 sont les masses molaires des composés (1) et (2).

ρ_1 , ρ_2 et ρ sont les densités des composés (1), (2) et celle du mélange.

La compression est l'un des paramètres relié à la structure du liquide. La détermination de cette caractéristique ainsi que ces dérivés tels que la déviation en compression isentropique est connue comme une méthode pour investiguer les structures des solutions.

Le facteur de compressibilité isentropique κ_s , est calculé en utilisant l'équation de Newton- Laplace exprimé comme suit :

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (\text{III.2})$$

Où, ρ est la densité, et u , la vitesse du son des systèmes binaires.

La déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$, a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta\kappa_s = \kappa_s - \sum_i^2 x_i \kappa_{s,i} \quad (\text{III.3})$$

Où, $\kappa_{s,i}$ et x_i sont le facteur de compressibilité et la fraction molaire du composé i .

Pour tous les systèmes étudiés, Les résultats expérimentaux obtenus (d'excès et les déviations) pour chaque température ont été corrélés par une équation de type Redlich-Kister, exprimée sous la forme:

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (\text{III.4})$$

Où

X représente le volume molaire d'excès V_m^E ou la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$, A_i sont des paramètres ajustables, déterminés par la méthode des moindres carrés.

Le tableau III.7. rassemble les valeurs de A_i calculées pour les systèmes eau (1) + glycérol (2), méthanol (1) + glycérol (2) et éthanol (1) + glycérol (2). Celles des systèmes contenant du 1,3-propanediol dans l'eau, le méthanol et l'éthanol sont regroupées dans le tableau III.8., ainsi que les déviations standard, σ , entre les données expérimentales et celles calculées avec l'équation de Redlich- Kister.

La déviation standard σ , est déterminée en faisant appel à l'équation III.5.

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}})^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

Où

N est le nombre de points expérimentaux, et K le nombre de coefficients A_i utilisés dans l'équation de Redlich-Kister.

III.3.2.2. Volume molaire d'excès

➤ Systèmes contenant le glycérol

Les résultats obtenus des volumes molaires d'excès V_m^E pour les trois systèmes eau, méthanol ou éthanol (1) + glycérol (2) sont rassemblés dans le tableau III.5. et graphiquement schématisés sur les figures III.4.(a-c).

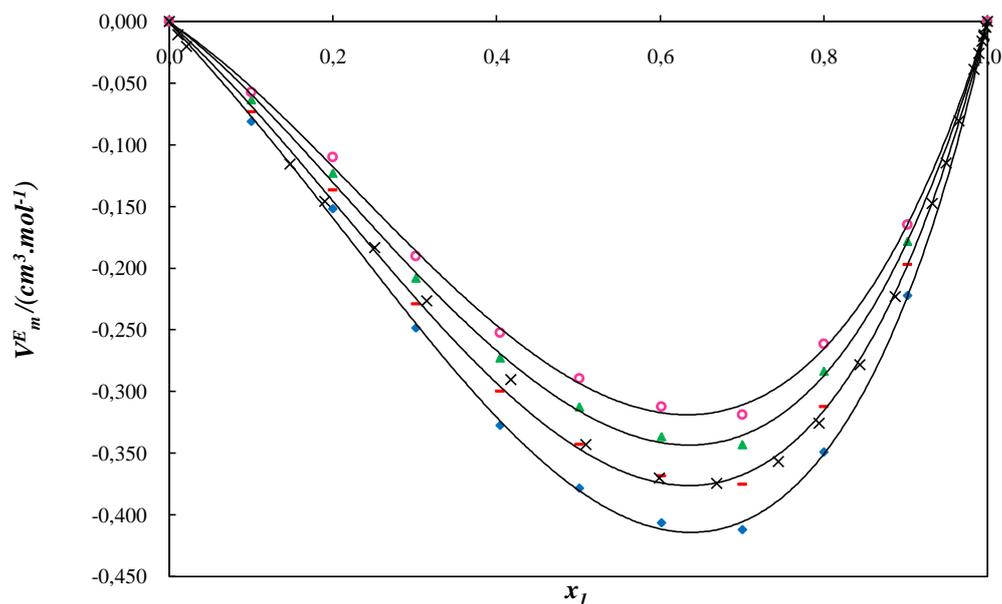


Figure III.4. (a) Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire eau (1) + glycérol (2) avec celles rapportées par Egorov et al. (Egorov et al., 2013) à 293,15 K (x) en fonction de la fraction molaire en eau à 283,15 K (◆), 293,15 K (■), 303,15 K (▲), et 313,15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

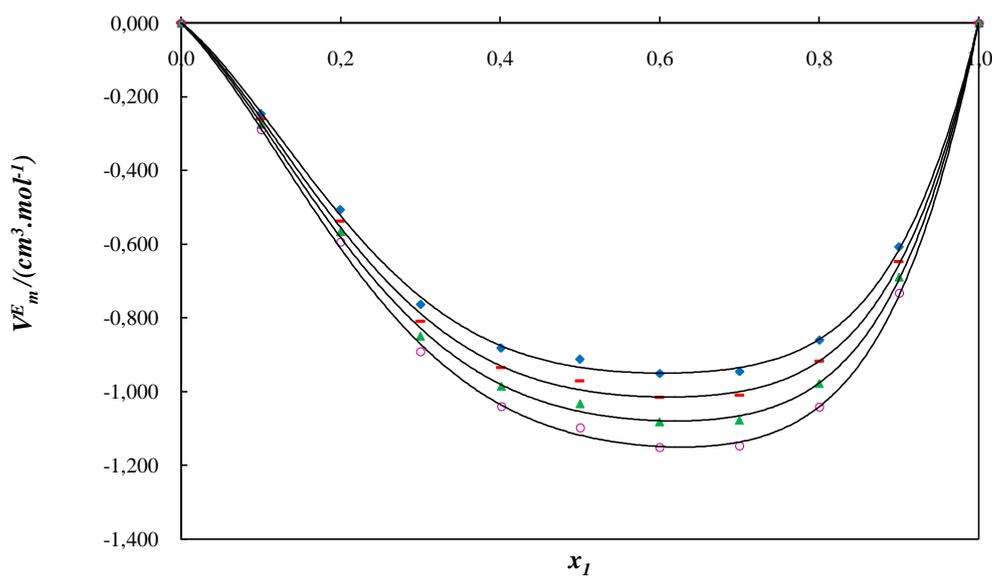


Figure III.4. (b) Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire méthanol (1) + glycérol (2) en fonction de la fraction molaire en méthanol à 283,15 K (◆), 293,15 K (■), 303,15 K (▲), et 313,15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

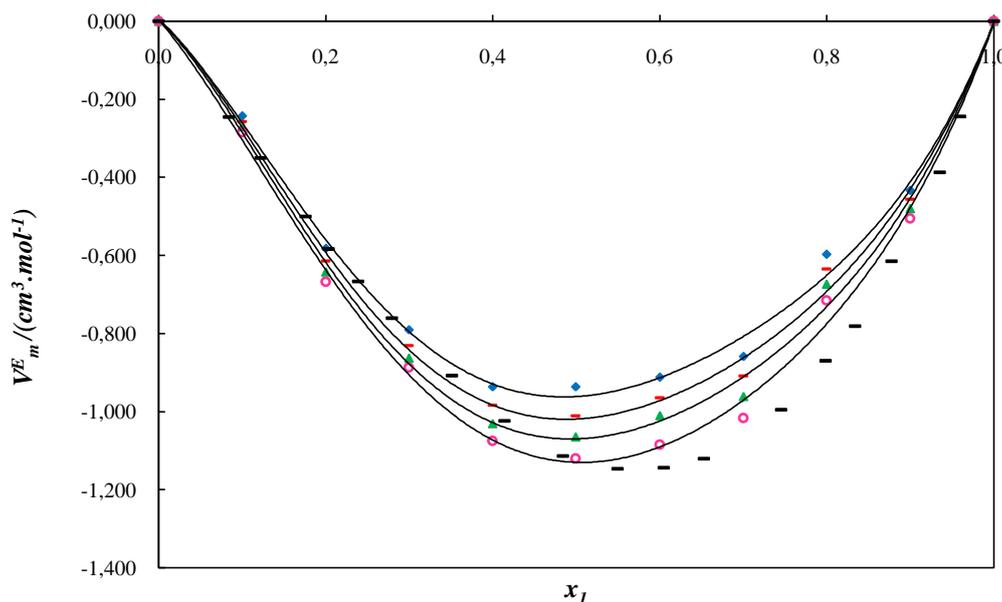


Figure III.4. (c) Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire éthanol (1) + glycerol (2) avec les données de littérature rapportées par Alkindi et al. (Alkindi et al., 2008) à 294K (—) en fonction de la fraction molaire en éthanol à 283.15 K (◆), 293.15 K (-), 303.15 K (▲), et 313.15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Pour chacun des systèmes étudiés, les volumes molaires d'excès V_m^E sont tous négatifs et diminuent avec l'augmentation de la température sur toute la gamme de température pour les deux systèmes contenant du glycérol dans le méthanol ou l'éthanol, comme illustré dans les figures III.4. (a-c). Ceci indique une diminution du volume total du mélange. La contraction du volume pourrait être attribuée aux fortes liaisons hydrogène qui résultent des interactions dipôle-dipôle entre la molécule d'eau ou alcool et la molécule du glycérol. On peut remarquer aussi, que pour chaque température le V_m^E croît avec la longueur de la chaîne alkyle dans la molécule d'alcool. Il nous est possible de comparer et vérifier l'exactitude de nos mesures par rapport à la littérature. Nous avons reporté dans la figure III.4.(a) l'évolution du V_m^E calculée en fonction de la fraction molaire en eau du système binaire eau (1) + glycérol (2) avec les résultats obtenus par Egorov *et al.* (Egorov *et al.*, 2013) à 293.15 K. Il apparaît que nos résultats concordent bien avec les leurs. Pour le système éthanol(1) + glycérol (2), le tracé de nos valeurs de V_m^E avec ceux reportés par Alkindi *et al.* (Alkindi *et al.*, 2008) à 294 K est illustré dans la figure III.4.(c). D'après la figure, il est clair qu'une importante déviation est observée à $x_1 > 0.4$ qui est dû principalement à la pureté des

corps purs utilisés, la précision dans la préparation des mélanges ainsi que l'exactitude et la justesse de l'appareil.

En général, les facteurs qui causent l'effet de contraction dans un mélange sont:

- ✚ Les fortes interactions spécifiques : généralement le type d'interaction chimique ainsi que de fortes interactions physiques tel que les interactions dipôle-dipôle ou dipôle-dipôle induit entre les molécules de nature différentes sont considérées.
- ✚ L'Arrangement géométrique favorable des molécules présentes dans le mélange.

L'augmentation de la température provoque une rupture des liaisons entre les molécules de même nature et la formation de nouvelles liaisons entre les molécules de nature différentes. (Alavianmehr *et al.*, 2014)

Les valeurs calculées de V_m^E pour les systèmes eau (1) + glycérol (2), méthanol (1) + glycérol (2) et éthanol (1) + glycérol (2) en utilisant l'équation de Redlich-Kister sont représentées sur les figures III.4.(a-c).

D'après le tableau III.7., nous pouvons remarquer que pour les systèmes contenant le glycérol, les valeurs des déviations standards, σ , sont très faibles pour V_m^E .

On peut déduire, que 'l'équation de Redlich-Kister nous a permis de calculer avec une très bonne exactitude les volumes molaires d'excès.

➤ *Systèmes contenant le 1,3-propanediol*

Le tableau III.6. regroupe les résultats obtenus des volumes molaires d'excès V_m^E pour les trois systèmes eau, méthanol ou éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et sont reportés dans les figures III.5.(a-c). Ces résultats ont tous montré que les valeurs de V_m^E sont négatives. La figure III.5.(a) montre que pour le système eau (1) + 1,3-propanediol (2), les courbes sont décalées vers la région riche en eau, alors que pour les deux systèmes méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2), un léger déplacement vers les concentrations élevées en alcool est observé, comme illustré dans les figures III.5.(b) et III.5.(c).

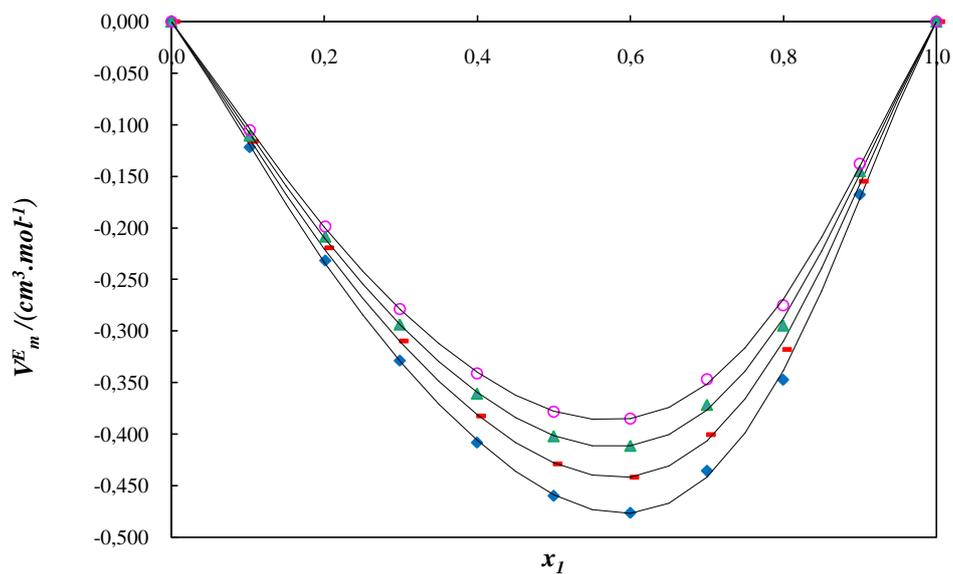


Figure III.5. (a) Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire eau (1) + 1,3-propanediol (2) en fonction de la fraction molaire en eau à 283.15 K (◆), 293.15 K (■), 303.15 K (▲), et 313.15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

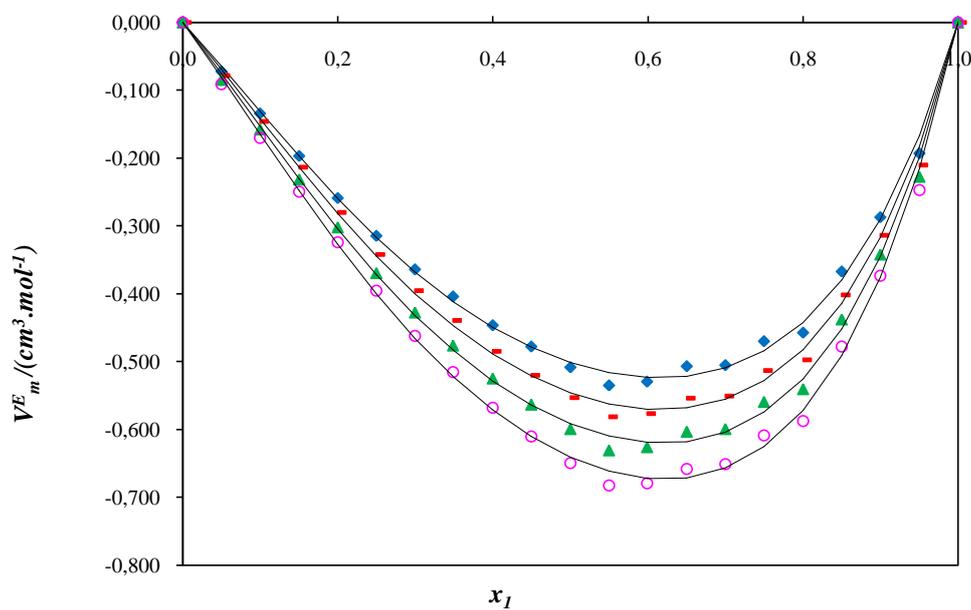


Figure III.5. (b) Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) en fonction de la fraction molaire en méthanol à 283.15 K (◆), 293.15 K (■), 303.15 K (▲), et 313.15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

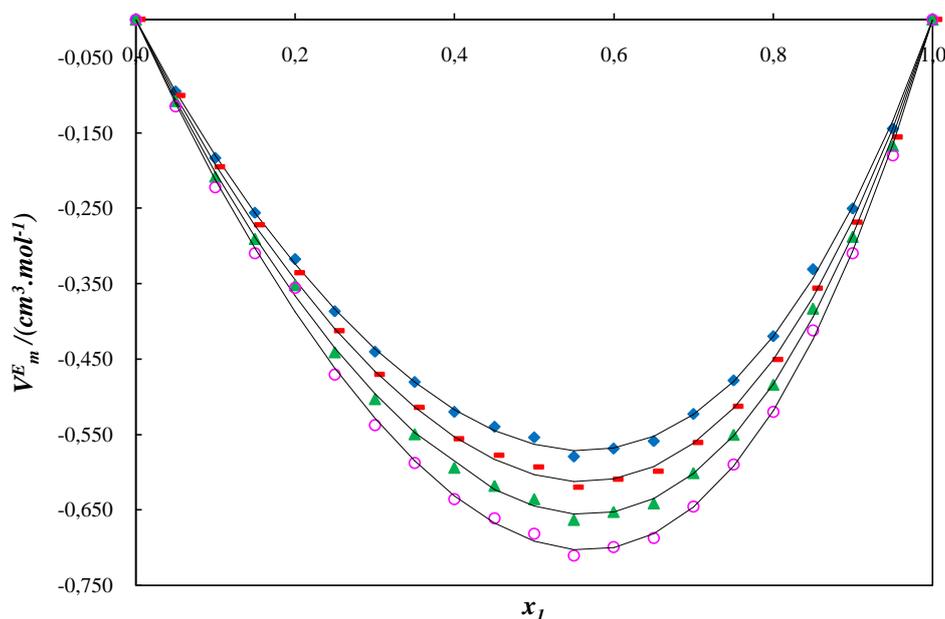


Figure III.5. (c) Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) en fonction de la fraction molaire en éthanol à 283,15 K (◆), 293,15 K (■), 303,15 K (▲), et 313,15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Selon Checoni et Francesconi (Checoni et Francesconi, 2009), la dissolution des alcanediols en milieu aqueux est accompagnée par une amélioration structurale de la solution qui est favorisée par deux sortes d'effets :

- ◆ Un effet hydrophile caractérisé par les ponts hydrogènes entre la molécule d'eau et les groupements hydroxyles (-OH).

- ◆ Un effet hydrophobe caractérisé par la présence des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau seulement, formant ainsi un agrégat autour de la surface polaire du mono alcool. (Nagamachi *et al.*, 2006)

Par conséquent, les courbes ont une forme asymétrique et sont décalées vers la région riche en eau (diluée).

Le même comportement a été observé dans les mélanges contenant du 1,3-propanediol dans les alcools. Les valeurs négatives de V_m^E sont justifiées par la présence de liaisons hydrogènes. Les liaisons formées par association de deux groupements hydroxyles exposés conduit à une forte contraction. En augmentant la température, la contraction devient plus importante.

L'addition d'un groupement alkyle à la chaîne carbonée de la molécule d'alcool fait augmenter l'effet de contraction. Ce dernier est représenté par une diminution des valeurs de

V_m^E . L'ordre croissant de l'effet de contraction est représenté comme suit : H- < -CH₂- < CH₃-CH₂-.

Pour vérifier l'exactitude et la fiabilité de nos résultats, nous avons comparé nos valeurs expérimentales de V_m^E pour le système eau (1) + 1,3-propanediol (2) avec celles rapportées par Zemánková *et al.* (Zemánková *et al.*, 2013) dans l'intervalle de température compris entre (283.15-313.15) K; Checoni (Checoni, 2010) à 298.15 K et Czechowskl *et al.* (Czechowskl *et al.*, 1988) aux températures comprises entre 293.15 K et 313.15 K. Il est à remarquer que nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature.

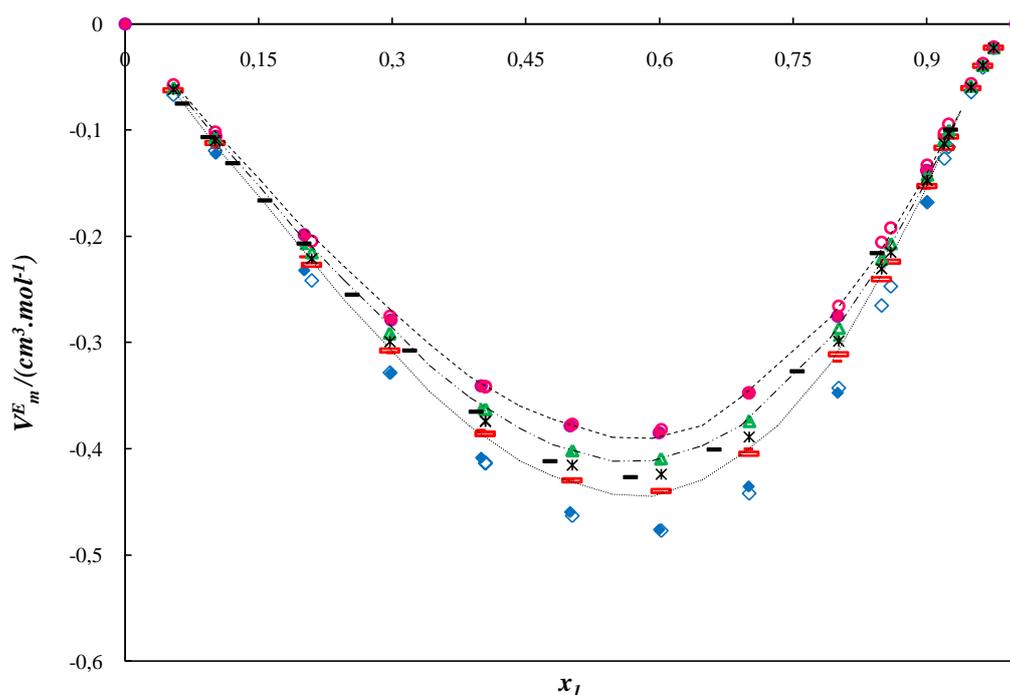


Figure III.6. Comparaison des valeurs du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire eau (1) + 1,3-propanediol (2) en fonction de la fraction molaire en eau avec la littérature. Ce travail : 283.15 K (◆), 293.15 K (—), 303.15 K (▲), et 313.15 K (○). Zemánková *et al.* (Zemánková *et al.*, 2013): 283.15 K (◇), 293.15 K (□), 298.15 K (*), 303.15 K (△), et 313.15 K (●). Czechowskl *et al.* (Czechowskl *et al.*, 1988): 293.15 K (.....); 303.15 K (-.-); 313.15 K (----). Checoni (Checoni, 2010): 298.15 K (—).

Les valeurs calculées de V_m^E pour les systèmes eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) en utilisant l'équation de Redlich-Kister sont représentées sur les figures III.5.(a-c).

D'après le tableau III.8., nous pouvons remarquer que pour les systèmes contenant le 1,3-propanediol, les valeurs des déviations standards σ , sont très faibles pour V_m^E .

On peut déduire, l'équation de Redlich-Kister a pu reproduire nos valeurs expérimentales.

III.3.2.3. Facteur de compressibilité isentropique et déviation en compression isentropique

➤ Systèmes contenant le glycérol

Pour chacun des systèmes binaires, les valeurs de κ_s calculées sont rassemblées dans le tableau III.3. On peut remarquer que pour tous les systèmes étudiés et à une composition donnée, le facteur de compressibilité isentropique κ_s croît avec l'augmentation de la température. Le même phénomène est observé pour tous les mélanges à une température fixée c'est-à-dire que les valeurs de κ_s augmentent avec l'augmentation de la température.

Le tableau III.5. regroupe les valeurs de $\Delta\kappa_s$ calculées pour chaque système aux températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

Par ailleurs, Les figures III.7.(a-c). montrent la variation de la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ en fonction de la fraction molaire en eau ou en alcool.

D'après le tableau III.5. et les figures III.7.(a-c), on constate que pour tous les mélanges contenant le glycérol, les valeurs de $\Delta\kappa_s$ sont toutes négatives sur toute la gamme de composition, et deviennent plus négatives avec l'augmentation de la température pour les systèmes binaires alcools (1) + glycérol (2), contrairement au mélange aqueux de glycérol où le $\Delta\kappa_s$, augmente avec l'augmentation de la température. Il en ressort que les mélanges sont moins compressibles que les corps purs, ce qui se traduit par de fortes interactions intermoléculaires entre les molécules de nature différentes. On peut remarquer aussi que pour la solution aqueuse du glycérol l'allure des courbes sont décalées vers la région riche en eau (figure III.7.(a)), tandis que pour les systèmes alcools (1) + glycérol (2) un léger déplacement est observé.

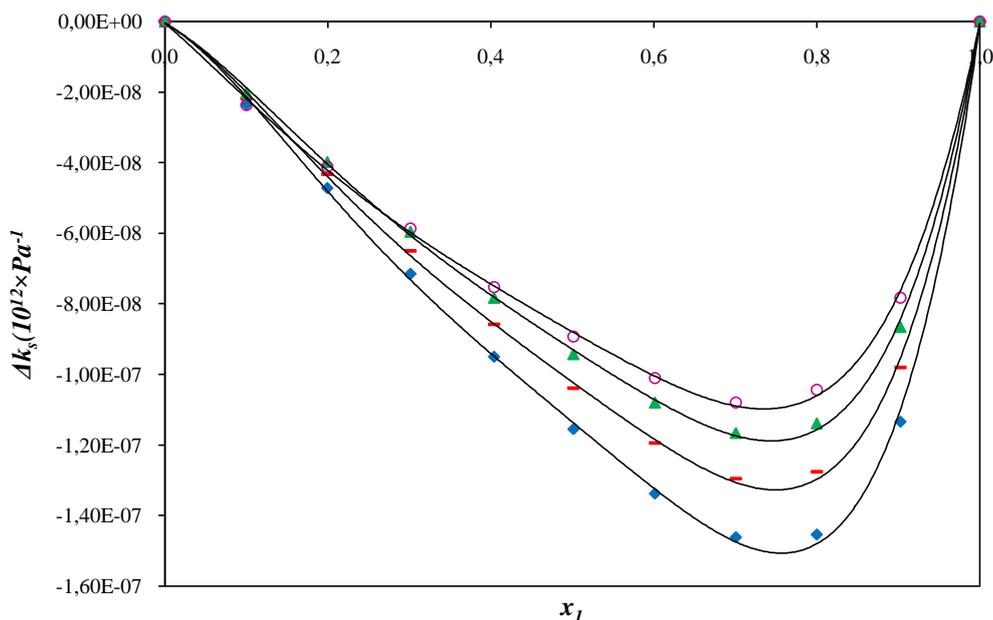


Figure III.7. (a) Variation de La déviation en compression isentropique Δk_s du système binaire eau (1) + glycérol (2) en fonction de la fraction molaire en eau à 283.15 K (\blacklozenge), 293.15 K ($-$), 303.15 K (\blacktriangle), et 313.15 K (\circ). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

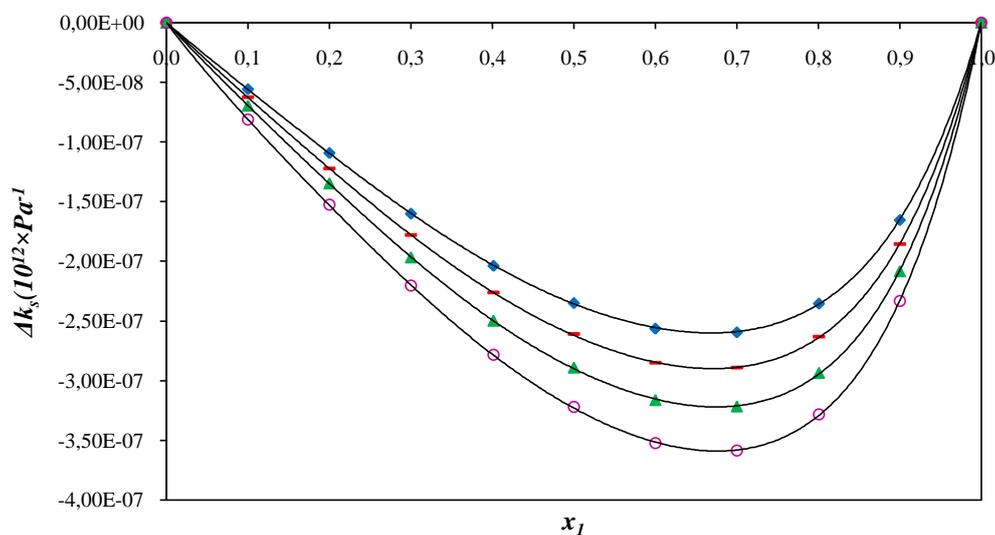


Figure III.7. (b) Variation de La déviation en compression isentropique Δk_s , du système binaire méthanol (1) + glycérol (2) en fonction de la fraction molaire en méthanol à 283.15 K (\blacklozenge), 293.15 K ($-$), 303.15 K (\blacktriangle), et 313.15 K (\circ). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

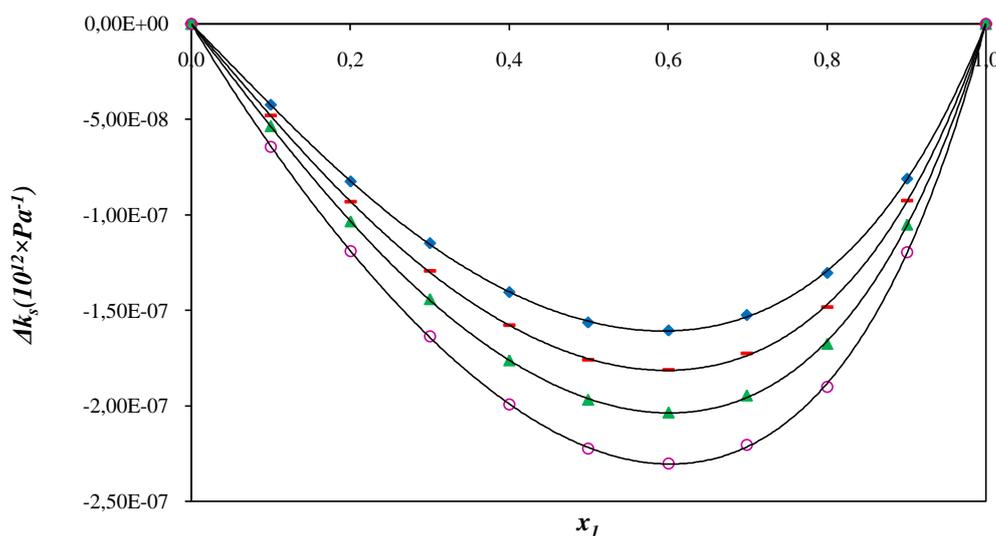


Figure III.7. (c) Variation de La déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$, du système binaire éthanol (1) + glycérol (2) en fonction de la fraction molaire en éthanol à 283.15 K (◆), 293.15 K (-), 303.15 K (▲), et 313.15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Les valeurs calculées de $\Delta\kappa_s$ pour les systèmes eau (1) + glycérol (2), méthanol (1) + glycérol (2) et éthanol (1) + glycérol (2) en utilisant l'équation de Redlich-Kister sont représentées sur les figures III.7.(a-c).

On peut remarquer d'après les figures III.7.(a-c) et le tableau III.7. que l'équation de Redlich-Kister a bien restitué nos données expérimentales.

➤ Systèmes contenant le 1,3-propanediol

Le tableau III.4. présente les résultats obtenus pour le facteur de compressibilité isentropique, κ_s , pour les trois systèmes eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) aux températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, et 313.15 K. Il est clair que pour tous les systèmes, les valeurs de κ_s augmentent en fonction de la température à composition fixé. On peut remarquer également que pour les mélanges contenant du 1,3-propanediol dans l'alcool κ_s croit proportionnellement avec la fraction molaire de l'alcool à une température fixée. Par contre κ_s de la solution aqueuse décroît en fonction de la concentration à une température donnée puis croit lorsque $x_1 > 0.5997$.

Les valeurs de la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ sont données dans le tableau III.6. Nous avons représenté sur les figures III.8.(a-c), $\Delta\kappa_s$ en fonction de la

composition en eau ou des alcools des trois systèmes binaires eau (1) + 1,3-propanediol (2) ; méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2).

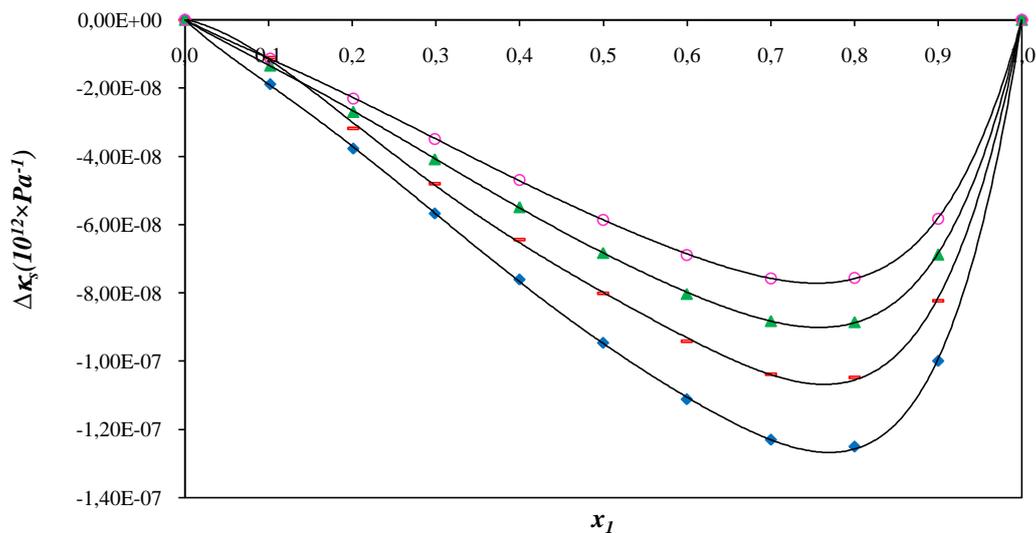


Figure III.8. (a) Variation de La déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ du système binaire eau (1) + 1,3-propanediol (2) en fonction de la fraction molaire en eau à 283.15 K (\blacklozenge), 293.15 K (\blacksquare), 303.15 K (\blacktriangle), et 313.15 K (\circ). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

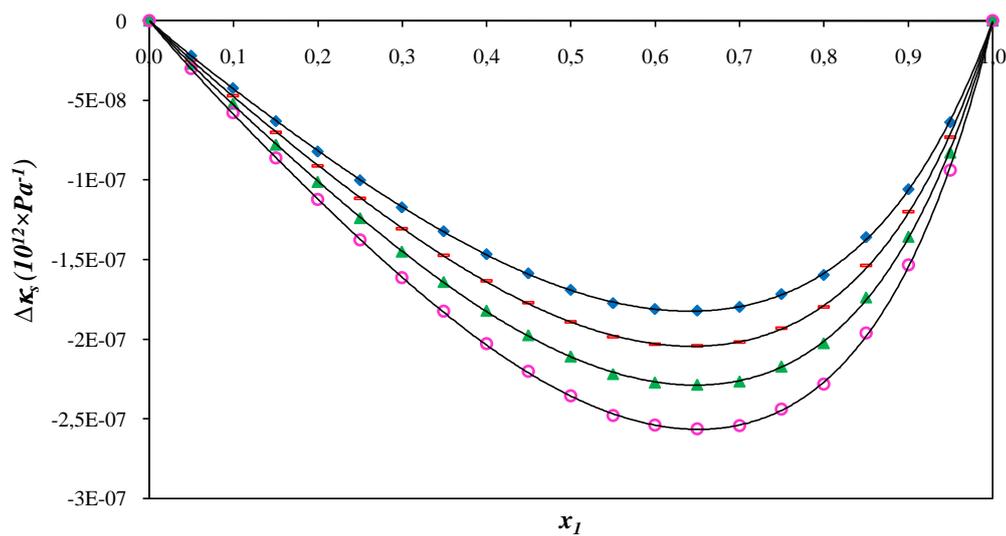


Figure III.8. (b) Variation de La déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ du système binaire méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) en fonction de la fraction molaire en méthanol à 283.15 K (\blacklozenge), 293.15 K (\blacksquare), 303.15 K (\blacktriangle), et 313.15 K (\circ). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

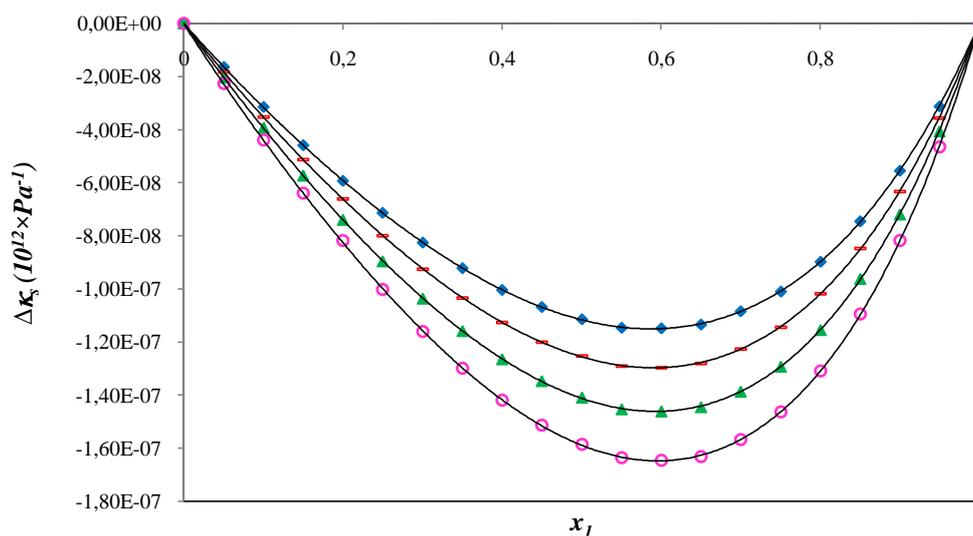


Figure III.8. (c) Variation de La déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ du système binaire éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) en fonction de la fraction molaire en éthanol à 283.15 K (◆), 293.15 K (-), 303.15 K (▲), et 313.15 K (○). (—) les valeurs calculées en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Il est bien connu que les interactions entre deux molécules présentes dans un mélange liquide conduisent à la diminution de l'espace libre ce qui produit une déviation négative en compressibilité isentropique (Choudary *et al.*, 1982; Dharmaraju *et al.*, 1982; Benson *et al.*, 1981). Ces constatations sont en bon accord avec nos résultats car d'après le tableau IV.6. et les figures III.8.(a-c), les valeurs de $\Delta\kappa_s$ sont négatives pour les trois systèmes pour toute la gamme de composition. Cette déviation devient plus importante (plus négative) lorsque la température augmente pour les mélanges contenant le 1,3-propanediol dans le méthanol ou l'éthanol contrairement à la solution aqueuse du 1,3-propanediol. Ce phénomène résultant de la présence d'interactions intermoléculaires entre les molécules de nature différente, signifie que les mélanges binaires sont moins compressibles que les corps purs.

Les valeurs calculées de $\Delta\kappa_s$ pour les systèmes eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) en utilisant l'équation de Redlich-Kister sont représentées sur les figures III.8.(a-c).

On peut remarquer d'après les figures III.8.(a-c) et le tableau III.8. que l'équation de Redlich-Kister a bien restitué nos données expérimentales.

CONCLUSION

Les mesures de densité ρ et de vitesse du son u de tous les systèmes binaires contenant soit le glycérol ou le 1,3-propanediol dans l'eau, le méthanol et l'éthanol ont été effectuées dans un intervalle de température compris entre 283.15 K et 313.15 K par pas de 10 K et à pression atmosphérique, en utilisant un densimètre à tube vibrant DSA 5000 (Anton Paar). Les propriétés dérivées tels que le volume molaire d'excès V_m^E et la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ ont été calculés en faisant appel à l'équation de Redlich-Kister. On peut déduire, que l'équation de Redlich-Kister nous a permis de calculer avec une très bonne exactitude les volumes molaires d'excès et la déviation en compression isentropique de tous les mélanges étudiés dans la présente thèse.

Pour conclure tous les systèmes étudiés ont montré un comportement non- idéal. Cette non- idéalité est manifestée par deux facteurs :

✚ La présence des forces d'interactions intermoléculaires dans le mélange (rupture de liaisons entre soluté - soluté ou solvant - solvant et formation de nouvelles liaisons entre soluté - solvant) avec un $V_m^E < 0$ (effet de contraction) dans tout l'intervalle de température et sur toute la gamme de composition.

✚ Une rigidité renforcée et accrue ou en d'autre terme une certaine résistance à la compression avec un $\Delta\kappa_s < 0$.

REFERENCES

- Alavianmehr, M. M; Sharifi, M.; Soltani, M. N. Rad. Measurement and modeling of volumetric properties and sound speeds of several mixtures of alcohol liquids containing 1-propanol and 2-propanol at $T = (298.15-323.15)$ K and ambient pressure. *Fluid Phase Equilibria*. **2014**, 376, 181-192.
- Alkindi, S. A; Al-Wahaibi, Y. M and Muggeridge, A. H. Physical Properties (Density, Excess Molar Volume, Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index) of Ethanol + Glycerol. *J. Chem. Eng. Data*. **2008**, 53, 2793-2796.
- Bahadur, I.; Deenadayalu, N. Apparent Molar Volume and Isentropic Compressibility for the Binary Systems {MethyltrioctylammoniumBis (trifluoromethylsulfonyl) imide + Methyl Acetate or Methanol} and (Methanol + Methyl Acetate) at $T = 298.15, 303.15, 308.15$ and 313.15 K and Atmospheric Pressure. *J. Solution Chem*. **2011**, 40, 1528-1543.
- Bahadur, I.; Deenadayalu, N.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. Density speed of sound, and refractive index measurements for the binary systems (butanoic acid + propanoic acid or 2-methyl-propanoic acid) at $T = (293.15-313.15)$ K, *J. Chem. Thermodyn*. **2013**, 57, 203-211.
- Bahadur, I.; Singh, S.; Deenadayalu, N.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. Influence of alkyl group and temperature on thermophysical properties of carboxylic acid and their binary mixtures, *Thermochem. Acta*. **2014**, 590, 151-159.
- Benson, G. C.; Handa, Y. P. Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities for (decan-1-ol + n-alkane) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn*. **1981**, 13, 887-896.
- Checoni, R. F. ; Francesconi, A. Z. Experimental Study of the Excess Molar Enthalpy of Ternary Mixtures Containing Water+(1,2-Propanediol, or 1,3-Propanediol, or 1,2-Butanediol, or 1,3-Butanediol, or 1,4-Butanediol, or 2,3-Butanediol)+Electrolytes at 298.15 K and Atmospheric Pressure. *J. Solution Chem*. **2009**, 38, 1055-1070.
- Checoni, R. F. Experimental study of the excess molar volume of ternary mixtures containing {water + (1,2-propanediol, or 1,3-propanediol, or 1,2-butanediol, or 1,3-butanediol, or 1,4-butanediol, or 2,3-butanediol) + electrolytes} at a temperature of 298.15 K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodyn*. **2010**, 42, 612-620.
- Choudary, N. V.; Naidu, P. R. velocities and isentropic compressibilities of mixtures of 1, 2-dichloroethane with alkanols. *Chem. Scripta*. **1982**, 19 (2), 89-92.
- Czechowski, G.; Zywucki, B.; Jady, J. Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Diols and Water. *J. Chem. Eng. Data*. **1988**, 33, 49-55.

- Dharmaraju, G.; Venkatswarlu, P. Raman, G. K. studies in binary liquid mixtures of associated liquids (cyclohexylamine + alcohol). *Chem.Scripta*. **1982**, 19, 140-142.
- Dávila, M. J.; Gedanitz, H.; Span, R. Speed of sound measurements of liquid C1-C4 alkanols, *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, 93, 157-163.
- Fortin, T. J.; Laesecke, A.; Freund, M.; Outcalt, S. Advanced calibration adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 57, 276-285.
- Egorov, G. I.; Makarov, D. M.; Kolker, A. M. Volume properties of liquid mixture of water + glycerol over the temperature range from 278.15 to 348.15 K at atmospheric pressure. *Thermochimica Acta*. **2013**, 570, 16- 26.
- George, J.; Sastry, N. V. Densities, dynamic viscosities, speeds of sound, and relative permittivities for water + alkanediols (propane-1,2- and -1,3-diol and butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-Diol) at different temperatures . *J. Chem. Eng. Data*. **2003**, 48, 1529-1539.
- Gupta, R. N.; Jain, P. C.; and Nanda, V. S. Speed of sound measurements in mixtures of H₂O and D₂O. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, 8, 627-629.
- Hoga, H.E.; Torres , R.B. Volumetric and viscometric properties of binary mixtures of {methyl *tert*-butyl ether (MTBE) + alcohol} at several temperatures and $p = 0.1$ MPa: Experimental results and application of the ERAS model. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 1104-1110.
- Leron, R. B.; Soriano, A. N. ; Li, M. H. Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride + ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15 K. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2012**, 43, 551-557.
- Nagamachi, M. Y.; Francesconi , Z. A. Measurement and correlation of excess molar enthalpy H^E_m for (1,2-propanediol, or 1,3-propanediol, or 1,4-butanediol + water) at the temperatures (298.15, 323.15, and 343.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, 38, 461-466.
- Pal, A.; Gaba, R. Densities, excess molar volumes, speeds of sound and isothermal compressibilities for {2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol + n-alkanol} systems at temperatures between (288.15 and 308.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 750-758.
- Pereira, S.M.; Rivas, M.A.; Legido, J.L.; Iglesias, T.P. Speeds of sound, densities, isentropic compressibilities of the system (methanol + polyethylene glycol dimethyl ether 250) at temperatures from 293.15 to 333.15 K . *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 35, 383-398.

- Piekarski, H.; Pietrzak, A. Molecular interactions of alkanediols in methanol and in water: density and heat capacity measurements. *J. Mol. Liq.* **2005**, 121, 46-52.
- Serbanovic, S. P.; Kijevcanin, M. L.; Radovic, I. R.; Djordjevic, B. D. Effect of temperature on the excess molar volumes of some alcohol + aromatic mixtures and modelling by cubic EOS mixing rules. *Fluid Phase Equilibria.* **2006**, 239, 69-82.
- Sun, T.; Blswas, S. N.; Trappenlers, N. J.; Seldam, C. A. T. Acoustic and Thermodynamic Properties of Methanol from 273 to 333 K and at Pressures to 280MPa, *J. Chem. Eng. Data.* **1988**, 33, 395-398.
- Torres, R.B. ; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O. Volumetric properties of binary mixtures of acetonitrile and alcohols at different temperatures and atmospheric pressure, *J. Mol. Liq.* **2007**, 131-132, 139-144.
- Zaoui-Djelloul-Daouadji , M.; Bendiaf , L.; Bahadur , I.; Negadi, A.; Ramjugernath , D.; Ebenso, E.E.; Negadi, L. Volumetric and acoustic properties of binary systems (furfural or furfuryl alcohol + toluene) and (furfuryl alcohol + ethanol) at different temperatures. *Thermochimica Acta.* **2015**, 611, 47-55.
- Zemánková, K.; Troncoso, J.; Romani, L. Excess volumes and excess heat capacities for alkanediol + watersystems in the temperature interval (283.15–313.15)K. *Fluid Phase Equilibria.* **2013**, 356, 1-10.
- Zorebski, E.; Dzida, M.; Piotrowska, M. Study of the Acoustic and Thermodynamic Properties of 1,2- and 1,3-Propanediol by Means of High-Pressure Speed of Sound Measurements at Temperatures from (293 to 318) K and Pressures up to 101 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, 53, 136-144.

Tableau III.2. Comparaison des valeurs expérimentales de densité ρ , et de vitesse du son u des corps purs aux différentes températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5$ Pa.

Component	T (K)	ρ (kg·m ⁻³)		u (m·s ⁻¹)	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
Glycérol	283.15	1266.79		1965.14	-
	293.15	1260.69	1260.99 ^[1]	1928.93	-
	303.15	1254.60		1901.86	-
	313.15	1248.37		1856.31	-
1,3-Propanediol	283.15	1058.85	1059.14 ^[2]	1659.48	-
	293.15	1052.61	1052.85 ^[2]	1636.32	1635.99 ^[12]
	303.15	1046.36	1046.51 ^[2]	1613.58	1613.16 ^[12] 1613.43 ^[13]
	313.15	1040.07	1040.12 ^[2]	1591.08	1590.48 ^[12] 1590.91 ^[13]
Méthanol	283.15	800.67	-	1153.30	1154.1 ^[10]
	293.15	791.28	791.40 ^[3]	1119.63	1118.91 ^[6]
			791.15 ^[4]		1120 ^[4]
			791.24 ^[5]		1119.11 ^[11]

					1121 ^[10]
	303.15	781.84	781.966 ^[3]	1086.59	1086.03 ^[6]
			782.2 ^[4]		1087 ^[4]
			781.85 ^[5]		1087.1 ^[10]
	313.15	772.30	772.443 ^[3]	1054.15	1052.6 ^[4]
			772.7 ^[4]		1053.18 ^[11]
					1054.6 ^[10]
Ethanol	283.15	798.22	798.51 ^[7]	1196.79	1197.3 ^[7]
	293.15	789.70	789.99 ^[7]	1162.29	1162.5 ^[7]
			789.52 ^[5]		
	303.15	781.09	781.38 ^[7]	1128.18	1128.3 ^[7]
			780.95 ^[5]		
	313.15	772.34	772.64 ^[7]	1094.53	1094.6 ^[7]
Eau	283.15	999.68	999.70 ^[1]	1448.05	1446.3 ^[9]
	293.15	998.19	998.20 ^[1]	1482.74	1483.0 ^[9]
	303.15	995.64	995.68 ^[8]	1509.44	1511.3 ^[9]
	313.15	992.17	992.26 ^[8]	1529.23	1531.2 ^[9]

[1] Egorov *et al.*,(2013) ; [2] Zemánková *et al.* (2013) ; [3] Serbanovic *et al.* (2006) ; [4] Pereira *et al.* (2003) ; [5] Hoga *et al.* (2011) ; [6] Pal *et al.* (2008) ; [7] Zaoui-Djelloul-Daouadjiet *et al.* (2015) ; [8] Leronet *et al.* (2012) ; [9] Gupta *et al.* (1976) ; [10] Sun *et al.*(1988) ; [11] Davila *et al.* (2016) ; [12] Zorebski *et al.* (2008) ; [13] Alavianmehret *et al.* (2014).

Tableau III.3. Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son u , et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires eau (1) + glycérol (2), méthanol (1) + glycérol (2) et éthanol (1) + glycérol (2) aux différentes températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5$ Pa.

x_1	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	u (m·s ⁻¹)	κ_s (10 ¹² ×Pa ⁻¹)
eau (1) + glycérol (2)			
<i>T</i> = 283.15 K			
0.0000	1266.79	1965.1	204
0,1003	1261.13	1951.7	208
0,1998	1254.31	1940.9	212
0,3014	1246.50	1931.5	215
0,4042	1236.34	1919.2	220
0,5011	1223.78	1903.7	225
0,6011	1206.48	1879.7	235
0,7003	1183.00	1841.6	249
0,7999	1147.70	1772.9	277
0,9024	1091.22	1648.7	337
1,0000	999.68	1448.1	477
<i>T</i> = 293.15			
0,0000	1260.69	1928.9	213
0,1003	1255.02	1922.0	216
0,1998	1248.19	1915.6	218
0,3014	1240.44	1909.0	221
0,4042	1230.28	1899.3	225
0,5011	1217.70	1886.0	231
0,6011	1200.55	1864.7	240
0,7003	1177.43	1830.6	253
0,7999	1142.56	1769.3	280
0,9024	1087.29	1659.3	334
1,0000	998.19	1482.7	456
<i>T</i> = 303.15 K			
0,0000	1254.60	1901.9	220

0,1003	1248.84	1897.9	222
0,1998	1242.04	1893.3	225
0,3014	1234.24	1888.0	227
0,4042	122405	1879.7	231
0,5011	1211.51	1867.9	237
0,6011	1194.49	1848.8	245
0,7003	1171.57	1818.2	258
0,7999	1137.14	1763.5	283
0,9024	1082.85	1665.8	333
1,0000	995.64	1509.4	441

$T = 313.15 \text{ K}$

0,0000	1248.37	1856.3	232
0,1003	1242.57	1875.7	229
0,1998	1235.71	1871.9	231
0,3014	1227.88	1867.3	234
0,4042	1217.71	1859.8	237
0,5011	1205.20	1849.3	243
0,6011	1188.27	1832.0	251
0,7003	1165.51	1804.5	264
0,7999	1131.43	1755.4	287
0,9024	1077.94	1668.4	333
1,0000	992.17	1529.2	431

méthanol (1) + glycérol (2)

$T = 283.15 \text{ K}$

0.0000	1266.79	1965.1	204
0,1003	1244.25	1901.8	222
0,1997	1219.82	1841.5	242
0,3002	1192.20	1779.2	265
0,4011	1158.37	17089	296
0,4999	1119.45	1628.4	337
0,5998	1075.32	1546.5	389
0,7000	1024.14	1457.7	460

0,8002	963,920	1364.5	557
0,8999	891,51	1265.5	700
1.0000	800,66	1153.1	939
<i>T = 293.15 K</i>			
0.0000	1260.69	1928.9	213
0,1003	1238.00	1873.0	230
0,1997	1213.45	1816.1	250
0,3002	1185.67	1755.3	274
0,4011	1151.54	1684.6	306
0,4999	1112.36	1604.0	349
0,5998	1067.94	1521.1	405
0,7000	1016.39	1430.9	481
0,8002	955.73	1336.1	586
0,8999	882.79	1234.9	743
1.0000	791.28	1119.8	1008
<i>T = 303.15 K</i>			
0.0000	1254.60	1901.9	220
0,1003	1231.72	1848.8	238
0,1997	1206.99	1792.7	258
0,3002	1178.96	1732.3	283
0,4011	1144.61	1660.7	317
0,4999	1105.20	1579.6	363
0,5998	1060.47	1495.6	422
0,7000	1008.56	1404.2	503
0,8002	947.45	1307.8	617
0,8999	873.99	1204.5	789
1.0000	781.84	1086.7	1083
<i>T = 313.15 K</i>			
0.0000	1248.37	1856.3	232
0,1003	1225.30	1826.1	245
0,1997	1200.38	1770.0	266
0,3002	1172.12	1709.5	292
0,4011	1137.57	1637.1	328

0,4999	1097.94	1555.3	377
0,5998	1052.89	1470.4	439
0,7000	1000.62	1377.6	527
0,8002	939.08	1279.7	650
0,8999	865.09	1174.5	838
1.0000	772.31	1054.4	1165
éthanol (1) + glycérol (2)			
<i>T</i> = 283.15 K			
0.0000	1266.79	1965.1	204
0.0999	1233.04	1882.1	229
0.2002	1199.12	1804.3	256
0.2998	1161.38	1721.8	290
0.4001	1120.29	1639.2	332
0.4993	1076.67	1557.7	383
0.6004	1028.52	1476.1	446
0.6990	978.08	1401.7	520
0.7997	923.28	1332.6	610
0.9002	861.94	1263.5	727
1.0000	798.22	1196.8	875
<i>T</i> = 293.15 K			
0.0000	1260.69	1928.9	213
0.0999	1226.75	1852.5	238
0.2002	1192.67	1778.9	265
0.2998	1154.66	1696.1	301
0.4001	1113.32	1613.3	345
0.4993	1069.48	1530.9	399
0.6004	1021.07	1448.4	467
0.6990	970.37	1372.8	547
0.7997	915.27	1302.4	644
0.9002	853.63	1231.4	773
1.0000	789.70	1162.3	937
<i>T</i> = 303.15 K			
0.0000	1254.60	1901.9	220

0.0999	1220.42	1827.9	245
0.2002	1186.11	1753.4	274
0.2998	1147.72	1671.4	312
0.4001	1106.23	1587.9	359
0.4993	1062.21	1504.6	416
0.6004	1013.52	1421.1	489
0.6990	962.55	1344.2	575
0.7997	907.14	1272.2	681
0.9002	845.22	1199.4	822
1.0000	781.09	1128.2	1006
<i>T</i> = 313.15			
0.0000	1248.37	1856.3	232
0.0999	1213.95	1804.6	253
0.2002	1179.35	1729.7	283
0.2998	1140.49	1647.2	323
0.4001	1098.94	1562.8	373
0.4993	1054.82	1478.5	434
0.6004	1005.86	1394.0	512
0.6990	954.60	1315.8	605
0.7997	898.89	1242.3	721
0.9002	836.68	1167.7	877
1.0000	772.34	1094.5	1081

Tableau III.4. Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son, et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) aux différentes températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5$ Pa.

x_1	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	u (m·s ⁻¹)	κ_s (10 ¹² ×Pa ⁻¹)
eau (1) + 1,3-propanediol (2)			
T = 283.15 K			
0.0000	1058.96	1660.8	342
0.1022	1059.27	1672.9	337
0.2010	1059.47	1686.6	332
0.2987	1059.49	1702.0	326
0.3998	1059.07	1717.3	320
0.4997	1057.91	1732.0	315
0.5997	1055.48	1742.7	312
0.6999	1050.47	1742.0	314
0.7999	1041.86	1718.2	325
0.8997	1025.27	1637.8	364
1.0000	999.68	1448.1	477
T = 293.15 K			
0.000	1052.72	1637.6	354
0.1022	1053.04	1650.1	349
0.2010	1053.26	1664.0	343
0.2987	1053.30	1679.4	337
0.3998	1052.91	1695.2	330
0.4997	1051.82	1710.5	325
0.5997	1049.54	1722.7	321
0.6999	1044.85	1725.1	322

0.7999	1036.89	1707.4	331
0.8997	1021.75	1641.2	363
1.0000	998.19	1482.7	456
$T = 303.15 \text{ K}$			
0.0000	1046.47	1614.8	366
0.1022	1046.79	1627.2	361
0.2010	1047.01	1641.4	355
0.2987	1047.05	1656.8	348
0.3998	1046.67	1672.8	341
0.4997	1045.61	1688.7	335
0.5997	1043.42	1701.9	331
0.6999	1039.01	1707.1	330
0.7999	1031.59	1695.0	337
0.8997	1017.64	1641.6	365
1.0000	995.64	1509.4	441
$T = 313.15 \text{ K}$			
0.0000	1040.17	1592.3	379
0.1022	1040.48	1605.0	373
0.2010	1040.68	1618.9	367
0.2987	1040.70	1634.1	360
0.3998	1040.30	1650.2	353
0.4997	1039.25	1666.4	347
0.5997	1037.10	1680.5	341
0.6999	1032.92	1688.1	340
0.7999	1025.94	1680.9	345
0.8997	1012.95	1639.0	367
1.0000	992.17	1529.2	431

méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)

 $T = 283.15 \text{ K}$

0.0000	1058.85	1659.5	343
0.0500	1052.58	1645.8	351
0.0996	1045.92	1629.2	361
0.1503	1038.75	1613.8	370
0.2000	1031.38	1596.8	380
0.2502	1023.44	1578.8	392
0.2998	1015.08	1560.7	404
0.3491	1006.18	1540.2	419
0.3998	996.52	1519.5	435
0.4497	986.31	1497.0	452
0.5000	975.38	1474.0	472
0.5501	963.77	1450.2	493
0.5994	951.07	1423.3	519
0.6501	936.86	1394.9	549
0.6998	922.43	1366.9	580
0.7499	906.27	1336.0	618
0.8000	889.44	1305.0	660
0.8501	869.90	1269.1	714
0.9000	849.27	1233.7	774
0.9501	826.76	1196.0	846
1.0000	800.67	1153.3	939

 $T = 293.15 \text{ K}$

0.0000	1052.61	1636.3	355
0.0500	1046.29	1622.5	363
0.0996	1039.56	1605.8	373

0.1503	1032.32	1590.1	383
0.2000	1024.87	1572.8	394
0.2502	1016.87	1554.7	407
0.2998	1008.41	1536.1	420
0.3491	999.42	1515.4	436
0.3998	989.65	1494.2	453
0.4497	979.34	1471.6	472
0.5000	968.29	1448.0	493
0.5501	956.54	1423.8	516
0.5994	943.69	1396.4	543
0.6501	929.32	1367.3	576
0.6998	914.70	1338.6	610
0.7499	898.33	1307.1	652
0.8000	881.29	1275.3	698
0.8501	861.50	1238.8	756
0.9000	840.58	1202.3	823
0.9501	817.77	1164.0	903
1.0000	791.29	1119.6	1008
$T = 303.15 \text{ K}$			
0.0000	1046.36	1613.6	367
0.0500	1039.98	1599.5	376
0.0996	1033.18	1582.6	386
0.1503	1025.88	1566.8	397
0.2000	1018.34	1549.2	409
0.2502	1010.26	1530.8	422
0.2998	1001.72	1511.9	437
0.3491	992.64	1490.9	453

0.3998	982.76	1469.3	471
0.4497	972.34	1446.3	492
0.5000	961.17	1422.3	514
0.5501	949.29	1397.7	539
0.5994	936.28	1369.7	569
0.6501	921.74	1340.1	604
0.6998	906.94	1310.7	642
0.7499	890.37	1278.5	687
0.8000	873.11	1246.1	738
0.8501	853.06	1208.7	802
0.9000	831.86	1171.3	876
0.9501	808.72	1132.1	965
1.0000	781.84	1086.6	1083
$T = 313.15 \text{ K}$			
0.0000	1040.07	1591.1	380
0.0500	1033.62	1576.8	389
0.0996	1026.76	1559.7	400
0.1503	1019.37	1543.7	412
0.2000	1011.73	1525.8	425
0.2502	1003.55	1507.1	439
0.2998	994.98	1487.9	454
0.3491	985.81	1466.6	472
0.3998	975.82	1444.7	491
0.4497	965.29	1421.4	513
0.5000	953.99	1397.0	537
0.5501	941.97	1371.9	564
0.5994	928.82	1343.4	597

0.6501	914.15	1313.3	634
0.6998	899.12	1283.3	675
0.7499	882.34	1250.5	725
0.8000	864.86	1217.4	780
0.8501	844.55	1179.2	852
0.9000	823.05	1140.9	933
0.9501	799.59	1100.8	1032
1.0000	772.30	1054.2	1165

éthanol (1) + 1,3-propanediol (2)

$T = 283.15 \text{ K}$

0.0000	1058.85	1659.5	343
0.0500	1049.70	1642.4	353
0.1000	1040.25	1623.9	365
0.1500	1030.34	1605.2	377
0.2000	1020.03	1585.7	390
0.2499	1009.63	1565.3	404
0.3004	998.62	1544.3	420
0.3502	987.34	1523.0	437
0.4000	975.76	1501.0	455
0.4501	963.57	1478.2	475
0.5004	950.95	1454.4	497
0.5501	938.39	1431.2	520
0.6001	924.91	1406.4	547
0.6500	911.17	1382.1	575
0.7000	896.69	1356.6	606
0.7503	881.71	1331.1	640
0.8001	866.31	1304.9	678

0.8502	850.07	1278.5	720
0.9000	833.71	1252.1	765
0.9500	816.56	1225.1	816
1.0000	789.51	1197.3	874
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.0000	1052.61	1636.3	355
0.0500	1043.39	1618.9	366
0.1000	1033.87	1600.1	378
0.1500	1023.87	1580.9	391
0.20000	1013.44	1560.9	405
0.2499	1003.00	1540.2	420
0.3004	991.91	1518.7	437
0.3502	980.54	1496.8	455
0.4000	968.84	1474.2	475
0.4501	956.56	1450.8	497
0.5004	943.82	1426.5	521
0.5501	931.16	1402.8	546
0.6001	917.56	1377.6	574
0.6500	903.69	1352.5	605
0.7000	889.09	1326.3	639
0.7503	873.96	1300.1	677
0.8001	858.42	1273.3	719
0.8502	842.04	1246.2	765
0.9000	825.51	1219.0	815
0.9500	808.22	1191.3	872
1.0000	789.99	1162.5	937

 $T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	1046.36	1613.6	367
0.0500	1037.07	1595.7	379
0.1000	1027.48	1576.5	392
0.1500	1017.39	1556.8	406
0.2000	1006.78	1536.5	421
0.2499	996.35	1515.3	437
0.3004	985.17	1493.3	455
0.3502	973.69	1470.9	475
0.4000	961.90	1447.8	496
0.4501	949.50	1423.8	520
0.5004	936.66	1399.0	545
0.5501	923.88	1374.6	573
0.6001	910.16	1348.8	604
0.6500	896.16	1323.2	637
0.7000	881.42	1296.4	675
0.7503	866.15	1269.4	716
0.8001	850.47	1242.0	762
0.8502	833.92	1214.2	813
0.9000	817.24	1186.3	870
0.9500	799.79	1157.9	933
1.0000	781.38	1128.3	1052
$T = 313.15 \text{ K}$			
0.0000	1040.07	1591.1	380
0.0500	1030.71	1572.9	392
0.1000	1021.03	1553.2	406
0.1500	1010.85	1533.1	421
0.2000	999.86	1511.0	438

0.2499	989.64	1490.6	455
0.3004	978.36	1468.1	474
0.3502	966.78	1445.3	495
0.4000	954.88	1421.7	518
0.4501	942.36	1397.1	544
0.5004	929.42	1371.7	572
0.5501	916.52	1346.8	601
0.6001	902.67	1320.4	635
0.6500	888.54	1294.2	672
0.7000	873.66	1266.8	713
0.7503	858.23	1239.1	759
0.8001	842.41	1211.1	809
0.8502	825.70	1182.7	866
0.9000	808.85	1154.0	928
0.9500	791.23	1125.0	999
1.0000	772.64	1094.6	1080

Tableau III.5. Volume molaire d'excès V_m^E et la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ des systèmes binaires eau (1) + glycérol (2), méthanol (1) + glycérol (2) et éthanol (1) + glycérol (2) aux différentes températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5$ Pa.

x_1	V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)
eau (1) + glycérol (2)		
$T = 283.15$ K		
0.0000	0.000	0,0
0.1003	0.000	-23.6
0.1998	-0.081	-47.2
0.3014	-0.152	-71.5
0.4042	-0.249	-95.0
0.5011	-0.327	-115.6
0.6011	-0.378	-133.7
0.7003	-0.407	-146.1
0.7999	-0.412	-145.3
0.9024	-0.349	-113.3
1.0000	-0.222	0.0
$T = 293.15$ K		
0.0000	0.000	0.0
0.1003	-0.073	-21.8
0.1998	-0.137	-43.3
0.3014	-0.229	-65.1
0.4042	-0.300	-85.9
0.5011	-0.343	-103.8
0.6011	-0.368	-119.4
0.7003	-0.375	-129.6
0.7999	-0.312	-127.6
0.9024	-0.197	-98.0
1.0000	0.000	0.0
$T = 303.15$ K		
0.0000	0.000	0.0
0.1003	-0.063	-20.2
0.1998	-0.123	-39.8

0.3014	-0.208	-59.5
0.4042	-0.273	-78.3
0.5011	-0.312	-94.3
0.6011	-0.337	-107.9
0.7003	-0.343	-116.6
0.7999	-0.283	-113.9
0.9024	-0.178	-86.5
1.0000	0.000	0.0
<i>T</i> = 313.15 K		
0.0000	0.000	0.0
0.1003	-0.057	-23.6
0.1998	-0.110	-41.2
0.3014	-0.190	-58.7
0.4042	-0.252	-75.3
0.5011	-0.290	-89.3
0.6011	-0.312	-101.0
0.7003	-0.319	-108.0
0.7999	-0.261	-104.4
0.9024	-0.165	-78.3
1.0000	0.000	0.0
méthanol (1) + glycérol (2)		
<i>T</i> = 283.15 K		
0.0000	0.000	0.0
0.1003	-0.246	-55.92
0.1997	-0.506	-109.42
0.3002	-0.763	-160.06
0.4011	-0.882	-203.57
0.4999	-0.912	-234.91
0.5998	-0.951	-256.39
0.7000	-0.945	-259.33
0,8002	-0.860	-235.30
0.8999	-0.607	-165.41
1.0000	0.000	0.0
<i>T</i> = 293.15 K		
0.0000	0.000	0.0

0.1003	-0.261	-62.6
0.1997	-0.538	-122.0
0.3002	-0.809	-178.0
0.4011	-0.934	-225.9
0.4999	-0.972	-261.0
0.5998	-1.016	-285.1
0.7000	-1.010	-288.9
0,8002	-0.918	-263.0
0.8999	-0.647	-185.6
1.0000	0.000	0.0
<i>T</i> = 303.15 K		
0.0000	0.000	0.0
0.1003	-0.274	-69.4
0.1997	-0.566	-134.9
0.3002	-0.848	-196.7
0.4011	-0.985	-249.6
0.4999	-1.032	-289.0
0.5998	-1.081	-316.3
0.7000	-1.076	-321.4
0,8002	-0.978	-293.6
0.8999	-0.688	-208.1
1.0000	0.000	0.0
<i>T</i> = 313.15 K		
0.0000	0.000	0.0
0.1003	-0.289	-81.2
0.1997	-0.594	-152.7
0.3002	-0.890	-220.4
0.4011	-1.040	-278.4
0.4999	-1.097	-321.9
0.5998	-1.150	-352.3
0.7000	-1.147	-358.4
0,8002	-1.041	-328.2
0.8999	-0.732	-233.4
1.0000	0.000	0.0

éthanol (1) + glycérol (2)

$T = 283.15 \text{ K}$

0.0000	0.000	0.0
0.0999	-0.242	-42.4
0.2002	-0.582	-82.4
0.2998	-0.791	-114.9
0.4001	-0.936	-140.4
0.4993	-0.937	-156.3
0.6004	-0.912	-160.6
0.6990	-0.858	-152.5
0.7997	-0.597	-130.5
0.9002	-0.433	-81.1
1.0000	0.000	0.0

 $T = 293.15 \text{ K}$

0.0000	0.000	0.0
0.0999	-0.258	-48.0
0.2002	-0.614	-93.2
0.2998	-0.832	-129.2
0.4001	-0.984	-157.8
0.4993	-1.011	-175.8
0.6004	-0.965	-181.2
0.6990	-0.909	-172.6
0.7997	-0.635	-148.2
0.9002	-0.457	-92.5
1.0000	0.000	0.0

 $T = 303.15$

0.0000	0.000	0.0
0.0999	-0.271	-53.6
0.2002	-0.642	-103.4
0.2998	-0.862	-144.0
0.4001	-1.030	-176.1
0.4993	-1.065	-196.7
0.6004	-1.010	-203.5
0.6990	-0.961	-194.5
0.7997	-0.673	-167.5
0.9002	-0.480	-105.0

1.0000	0.000	0.0
<i>T</i> = 313.15 K		
0.0000	0.000	0.0
0.0999	-0.285	-64.3
0.2002	-0.669	-118.9
0.2998	-0.887	-163.6
0.4001	-1.076	-199.3
0.4993	-1.121	-222.4
0.6004	-1.085	-230.2
0.6990	-1.017	-220.4
0.7997	-0.715	-190.0
0.9002	-0.506	-119.6
1.0000	0.000	0.0

Tableau III.6. Volume molaire d'excès V_m^E et la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ des systèmes binaires eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) aux différentes températures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, et 313.15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5$ Pa.

x_1	V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)
eau (1) + 1,3-propanediol (2)		
T = 283.15 K		
0,0000	0,000	0,0
0,1022	-0,122	-18,8
0,2010	-0,232	-37,6
0,2987	-0,329	-56,8
0,3998	-0,408	-76,0
0,4997	-0,460	-94,6
0,5997	-0,476	-111,2
0,6999	-0,435	-122,9
0,7999	-0,347	-125,0
0,8997	-0,168	-99,9
1,0000	0,000	0,0
T = 293.15 K		
0,0000	0,000	0,0
0,1022	-0,116	-10,9
0,2010	-0,219	-31,8
0,2987	-0,310	-47,9
0,3998	-0,383	-64,4
0,4997	-0,429	-80,1
0,5997	-0,441	-94,1
0,6999	-0,401	-103,8
0,7999	-0,318	-104,7
0,8997	-0,155	-82,3
1,0000	0,000	0,0
T = 303.15 K		
0,0000	0,000	0,0
0,1022	-0,110	-13,3

0,2010	-0,208	-26,9
0,2987	-0,293	-40,8
0,3998	-0,361	-54,8
0,4997	-0,402	-68,2
0,5997	-0,412	-80,2
0,6999	-0,372	-88,3
0,7999	-0,294	-88,5
0,8997	-0,145	-68,7
1,0000	0,000	0,0

$T = 313.15 \text{ K}$

0,0000	0,000	0,0
0,1022	-0,106	-11,4
0,2010	-0,199	-22,9
0,2987	-0,278	-34,8
0,3998	-0,341	-46,9
0,4997	-0,378	-58,5
0,5997	-0,385	-68,8
0,6999	-0,347	-75,7
0,7999	-0,275	-75,6
0,8997	-0,138	-58,3
1,0000	0,000	0,0

méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)

$T = 283.15 \text{ K}$

0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,072	-22,0
0,0996	-0,134	-42,1
0,1503	-0,197	-62,9
0,2000	-0,259	-81,9
0,2502	-0,315	-100,1
0,2998	-0,364	-117,2
0,3491	-0,404	-132,1
0,3998	-0,446	-146,6
0,4497	-0,478	-158,6
0,5000	-0,509	-169,1
0,5501	-0,535	-177,5

0,5994	-0,530	-181,2
0,6501	-0,507	-181,9
0,6998	-0,505	-179,8
0,7499	-0,470	-171,7
0,8000	-0,457	-159,6
0,8501	-0,367	-135,9
0,9000	-0,287	-105,8
0,9501	-0,193	-63,7
1,0000	0,000	0,0
<i>T = 293.15 K</i>		
0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,078	-24,4
0,0996	-0,146	-46,8
0,1503	-0,214	-69,9
0,2000	-0,280	-91,0
0,2502	-0,342	-111,4
0,2998	-0,395	-130,4
0,3491	-0,439	-147,2
0,3998	-0,484	-163,4
0,4497	-0,520	-177,1
0,5000	-0,553	-188,9
0,5501	-0,581	-198,5
0,5994	-0,577	-202,9
0,6501	-0,554	-204,0
0,6998	-0,551	-201,8
0,7499	-0,513	-193,1
0,8000	-0,498	-179,8
0,8501	-0,401	-153,7
0,9000	-0,314	-119,7
0,9501	-0,210	-72,9
1,0000	0,000	0,0
<i>T = 303.15 K</i>		
0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,084	-27,0
0,0996	-0,158	-52,0

0,1503	-0,231	-77,6
0,2000	-0,302	-101,1
0,2502	-0,369	-123,8
0,2998	-0,427	-145,1
0,3491	-0,476	-163,9
0,3998	-0,525	-182,1
0,4497	-0,564	-197,5
0,5000	-0,600	-210,9
0,5501	-0,630	-221,8
0,5994	-0,626	-227,1
0,6501	-0,603	-228,6
0,6998	-0,599	-226,5
0,7499	-0,559	-217,1
0,8000	-0,541	-202,5
0,8501	-0,438	-173,6
0,9000	-0,342	-135,5
0,9501	-0,228	-82,7
1,0000	0,000	0,0
$T = 313.15 \text{ K}$		
0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,090	-29,9
0,0996	-0,170	-57,7
0,1503	-0,249	-86,2
0,2000	-0,324	-112,3
0,2502	-0,396	-137,6
0,2998	-0,462	-161,3
0,3491	-0,515	-182,4
0,3998	-0,568	-202,8
0,4497	-0,610	-220,2
0,5000	-0,649	-235,4
0,5501	-0,683	-247,8
0,5994	-0,679	-254,0
0,6501	-0,658	-256,1
0,6998	-0,651	-254,1
0,7499	-0,609	-244,0

0,8000	-0,587	-228,0
0,8501	-0,477	-196,0
0,9000	-0,373	-153,3
0,9501	-0,247	-93,9
1,0000	0,000	0,0

éthanol (1) + 1,3-propanediol (2)

$T = 283.15 \text{ K}$

0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,095	-16,3
0,1000	-0,183	-31,5
0,1500	-0,256	-45,9
0,2000	-0,317	-59,2
0,2499	-0,387	-71,4
0,3004	-0,440	-82,5
0,3502	-0,481	-92,1
0,4000	-0,520	-100,4
0,4501	-0,540	-106,8
0,5004	-0,554	-111,4
0,5501	-0,579	-114,6
0,6001	-0,569	-114,8
0,6500	-0,559	-113,4
0,7000	-0,523	-108,4
0,7503	-0,479	-101,0
0,8001	-0,420	-89,7
0,8502	-0,331	-74,5
0,9000	-0,250	-55,5
0,9500	-0,145	-31,2
1,0000	0,000	0,0

$T = 293.15 \text{ K}$

0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,101	-18,2
0,1000	-0,196	-35,2
0,1500	-0,273	-51,3
0,2000	-0,336	-66,2
0,2499	-0,413	-79,9

0,3004	-0,471	-92,5
0,3502	-0,515	-103,3
0,4000	-0,556	-112,6
0,4501	-0,578	-120,0
0,5004	-0,594	-125,3
0,5501	-0,620	-129,1
0,6001	-0,610	-129,7
0,6500	-0,599	-128,1
0,7000	-0,561	-122,7
0,7503	-0,514	-114,4
0,8001	-0,451	-101,8
0,8502	-0,357	-84,8
0,9000	-0,269	-63,2
0,9500	-0,156	-35,7
1,0000	0,000	0,0
<i>T = 303.15</i>		
0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,108	-20,3
0,1000	-0,208	-39,2
0,1500	-0,290	-57,2
0,2000	-0,352	-74,0
0,2499	-0,441	-89,5
0,3004	-0,503	-103,5
0,3502	-0,550	-115,8
0,4000	-0,594	-126,4
0,4501	-0,618	-134,8
0,5004	-0,636	-140,9
0,5501	-0,664	-145,3
0,6001	-0,653	-146,1
0,6500	-0,642	-144,5
0,7000	-0,602	-138,7
0,7503	-0,550	-129,4
0,8001	-0,484	-115,4
0,8502	-0,383	-96,2
0,9000	-0,288	-71,8

0,9500	-0,167	-40,7
1,0000	0,000	0,0
<i>T = 313.15 K</i>		
0,0000	0,000	0,0
0,0500	-0,115	-22,6
0,1000	-0,222	-43,8
0,1500	-0,310	-63,9
0,2000	-0,356	-81,8
0,2499	-0,471	-100,1
0,3004	-0,538	-116,0
0,3502	-0,588	-129,9
0,4000	-0,636	-141,8
0,4501	-0,662	-151,3
0,5004	-0,682	-158,5
0,5501	-0,711	-163,6
0,6001	-0,700	-164,7
0,6500	-0,688	-163,1
0,7000	-0,646	-156,8
0,7503	-0,590	-146,4
0,8001	-0,520	-130,9
0,8502	-0,412	-109,4
0,9000	-0,310	-81,7
0,9500	-0,180	-46,5
1,0000	0,000	0,0

Tableau III.7. Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires eau (1) + glycérol (2), méthanol (1) + glycérol (2) et éthanol (1) + glycérol (2) à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5$ Pa.

	T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
eau (1) + glycérol (2)							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	283.15	-1.520	-0.940	-0.149	-0.156	-0.167	0.013
	293.15	-1.383	-0.833	-0.138	-0.138	-0.052	0.018
	303.15	-1.261	-0.770	-0.135	-0.120	0.043	0.019
	313.15	-1.171	-0.734	-0.053	-0.096	-0.449	0.021
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-462.3	383.4	-285.4	378.7	-298.2	0.8
	293.15	-415.2	334.3	-252.7	309.9	-232.1	0.6
	303.15	-377.0	298.3	-222.0	259.0	-193.2	0.5
	313.15	-357.3	263.0	-202.8	191.3	-204.2	0.3
méthanol (1) + glycérol (2)							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	283.15	-3.711	-0.657	-2.078	-3.018	0.893	0.012
	293.15	-3.950	-0.762	-2.233	-3.115	0.978	0.011
	303.15	-4.189	-0.907	-2.318	-3.187	0.955	0.010
	313.15	-4.447	-1.064	-2.357	-3.259	0.849	0.010
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-943.2	534.7	-303.1	347.2	-216.7	0.6
	293.15	-1047.0	597.2	-351.6	394.5	-250.5	0.7
	303.15	-1160.0	671.2	-404.5	447.7	-290.5	0.8
	313.15	-1292.0	746.2	-464.0	478.7	-375.8	0.8
éthanol (1) + glycérol (2)							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	283.15	-3.825	0.257	-0.211	-2.034	0.730	0.032
	293.15	-4.076	0.207	0.055	-2.025	0.350	0.029
	303.15	-4.276	0.124	0.081	-1.998	0.292	0.030
	313.15	-4.518	-0.107	0.324	-1.700	-0.063	0.030
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-623.2	209.3	-101.9	100.1	-4.400	0.7
	293.15	-701.0	241.6	-132.6	112.0	1.200	0.8
	303.15	-784.8	283.0	-153.1	124.2	-8.000	0.8
	313.15	-887.7	323.4	-178.0	106.6	-61.200	0.9

Tableau III.8. Valeurs des coefficients A_i et les déviations standard, σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5$ Pa.

	T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
eau (1) + 1,3-propanediol (2)							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	283.15	-1.835	-0.758	-0.150	0.590	0.792	0.010
	293.15	-1.712	-0.649	-0.085	0.509	0.654	0.010
	303.15	-1.605	-0.556	-0.044	0.416	0.536	0.008
	313.15	-1.151	-0.481	-0.024	0.333	0.437	0.008
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-379.1	338.2	-263.6	344.4	-264.0	0.6
	293.15	-320.5	289.1	-222.8	263.5	-190.2	0.4
	303.15	-273.3	249.0	-192.5	209.4	-138.1	0.3
	313.15	-234.4	216.0	-162.7	169.6	-113.9	0.2
méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	283.15	-2.031	-0.750	-0.050	-0.561	-0.866	0.019
	293.15	-2.213	-0.820	-0.051	-0.626	-0.949	0.018
	303.15	-2.396	-0.919	-0.082	-0.652	-1.008	0.017
	313.15	-2.596	-1.025	-0.099	-0.692	-1.075	0.015
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-676.8	349.1	-161.5	144.4	-118.7	0.8
	293.15	-756.3	396.7	-183.5	173.2	-149.0	0.9
	303.15	-844.4	451.2	-213.8	204.0	-173.4	1.0
	313.15	-942.4	513.0	-248.0	239.6	-203.5	1.2
éthanol (1) + 1,3-propanediol (2)							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	283.15	-2.257	-0.539	-0.136	0.107	-0.107	0.010
	293.15	-2.418	-0.586	-0.131	0.101	-0.144	0.010
	303.15	-2.587	-0.651	-0.112	0.117	-0.178	0.012

	313.15	-2.779	-0.717	0.008	0.088	-0.356	0.014
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12}\times\text{Pa}^{-1}$)	283.15	-446.6	151.7	-46.3	22.4	-18.4	0.2
	293.15	-502.5	177.1	-56.0	26.5	-22.3	0.2
	303.15	-565.0	205.0	-67.0	33.1	-24.9	0.2
	313.15	-635.6	238.0	-74.7	41.9	-36.4	0.3

**CONCLUSION
GENERALE**

Les différences qui existent dans le comportement des substances sont attribuées à leurs propriétés physico-chimiques telles que les propriétés thermodynamiques et volumétriques. Dans ce contexte s'est située cette thèse. L'intérêt était donc d'une part de recueillir directement les données expérimentales et exploitables et d'observer les tendances générales, et d'autre part d'acquérir de nouvelles informations expérimentales permettant de mieux comprendre les différentes interactions mises en jeu dans de tels systèmes pour pouvoir contribuer à l'enrichissement de la littérature en données expérimentales originales nécessaires pour l'industrie chimique et la recherche scientifique.

L'objectif principal de ce travail de thèse est donc une étude approfondie des propriétés thermophysiques et thermodynamiques du glycérol, du 1,3-propanediol et de leurs mélanges binaires avec les alcools et l'eau. Pour mener cette étude, un ensemble de méthodologies expérimentales a été mis en œuvre.

Dans un premier temps, les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des cinq systèmes binaires : eau + glycérol, méthanol + glycérol, éthanol + glycérol, eau + 1,3-propanediol et méthanol + 1,3-propanediol, ont été déterminés expérimentalement dans un domaine de température compris entre 273.15 K et 363.15 K pour toute la gamme de composition, en utilisant un appareil statique. Dans la mesure où il nous a été possible de faire des comparaisons, nos résultats expérimentaux ont été en bon accord avec la littérature. Les isothermes P-x(y) obtenus ont permis de révéler les différents comportements de ces systèmes et de mettre en évidence les interactions présentes entre les molécules des mélanges binaires.

Par ailleurs, les données expérimentales obtenues ont été utilisées afin d'estimer les paramètres d'interactions des modèles de coefficient d'activité NRTL et UNIQUAC. L'application de ces modèles, ainsi que le modèle de contribution de groupe UNIFAC modifié (Do) a permis de représenter les diagrammes P-x(y) pour les systèmes binaires étudiés. Les enthalpies libres d'excès ont, également été déduites, et leurs valeurs discutées. La non-idéalité de ces systèmes se traduit par l'allure des courbes de G^E (positive, négative ou sinusoïdale). Ceci est dû à la présence des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre molécules de même nature ou de nature différentes.

D'autre part, ce travail a été complété par l'étude volumétrique des corps purs : le glycérol et le 1,3-propanediol ainsi que leurs mélanges binaires contenant les alcools et l'eau.

Les mesures de densité ρ et de vitesse du son u qui ont été effectuées dans un intervalle de température compris entre 283.15 K et 313.15 K par pas de 10 K et à pression atmosphérique, en utilisant un densimètre à tube vibrant DSA 5000 (Anton Paar), nous ont permis d'accéder aux propriétés dérivées : le volume molaire d'excès V_m^E , le facteur de compressibilité κ_s et la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$. Tous les systèmes étudiés ont montré un comportement non- idéal. Cette non- idéalité traduite par l'allure négative des volumes molaires d'excès, et de la déviation en compression isentropique dans tout l'intervalle de température et sur toute la gamme de température, est due à deux facteurs : la présence des forces d'interactions intermoléculaires dans les différents mélanges binaires ainsi qu'une certaine résistance à la compression. De plus, l'équation de Redlich-Kister nous a permis de calculer avec une très bonne exactitude les volumes molaires d'excès et la déviation en compression isentropique de tous les mélanges étudiés.

PUBLICATION

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

(Vapor-liquid) equilibria and excess Gibbs free energy functions of (ethanol + glycerol), or (water + glycerol) binary mixtures at several temperatures

Manel Zaoui-Djelloul-Daouadji^a, Amina Negadi^a, Ilham Mokbel^{b,c}, Latifa Negadi^{a,*}^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, P.O. Box 119, Tlemcen 13000, Algeria^b UMR 5280, Institut des Sciences Analytiques, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France^c Université de Saint Etienne, Université de Lyon, Jean Monnet, F-42023 Saint Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 March 2013

Received in revised form 27 September 2013

Accepted 30 September 2013

Available online 12 October 2013

Keywords:

Glycerol
Water
Ethanol
Biomass
VLE

ABSTRACT

The vapor pressures of (ethanol + glycerol) and (water + glycerol) binary mixtures were measured by means of two static devices at temperatures between (273 and 353 (or 363)) K. The data were correlated with the Antoine equation. From these data, excess Gibbs free energy functions (G^E) were calculated for several constant temperatures and fitted to a fourth-order Redlich–Kister equation using the Barker method. The (ethanol + glycerol) binary system exhibits positive deviations in G^E where for the (water + glycerol) mixture, the G^E is negative for all temperatures investigated over the whole composition. Additionally, the NRTL, UNIQUAC and Modified UNIFAC (Do) models have been used for the correlation or prediction of the total pressure.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Petroleum is the main energy source utilized in the world, but its availability is limited and the search for new renewable energy sources is of major interest. Biofuels, such as ethanol and biodiesel, are among the most promising sources for the substitution of fossil fuels. Biodiesel can replace petroleum diesel, in terms of non-toxicity, biodegradability, renewability, sulfur content, and low emission of greenhouse-gases effect [1]. Its properties depend on raw implemented material and alcohol used in its manufacturing.

Fatty acid alkyl ester commonly known as biodiesel, is produced by the transesterification reaction of triglyceride-based feed stocks such as vegetable oils and animals fats with alcohol (ethanol or methanol) using a basic acid [2], enzyme, heterogeneous chemical catalysts, or supercritical fluids [3]. This reaction generates about 10% (w/w) glycerol as the main by product [4,5]. Binary and ternary systems containing water, alcohol, and glycerol are found in the biodiesel postproduction process. The excess glycerol generated may become an environmental problem, since it cannot

be disposed of in the environment. One of the possible applications is its use as carbon and energy source for microbial growth in industrial microbiology. Glycerol bioconversion in valuable chemicals, such as 1,3-propanediol, dihydroxyacetone, ethanol [5], succinic acid [6], and citric acid [7]. The present paper is part of a research program concerning the thermodynamic properties of biofuel-containing systems. The vapor pressures of {ethanol (1) + glycerol (2)} and {water (1) + glycerol (2)}, binary mixtures measured using two static devices at temperatures between (273 and 363) K over a large composition range, are reported.

Some authors have studied the aqueous solutions of glycerol and alcohol-glycerol binary systems under special conditions. Coelho *et al.* [8] and Veneral *et al.* [9] have reported the measurements of the (vapor + liquid) equilibria (VLE) for {ethanol (1) + glycerol (2)} and {water (1) + glycerol (2)}, binary mixtures in terms of pressure. The (vapor + liquid) equilibria for {water (1) + glycerol (2)} have been investigated by Soujanya *et al.* [10] at pressures of (14 to 95) kPa.

2. Experimental

2.1. Materials

The provenance, CAS number, mass fraction purity, density (ρ) and refractive indices (RI), both measured and from literature of

* Corresponding author. Tel./fax: +213 43 28 65 30.

E-mail addresses: L_negadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

the pure compounds used in this work are presented in table 1. These materials were used without further purification. Water used for the preparation of solutions was bi-distilled.

2.2. Density and refractive index measurements

Densities (ρ) of the pure components were measured at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure using a DSA 5000 densimeter (Anton Paar, Austria) with an accuracy of $5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The density determination is based on measuring the period of oscillation of a vibrating U-shaped tube filled with the liquid sample. During the operation, the temperature of the apparatus was maintained constant to within ± 0.01 K.

The refractive indexes (RI) of pure liquids were measured, at $T = 293.15$ K and atmospheric pressure, using an Abbat 300 refractometer (Anton Paar, Austria). During the operation, the temperature of the apparatus was maintained constant to within ± 0.01 K. The uncertainties in refractive index measurements are $\pm 10^{-5}$.

2.3. VLE measurements

For pure water, the vapor pressure measurements were carried out using a static apparatus. The description of the apparatus and the experimental procedure can be found elsewhere [13–16] so only the most salient information are given here. The apparatus was equipped with a differential manometer from MKS, type 670, model 616A. The pressure measurement consisted of applying the vapor pressure of the sample on the measurement side of the gauge. The reference side was submitted to a permanent-dynamic pumping. The residual pressure was 10^{-4} Pa and therefore can be neglected. Temperature measurements were carried out using a copper-constantan thermocouple calibrated against a 25 Ω platinum resistance standard thermometer (± 0.001 K, IPTS 90) and a Leeds and Northrup bridge ($\pm 10^{-4} \Omega$). During measurements the stability of the temperature is ± 0.02 K. The differential pressure gage was calibrated against a U-manometer filled with mercury or Apiezon oil depending on pressure range. The levels in both arms of the U-shaped manometer were read by a cathetometer (reference 70,298, from Bouty France) to the nearest 0.001 mm. The calibration was then checked by measuring the vapor and the sublimation pressures of water and naphthalene [16]. The uncertainty of the measurements is estimated to be: $\sigma(P) = 0.03$ Pa for $P < 600$ Pa; $\sigma(P) = 0.01$ Pa for P in the range (600 to 1300 Pa), $\sigma(P) = 0.03$ Pa for P over 1300 Pa, and $\sigma(T) = 0.02$ K for the temperature range $203 \leq T/K \leq 463$.

With a second apparatus, described in detail by Blondel-Telouk et al. [17,18], the experimental vapor pressure (P) for the two binary systems investigated were obtained as a function of the

temperature (T) for constant mole fraction composition (x_i). The apparatus allows measurements at pressures from (27 to $200 \cdot 10^3$) Pa and at temperatures from (258.15 to 468.15) K. The pressure was measured with a pressure gauge (Rosemount, Model 1151 DPE 22S2, Minneapolis, Minn., USA), separated from the working fluid by a differential pressure indicator (MKS, Model 615D, MKS Instruments, USA). The pressure gauges were periodically checked against a Hg or oil manometer and a Bouty (Paris, France) Type 70,298 cathetometer, which when combined provide pressures with an uncertainty of 1 Pa. The temperature of the oil-filled thermostat was maintained constant to ± 0.01 K. The temperature was measured by means of a copper-constantan thermocouple calibrated against a Leeds and Northrup standard platinum resistance thermometer 8163-B, calibrated by the National Bureau of Standards (Washington D.C., USA) and connected to Mueller type G2 bridge (with a precision $10^{-4} \Omega$). All temperatures are reported on ITS-90. The estimated uncertainties in pressure, temperature and mole fraction are: $\sigma(P) = 0.15$ Pa for $P < 13.3$ Pa, $\sigma(P) = 0.05$ Pa at pressure between (13.3 and 200) Pa, $\sigma(P) = 0.005$ Pa in the range (200 to 1000) Pa, $\sigma(P) = 0.002$ Pa for the range (1000 to $200 \cdot 10^3$) Pa, $\sigma(T) = 0.01$ K and $\sigma(x_i) = 0.0002$. Mixtures were prepared by mass and thoroughly degassed by distillation as described by Blondel-Tellouk et al. [17,18].

3. Results and discussion

3.1. Pure components

For pure ethanol and glycerol, the vapor pressure data available in the literature [19,20] at the temperatures investigated has been used for correlation. Only the vapor pressure of water was determined experimentally within the temperature range [273.16, 363.19] K. The data was fitted to the Antoine equation:

$$\log_{10} P/\text{torr} = A - \frac{B}{C + T/^\circ\text{C}}, \quad (1)$$

where P is the vapor pressure; T is the temperature, A , B , and C are constants.

The objective function Q is the sum of the squared relative deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2. \quad (2)$$

The overall mean relative deviation in pressure is:

$$\frac{\delta P}{P} \% = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2, \quad (3)$$

where N is the total number of experimental values.

TABLE 1
Suppliers of solvents, CAS numbers, supplier purity, density (ρ), measured and from literature, and refractive indices (RI), measured and from literature.

Component	Water	Ethanol	Glycerol
Supplier	/	Prolabo	Sigma-Aldrich
CAS #	7732-18-5	64-17-5	56-81-5
Mass fraction purity (supplier)	/	>0.999	>0.99
$\rho_{\text{meas}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (293.15 K)	0.99819	0.78999	1.26098
$\rho_{\text{lit}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (293.15 K)	0.99816 ^{Ref. [8]} 0.99820 ^{Ref. [10]} 0.9982058 ^{Ref. [11]}	0.78988 ^{Ref. [8]} 0.78991 ^{Ref. [12]}	1.2613 ^{Ref. [10]} 1.26134 ^{Ref. [11]}
RI_{meas} (293.15 K)	1.3330	1.3620	1.4725
RI_{lit} (293.15 K)	1.333 ^{Ref. [10]} 1.332988 ^{Ref. [11]}	1.3612 ^{Ref. [12]} 1.3611 ^{Ref. [11]}	1.474 ^{Ref. [10]} 1.4746 ^{Ref. [11]}

^aStandard uncertainties are $u(\rho) = 0.000005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $u(RI) = 0.00005$ and $u(T) = 0.01$ K.

TABLE 2

Coefficients A, B, C and overall mean relative deviation in vapor pressures of the Antoine equation (equation (1)).

Component	A	B	C	Reference
Water	7.79375	1576.129	220.56868	Present work
Ethanol	8.11220	1592.864	226.184	Ref. [17]
Glycerol	8.623560	2814.5	201.467	Ref. [18]

The coefficients A, B, C of the Antoine equation for the pure components: water, ethanol, glycerol are reported in table 2.

For pure water, our vapor pressure data agree to within 0.02% of those reported in the literature [21,22] within the temperature range (298 to 363) K.

3.2. Binary systems

The vapor pressures for the {ethanol (1) – glycerol (2)} system at temperatures (273 to 353) K and the {water (1) + glycerol (2)} system at temperatures (273 to 363) K were measured, and the results were fitted using equation (1). Then, the data were reduced according to the Barker method [23]. The molar excess Gibbs free energy functions G^E were estimated from a fourth-order Redlich–Kister equation:

$$G^E/RT = x_1x_2 \sum_{j=1}^m G_j(x_1 - x_2)^{j-1}, \quad (4)$$

where x_1 and x_2 are the mole fractions for components 1 and 2 respectively. The coefficients G_j were determined by regression through minimization of the sum of deviations in vapor pressures. Vapor phase deviations from ideality were accounted for in terms of the second molar virial coefficients, estimated by the method of Tsonopoulos [24,25].

The vapor phase compositions are calculated from:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i}{P}, \quad (5)$$

where P is the total equilibrium pressure, P_i is the vapor pressure of pure component i , x_i is the mole fraction in the liquid phase of component i ; and γ is the activity coefficient of component i in the liquid phase.

The experimental isothermal VLE data of the binary systems {ethanol (1) – glycerol (2)} and {water (1) + glycerol (2)} are reported in tables 3 and 4, along with the activity coefficients γ_1 and γ_2 , and the values of the excess molar Gibbs free energy functions G^E calculated by Barker's method [23].

The equilibrium pressures as a function of the composition of the liquid phase for each system are plotted in figures 1 and 2.

Coelho *et al.* [8] and Veneral *et al.* [9] studied the {water (1) + glycerol (2)} and {ethanol (1) + glycerol (2)} mixtures by ebulliometry, as did Soujanya *et al.* [10] who studied the {water (1) + glycerol (2)} system using the same method. Their experimental data are reported in the isobaric form. To compare our results with those of the authors, we fitted the measurements using the Antoine equation in order to obtain isotherms.

Our experimental results are in good agreement with Coelho *et al.* [8] and Veneral *et al.* [9] values over the whole composition range. A slight deviation is observed at $T = 353$ K. On another hand, our measurements are in good agreement with those reported by Soujanya *et al.* [10] over the whole composition range for the different temperatures. None of the quoted authors has measured the vapor pressures of the binary mixtures at temperatures below 326 K (for the {water (1) + glycerol (2)}), and 295 K for the ({ethanol (1) + glycerol (2)}).

TABLE 3

Values of the vapor pressure P , standard deviations $\delta P/P$, activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs free energy functions G^E for the binary system {ethanol (1) + glycerol (2)}.

x_1^c	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{Pa}^b$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$T = 273.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻³	0.00	3.2302	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	363	0.10	2.7982	1.0061	203.0
0.2000	1.0000	738	-0.43	2.3291	1.0368	449.7
0.3500	1.0000	1061	0.93	1.8867	1.1238	676.9
0.5001	1.0000	1220	-0.79	1.5448	1.3050	796.1
0.6250	1.0000	1302	-0.86	1.3207	1.5991	794.7
0.7500	1.0000	1429	3.85	1.1509	2.1710	679.5
0.8000	1.0000	1371	-2.06	1.0993	2.5433	596.1
0.9000	1.0000	1443	-1.93	1.0265	3.7651	354.6
1.0000	1.0000	1592	0.00	1.0000	6.2732	0.0
$T = 283.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻²	0.00	2.8693	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	678	0.08	2.6507	1.0036	194.7
0.2000	1.0000	1435	-0.37	2.2955	1.0281	443.5
0.3500	1.0000	2067	0.90	1.8647	1.1140	678.7
0.5001	1.0000	2348	-1.01	1.5105	1.3039	798.0
0.6250	1.0000	2518	-0.34	1.2880	1.6025	788.8
0.7500	1.0000	2745	3.07	1.1299	2.1417	663.9
0.8000	1.0000	2681	-1.56	1.0841	2.4701	577.9
0.9000	1.0000	2824	-2.23	1.0217	3.4629	338.0
1.0000	1.0000	3141	0.00	1.0000	5.2477	0.0
$T = 293.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	2.5873	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	1204	0.10	2.5221	1.0015	187.0
0.2000	1.0000	2633	-0.45	2.2563	1.0211	437.3
0.3500	1.0000	3806	1.02	1.8354	1.1065	678.3
0.5001	1.0000	4276	-1.11	1.4736	1.3037	795.7
0.6250	1.0000	4592	-0.21	1.2550	1.6040	777.9
0.7500	1.0000	5003	2.41	1.1090	2.1067	643.2
0.8000	1.0000	4974	-0.90	1.0690	2.3911	555.2
0.9000	1.0000	5253	-2.28	1.0170	3.1732	318.5
1.0000	1.0000	5872	0.00	1.0000	4.3748	0.0
$T = 303.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	2.3635	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	2049	0.15	2.4098	0.9998	180.1
0.2000	1.0000	4592	-0.63	2.2139	1.0153	431.2
0.3500	1.0000	6672	1.27	1.8014	1.1006	676.3
0.5001	1.0000	7419	-1.13	1.4353	1.3041	790.1
0.6250	1.0000	7956	-0.39	1.2223	1.6040	762.8
0.7500	1.0000	8702	1.85	1.0887	2.0682	618.5
0.8000	1.0000	8811	-0.13	1.0543	2.3098	528.7
0.9000	1.0000	9334	-2.13	1.0124	2.9030	296.5
1.0000	1.0000	10470	0.00	1.0000	3.6468	0.0
$T = 313.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	2.1837	1.0000	0.0
0.0815	1.0000	3354	0.22	2.3115	0.9983	173.7
0.2000	1.0000	7660	-0.88	2.1701	1.0106	425.4
0.3500	1.0000	11195	1.61	1.7647	1.0963	673.1
0.5001	1.0000	12335	-1.07	1.3970	1.3050	781.8
0.6250	1.0000	13178	-0.79	1.1904	1.6030	744.4
0.7500	1.0000	14524	1.39	1.0690	2.0280	590.6
0.8000	1.0000	14973	0.72	1.0401	2.2288	499.3
0.9000	1.0000	15924	-1.82	1.0079	2.6556	272.7
1.0000	1.0000	17892	0.00	1.0000	3.0469	0.0
$T = 323.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	2.0381	1.0000	0.0
0.0815	0.9999	5302	0.31	2.2256	0.9971	168.0
0.2000	1.0000	12283	-1.19	2.1262	1.0069	420.0
0.3500	1.0000	18070	2.01	1.7266	1.0931	669.1
0.5001	1.0000	19742	-0.96	1.3593	1.3064	771.5
0.6250	1.0000	20979	-1.37	1.1599	1.6013	723.5
0.7500	1.0000	23364	1.00	1.0502	1.9874	560.1
0.8000	1.0000	24521	1.62	1.0264	2.1500	467.5
0.9000	1.0000	26189	-1.39	1.0035	2.4323	247.3
1.0000	1.0000	29439	0.00	1.0000	2.5564	0.0
$T = 333.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	1	0.00	1.9196	1.0000	0.0
0.0815	0.9999	8124	0.42	2.1509	0.9961	163.0

(continued on next page)

TABLE 3 (continued)

x_1^c	y_1	P_{exp}/Pa^b	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J \cdot mol^{-1})$
0.2000	1.0000	19016	-1.54	2.0834	1.0039	415.1
0.3500	1.0000	28174	2.47	1.6884	1.0910	664.6
0.5001	1.0000	30545	-0.81	1.3229	1.3084	759.8
0.6250	1.0000	32244	-2.08	1.1309	1.5993	700.7
0.7500	1.0000	36362	0.68	1.0324	1.9475	527.8
0.8000	1.0000	38842	2.55	1.0135	2.0747	434.1
0.9000	1.0000	41674	-0.86	0.9994	2.2327	220.9
1.0000	1.0000	46821	0.00	1.0000	2.1575	0.0
$T = 343.15 K^a$						
0.0000	0.0000	2	0.00	1.8232	1.0000	0.0
0.0815	0.9998	12103	0.53	2.0864	0.9953	158.7
0.2000	0.9999	28534	-1.91	2.0425	1.0015	410.9
0.3500	1.0000	42587	2.96	1.6510	1.0898	660.1
0.5001	1.0000	45845	-0.61	1.2882	1.3108	747.3
0.6250	1.0000	48033	-2.88	1.1036	1.5972	676.8
0.7500	1.0000	54935	0.42	1.0157	1.9090	494.4
0.8000	1.0000	59706	3.51	1.0013	2.0039	399.7
0.9000	1.0000	64370	-0.25	0.9954	2.0561	193.9
1.0000	1.0000	72218	0.00	1.0000	1.8343	0.0
$T = 353.15 K^a$						
0.0000	0.0000	6	0.00	1.7450	1.0000	0.0
0.0815	0.9997	17578	0.65	2.0312	0.9947	155.2
0.2000	0.9999	41630	-2.30	2.0044	0.9998	407.7
0.3500	0.9999	62607	3.47	1.6152	1.0893	656.0
0.5001	0.9999	66957	-0.38	1.2556	1.3136	734.6
0.6250	0.9999	69576	-3.74	1.0781	1.5953	652.4
0.7500	1.0000	80798	0.23	1.0001	1.8727	460.6
0.8000	1.0000	89316	4.47	0.9899	1.9384	364.9
0.9000	1.0000	96776	0.41	0.9918	1.9012	166.8
1.0000	1.0000	108348	0.00	1.0000	1.5733	0.0

^a $u(T) = \pm 0.01 K$.

^b $u(P) = \pm 0.15$ for $P/Pa < 13.3$; $u(P) = \pm 0.05 Pa$ for $13.3 < P/Pa < 200$; $u(P) = \pm 0.005$ for $200 < P/Pa < 1000$; $u(P) = \pm 0.002$ for $1000 < P/Pa < 200 \cdot 10^3$.

^c $u(x_1) = \pm 0.0002$.

The variations of G^E vs. the liquid phase composition at the different temperatures are plotted in figures 3 and 4. The G_j coefficients of fittings and respective standard deviations σ for {ethanol (1) + glycerol (2)}, and {water (1) + glycerol (2)}, binary mixtures, are reported in table 5.

One can observe that the {ethanol (1) + glycerol (2)} system exhibits positive values of excess Gibbs free energy functions for all temperatures investigated over the whole composition. The equimolar G^E decreases with increasing temperature from $798 J \cdot mol^{-1}$ at $T = 273.15 K$ to $734 J \cdot mol^{-1}$ at $T = 353.15 K$.

For the {water (1) + glycerol (2)} system, excess Gibbs free energy functions exhibit negative values for all investigated temperatures over the whole composition. The equimolar G^E decreases slightly with increasing temperature from $-545 J \cdot mol^{-1}$ at $T = 273.15 K$ to $-549 J \cdot mol^{-1}$ at $T = 293.15 K$ than increases with increasing temperature up to $-498 J \cdot mol^{-1}$ at $T = 363.15 K$.

The NRTL [26] and UNIQUAC [27] equations were also applied to correlate the experimental VLE results and to estimate the liquid phase activity coefficients. The Simulis thermodynamic software developed by Prosim (France) was used to correlate the data and to fit the parameters.

The expressions for activity coefficients are given for NRTL by:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right),$$

where

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}, \quad g_{ij} - g_{ji} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T(T - 27315), \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T(T - 27315), \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

and for UNIQUAC by:

TABLE 4

Values of the vapor pressure P , standard deviations $\delta P/P$, activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs free energy functions G^E for the binary system {water (1) + glycerol (2)}.

x_1^c	y_1	P_{exp}/Pa^b	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J \cdot mol^{-1})$
$T = 273.15 K^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻³	0.00	0.3007	1.0000	0.0
0.1000	1.0000	29	1.17	0.4899	0.9780	-207.5
0.2000	1.0000	68	-3.41	0.5917	0.9478	-335.8
0.3500	1.0000	144	4.80	0.6594	0.9104	-469.6
0.4989	1.0000	220	-0.90	0.7504	0.8245	-545.0
0.6250	1.0000	310	-3.69	0.8670	0.6833	-527.0
0.7500	1.0000	432	-0.21	0.9736	0.5303	-405.8
0.7999	1.0000	488	2.92	0.9991	0.4853	-330.2
0.8999	1.0000	574	6.04	1.0117	0.4590	-153.2
1.0000	1.0000	593	0.00	1.0000	0.6226	0.0
$T = 283.15 K^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻²	0.00	0.3160	1.0000	0.0
0.1000	1.0000	61	0.99	0.4953	0.9796	-209.1
0.2000	1.0000	140	-2.89	0.5954	0.9499	-341.0
0.3500	1.0000	295	3.95	0.6692	0.9094	-476.3
0.4989	1.0000	457	-0.61	0.7611	0.8244	-548.5
0.6250	1.0000	638	-3.27	0.8717	0.6911	-528.2
0.7500	1.0000	879	-0.27	0.9712	0.5456	-408.2
0.7999	1.0000	990	2.64	0.9954	0.5015	-333.8
0.8999	1.0000	1158	5.09	1.0092	0.4701	-158.5
1.0000	1.0000	1210	0.00	1.0000	0.6014	0.0
$T = 293.15 K^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.3322	1.0000	0.0
0.1000	0.9999	118	0.85	0.5023	0.9811	-209.7
0.2000	1.0000	273	-2.49	0.6006	0.9520	-344.4
0.3500	1.0000	572	3.34	0.6795	0.9092	-480.5
0.4989	1.0000	892	-0.43	0.7719	0.8253	-549.4
0.6250	1.0000	1239	-2.92	0.8770	0.6993	-526.9
0.7500	1.0000	1688	-0.26	0.9697	0.5612	-408.3
0.7999	1.0000	1892	2.34	0.9926	0.5181	-335.2
0.8999	1.0000	2206	4.38	1.0071	0.4827	-162.1
1.0000	1.0000	2328	0.00	1.0000	0.5880	0.0
$T = 303.15 K^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.3493	1.0000	0.0
0.1000	0.9998	218	0.75	0.5106	0.9825	-209.5
0.2000	0.9999	504	-2.20	0.6070	0.9542	-346.2
0.3500	1.0000	1057	2.92	0.6902	0.9095	-482.6
0.4989	1.0000	1653	-0.34	0.7829	0.8286	-548.0
0.6250	1.0000	2283	-2.63	0.8826	0.7078	-523.5
0.7500	1.0000	3082	-0.19	0.9690	0.5769	-406.2
0.7999	1.0000	3437	2.04	0.9905	0.5351	-334.6
0.8999	1.0000	4000	3.86	1.0054	0.4967	-164.4
1.0000	1.0000	4251	0.00	1.0000	0.5807	0.0
$T = 313.15 K^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.3670	1.0000	0.0
0.1000	0.9997	387	0.68	0.5201	0.9838	-208.5
0.2000	0.9999	891	-2.00	0.6146	0.9563	-346.6
0.3500	1.0000	1866	2.66	0.7013	0.9102	-482.6
0.4989	1.0000	2922	-0.33	0.7939	0.8290	-544.5
0.6250	1.0000	4015	-2.39	0.8885	0.7165	-517.9
0.7500	1.0000	5377	-0.08	0.9688	0.5928	-402.2
0.7999	1.0000	5964	1.74	0.9890	0.5524	-332.2
0.8999	1.0000	6937	3.49	1.0040	0.5119	-165.3
1.0000	1.0000	7410	0.00	1.0000	0.5783	0.0
$T = 323.15 K^a$						
0.0000	0.0000	<10 ⁻¹	0.00	0.3853	1.0000	0.0
0.1000	0.9995	660	0.63	0.5304	0.9850	-206.9
0.2000	0.9998	1513	-1.88	0.6230	0.9584	-345.7
0.3500	0.9999	3165	2.51	0.7127	0.9112	-480.8
0.4989	1.0000	4951	-0.38	0.8050	0.8316	-539.0
0.6250	1.0000	6774	-2.19	0.8947	0.7254	-510.3
0.7500	1.0000	9012	0.07	0.9693	0.6088	-396.3
0.7999	1.0000	9936	1.43	0.9881	0.5700	-328.0
0.8999	1.0000	11564	3.26	1.0028	0.5281	-164.9
1.0000	1.0000	12400	0.00	1.0000	0.5801	0.0
$T = 333.15 K^a$						
0.0000	0.0000	1	0.00	0.4041	1.0000	0.0
0.1000	0.9992	1086	0.61	0.5416	0.9862	-204.6
0.2000	0.9997	2474	-1.82	0.6323	0.9604	-343.5

TABLE 4 (continued)

x_1^c	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{Pa}^b$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.3500	0.9999	5181	2.47	0.7245	0.9126	-477.2
0.4989	0.9999	8082	-0.48	0.8162	0.8346	-531.6
0.6250	1.0000	11016	-2.03	0.9011	0.7345	-500.9
0.7500	1.0000	14570	0.25	0.9702	0.6249	-388.6
0.7999	1.0000	15964	1.13	0.9876	0.5878	-322.1
0.8999	1.0000	18606	3.12	1.0019	0.5455	-163.4
1.0000	1.0000	20000	0.00	1.0000	0.5854	0.0
$T = 343.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	2	0.00	0.4233	1.0000	0.0
0.1000	0.9988	1729	0.60	0.5534	0.9872	-201.8
0.2000	0.9995	3916	-1.81	0.6423	0.9623	-340.3
0.3500	0.9998	8212	2.50	0.7365	0.9141	-472.0
0.4989	0.9999	12756	-0.62	0.8276	0.8379	-522.3
0.6250	1.0000	17328	-1.89	0.9078	0.7436	-489.5
0.7500	1.0000	22802	0.45	0.9715	0.6411	-379.1
0.7999	1.0000	24829	0.83	0.9875	0.6060	-314.6
0.8999	1.0000	29000	3.07	1.0012	0.5639	-160.6
1.0000	1.0000	31215	0.00	1.0000	0.5939	0.0
$T = 353.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	6	0.00	0.4431	1.0000	0.0
0.1000	0.9981	2674	0.61	0.5660	0.9882	-198.4
0.2000	0.9993	6018	-1.84	0.6529	0.9642	-336.0
0.3500	0.9997	12641	2.60	0.7489	0.9157	-465.2
0.4989	0.9999	19533	-0.79	0.8390	0.8415	-511.1
0.6250	0.9999	26454	-1.77	0.9147	0.7528	-476.3
0.7500	1.0000	34659	0.66	0.9731	0.6574	-367.9
0.7999	1.0000	37499	0.54	0.9878	0.6245	-305.4
0.8999	1.0000	43917	3.09	1.0006	0.5834	-156.7
1.0000	1.0000	47296	0.00	1.0000	0.6055	0.0
$T = 363.15 \text{ K}^a$						
0.0000	0.0000	12	0.00	0.4631	1.0000	0.0
0.1000	0.9972	4027	0.63	0.5791	0.9892	-194.6
0.2000	0.9990	9002	-1.90	0.6642	0.9660	-330.7
0.3500	0.9996	18949	2.75	0.7616	0.9175	-456.7
0.4989	0.9998	29102	-0.98	0.8506	0.8452	-498.2
0.6250	0.9999	39308	-1.68	0.9218	0.7622	-461.3
0.7500	1.0000	51305	0.88	0.9752	0.6739	-354.9
0.7999	1.0000	55155	0.25	0.9885	0.6433	-294.5
0.8999	1.0000	64798	3.17	1.0002	0.6041	-151.7
1.0000	1.0000	69771	0.00	1.0000	0.6201	0.0

^a $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$.

^b $u(P) = \pm 0.15$ for $P/\text{Pa} < 13.3$; $u(P) = \pm 0.05 \text{ Pa}$ for $13.3 < P/\text{Pa} < 200$; $u(P) = \pm 0.005 \text{ Pa}$ for $200 < P/\text{Pa} < 1000$; $u(P) = \pm 0.002 \text{ Pa}$ for $1000 < P/\text{Pa} < 200 \cdot 10^3$.

^c $u(x_1) = \pm 0.0002$.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{\text{comb}} + \ln \gamma_{\text{res}},$$

where

$$\ln \gamma_i^{\text{Comb}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j,$$

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

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)Z = 10, \quad \tau_{ij} = \exp \left(-\frac{U_{ij} - U_{jj}}{RT} \right),$$

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T \cdot T.$$

Deviations were observed to be less than 0.1% in pressure, less than 0.1 °C in temperature and less than 0.1% in the liquid and vapor mole fractions. The non-random parameter (alpha) in the NRTL equation has been assigned, respectively, to 0.2 and 0.45 for {ethanol (1)+glycerol (2)} and {water (1)+glycerol (2)} binary systems. The fitting parameters (a_{ij} and b_{ij}), the non-random parameter (alpha) in the NRTL equation, and the relative standard deviations (σ) are given in table 6. Figures 5 and 6 show the corre-

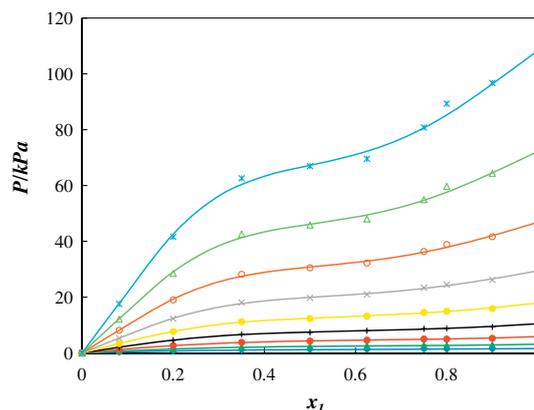


FIGURE 1. Plot of pressure against mole fraction to illustrate the experimental and calculated P - x behavior of the system {ethanol (1)+glycerol (2)} at different temperatures: \blacklozenge 273.15 K; \blacktriangle 283.15 K; \bullet 293.15 K; $+$ 303.15 K; \bullet 313.15 K; \times 323 K; \circ 333.15 K; \triangle 343 K; $*$ 353 K; — calculated values using Barker's method.

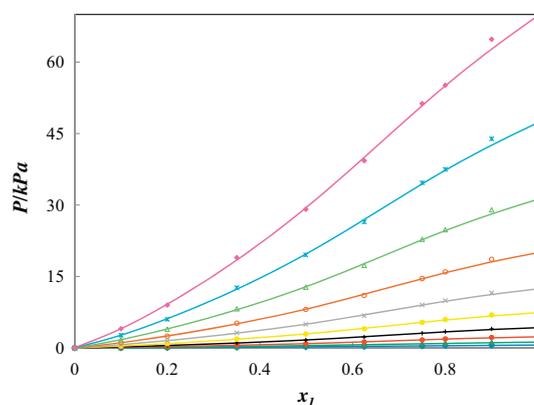


FIGURE 2. Plot of pressure against mole fraction to illustrate the experimental and calculated P - x behavior of the system {water (1)+glycerol (2)} at different temperatures: \blacklozenge 273.15 K; \blacktriangle 283.15 K; \bullet 293.15 K; $+$ 303.15 K; \bullet 313.15 K; \times 323 K; \circ 333.15 K; \triangle 343 K; $*$ 353 K; \blacklozenge 363 K; — calculated values using Barker's method.

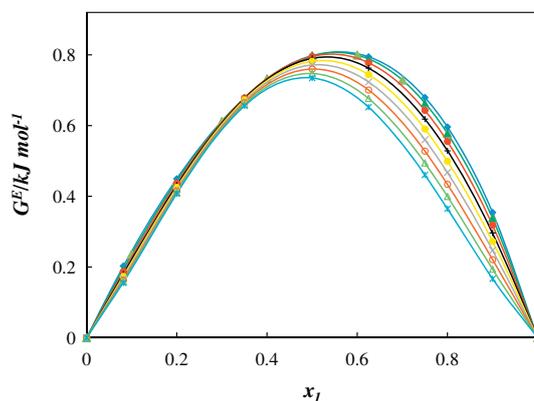


FIGURE 3. Plot of G^E against x_1 for the {ethanol (1)+glycerol (2)} system at different temperatures: \blacklozenge 273.15 K; \blacktriangle 283.15 K; \bullet 293.15 K; $+$ 303.15 K; \bullet 313.15 K; \times 323 K; \circ 333.15 K; \triangle 343 K; $*$ 353 K; — calculated values using the Redlich-Kister equation.

lation results using both UNIQUAC and NRTL equations at the ten temperatures investigated for the mixtures. The two models fit the experimental results of the two systems very well.

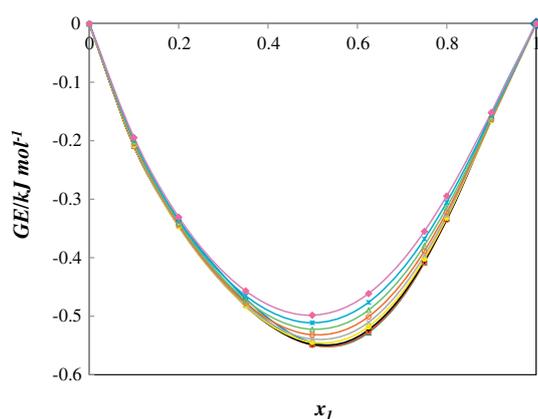


FIGURE 4. Plot of G^E against x_1 for the {water (1) + glycerol (2)} system at different temperatures: \blacklozenge 273.15 K; \blacktriangle 283.15 K; \bullet 293.15 K; $+$ 303.15 K; \bullet 313.15 K; \times 323 K; \circ 333.15 K; \triangle 343 K; $*$ 353 K; \blacklozenge 363 K; — calculated values using the Redlich–Kister equation.

Prediction of VLE for the systems studied has also been carried out by the Modified UNIFAC (Do) [28] group contribution model using the same software.

As can be seen in figures 5 and 6, the predicted VLE values for the {ethanol (1) + glycerol (2)} system using the Modified UNIFAC (Do) method are in good agreement with our measurements with $\sigma = 1.75$, where for the {water (1) – glycerol (2)}, important devia-

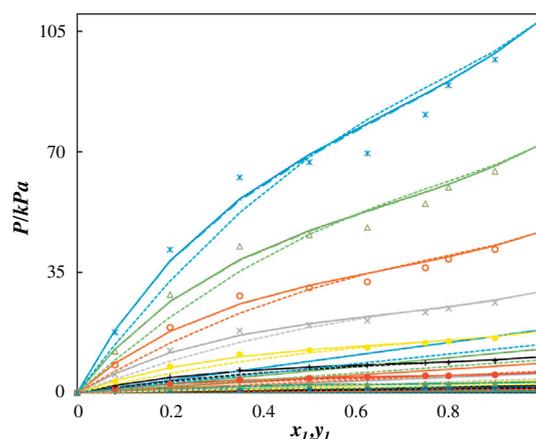


FIGURE 5. Plot of pressure against mole fraction to illustrate the comparison between experimental and calculated $P-x(y)$ using NRTL (—), UNIQUAC (— · — · —) and Modified UNIFAC (Do) (.....) models of the system {ethanol (1) + glycerol (2)} at different temperatures: \blacklozenge 273.15 K; \blacktriangle 283.15 K; \bullet 293.15 K; $+$ 303.15 K; \bullet 313.15 K; \times 323 K; \circ 333.15 K; \triangle 343 K; $*$ 353 K.

tions are obtained between experimental values and those predicted for all temperatures investigated. This is probably due either to the values of the water interaction parameters, used in the residual part of Modified UNIFAC (Do), or the complexity of the system, attributed to intramolecular or intermolecular effects, especially the proximity effect and association.

TABLE 5
Coefficients G_j and standard deviations σ for least-squares representations by equation (4).

T/K	G_1	σ	G_2	σ	G_3	σ	G_4	σ
<i>Ethanol (1) + glycerol (2)</i>								
273.15	1.40212	0.027	0.33784	0.056	0.10230	0.082	-0.00598	0.139
283.15	1.35571	0.023	0.29465	0.049	0.00021	0.071	0.00720	0.121
293.15	1.30574	0.020	0.24550	0.042	-0.09250	0.062	0.01713	0.105
303.15	1.25376	0.018	0.19237	0.038	-0.17677	0.055	0.02449	0.094
313.15	1.20103	0.018	0.13677	0.037	-0.25346	0.054	0.02978	0.092
323.15	1.14856	0.020	0.07987	0.042	-0.32324	0.061	0.03343	0.104
333.15	1.09720	0.025	0.02262	0.051	-0.38666	0.076	0.03579	0.128
343.15	1.04773	0.032	-0.03415	0.065	-0.44411	0.096	0.03718	0.162
353.15	1.00081	0.039	-0.08972	0.080	-0.49583	0.119	0.03794	0.201
<i>Water (1) + glycerol (2)</i>								
273.15	-0.96027	0.056	-0.18374	0.106	0.12249	0.164	0.54763	0.297
283.15	-0.93220	0.047	-0.15538	0.090	0.10193	0.140	0.47712	0.252
293.15	-0.90189	0.041	-0.12931	0.078	0.08543	0.121	0.41475	0.218
303.15	-0.86990	0.036	-0.10513	0.069	0.07221	0.106	0.35935	0.193
313.15	-0.83669	0.032	-0.08251	0.062	0.06165	0.096	0.30996	0.174
323.15	-0.80254	0.030	-0.06118	0.057	0.05330	0.088	0.26580	0.160
333.15	-0.76768	0.028	-0.04091	0.055	0.04682	0.084	0.22623	0.152
343.15	-0.73225	0.028	-0.02148	0.053	0.04194	0.082	0.19073	0.149
353.15	-0.69633	0.028	-0.00268	0.054	0.03844	0.083	0.15887	0.150
363.15	-0.65997	0.029	0.01564	0.056	0.03616	0.086	0.13030	0.155

TABLE 6
NRTL, UNIQUAC parameters and relative standard deviations (σ) in pressure.

System	Model	a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}	Alpha	σ
Ethanol + glycerol	NRTL ^a	1163.291	-154.490	-6.634	2.70392	0.2	-0.68
	UNIQUAC	1176.342	-678.334	-3.480	3.01036		-0.67
Water + glycerol	NRTL ^b	-125.952	-325.967	-1.52906	1.41236	0.45	0.76
	UNIQUAC	-58.135	-177.608	-0.67787	0.10157		0.35

$$\sigma = \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2$$

$$^a a_{ij} = C_{ij}^0; b_{ij} = C_{ij}^T$$

$$^b a_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^0; b_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^T$$

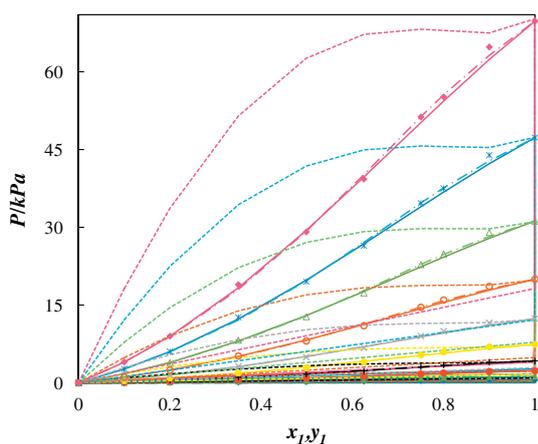


FIGURE 6. Plot of pressure against mole fraction to illustrate the comparison between experimental and calculated $P-x(y)$ using NRTL (—), UNIQUAC (---) and Modified UNIFAC (Do) (.....) models of the system {water (1) + glycerol (2)} at different temperatures: \blacklozenge 273.15 K; \blacktriangle 283.15 K; \bullet 293.15 K; $+$ 303.15 K; \bullet 313.15 K; \times 323 K; \circ 333.15 K; \triangle 343 K; $*$ 353 K; \blacklozenge 363 K.

4. Conclusions

In this work, the (vapor+liquid) equilibria for {ethanol (1)+glycerol (2)} and {water (1)–glycerol (2)} systems were measured using two static devices over the range of temperature from $T=(273$ to 353 or $363)$ K, respectively. The experimental results are in good agreement with the literature data. The {ethanol (1)–glycerol (2)} mixture exhibits positive deviations in G^E values calculated from the vapor pressure values over the temperature range ($273.15 < T < 353.15$) K. The mixtures of {water (1)–glycerol (2)} exhibit negative values in G^E within the range ($273.15 < T < 353.15$) K. The results of the binary mixtures were correlated satisfactorily using the NRTL and UNIQUAC equations.

Acknowledgement

This work has been done within the framework of the international Project PHC TASSILI (Ref. 09 MDU 761).

References

- [1] A. Demirbas, *Energy Policy* 35 (2007) 4661–4670.
- [2] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, *Appl. Energy* 87 (2010) 1083–1095.
- [3] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1502–1514.
- [4] A. Muhammad, Z.A. Ahmad, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 16 (2012) 2671–2686.
- [5] A. Bevilacqua Leoneti, V. Aragao-Leoniti, S. Valle-Walter-Borges de Oliveira, *Renew. Energy* 45 (2012) 138–145.
- [6] A. Vlysidis, M. Binns, C. Webb, C. Theodoropoulos, *Biochem. Eng. J.* 58–59 (2011) 1–11.
- [7] S. Papanikolaou, S. Fakas, M. Fick, I. Chevalot, M. Galiotou-Panayotou, M. Komaitis, I. Marc, G. Aggelis, *Biomass Bioenergy* 32 (2008) 60–71.
- [8] R. Coelho, P. Dos Santos, M. Mafra, L. Cardozo-Filho, M. Corazza, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1870–1876.
- [9] J.G. Veneral, T. Benazzi, M.A. Mazutti, F.A.P. Voll, L. Cardozo-Filho, M.L. Corazza, R. Guirardello, J. Vladimir-Oliveira, *J. Chem. Thermodyn.* 58 (2013) 398–404.
- [10] J. Soujanya, B. Satyavathi, T.E. Vittal Prasad, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 621–624.
- [11] J.A. Riddick, W.S. Bunger, T.K. Sakno, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, vol. 2, Wiley Interscience, New York, 1986, fourth ed..
- [12] P.T. Ngema, D. Matkowska, P. Naidoo, Tadeusz Hofman, D. Ramjugernath, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2053–2058.
- [13] T. Sawaya, I. Mokbel, E. Rauzy, J. Saab, C. Berro, J. Jose, *Fluid Phase Equilib.* 226 (2004) 283–288.
- [14] S. Sarraute, I. Mokbel, M.F. Costa Gomes, V. Majer, H. Delepine, J. Jose, *Chemosphere* 64 (2006) 1829–1836.
- [15] T. Sawaya, I. Mokbel, N. Ainous, E. Rauzy, C. Berro, J. Jose, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 854–858.
- [16] S. Sarraute, I. Mokbel, M.F. Costa Gomes, V. Majer, J. Jose, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 4724–4734.
- [17] A. Blondel-Telouk, 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.
- [18] A. Blondel-Telouk, H. Loiseleur, A. Barreau, E. Behar, J. Jose, Determination of the average molecular weight of petroleum cuts by vapour pressure depression, *Fluid Phase Equilib.* 110 (1995) 315–339.
- [19] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on>.
- [20] Parameters kindly provided by the DDBST company.
- [21] A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Eng. Data* 54 (8) (2009) 2312–2316.
- [22] N. Chiali-Baba Ahmed, L. Negadi, I. Mokbel, J. Jose, *J. Chem. Therm.* 43 (2011) 719–724.
- [23] J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* 6 (3) (1953) 207–210.
- [24] C. Tsionopoulos, *AIChE J.* 20 (1974) 263–272.
- [25] C. Tsionopoulos, *AIChE J.* 21 (1975) 827–829.
- [26] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- [27] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [28] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, *Eng. Chem. Res.* 32 (1) (1993) 178–193.



Volumetric and acoustic properties of binary systems (furfural or furfuryl alcohol + toluene) and (furfuryl alcohol + ethanol) at different temperatures



M. Zaoui-Djelloul-Daouadji^a, L. Bendiaf^a, I. Bahadur^{b,c}, A. Negadi^a, D. Ramjugernath^d, E.E. Ebenso^{b,c}, L. Negadi^{a,*}

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Department of Chemistry, North-West University (Mafikeng Campus), Private Bag X2046, Mmabatho 2735, South Africa

^c Material Science Innovation & Modelling (MaSIM) Research Focus Area, Faculty of Agriculture, Science and Technology, North-West University (Mafikeng Campus), Private Bag X2046, Mmabatho 2735, South Africa

^d Thermodynamics Research Unit, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, Howard College Campus, Durban, 4041, South Africa

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 December 2014

Received in revised form 29 April 2015

Accepted 30 April 2015

Available online 2 May 2015

Keywords:

Density

Sound velocity

Biomass

Redlich–Kister polynomial equation

Sound velocity mixing rules

ABSTRACT

Densities (ρ) and sound velocities (u) of the pure liquids obtained from different biomass conversion: furfural, furfuryl alcohol, toluene, and ethanol were measured at temperature range from 283.15 K to 313.15 K at 10 K interval using a vibrating tube densimeter and sound velocity analyzer (Anton Paar DSA 5000M). Besides that, the densities and sound velocities of the binary systems {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} in the above mentioned conditions and over the entire range of composition were also measured. From these physicochemical data, thermodynamic excess functions, such as excess molar volumes, V_m^E , isentropic compressibility, κ_s , and deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, were calculated and correlated using the Redlich–Kister polynomial equation. The sign and magnitude of these quantities have been interpreted in term of molecular interactions between components of molecules.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

As global energy demands increase due to the rapid growth of population and urbanization; and as the environmental and economic issues of fossil fuel arise; biomass is emerging as one of the promising environmentally friendly renewable energy sources. Biomass is the most important bioenergy option at present and a sustainable feedstock for energy and chemicals products. As an energy source, it is highly productive, renewable, carbon neutral, and easy to store and transport. Biomass refers to organic material that has stored energy through the process of photosynthesis. Biomass is the plant and animal material, especially agricultural waste products, used as source of fuels [1].

Biomass can be converted directly into liquid fuel called biofuels. This conversion can be achieved by different methods which are broadly classified into thermochemical and biochemical

methods. For lignocellulosic biomass, thermochemical methods for the productions of a variety of biogas and bioliquids are very popular. The thermochemical conversion regroups pyrolysis, gasification and liquefaction of biomass feedstocks. The pyrolysis is the basic thermochemical process for converting biomass to a more useful fuel. One of the products obtained by pyrolysis process of the lignocellulosic biomass is furfural [1].

Furfural is a raw material in the production of several compounds, such as furfuryl alcohol. Furfuryl alcohol which is the most important derivative of furfural is manufactured via direct hydrogenation process of furfural [2]. Furfuryl alcohol is used in solvent, flavor, pharmaceutical products and as a rocket fuel [3]. Ethanol, the most commonly used biofuel, is produced via biochemical conversion of biomass (sugarcane, corn, and other grains) [4]. Toluene is an aromatic hydrocarbon, and tar model compound, such as benzene and naphthalene. All these compounds are found in the process of biomass gasification [5].

The separation of these products needs the knowledge of their thermodynamic and thermophysical properties which are useful in obtaining information on the intermolecular interactions and geometrical effect in the systems.

* Corresponding author. Tel.: +213 43 21 63 71; fax: +213 43 21 63 71.

E-mail addresses: Lnegadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

Table 1

Pure component specifications: suppliers, CAS number, specified purity and GC purity.

Chemical name	Supplier	CAS No.	Mass fraction purity	
			Initial	GC analysis
Furfural	Aldrich	98-01-1	≥0.99	>0.99
Furfuryl alcohol	Aldrich	98-00-0	≥0.98	>0.99
Toluene	Aldrich	108-88-3	≥0.99	>0.99
Ethanol	Aldrich	64-17-5	≥0.99	>0.99

In a previous paper, we have reported the experimental data of vapor pressures of the {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} binary systems [6,7].

As a part of our continuously effort of our earlier research [6–8] in the thermodynamic properties of binary systems, in this paper, we report experimental values of density (ρ) and speeds of sound (u) of {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} binary mixtures over the entire range of composition and at different temperatures 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K. From the experimental data, the excess molar volumes, V_m^E , isentropic compressibility, κ_s , and deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, were calculated. The Redlich–Kister equation was used to fit excess/deviation properties. These results, together with those previously published [6–8] should provide a very important database for these systems and also give the information about intermolecular interactions which occurs in these mixtures.

Table 2

Comparison of experimental density, ρ , and sound velocity, u , of the pure component with the corresponding literature values at (283.15, 293.15, 303.15 and 313.15) K and at $p = 1 \times 10^5$ Pa.

Component	T (K)	ρ (kg m ⁻³)		u (m s ⁻¹)	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
Furfural	283.15	1169.93 [8]	1170.754 [9]	1495.4 [8]	1495.18 [9]
	293.15	1159.33 [8]	1160.128 [9]	1458.8 [8]	1458.52 [9]
				1160 [10]	
Furfuryl alcohol	303.15	1148.69 [8]	1149.478 [9]	1422.5 [8]	1422.05 [9]
	313.15		1151 [9]		
				1149.766 [11]	
			1138.793 [9]	1386.5 [8]	1385.97 [9]
Furfuryl alcohol	283.15	1141.46	1144.134 [9]	1497.0	1498.18 [9]
	293.15	1132.26	1132.00 [13]	1464.4	1466.11 [9]
				1134.904 [9]	
Toluene	303.15	1122.99	1122.47 [15]	1431.9	1433.65 [9]
	313.15		1125.616 [9]		
				1116.244 [9]	1400.0
Toluene	283.15	876.19	876.10 [16]	1371.4	1371.00 [16]
	293.15		876.10 [17]		1371.00 [17]
				876.10 [18]	
Ethanol	303.15	866.91	866.87 [19]	1327.4	1327.18 [19]
	303.15		866.80 [18]		
				857.46 [19]	1284.0
Ethanol	303.15	857.58	856.90 [20]		1284.00 [20]
	313.15		857.50 [18]		
				848.00 [21]	1241.3
Ethanol	283.15	798.51 [8]	797.94 [22]	1197.3 [8]	1195.20 [22]
	293.1	789.99 [8]	789.50 [18]	1162.5 [8]	1160 [24]
				789.40 [23]	
Ethanol	303.15	781.38 [8]	789.30 [24]		
	313.15		780.7 [24]	1128.3 [8]	1126 [24]
				772.1 [24]	1094.6 [8]
Ethanol	313.15	772.64 [8]	772.1 [24]		1093 [24]

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 4 \times 10^4$ Pa and the combined expanded uncertainty U_c in density and sound velocity measurements were less than $U_c(\rho) = \pm 0.92$ kg m⁻³, and $U_c(u) = \pm 0.5$ m s⁻¹, respectively (0.95 level of confidence).

2. Experimental

2.1. Chemicals

Furfural, furfuryl alcohol, ethanol and toluene were high purity grade reagents purchased from Aldrich, all with purities better than 0.99 (mass fraction). Table 1 summarizes the source, purification method and the purity of all chemicals used in this work. The purity was also checked by comparing the measured densities and sound velocities of the pure compounds at various temperatures with those reported in the literature [9–25], showing a good agreement and are shown in Table 2. But in case of furfuryl alcohol the density values agree fairly well with the literature except at 283.15 and 313.15 K, which have a maximum deviation of ± 2.68 kg m⁻³. It is also noticeable that there is a maximum deviation of ± 6.4 kg m⁻³ in reported literature data [9,14]. As compared to reported literature data, the experimental deviation is smaller and acceptable. No further purification was attempted owing to their high purity grade.

2.2. Apparatus and procedure

Binary mixtures were prepared by mass, using an OHAUS analytical balance with a precision of ± 0.1 kg. The estimated error in the mole fraction was 0.0005. The details of the experimental procedure can be found elsewhere [26]. A binary test system (diethyl carbonate + ethanol) [23] was previously measured [27,28] to validate the experimental technique. The calculated excess molar volumes, isentropic compressibility, deviation in isentropic compressibility were compared to literature values. The difference between the experimental and literature excess molar volumes,

isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility was within the experimental error.

Density and sound velocity for pure components and binary mixtures were measured using a digital vibrating-tube densimeter and sound velocity analyzer (Anton Paar DSA 5000M) with an accuracy of ± 0.02 K in temperature. The estimated errors in density and sound velocity were less than ± 0.92 kg m⁻³ and ± 0.5 m s⁻¹, respectively. The instrument can measure simultaneously density in the range of $(0-3) \times 10^3$ kg m⁻³ and sound velocity from 1000 to 2000 m s⁻¹ in a temperature range of 273.15–343.15 K with pressure variation from $(0$ to $0.3) \times 10^5$ Pa. The speed of sound is measured using a propagation time technique [29]. The sample is sandwiched between two piezoelectric ultrasound transducers. One transducer emits sound waves through the sample-filled cavity (frequency around 3 MHz) and the second transducer receives those waves. Thus, the sound velocity is obtained by dividing the known distance between transmitter and receiver by the measured propagation time of the sound waves [29]. The estimated error in excess molar volume, isentropic compressibility, deviation in isentropic compressibility is $\pm 0.003 \times 10^3$ m³ mol⁻¹, $\pm 1 \times 10^{12}$ Pa⁻¹ and $\pm 0.6 \times 10^{12}$ Pa⁻¹, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Thermophysical properties

3.1.1. Density

The density, ρ , was measured at (283.15, 293.15, 303.15, and 313.15) K, and at $p = 1 \times 10^5$ Pa for the binary systems {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} and are given in Table 3. From Table 3, it can be seen that the ρ values decreases with an increase in temperature, and increases with an increase of the concentration x_1 for all investigated binary systems. Increasing values of ρ with increasing concentration are also observed in the {furfural (1) + toluene (2)} system at 308.15 K [30].

3.1.2. Sound velocity

Sound velocity is also an important property which describes the solvent–solvent, solute–solvent and solute–solute interactions in the mixture [31]. In this regards, the sound velocity data, u , were also measured at (283.15, 293.15, 303.15, and 313.15) K, and at $p = 1 \times 10^5$ Pa for {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} binary systems and are given in Table 3. From Table 3, it can be seen that the u values also decreases with an increase in temperature, and in general, increases with an increase of the concentration for all binary systems. Increasing values of u with increasing concentration are also observed in the {furfural (1) + toluene (2)} system at 308.15 K [30].

For clarity and comparison, we have plotted experimental sound velocity values with literature values reported by Naorem and Suri [30] at 308.15 K for the system {furfural (1) + toluene (2)} and its presented in Fig. 1. From the Fig. 1, it appears that experimental sound velocity values are quite consistent and follow the trends with concentration and temperature with Naorem and Suri [30] except concentration range between 0.6000 and 0.8000, where the reported sound velocity value does not follow the trend with concentration. This may be attributed to the purity of the chemicals, accuracy of the solution preparation as well as the accuracy of the instrument. Further, the sound velocity data were tested using sound velocity mixing rules to calculate the sound velocity of the binary mixture from pure component data. The purpose of using the different mixing rules is to compare experimental sound velocity data with the theoretical results obtained by the mixing rules. The mixing rules tested were of Rao [32] (Eq. (1)), Wada [33] (Eq. (2)), Nomoto [34] (Eq. (3)) and

Table 3

Densities, ρ , sound velocity, u , and isentropic compressibility, κ_s , for the binary system {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} at (283.15, 293.15, 303.15, and 313.15) K and at $p = 1 \times 10^5$ Pa.

x_1	ρ (kg m ⁻³)	u (m s ⁻¹)	κ_s ($10^{12} \times$ Pa ⁻¹)
{Furfural (1) + toluene (2)}			
T = 283.15 K			
0.0000	876.19	1371.4	607
0.0500	887.95	1375.8	595
0.1001	900.03	1380.9	583
0.1501	912.38	1386.2	570
0.2003	925.04	1391.5	558
0.2500	937.87	1396.7	547
0.3001	951.07	1402.4	535
0.3499	964.47	1407.7	523
0.4000	978.24	1413.8	511
0.4500	992.30	1419.7	500
0.5000	1006.70	1426.2	488
0.6001	1036.47	1438.6	466
0.6501	1051.85	1445.1	455
0.7000	1067.56	1451.1	444
0.7500	1083.70	1458.3	434
0.8001	1100.24	1465.4	423
0.8499	1117.09	1472.7	413
0.9001	1134.39	1480.2	402
0.9501	1152.04	1487.7	392
1.0000	1169.93 [8]	1495.4 [8]	382 [8]
T = 293.15 K			
0.0000	866.91	1327.4	655
0.0500	878.60	1332.6	641
0.1001	890.62	1338.0	627
0.1501	902.92	1343.4	614
0.2003	915.51	1349.0	600
0.2500	928.29	1354.9	587
0.3001	941.41	1360.8	574
0.3499	954.77	1366.7	561
0.4000	968.43	1373.1	548
0.4500	982.44	1379.3	535
0.5000	996.77	1386.0	522
0.6001	1026.43	1399.3	498
0.6501	1041.70	1406.3	485
0.7000	1057.41	1413.4	473
0.7500	1073.40	1420.5	462
0.8001	1089.96	1427.9	450
0.8499	1106.74	1435.5	438
0.9001	1124.00	1443.3	427
0.9501	1141.57	1451.1	416
1.0000	1159.33 [8]	1458.8 [8]	405 [8]
T = 303.15 K			
0.0000	857.58	1284.0	707
0.0500	869.20	1289.5	692
0.1001	881.15	1295.2	677
0.1501	893.38	1301.0	661
0.2003	905.89	1307.0	646
0.2500	918.62	1313.2	631
0.3001	931.66	1319.4	617
0.3499	944.96	1325.7	602
0.4000	958.58	1332.5	588
0.4500	972.54	1339.2	573
0.5000	986.80	1346.1	559
0.6001	1016.36	1360.2	532
0.6501	1031.57	1367.7	518
0.7000	1047.22	1375.2	505
0.7500	1063.14	1382.5	492
0.8001	1079.63	1390.3	479
0.8499	1096.35	1398.3	467
0.9001	1113.50	1406.4	454
0.9501	1131.00	1414.4	442
1.0000	1148.69 [8]	1422.5 [8]	430 [8]
T = 313.15 K			
0.0000	848.20	1241.4	765
0.0500	859.77	1247.0	748
0.1001	871.65	1253.0	731
0.1501	883.81	1259.2	714
0.2003	896.26	1265.5	697
0.2500	908.92	1272.0	680
0.3001	921.90	1278.6	664
0.3499	935.10	1285.2	647
0.4000	948.66	1292.4	631

Table 3 (Continued)

x_1	ρ (kg m ⁻³)	u (m s ⁻¹)	κ_s (10 ¹² × Pa ⁻¹)
0.4500	962.56	1299.4	615
0.5000	976.76	1306.6	600
0.6001	1006.22	1321.7	569
0.6501	1021.38	1329.4	554
0.7000	1036.97	1337.3	539
0.7500	1052.82	1345.0	525
0.8001	1069.24	1353.1	511
0.8499	1085.90	1361.4	497
0.9001	1103.03	1369.8	483
0.9501	1120.48	1378.1	470
1.0000	1138.01 [8]	1386.5 [8]	457 [8]
[Furfuryl alcohol (1) + toluene (2)]			
T = 283.15 K			
0.0000	876.19	1371.4	607
0.0500	887.12	1368.2	602
0.1001	898.25	1365.9	597
0.1501	909.54	1366.0	589
0.2002	921.22	1367.6	580
0.2500	933.17	1369.9	571
0.3001	945.50	1373.5	561
0.3499	958.20	1378.2	549
0.4000	970.92	1383.0	538
0.4500	983.88	1388.8	527
0.5500	1010.63	1402.8	503
0.6500	1038.06	1419.7	478
0.7000	1052.07	1429.0	465
0.7502	1066.39	1439.4	453
0.8000	1080.91	1449.8	440
0.8500	1095.81	1460.9	428
0.9000	1110.87	1472.8	415
0.9501	1126.08	1484.9	403
1.0000	1141.46	1497.0	391
T = 293.15 K			
0.0000	866.91	1327.4	655
0.0500	877.76	1326.2	648
0.1001	888.88	1324.7	641
0.1501	900.15	1325.3	632
0.2002	911.80	1327.3	623
0.2500	923.75	1330.1	612
0.3001	936.09	1334.2	600
0.3499	948.77	1339.6	587
0.4000	961.49	1344.6	575
0.4500	974.46	1351.0	562
0.5500	1001.22	1365.9	535
0.6500	1028.67	1383.5	508
0.7000	1042.71	1393.4	494
0.7502	1057.04	1404.0	480
0.8000	1071.59	1415.0	466
0.8500	1086.51	1426.9	452
0.9000	1101.60	1439.0	438
0.9501	1116.85	1451.6	425
1.0000	1132.26	1464.4	412
T = 303.15 K			
0.0000	857.58	1284.0	707
0.0500	868.35	1284.1	698
0.1001	879.44	1284.2	690
0.1501	890.69	1285.3	680
0.2002	902.31	1287.6	668
0.2500	914.27	1291.1	656
0.3001	926.60	1295.5	643
0.3499	939.27	1301.4	629
0.4000	951.98	1306.8	615
0.4500	964.96	1313.7	600
0.5500	991.75	1329.5	570
0.6500	1019.23	1348.0	540
0.7000	1033.28	1358.3	525
0.7502	1047.62	1369.3	509
0.8000	1062.20	1380.8	494
0.8500	1077.15	1393.1	478
0.9000	1092.27	1405.7	463
0.9501	1107.55	1418.7	449
1.0000	1122.99	1431.9	434
T = 313.15 K			
0.0000	848.20	1241.3	765
0.0500	858.87	1242.6	754
0.1001	869.92	1243.5	743

Table 3 (Continued)

x_1	ρ (kg m ⁻³)	u (m s ⁻¹)	κ_s (10 ¹² × Pa ⁻¹)
0.1501	881.14	1245.5	732
0.2002	892.74	1248.7	718
0.2500	904.69	1252.7	704
0.3001	917.01	1257.6	690
0.3499	929.67	1263.8	673
0.4000	942.38	1269.7	658
0.4500	955.38	1277.1	642
0.5500	982.17	1293.8	608
0.6500	1009.68	1313.2	574
0.7000	1023.75	1323.8	557
0.7502	1038.11	1335.2	540
0.8000	1052.72	1347.2	523
0.8500	1067.69	1359.8	507
0.9000	1082.85	1372.7	490
0.9501	1098.15	1386.3	474
1.0000	1113.63	1400.0	458
[Furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)]			
T = 283.15 K			
0.0000	798.51 [8]	1197.3 [8]	874 [8]
0.0500	825.00	1219.9	814
0.1001	850.39	1242.7	761
0.1500	874.21	1264.2	716
0.2000	896.97	1284.5	676
0.2499	918.40	1303.6	641
0.3000	938.55	1321.5	610
0.3481	957.10	1337.9	584
0.4000	976.26	1355.3	558
0.4491	993.44	1370.6	536
0.5001	1010.68	1386.3	515
0.5500	1026.40	1400.1	497
0.6029	1042.45	1414.2	480
0.6498	1056.17	1426.5	465
0.7001	1070.04	1438.3	452
0.7507	1083.34	1449.5	439
0.8001	1095.86	1460.2	428
0.8505	1108.08	1470.6	417
0.9000	1119.58	1479.9	408
0.9503	1130.90	1489.1	399
1.0000	1141.46	1497.0	391
T = 293.15 K			
0.0000	789.99 [8]	1162.5 [8]	937 [8]
0.0500	816.40	1185.4	872
0.1001	841.71	1208.1	814
0.1500	865.47	1229.8	764
0.2000	888.16	1250.1	720
0.2499	909.55	1269.3	682
0.3000	929.65	1287.1	649
0.3481	948.16	1303.6	621
0.4000	967.28	1321.4	592
0.4491	984.43	1336.4	569
0.5001	1001.63	1352.2	546
0.5500	1017.32	1366.0	527
0.6029	1033.35	1380.3	508
0.6498	1047.04	1392.6	492
0.7001	1060.90	1404.5	478
0.7507	1074.19	1415.9	464
0.8001	1086.69	1426.6	452
0.8505	1098.90	1437.1	441
0.9000	1110.40	1446.6	430
0.9503	1121.70	1455.9	421
1.0000	1132.26	1464.4	412
T = 303.15 K			
0.0000	781.38 [8]	1128.3 [8]	1005 [8]
0.0500	807.71	1151.3	934
0.1001	832.94	1174.1	871
0.1500	856.64	1195.9	816
0.2000	879.28	1216.2	769
0.2499	900.61	1235.5	727
0.3000	920.66	1254.2	690
0.3481	939.14	1269.9	660
0.4000	958.21	1287.6	629
0.4491	975.34	1302.8	604
0.5001	992.50	1318.6	579
0.5500	1008.16	1332.5	559
0.6029	1024.18	1346.9	538
0.6498	1037.85	1359.2	522

Table 3 (Continued)

x_1	ρ (kg m ⁻³)	u (m s ⁻¹)	κ_s (10 ¹² × Pa ⁻¹)
0.7001	1051.69	1371.3	506
0.7507	1064.97	1382.9	491
0.8001	1077.45	1393.6	478
0.8505	1089.65	1404.2	465
0.9000	1101.14	1413.8	454
0.9503	1112.43	1423.3	444
1.0000	1122.99	1431.9	434
$T = 313.15$ K			
0.0000	772.64 [8]	1094.6 [8]	1080 [8]
0.0500	798.90	1117.8	1000
0.1001	824.05	1140.6	933
0.1500	847.68	1162.5	873
0.2000	870.26	1182.9	821
0.2499	891.54	1202.3	776
0.3000	911.54	1220.0	737
0.3481	929.99	1236.8	703
0.4000	949.02	1254.5	670
0.4491	966.12	1269.8	642
0.5001	983.26	1285.7	615
0.5500	998.89	1299.5	593
0.6029	1014.90	1314.1	571
0.6498	1028.54	1326.4	553
0.7001	1042.38	1338.7	535
0.7507	1055.65	1350.3	520
0.8001	1068.11	1361.1	505
0.8505	1080.30	1371.9	492
0.9000	1091.79	1381.5	480
0.9503	1103.07	1391.2	468
1.0000	1113.63	1400.0	458

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 4 \times 10^4$ Pa and the combined expanded uncertainty U_c in density, sound velocity, mole fraction and isentropic compressibility were less than $U_c(\rho) = \pm 0.92$ kg m⁻³, $U_c(u) = \pm 0.5$ m s⁻¹, $U_c(x) = \pm 0.0005$, and $U_c(\kappa_s) = \pm 1 \times 10^{12}$ Pa⁻¹, respectively (0.95 level of confidence).

simplified ideal isentropic compressibility, equation [35] (Eq. (4)).

$$u^{1/3} V_m = \sum_{i=1}^2 u_i^{1/3} x_i V_i \therefore u = \left(\sum_{i=1}^2 \frac{u_i^{1/3} x_i V_i}{V_m} \right)^3 \quad (1)$$

$$\kappa_s^{-1/7} V_m = \sum_{i=1}^2 \kappa_{s,i}^{-1/7} x_i V_i \therefore u = \left(\sum_{i=1}^2 \frac{u_i^{2/7} \rho_i^{1/7} x_i V_i}{(\rho^{1/7} V_m)} \right)^{7/2} \quad (2)$$

$$u = \left(\sum_{i=1}^2 \phi_i u_i^{1/3} \right)^3 \quad (3)$$

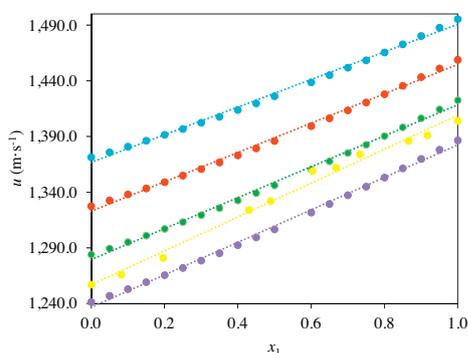


Fig. 1. Plot of experimental sound velocity values with literature values reported by Naorem and Suri [30] at 308.15 K (●) for the system {furfural (1) + toluene (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of furfural at 283.15 K (●), 293.15 K (●), 303.15 K (●), and 313.15 K (●).

$$\kappa_s = \sum_{i=1}^2 \phi_i \kappa_{s,i} \therefore u = \left(\rho \sum_{i=1}^2 \phi_i \kappa_{s,i} \right)^{-1/2} \quad (4)$$

where V_i , u_i , x_i , and ρ_i are the molar volume, sound velocity, mole fractions and density of the pure component i , respectively. The average absolute relative deviation (ARD) values were calculated between the experimental and calculated sound velocity data using different mixing rules and are given in Table 4. These results show that the sound velocity calculated from the different mixing rules was quite good except for the simplified ideal isentropic compressibility mixing rule. A maximum average absolute relative deviation of 4.5 m s⁻¹ was obtained using the mixing rule of simplified ideal isentropic compressibility for the {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} system at 313.15 K.

3.2. Derived properties

3.2.1. Excess molar volume

The excess molar volumes, V_m^E , for systems studied were calculated using Eq. (5) from the density data of the mixture and the pure components:

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 - x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (5)$$

where x_1 and x_2 are mole fractions; M_1 and M_2 denote molar masses; ρ_1 and ρ_2 are the densities; where 1 refers to component 1 and 2 refers to component 2, and ρ is the density of the mixtures.

Fig. 2(a–c), represent the results of excess molar volume, V_m^E , for the {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} binary systems. The V_m^E values are negative for the {furfural (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} binary systems and sinusoidal shape for the {furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} binary system with both negative and positive V_m^E values. The negative V_m^E with minimum of 0.162 cm³ mol⁻¹ (at $x_1 = 0.5304$) are also observed in the {furfural (1) + toluene (2)} system at $T = 308.15$ K [30]. The negative V_m^E with minimum of -0.134 cm³ mol⁻¹ (at $x_1 = 0.5424$) are observed in the {furfural alcohol (1) + toluene (2)} system at $T = 298.15$ K [15]. For the sake of clarity and comparison, we have plotted experimental

Table 4

Average absolute relative deviation, (ARD), in sound velocity, u , at different temperatures for the studied mixing rules.

Equation	ARD (u)				
	T (K)	283.15	293.15	303.15	313.15
{Furfural (1) + toluene (2)}					
1	0.3	0.2	0.2	0.2	
2	0.1	0.0	0.0	0.0	
3	0.0	0.1	0.1	0.2	
4	1.2	1.3	1.3	1.3	
{Furfuryl alcohol (1) + toluene (2)}					
1	1.6	1.6	1.5	1.5	
2	1.5	1.4	1.4	1.3	
3	1.4	1.3	1.3	1.2	
4	0.3	0.2	0.2	0.1	
{Furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)}					
1	0.6	0.7	0.7	0.7	
2	0.4	0.4	0.4	0.4	
3	0.7	0.7	0.7	0.7	
4	4.0	4.1	4.3	4.5	

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 4 \times 10^4$ Pa and the combined expanded uncertainty U_c in density and sound velocity measurements were less than $U_c(\rho) = \pm 0.92$ kg m⁻³, and $U_c(u) = \pm 0.5$ m s⁻¹, respectively (0.95 level of confidence).

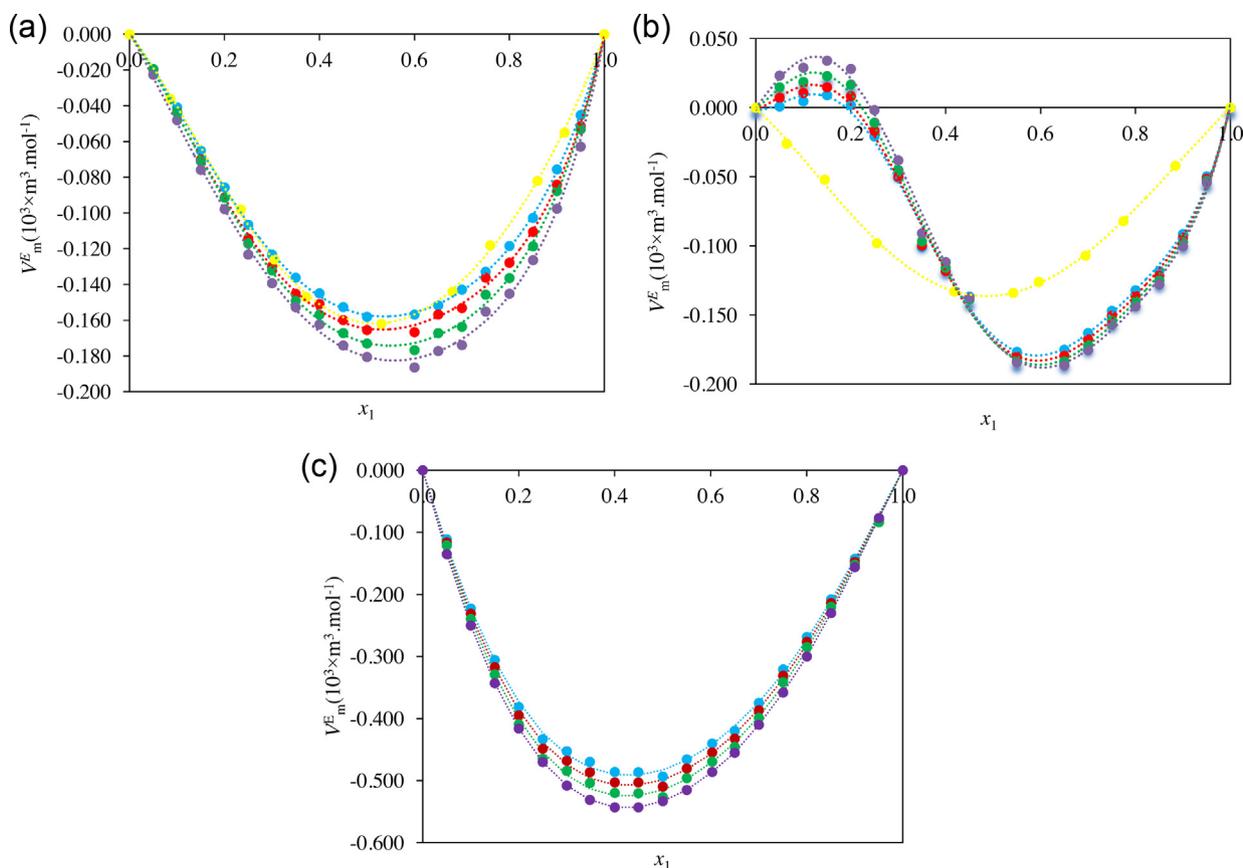


Fig. 2. Plot of excess molar volumes, of binary mixtures of (a) {furfural (1) + toluene (2)} with literature values reported by Naorem and Suri [30] at 308.15 K (●), (b) {furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} with literature values reported by Naorem and Suri [15] at 298.15 K (●) and (c) {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of furfural or furfuryl alcohol at 283.15 K (●), 293.15 K (●), 303.15 K (●), and 313.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich–Kister curve-fitting.

V_m^E values with literature values reported by Naorem and Suri [30,15] at 308.15 and 298.15 K for the systems {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)}, respectively, and the plot is presented in Fig 2(a and b). From the Fig. 2(a and b), it appears that the negative experimental V_m^E values are quite consistent with Naorem and Suri [30,15] but it does not follow the trends with temperature. This may be attributed to the purity of the chemicals, accuracy of the solution preparation as well as the accuracy of the instrument. To the best of our knowledge, there are no data available in the literature for any of the mixtures considered here to compare our results. The molecules of furfural or furfuryl alcohol are known to exist as dipolar associate in the pure state [36]. The addition of solvents, such as ethanol or toluene to furfural or furfuryl alcohol, leads to breaking of these dipolar associates. The negative V_m^E values for the binary systems {furfural (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} indicate the presence of stronger unlike interaction in the mixtures. The positive V_m^E values can be attributed to physical contributions, which are nonspecific interactions between the real species present in the mixture. The large negative V_m^E values of {furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} binary system shows the presence of appreciable forces between unlike molecules. These forces are expected due to hydrogen bonding and dipole–dipole interaction. The $V_{m, \min}^E$ values for the systems {furfural (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} decrease with an increase in temperature. Both maximum and minimum values of V_m^E for the system {furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} increase with an increase in temperature.

3.2.2. Isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility

The isentropic compressibility, κ_s , was calculated using the Newton–Laplace equation given below:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (6)$$

where ρ is the density and u is the sound velocity of the binary mixtures.

The deviations in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s(\phi)$, were calculated using the Eq. (7):

$$\Delta\kappa_{s(\phi)} = \kappa_s - \sum_i^2 \phi_i \kappa_{s,i} \quad (7)$$

where $\kappa_{s,i}$ and ϕ_i are the isentropic compressibility and volume fractions of the pure component i , respectively. The volume fractions were calculated using an ideal mixture.

The results of isentropic compressibility, κ_s , for the binary systems {furfural or furfuryl alcohol (1) + toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1) + ethanol (2)} at (283.15, 293.15, 303.15, and 313.15)K are presented in Table 3. The isentropic compressibility, κ_s , values increases with an increase in temperature at a fixed composition for all binary systems due to an increase in thermal agitation, making the solution more compressible [37]. The κ_s value decreases with concentration of component 1 at a fixed temperature for all binary systems. Decreasing values of κ_s with increasing concentration are also observed in the {furfural (1) + toluene (2)} system at $T=308.15$ K [30].

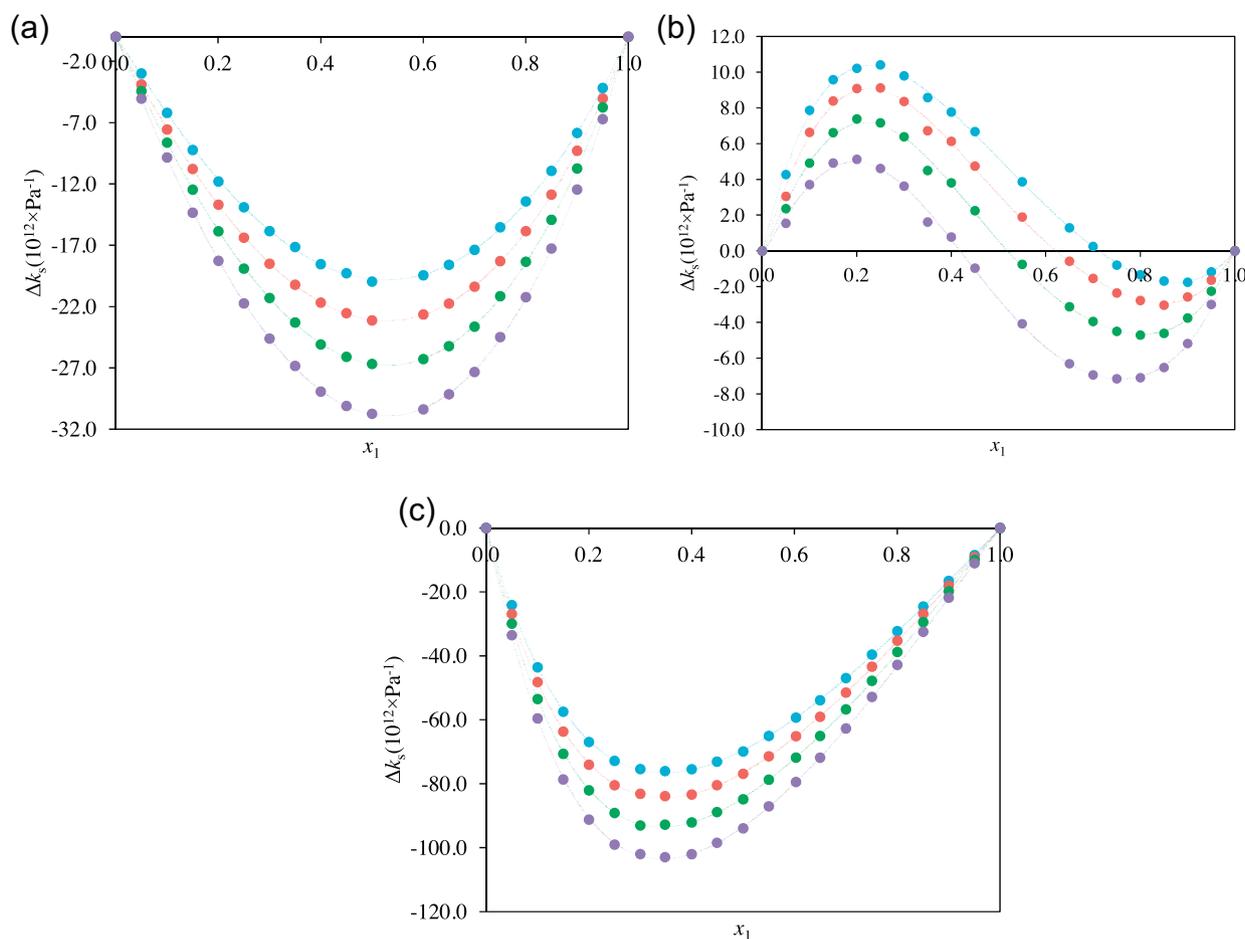


Fig. 3. Plot of deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, of binary mixtures of (a) {furfural (1)+toluene (2)}, (b) {furfuryl alcohol (1)+toluene (2)} and (c) {furfuryl alcohol (1)+ethanol (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of furfural or furfuryl alcohol at 283.15 K (●), 293.15 K (●), 303.15 K (●), and 313.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich–Kister curve-fitting.

It is well known that the interactions between the two components in liquid mixtures lead to the decrease in the free-space, thereby contributing to a negative deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, over the entire composition range for all systems is plotted in Fig. 3(a–c). It can be seen from Fig. 3(a–c), that the values of $\Delta\kappa_s$ are negative for {furfural (1)+toluene (2)}, {furfuryl alcohol (1)+ethanol (2)} binary systems, and both positive and negative for the system {furfuryl alcohol (1)+toluene (2)}. The negative values of $\Delta\kappa_s$ are also observed in the {furfural (1)+toluene (2)}

system at $T = 308.15$ K [30]. The negative values of $\Delta\kappa_s$ indicate that there is strong unlike dipole–dipole interaction in the mixtures which compensates greater to the positive contribution to $\Delta\kappa_s$ arising from the mutual rupturing of the dipolar aggregates in components 1 and 2 by each other [41]. The positive values of $\Delta\kappa_s$ may be due to rupture of hydrogen bonded associates of ethanol dominated over hydrogen bonding between unlike molecules. In general, the $\Delta\kappa_s$ values decrease with an increase in temperature for all systems at a fixed composition as shown in Fig. 3(a–c).

Table 5

Coefficients A_i and standard deviations, σ , obtained for the binary systems studied in this work at different temperatures and at $p = 1 \times 10^5$ Pa for the Redlich–Kister equation.

	T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
{furfural (1)+toluene (2)}							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	283.15	-0.629	-0.085	-0.029	-0.249	-0.027	0.001
	293.15	-0.659	-0.073	-0.046	-0.320	-0.066	0.002
	303.15	-0.691	-0.123	-0.051	-0.294	-0.047	0.002
	313.15	-0.722	-0.141	-0.048	-0.308	-0.176	0.003
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12} \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-23.8	-1.9	0.9	-2.8	3.0	0.1
	293.15	-30.6	-2.7	0.4	-2.5	-0.6	0.1
	303.15	-37.7	-4.2	0.4	-1.8	-0.9	0.1
	313.15	-45.9	-5.3	-1.1	-3.8	2.2	0.1
{Furfuryl alcohol (1)+toluene (2)}							
V_m^E ($10^3 \times \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	283.15	-0.661	-0.645	1.094	-0.067	-1.198	0.006
	293.15	-0.669	-0.673	1.105	-0.125	-1.139	0.006
	303.15	-0.676	-0.719	1.151	-0.176	-1.111	0.006
	313.15	-0.673	-0.771	1.189	-0.237	-1.070	0.006

Table 5 (Continued)

	T (K)	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	σ
Δκ _s (10 ¹² × Pa ⁻¹)	283.15	64.0	-49.7	22.6	-17.7	-3.5	0.2
	293.15	62.0	-52.4	27.0	-8.8	-20.6	0.3
	303.15	58.2	-56.6	32.7	4.7	-43.0	0.4
	313.15	52.7	-59.7	34.0	17.0	-58.3	0.4
{Furfuryl alcohol (1)+ ethanol (2)}							
V _m ^E (10 ³ × m ³ mol ⁻¹)	283.15	-1.930	0.485	-0.362	0.107	0.315	0.007
	293.15	-1.995	0.512	-0.362	0.109	0.301	0.007
	303.15	-2.060	0.537	-0.389	0.123	0.326	0.007
	313.15	-2.132	0.562	-0.394	0.137	0.316	0.007
Δκ _s (10 ¹² × Pa ⁻¹)	283.15	-468.0	202.4	-95.1	37.0	1.4	0.3
	293.15	-510.9	224.2	-107.2	43.4	4.4	0.3
	303.15	-559.2	250.1	-124.4	45.3	12.5	0.3
	313.15	-613.4	274.9	-133.0	56.7	0.4	0.4

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 4 \times 10^4$ Pa and the combined expanded uncertainty U_c in density and sound velocity measurements were less than $U_c(\rho) = \pm 0.92$ kg m⁻³, and $U_c(u) = \pm 0.5$ m s⁻¹, respectively (0.95 level of confidence).

3.3. Correlation of derived properties

Experimental excess/deviation properties of the {furfural or furfuryl alcohol (1)+ toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1)+ ethanol (2)} were correlated by smoothing the Redlich–Kister equation [42] given below:

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (8)$$

where X is excess molar volumes, V_m^E , and deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$. The values of the fitting parameters A_i have been determined using a least-square method. These results are summarized in Table 5, together with the corresponding standard deviations, σ , for the correlation as determined using Eq. (9):

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{expt}} - X_{\text{calc}})^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (9)$$

where N is the number of experimental points and k is the number of coefficients used in the Redlich–Kister equation. The values of V_m^E , and $\Delta\kappa_s$, as well as the plots of the Redlich–Kister model are displayed in Figs. 2(a–c) and 3(a–c), respectively, as a mole fraction dependence. The standard deviations, between the experimental data and those calculated using Redlich–Kister equation are also given in Table 5, show very small values for both excess molar volume and deviation in isentropic compressibility at the investigated temperatures for all the systems.

4. Conclusions

The work, performed intends to map the thermophysical behavior of pure compounds and their mixtures of {furfural or furfuryl alcohol (1)+ toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1)+ ethanol (2)} systems at various temperatures. The values of ρ and u have been reported at (283.15, 293.15, 303.15, and 313.15)K under atmospheric pressure. From these measurements, we have calculated V_m^E and $\Delta\kappa_s$ at each temperature as a function of concentration. The V_m^E values are negative for the {furfural (1)+toluene (2)} and {furfuryl alcohol (1)+ ethanol (2)} binary systems and sinusoidal shape for the {furfuryl alcohol (1)+ toluene (2)} binary system with both negative and positive V_m^E values. Further, the negative values of $\Delta\kappa_s$ are observed for {furfural (1)+toluene (2)}, {furfuryl alcohol (1)+ ethanol (2)} binary systems, and both positive and negative for the system {furfuryl

alcohol (1)+ toluene (2)} system. Four sound velocity mixing rules were tested and these results show that the sound velocity calculated from the different mixing rules was quite good except for the simplified ideal isentropic compressibility mixing rule. Further, the Redlich–Kister polynomial equation was fitted to the excess molar volume and deviation in isentropic compressibility and provides a good description for all systems. The sign and magnitude of these quantities have been interpreted in term of intermolecular interactions between components of molecules.

Acknowledgements

The research was supported by Joint Research Grant under the SA/Algeria (NRF/DGRSDT) Agreement on Cooperation in Science and Technology “Measurement of Thermodynamic and Thermophysical Data for Fluorinated Organics and Petrochemicals”.

Dr. I. Bahadur acknowledge funding from North-West University and Department of Science and Technology and the National Research Foundation (DST/NRF) South Africa grant funded (Grant UID: 92333) for postdoctoral studied.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.04.032>.

References

- [1] A. Demirbas, *Biofuels*, Springer Verlag Gmbh Ed, 2009, pp. 45–85.
- [2] D. Vargas-Hernandez, J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaria-Gonzalez, R. Moreno-Tost, J.M. Merida-Robles, M.A. Perez-Cruz, A. Jimenez-Lopez, R. Hernandez-Huesca, P. Maireles-Torres, Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 383–384 (2014) 106–113.
- [3] A. Malinowski, D. Wardzińska, Catalytic conversion of furfural towards fuel biocomponents, *Chemik* 66 (9) (2012) 982–990.
- [4] A. Demirbas, *Biorefineries*, Springer Verlag Gmbh Ed, 2010, pp. 33–73.
- [5] J. Ashok, S. Kawi, Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO₂ promoted Ni/CaO–Al₂O₃ catalytic systems, *Int. J. Hydro. Energy* 38 (2013) 13938–13949.
- [6] L. Bendiaf, A. Negadi, I. Mokbel, L. Negadi, Isothermal vapor–liquid equilibria of binary systems containing green solvents derived from biomass: (furfuryl alcohol + toluene) (furfuryl alcohol + ethanol), or (furfural + toluene), *Fuel* 122 (2014) 247–253.
- [7] L. Negadi, I. Mokbel, N. Chiali-Baba-Ahmed, L.K. Zaitri, Phase equilibrium properties of binary mixtures containing 2,5-dimethylfuran and furfuryl alcohol or methyl isobutyl ketone at several temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 70 (2014) 233–238.
- [8] L. Bendiaf, I. Bahadur, A. Negadi, P. Naidoo, D. Ramjugernath, L. Negadi, Effects of alkyl group and temperature on the interactions between furfural and alcohol: insight from density and sound velocity studies, *Thermochim. Acta* 599 (2015) 13–22.

- [9] L. Lomba, B. Giner, I. Bandr'es, C. Lafuente, M.R. Pinoa, Physicochemical properties of green solvents derived from biomass, *Green Chem.* 13 (2011) 2062–2070.
- [10] R.W. Stephenson, M.V. Winkle, Modification of relative volatilities by addition of solvent, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 510–516.
- [11] B.F. deAlmeida, T.M. Waldrigui, T.C. Alves, L.H. deOliveira, M. Aznar, Experimental and calculated liquid–liquid equilibrium data for water + furfural + solvents, *Fluid Phase Equilib.* 334 (2012) 97–105.
- [12] M. Baccaredda, P. Pino, La velocita degli ultrasuoni in alcuni composti carbonilicic carbossilici, *Gazz. Chim. Ital.* 81 (1951) 205–211.
- [13] W.-P. Tai, H.-Y. Lee, M.-J. Lee, Isothermal vapor–liquid equilibrium for binary mixtures containing furfural and its derivatives, *Fluid Phase Equilib.* 384 (2014) 134–142.
- [14] E.W. Flick, *Industrial Solvents Handbook*, 5th ed., Noyes Data Corporation, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1998, pp. 340.
- [15] H. Naorem, S.K. Suri, Molar excess volumes of furfuryl alcohol and aromatic hydrocarbons at 25 °C, *J. Solution Chem.* 22 (1993) 183–189.
- [16] B. Gonza'lez, E.J. Gonza'lez, I. Domi'nguez, A. Domi'nguez, Excess properties of binary mixtures hexane heptane, octane and nonane with benzene, toluene and ethylbenzene at $T=283.15$ and 298.15 K, *Phys. Chem. Liq.* 48 (2010) 514–533.
- [17] B. Gonza'lez, I. Domi'nguez, E.J. Gonza'lez, A. Domi'nguez, Density, speed of sound, and refractive index of the binary systems cyclohexane (1) or methylcyclohexane (1) or cyclo-octane (1) with benzene (2), toluene (2), and ethylbenzene (2) at two temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1003–1011.
- [18] C.K. Zeberg-Mikkelsen, L. Lugo, J. Garcia, J. Fernandez, Volumetric properties under pressure for the binary system ethanol + toluene, *Fluid Phase Equilib.* 235 (2005) 139–151.
- [19] M.V. Rathnam, R.S. Tajuddin, P.J. Sonawane, M.S.S. Kumar, Densities, viscosities and speed of sound of *n*-butyl acetate with toluene at 303.15, 308.15 and 313.15 K: comparative study on viscosity models, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 49 (2011) 245–250.
- [20] J.A. Al-Kandary, A.S. Al-Jimaz, A.-H.M. Abdul-Latif, Viscosities densities, and speeds of sound of binary mixtures of benzene, toluene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene, and mesitylene with anisole at (288.15, 293.15, 298.15, and 303.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2074–2082.
- [21] N. Calvar, E. Gómez, B. González, Á. Domínguez, Experimental densities, refractive indices, and speeds of sound of 12 binary mixtures containing alkanes and aromatic compounds at $T=313.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 939–944.
- [22] E. Langa, A.M. Mainar, J.I. Pardo, J.S. Urieta, Excess enthalpy excess volume, and speed of sound deviation for the mixtures α -pinene + ethanol and α -pinene + 1-propanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1255–1261.
- [23] R.B. Torres, A.Z. Francesconi, P.L.O. Volpe, Volumetric properties of binary mixtures of acetonitrile and alcohols at different temperatures and atmospheric pressure, *J. Mol. Liq.* 131–132 (2007) 139–144.
- [24] A. Rodríguez, J. Canosa, J. Tojo, Density refractive index, and speed of sound of binary mixtures (diethyl carbonate + alcohols) at several temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1506–1515.
- [25] J.M. Resa, C. Gonzalez, J.M. Goenaga, M. Iglesias, Influence of temperature on ultrasonic velocity measurements of ethanol + water + 1-propanol mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (1) (2007) 237–245.
- [26] I. Bahadur, N. Deenadayalu, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Density speed of sound, and refractive index measurements for the binary systems (butanoic acid + propanoic acid or 2-methyl-propanoic acid) at $T=(293.15\text{--}313.15)$ K, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 203–211.
- [27] I. Bahadur, S. Singh, N. Deenadayalu, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Influence of alkyl group and temperature on thermophysical properties of carboxylic acid and their binary mixtures, *Thermochem. Acta* 590 (2014) 151–159.
- [28] I. Bahadur, N. Deenadayalu, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Volumetric, acoustic and refractive index for the binary system (butyric acid + hexanoic acid) at different temperatures, *J. Solution Chem.* 43 (2014) 487–803.
- [29] T.J. Fortin, A. Laesecke, M. Freund, S. Outcalt, Advanced calibration adjustment, and operation of a density and sound speed analyser, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 276–285.
- [30] H. Naorem, S.K. Suri, Excess molar volumes speeds of sound, and isentropic compressibilities of binary mixtures of furfural with some aromatic hydrocarbons, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 1295–1298.
- [31] I. Bahadur, N. Deenadayalu, Apparent molar volume and isentropic compressibility for the binary systems {methyltrioctylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide + methyl acetate or methanol} and (methanol + methyl acetate) at $T=298.15$ 303.15, 308.15 and 313.15 K and atmospheric pressure, *J. Solution Chem.* 40 (2011) 1528–1543.
- [32] M.R. Rao, Velocity of sound in liquids and chemical constitution, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 682–686.
- [33] Y. Wada, On the relation between compressibility and molal volume of organic liquids, *J. Phys. Soc. Jpn.* 4 (1949) 280–283.
- [34] O. Nomoto, Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures, *J. Phys. Soc. Jpn.* 13 (1958) 1528–1532.
- [35] M.L.L. Paredes, R.A. Reis, A.A. Silva, R.N.G. Santos, G.J. Santos, M.H.A. Ribeiro, P. B. Ximango, Densities sound velocities, and refractive indexes of (tetralin + *n*-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine–Flory–Patterson model, *J. Chem. Thermodyn.* 45 (2012) 35–42.
- [36] V.G. Kulnevich, Y.-M. Shapiro, Khim. Geterots. Soedinenii, 12 (1972) 1594.
- [37] I. Bahadur, P. Naidoo, S. Singh, D. Ramjugernath, N. Deenadayalu, Density effect of temperature on density, sound velocity, refractive index and their derived properties for the binary systems (heptanoic acid + propanoic or butanoic acids), *J. Chem. Thermodyn.* 78 (2014) 7–15.
- [38] N.V. Choudary, P.R. Naidu, Sound velocities and isentropic compressibilities of mixtures of 1,2-dichloroethane with alkanols, *Chem. Scr.* 19 (2) (1982) 89–92.
- [39] G. Dharmaraju, P. Venkatswarlu, G.K. Raman, Ultrasonic studies in binary liquid mixtures of associated liquids (cyclohexylamine + alcohol), *Chem. Scr.* 19 (1982) 140–142.
- [40] G.C. Benson, Y.P. Handa, Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities for (decane-1-ol + *n*-alkane) at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 887–896.
- [41] H. Naorem, S.K. Suri, Thermodynamics studied on the binary liquid mixtures containing furan derivatives: furfural + aliphatic ketones, *J. Mol. Liq.* 50 (1991) 39–52.
- [42] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les propriétés thermodynamiques et volumétriques des mélanges binaires contenant le glycérol et le 1,3-propanediol.

La première étape des mesures réalisées a été consacrée à la détermination des digrammes d'équilibres liquide-vapeur de cinq mélanges binaires contenant le glycérol ou le 1,3-propanediol en présence d'eau et d'alcools. Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide d'un appareil statique 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. L'enthalpie libre d'excès, les coefficients d'activité ainsi que la fraction molaire de la phase vapeur ont été déterminés par la méthode de Barker. Les données expérimentales obtenues ont été corrélées en utilisant le modèle NRTL, UNIQUAC et UNIFAC Modifiée (Do.).

La deuxième étape de mesure a consisté en l'étude des propriétés volumétriques et acoustiques du glycérol ou le 1,3-propanediol et de leurs mélanges binaires avec l'eau et les alcools en fonction de la température comprise entre 283.15 K et 313.5 K et de la composition à pression atmosphérique en utilisant un analyseur de densité et vitesse du son DSA 5000 M (Anton Paar). L'étude de la densité et la vitesse du son ont permis d'accéder aux propriétés d'excès : le volume molaire d'excès, le facteur de compressibilité et la déviation en compression isentropique. L'équation de Redlich-Kister a permis de calculer avec une très bonne exactitude les volumes molaires d'excès et la déviation en compression isentropique de tous les mélanges étudiés.

Mots clés: Equilibres liquide-vapeur, glycérol, 1,3-propanediol, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Propriétés d'excès, propriétés volumétriques, équation de Redlich-Kister.

Abstract

The presented work is part of a research program on thermodynamic and volumetric properties of binary mixtures containing glycerol or 1,3-propanediol.

The first part of this work consists of the study of the vapor-liquid equilibria of five binary mixtures containing glycerol or 1,3-propanediol with water or alcohols. The (P-T-x) data have been measured using an original static device at different temperatures. The experimental vapor pressures of pure substances and mixtures have been fitted using the Antoine equation. Excess Gibbs free energy functions, the activity coefficients and the vapor phase composition were calculated using the Barker method. The experimental data were correlated with the NRTL, UNIQUAC and Modified UNIFAC (Do.) models.

The second part of the study concerns the volumetric and acoustic properties of glycerol, 1,3-propanediol and their binary mixtures with water or alcohols at temperatures between 283.15 K and 313.15 K over the whole composition range at atmospheric pressure using a digital vibrating-tube densimeter and sound velocity analyzer (Anton Paar DSA 5000M). The study of densities and sound velocities allowed determination of excess properties: Excess molar volume, isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility. The excess/deviation functions were calculated and correlated using the Redlich-Kister polynomial equation for all systems.

Keywords: Vapor-liquid equilibria, glycerol, 1,3-propanediol, NRTL, UNIQUAC, Modified UNIFAC (Do.), excess properties, volumetric properties, Redlich-Kister polynomial equation.

ملخص

العمل المقدم في هذه الأطروحة هو جزء من برنامج بحث على التوازنات : بخار-سائل في الخليط الثنائي وكذا خواصه الحجمية. في مرحلة أولى قمنا بدراسة التوازنات بخار - سائل لخمسة امزجة ثنائية تحتوي على الغليسيرول و 1،3-بروبانديول في وجود الماء و الكحولات. أجرينا حساب (P-T-x) باستخدام جهاز أصلي (statique) عند درجات حرارة مختلفة. تم ضبط ضغط البخار التجريبي للمواد النقية و الامزجة باستخدام معادلة Antoine. تم تحديد G^E ، γ_i ، γ_i من خلال طريقة باركر، ثم درسنا النتائج التجريبية باستخدام نموذج NRTL ، UNIQUAC و UNIFAC Modifiée (Do.).

خصصت المرحلة الثانية لدراسة الخصائص الحجمية والصوتية لكل المواد النقية وكذا لستة امزجة ثنائية تحتوي على الغليسيرول و 1،3-بروبانديول في وجود الماء و الكحول. باستخدام جهاز DSA 5000 M (Anton Paar) تمت دراسة النتائج باستخدام معادلة Redlich-Kister

المفاتيح: التوازنات بخار - سائل، الغليسيرول، 1،3-بروبانديول، نموذج NRTL، UNIQUAC، UNIFAC Modifiée (Do.) ، معادلة Redlich-Kister.