



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Physique

Par :

M^{me} GHEZOUALI-BENBACHIR
Chahrazed

Sur le thème

Contribution à l'étude expérimentale et théorique des équilibres liquide-vapeur de systèmes ternaires contenant des alcools à chaînes supérieures

Soutenue publiquement le 18 Juillet 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

M. DIDI Mohammed El Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M. NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M. EL BERRICHI Fatima Zohra	Professeur	Université de Guelma	Examinatrice
M. ZIZI Zahia	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès	Examinatrice
M. BELHACHEMI Boucif	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Physique

Par :

M^{me} GHEZOUALI-BENBACHIR
Chahrazed

Sur le thème

**Contribution à l'étude expérimentale et théorique des
équilibres liquide-vapeur de systèmes ternaires
contenant des alcools à chaînes supérieures**

Soutenue publiquement le 18 Juillet 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

M. DIDI Mohammed El Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M. NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M. EL BERRICHI Fatima Zohra	Professeur	Université de Guelma	Examinatrice
M. ZIZI Zahia	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès	Examinatrice
M. BELHACHEMI Boucif	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

A ceux qui me sont chers :

Mes parents ;

Mon mari Mohammed et ma sœur Maya

Mes enfants Meryame et Salah-Eddine

Avant-Propos

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Madame Latifa NEGADI, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et directrice du laboratoire de thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire LATA2M, pour la confiance qu'elle m'a accordée, en acceptant d'encadrer ce travail de recherche, pour sa compréhension, pour ces multiples conseils, et pour tout les moments qu'elle a consacré afin de diriger cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également à monsieur Miguel A. VILLAMAÑAN, professeur et directeur du laboratoire de thermodynamique et calibration (TERMOCAL) de l'université de Valladolid (Espagne), pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé lors de mon stage dans son laboratoire où une partie du présent travail a été effectuée.

Je remercie vivement Madame Rosa Maria VILLAMAÑAN, professeur à l'université de Valladolid (Espagne), pour sa bienveillance et son aide afin de participer à réussir une partie de ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à monsieur Mohammed el amine DIDI, Professeur à l'université de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être président de Jury.

Je remercie vivement Madame Fatima Zohra EL BERRICHI, Professeur à l'université de 8 mai 1945 de Guelma pour avoir bien voulu juger ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame Zahia ZIZI professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, de bien vouloir examiner cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Boucif BELHACHEMI, maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, de bien vouloir examiner ce manuscrit et de participer au jury.

Mes remerciements vont également à Maria, Géraldine, José Juan, César, Alejandro,...pour leurs aides et encouragements.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adresserais pas à l'ensemble des membres du laboratoire LATA2M, en particulier Professeur Amina NEGADI, Madame Noria BABA-AHMED, ainsi que M^{elle} Aouicha BELABBACI, M^{me} Badra Feddal, pour leurs aides et soutien moral.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	5
I. Notions générales de la thermodynamique des corps purs et des mélanges	6
I.1. Notions générales de la thermodynamique du corps pur	7
I.1.1. Corps pur et règles des phases de Gibbs	7
I.1.1.1. Corps pur monophasique	8
I.1.1.2. Corps pur diphasique.....	8
I.1.1.3. Corps pur triphasique	9
I.1.2. Relations des équilibres de phase	10
I.2. Propriétés thermodynamiques des mélanges	12
I.2.1. Grandeur molaire partielle.....	12
I.2.2. Notion de fugacité et de coefficient de fugacité :	14
I.2.3. Energie d'excès de Gibbs et notion du coefficient d'activité	16
I.2.4. Equilibre Liquide-Vapeur	18
1.2.4.1. Méthode de calcul du coefficient de fugacité pour les équilibres liquide-vapeur.....	19
1.2.4.2. Caractérisation du comportement non idéal en termes de coefficient d'activité.....	21
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	23
II. Fondements théoriques des modèles thermodynamiques pour la prédiction des équilibres de phases.....	24
II.1. Modèles de coefficient d'activité.....	24
II.1.1. Modèles semi empiriques	25
II.1.1.1. Le modèle de Wilson.....	25
II.1.1.2. Le modèle NRTL	27
II.1.1.3. Le modèle UNIQUAC.....	28
II.1.2. Modèles prédictifs de contribution de groupe	30
II.1.2.1. Le modèle UNIFAC.....	30
II.1.2.1.1. Méthode d'estimation des coefficients d'activités des mélanges non électrolytes	31
II.1.2.1.2. Notion de découpage des molécules en groupements Fonctionnels.....	33

II.1.2.2. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund).....	34
II.2. Le modèle COSMO-RS	35
II.2.1. Description générale du modèle COSMO-RS	37
II.2.1.1. Le modèle de solvation de continuum diélectrique	38
II.2.1.1.1. L'idée de Max Born.....	38
II.2.1.1.2. Développement de l'idée de Born par Kirkwood et Onsager.....	38
II.2.1.1.3. Notion de champs de réaction	40
II.2.2. Etapes de construction du modèle COSMO-RS.....	41
II.2.2.1. Première étape de construction du modèle:.....	41
II.2.2.2. Deuxième étape de construction du modèle:.....	42
II.2.2.2.1. Description de l'approche (COSMOSPACE)	44
III.1. Technique expérimentale	53
III.1.1. Eléments constitutifs de l'appareillage liquide vapeur.....	53
III.1.1.1. Description technique de système d'injection	54
III.1.1.2. Système de mesure de la pression	55
III.1.1.3. Description du système de contrôle et mesure de la température.....	59
III.1.1.4. Description technique de système de vide	60
III.1.2. Processus de dégazage des composés	61
III.2. Produits utilisés et formules chimiques.....	62
III.3. Résultats et discussions	65
III.3.1. Résultats expérimentaux pour le Système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)	70
III.3.2. Résultats pour le Système ternaire 2-butanol(1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)	75
III.3.3. Résultats pour le Système ternaire 1-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).....	81
III.3.4. Résultats pour le Système ternaire 2-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).....	86
III.4. Exploitation des résultats à l'aide des modèles semi-empiriques	91
III.5. Exploitation des résultats à l'aide du modèle UNIFAC-Dortmund.....	97
III.5.1. Comparaison des résultats obtenus par le modèle UNIFAC-Dortmund avec les valeurs expérimentales	101
III.6. Exploitation des résultats à l'aide du modèle COSMO-RS	103

III.6.1. Système 1-butanol(1) + 1-hexène (2) + Toluène (3).....	105
III.6.2. Résultats pour le système 2-butanol(1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)	107
III.6.3. Résultats pour le système 1-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)....	109
III.6.4. Résultats pour le système 2-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)....	111
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	113
CONCLUSION GENERALE	117

Liste des Symboles

$A_{ij}, A_{ji}, b_{ij}, b_{ji}, (u_{ij}-u_{jj})$ et $(u_{ji}-u_{ii})$ paramètres ajustables des modes de corrélations.

A_{wk} : aires de surfaces de groupe.

a_{ij} : l'énergie d'interaction entre les molécules i et j .

a_{mn} : paramètres d'interaction de groupe m et n .

a_{eff} : taille d'un contact thermodynamiquement indépendant.

B_{ii}, B_{ij}, B_{jj} : second coefficient de virial .

C_0, C_1, C_2 : paramètres de l'équation de Wohl.

$c_{hb}(T)$: coefficient de la liaison hydrogène déterminée empiriquement.

C : troisième coefficient de Viriel.

f : fugacité.

$\hat{f}$: fugacité d'un composé i en solution.

g_{ji} : l'énergie d'interaction entre une paire de molécule i - j .

G : enthalpie libre

G^R : énergie résiduelle de Gibbs.

G^E : énergie d'excès de Gibbs.

$\bar{G}_i^E$: énergie d'excès partielle de Gibbs.

$\bar{G}_i^R$: énergie partielle résiduelle de Gibbs.

$\bar{G}_i$: énergie molaire partielle de Gibbs.

H : enthalpie.

$\bar{H}_i$: enthalpie molaire partielle

M : propriété thermodynamique intensive.

M_l^x : moments multipolaires électrostatiques.

n : nombre de moles

P : pression.

q_i : aire de surface moléculaire.

Q_k : paramètres de surface de groupes.

Q^S : charge totale de l'ion.

Q^{ion} : charge de l'ion.

r_i : volume moléculaire de van der Waals.

R : constante des gaz parfait.

R^{ion} : rayon ionique effectif.

R_k : paramètres de volume de groupes.

S : entropie

T : température.

u_{ji} : paramètre d'interaction entre les molécules i-j (modèle UNIQUAC).

u_{mn} : énergies d'interaction entre les groupes m et n.

v : variance d'un corps pur en équilibre thermodynamique.

V : volume.

V_{iL} : volume molaire du composant i à l'état liquide.

V_{wk} : volume de groupe de Van Der Waals.

x_i : composition de la phase liquide.

x_m : fraction molaire du groupe m dans le mélange.

y_i : composition de la phase vapeur.

z : nombre de coordination.

Z : facteur de compressibilité.

Z : somme de partition.

Lettres grecs

ϕ : nombre de phases en présence

μ_i : potentiel chimique du constituant i

Δ : signification d'une différence

ϕ : coefficient de fugacité.

$\hat{\phi}_i$: coefficient de fugacité d'un composant « i » en solution

γ_i : coefficient d'activité d'un constituant i.

ξ_i : composition locale en volume.

Λ_{ij} : paramètre ajustable du modèle de Wilson.

λ_{ij} : paramètre ajustable du modèle de Wilson.

ϑ_i : fraction superficielle d'un constituant i.

ϕ_i : fraction volumique d'un constituant i.

Γ_k : coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution.

$\Gamma_k^{(i)}$: coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i.

ϑ_m : fraction de surface du groupe m.

Ψ_{mn} : paramètres d'interaction entre les groupes m et n.

ϕ'_i : fraction de volume modifiée.

ϵ_S : constante diélectrique du solvant S.

μ^X : moment dipolaire des molécules.

σ : densité de charge de polarisation.

α_{misfit} : coefficient de l'énergie de défittage.

σ_{hb} : genre de polarité minimale pour la formation de la liaison hydrogène.

ν : segment de surface

Liste des Figures

Figure I.1: Changements d'état d'un corps pur.....	8
Figure I.2 : Diagramme de phase d'un corps pur dans le plan (P, T).....	10
Figure II.1 : Illustrations schématiques des différentes approches computationnelles pour la prédiction de la phase liquide selon Klamt.....	37
Figure II.2 : Etapes de construction du modèle COSMORS.....	41
Figure II.3 : Profiles σ de l'eau et quelques produits organiques.....	43
Figure III.1 : Schéma simplifié représentant les différents éléments de l'appareil de mesure des équilibres liquide-vapeur.....	54
Figure III.2 : Schéma de système de mesure de pression.....	57
Figure III.3 : Montage du dégazage des produits à l'état pur.....	62
Figure III.4 : Formules chimiques des produits utilisés pour la détermination des équilibres liquide -vapeur des systèmes ternaires.....	63
Figure III.5 : Diagramme triangulaire des mélanges injectés pour un système ternaire. (-) lignes de dilution, (°) points mesurés expérimentalement.....	64
Figure III.6 : Schéma simplifiant les ternaires utilisés pour ce travail.....	64
Figure III.7 : Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	74
Figure III.8: Représentation graphique de la surface de l'énergie d'excès de Gibbs réduite par le modèle de Wilson pour le système 1-butanol (1) +1-hexène (2) +toluène (3) à 313.15 K.....	74
Figure III.9: Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + toluène (3) à 313.15 K.....	79
Figure III.10 : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès réduite par le modèle de Wilson pour le mélange 2-butanol (1) +1-hexène (2) +toluène (3) à 313.15.....	80

Figure III.11 : Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane(2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	85
Figure III.12 : Représentation graphique de la surface de l'énergie d'excès de Gibbs réduite par le modèle de Wilson pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	85
Figure III.13 : Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane(2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	90
Figure III.14 : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès réduite par le modèle de Wilson pour le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	90
Figure III.15 : Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 1-butanol (1)+1-hexène (2)+Toluène (3) à 313.15 K.....	99
Figure III.16: Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à T=313.15.....	99
Figure III.17: Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 1-butanol (1)+Cyclohexane (2) +Toluène (3) à 313.15 K.....	100
Figure III.18: Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 2-butanol (1) +Cyclohexane (2) +Toluène (3) à 313.15 K.....	100
Figure III.19 : Comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313K.....	101
Figure III.20: Comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313K.....	102

Figure III.21 : Comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313K.....	102
Figure III.22 : Comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313K.....	103
Figure III.23: Représentation graphique de la surface de pression représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	105
Figure III.24 : Comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 1-butanol (1) + 1- hexène (2) + Toluène (3).....	105
Figure III.25 : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K	106
Figure III.26 : Représentation graphique de l'enthalpie d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	106
Figure III.27: Représentation graphique de la surface de pression représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	107
Figure III.28 : Comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 2-butanol (1) + 1- hexène (2) + Toluène (3).....	107
Figure III.29 : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	108
Figure III.30: Représentation graphique de l'enthalpie d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	108
Figure III.31: Représentation graphique de la surface de pression représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....	109

Figure III.32 : Comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).....109

Figure III.33 : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....110

Figure III.34 : Représentation graphique de la surface l'enthalpie d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....110

Figure III.35: Représentation graphique de la surface de pression représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....111

Figure III.36 : Comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).....111

Figure III.37: Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....112

Figure III.38: Représentation graphique de la surface l'enthalpie d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.....112

Liste des Tableaux

Tableau III.1 : Caractéristiques de capteur de pression.....	58
Tableau III.2 : Caractéristiques de capteur de vide.....	58
Tableau III.3 : Caractéristiques du bain d'eau.....	60
Tableau III.4 : Caractéristiques des deux pompes rotatives.....	60
Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des produits utilisés avec leurs formules brutes, puretés, CAS # et provenances.....	62
Tableau III.6 : Valeurs moyennes des pressions de vapeurs expérimentales (p_i^{sat}) ^a pour les corps purs mesurées dans ce travail comparées aux valeurs de la littérature ($p_i^{sat}(\text{lit})$) à T = 313.15 K ^b	66
Tableau III.7: Volumes molaires des liquides pur (V_i^L), volume moléculaire de Van Der Waals (r_i), aire de surface moléculaire (q_i), et les seconds coefficients de Viriel (B_{ii} , B_{ij}) calculés par la méthode de Hayden et al. à 313.15K utilisés pour les calculs.....	68
Tableau III.8: Pression totale expérimentale (P) ^a exprimée en K Pa pour le ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15K ^b ainsi que l'enthalpie libre d'excès de Gibbs G^E en J. mole ⁻¹ , les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x_1 , x_2) ^c , et celles de la phase vapeur (y_1 , y_2).....	70
Tableau III.9: Pression totale expérimentale (P) ^a exprimée en K Pa pour le ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15K ^b ainsi que l'enthalpie libre molaire d'excès G^E en J. mole ⁻¹ , les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x_1 , x_2) ^c , et celles de la phase vapeur (y_1 , y_2).....	75
Tableau III.10: Pression totale expérimentale (P) ^a exprimée en K Pa pour le ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15K ^b ainsi que l'enthalpie libre d'excès G^E en J. mole ⁻¹ , les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x_1 , x_2) ^c , et celles de la phase vapeur (y_1 , y_2).....	81
Tableau III.11: Pression totale expérimentale (P) ^a exprimée en K Pa pour le ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15K ^b ainsi que l'enthalpie libre molaire d'excès G^E en J. mole ⁻¹ , les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x_1 , x_2) ^c , et celles de la phase vapeur (y_1 , y_2).....	86
Tableau III.12 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K, avec l'écart quadratique	

moyen de la pression ($\text{rms}\Delta P$ (kPa)), et la valeur de déviation maximale ΔP (max) (kPa).....92

Tableau III.13 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K, avec l'écart quadratique moyen de la pression ($\text{rms}\Delta P$ (kPa)), et la valeur de déviation maximale ΔP (max) (kPa).....93

Tableau III.14 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K, avec l'écart quadratique moyen de la pression ($\text{rms}\Delta P$ (kPa)), et la valeur de déviation maximale ΔP (max) (kPa).....94

Tableau III.15 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K, avec l'écart quadratique moyen de la pression ($\text{rms}\Delta P$ (kPa)), et la valeur de déviation maximale ΔP (max) (kPa).....95

Tableau III.16 : Valeurs des écarts quadratiques moyens de la pression ($\text{rms}\Delta P$ (kPa)) pour chaque système ternaire, corrélé par le modèle de Wilson à $T=313.15\text{K}$95

Tableau III.17 : Découpage de la molécule 1-butanol selon le modèle UNIFAC-Dortmund.....96

Tableau III.18 : Découpage de la molécule 2-butanol selon le modèle UNIFAC-Dortmund.....97

Tableau III.19 : Découpage de la molécule 1-hexène selon le modèle UNIFAC-Dortmund.....98

Tableau III.20 : Découpage de la molécule Cyclohexane selon le modèle UNIFAC-Dortmund.....98

Tableau III.21 : Découpage de la molécule de Toluène selon le modèle UNIFAC-Dortmund.....98

A decorative scroll frame with a light gray background and a dark gray border. The frame has a vertical strip on the left side and a horizontal strip on the top, both with rounded ends. The text is centered within the frame.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Avec la menace que font peser les changements climatiques sur l'avenir de l'humanité, la réduction des émissions des gaz à effet de serre est devenue un enjeu d'importance mondiale. A ce genre de ce sérieux problème, s'ajoute également la production pétrolière approchant son apogée.

Les problèmes des changements climatiques couplés avec de grands obstacles à la poursuite de développement de sources d'énergie classique, mènent au fait qu'il est très important que la grande attention sera accordée à une large gamme de ressources d'énergies renouvelables qui devrait jouer un rôle important pour éviter une crise énergétique imminente (Ullah *et al.*, 2014).

La production des biocarburants a été largement étudiée ces dernières années en raison de son potentiel à résoudre de nombreux problèmes sociaux actuels, à partir des problèmes de la pollution de l'air et le réchauffement climatique vers d'autres améliorations environnementales et problèmes de durabilité. ((Mac Leana *et al.*, 2003) ; (Ramadhas *et al.*, 2004)).

En tenant compte des contraintes environnementales, la formulation d'une nouvelle essence, exige l'utilisation des éthers et plus récemment les alcools comme des additifs à l'essence en raison de leurs propriétés réductrices des émissions polluantes et de leur capacité à augmenter l'indice d'octane. (Ghellai *et al.*, 2013).

Au cours des dernières années, le n-butanol ou le bio-butanol, produit à partir de sources de biomasse est apparu comme un candidat de carburant prometteur dans le secteur des transports grâce aux progrès des procédés de fermentation pour la production de n-butanol. Comparé au bioéthanol, le biocarburant le plus largement produit actuellement, le n-butanol présente plusieurs avantages, y compris une densité d'énergie plus élevée, une volatilité plus faible, une moindre affinité pour l'eau, et la capacité d'être transporté via les conduites de distribution de carburant existantes (Belabbaci *et al.*, 2015).

Les mélanges alcools-hydrocarbures sont des systèmes asymétriques avec un comportement non-idéal très prononcé, se sont aussi des systèmes typiques dans le domaine d'ingénierie et industrie pétrochimique. L'étude de leur comportement d'équilibre de phase et les autres propriétés thermodynamiques représente un grand intérêt et une grande importance pratique (Chen *et al.*, 1995).

L'utilisation de la technique de séparation des solvants organiques nécessite la détermination des données expérimentales d'équilibre vapeur-liquide (VLE), qui est essentiel pour le processus de conception et d'exploitation.

L'écart par rapport à l'idéalité peut être traduit par l'existence des interactions moléculaire au sein du mélange. Ces interactions dépendent des facteurs de structure résultant de la forme et de la taille des composants moléculaires et de facteurs énergétiques liés aux différents types de forces (Negadi, 2001). Pour la description de ces systèmes, des modèles de coefficients d'activité appelés ainsi les modèles G^E ou des équations d'état peuvent être utilisés.

Le processus de simulation peut être considéré comme une matière première pour la conception ou l'optimisation de tous les procédés industriels. Sa précision dépend d'une manière directe des modèles thermodynamiques utilisés pour décrire le comportement physique des composés mis en question.

Deux objectifs principaux sont représentés par ce travail de recherche : le premier est expérimental, le second est théorique.

La partie expérimentale de la présente thèse a été engagée dans le cadre d'un projet algéro-espagnol AECID/MAEC (Code: C/033908/10) qui consiste à caractériser d'un point de vue thermodynamique des mélanges binaires et ternaires contenant des composés oxygénés (éthers et alcools), utilisés comme des additifs à l'essence avec différents hydrocarbures (alcane, cycloalcanes, alcènes, composés aromatiques, et oléfines). L'objectif principal de cet aspect expérimental, représente une contribution à la recherche scientifique d'un nouveau combustible d'intérêt écologique (environnemental), par la mesure des équilibres liquide-vapeur pour pallier au manque de connaissances constaté concernant ces données qui doivent être

fiables et indispensables pour la simulation, le design et l'optimisation des équipements.

D'un autre côté, l'objectif théorique de cette thèse de doctorat, s'intéresse à la contribution au développement et à l'extension des méthodes de modélisation et de prévision pour interpréter les mesures expérimentales et prédire des comportements thermodynamiques de nouveaux mélanges de combustibles.

La présente thèse comprend trois chapitres, une introduction générale donnant une idée générale sur l'importance et l'intérêt scientifique du thème de recherche, et une conclusion générale.

Le premier chapitre a fait l'objet d'une synthèse bibliographique sur les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Allant d'une brève description des diagrammes de phase pour un corps pur, suivie de quelques relations des équilibres de phases, jusqu'aux propriétés thermodynamiques des mélanges.

Dans le second chapitre, nous commençons en premier lieu par un rappel bibliographique sur les modèles basés sur le concept de composition locale appelés aussi les G^E modèles, cette partie de travail est elle-même divisée en deux grandes catégories : la première est celle qui représente les modèles semi prédictifs, et par la suite, la seconde partie concerne le modèle prédictif de contribution de groupe UNIFAC ainsi que sa modification UNIFAC-Dortmund qui a été utilisée pour la corrélation des résultats expérimentaux du travail mis en question.

Finalement, les fondements théoriques du modèle de solvation continuum diélectrique avec son extension aux solutions réelles COSMO-RS utilisés dans le cadre de ce travail seront détaillés.

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble de nos résultats expérimentaux des équilibres liquide vapeur des systèmes ternaires contenant le 1-butanol ou le 2-butanol et des hydrocarbures (1-hexène, Cyclohexane, et Toluène) en utilisant la méthode statique qui a été décrite dans la première partie du chapitre.

Les modèles de coefficients d'activité (Wohl, Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC (Dortmund)) et le modèle de solvation du continuum diélectrique appliqué aux solutions réelles (COSMO-RS) décrits dans le deuxième chapitre sont utilisés dans cette partie pour la corrélation et la modélisation des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Belabbaci, A.; Ghezouali, C.; Villamañan, R. M.; Segovia J. J.; Villamañan, M. A.; Negadi, L. Isothermal vapor–liquid equilibrium and molar excess Gibbs energies of two ternary systems containing either 1-butanol or 2-butanol+1-hexene + methylbenzene at 313.15K. *Fluid Phase Equilibria*. **2015**, 386, 1–6.

Chen, G.H.; Wang, Q.; Ma, Z.M. ; Yan, X.H. ; Han, S.J. Phase equilibria at superatmospheric pressures for systems containing halohydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and alcohol. *J. Chem. Eng. Data*. **1995**, 40, 361–366.

Ghellai, S. ; Belabbaci, A.; Villamañan, R. M.; Martin, M. C.; Villamañan, M. ; Negadi, L. Vapour-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing 1-Butanol, 2,2,4-Trimethylpentane and 1-Hexene at 313.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*. **2013**, 63, 164–168.

Negadi, L. Etude de la Sélectivité des Solvants Polaires lors de la Séparation des Hydrocarbures Saturés, Insaturés et Aromatiques, Thèse de Doctorat d'état. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. **2001**.

Mac Leana, H.L. ; Laveb, L.B. Prog. Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies. *Energy Combust. Sci.* 29, **2003**, 1-69.

Ramadhass, A.S. ; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels – A review. *Renew. Energy*. 29, **2004**, 727–742.

A decorative frame resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both featuring rounded ends and a slight 3D effect.

*Chapitre I : Notions générales de la
thermodynamique des corps purs et
des mélanges*

I. Notions générales de la thermodynamique des corps purs et des mélanges

La thermodynamique est une science particulière qui étudie les transformations des systèmes (ensemble des corps purs) à travers la conversion de l'énergie entre deux formes, chaleur et travail.

Un système thermodynamique peut être défini comme étant la quantité de matière et/ou d'énergie se trouvant dans une portion de l'univers délimitée par ce qu'on appelle enveloppe matériel, qui lui permet ou pas, des échanges avec le milieu extérieur (Ben Gaida, 2007).

On parle d'un système ouvert ou fermé selon qu'il échange ou pas de la matière avec le milieu extérieur. On parle d'un système isolé, lorsqu'il n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur.

Le système se caractérise par des propriétés physiques appelées variables d'état qui se classent en deux catégories (grandeurs extensives et intensives). Les grandeurs extensives sont les seules grandeurs qui s'échangent, un bilan pour chaque grandeur extensive est possible au niveau de système, il est calculé en tenant compte de ce qui est gagné, de ce qui est perdu, et de ce qui peut être créé par le système. Par contre, les grandeurs intensives ne possèdent pas de propriétés d'additions (Balbaud *et al.*, 2011).

L'estimation des propriétés thermodynamiques des mélanges exige, dans un premier temps, la connaissance des propriétés thermodynamiques correspondantes de chacun des corps purs présents dans le système.

Le présent chapitre a pour objectif de traiter d'une manière globale les notions fondamentales de la thermodynamique des corps purs et des mélanges. Allant d'une brève description des diagrammes de phase pour un corps pur (Jaubert *et al.*, 1997), suivie de quelques relations des équilibres de phases des corps purs (Ott *et al.*, 2000), jusqu'aux propriétés thermodynamiques des mélanges en expliquant la notion des coefficients de fugacité et d'activité qui servent autant qu'un outil de rigueur pour les calculs des équilibres liquide-vapeur.

I.1. Notions générales de la thermodynamique du corps pur

Par définition, un corps pur est une substance ne comportant qu'une seule sorte d'espèce chimique. On peut distinguer les corps purs atomiques, moléculaires et ioniques :

Un corps pur atomique, est une substance dont la composition peut être représentée par un symbole atomique unique. C'est le cas des métaux (à titre d'exemple : le fer qui se symbolise par Fe, et le cuivre étant symbolisé par Cu...).

Un corps pur moléculaire, contenant une seule sorte de molécule (Exemple : l'eau qui se symbolise par H₂O, l'éthanol symbolisé par C₂H₆O, ainsi que le Butanol de formule brute C₄H₈O.....).

Un corps pur ionique, qui est constitué de l'association d'un seul type de cation avec un seul type d'anion et leur composition peut être résumée aussi par une formule chimique (par exemple : le chlorure de sodium).

I.1.1. Corps pur et règles des phases de Gibbs

Il est bien évident, qu'un corps pur peut exister sous forme de trois états physiques de la matière (solide, liquide, et vapeur).

Des valeurs particulières et bien précises de pression et de température peuvent exister pour lesquelles un corps pur peut être représenté à l'état monophasique, diphasique, ou encore triphasique.

Une règle indispensable indiquant le nombre de phases dans lequel peut simultanément se trouver un corps pur, c'est la règle des phases de Gibbs :

$$v = 3 - \phi \quad (I.1)$$

Avec

v : La variance d'un corps pur en équilibre thermodynamique.

ϕ : Nombre de phases en présence

D'une manière générale, la variance peut être définie comme étant le nombre de variables intensives dont dépend l'état du système polyphasique.

I.1.1.1. Corps pur monophasique

L'existence d'un corps pur peut se manifester sous forme d'une seule phase (solide, liquide, et vapeur).

Le nombre de phases étant alors égal à 1 et dans ce cas la variance du système est égale à 2, et par conséquent le système est dit divariant.

L'état du système peut être donc défini en fixant deux variables d'état intensives indépendantes, comme la pression et la température (T et P).

I.1.1.2. Corps pur diphasique

Un corps pur peut également exister sous deux phases en équilibre :

- Une phase liquide et une phase vapeur : on définit donc l'équilibre liquide-vapeur (ELV), et la transition de l'état liquide vers l'état vapeur s'appelle vaporisation.
- Une phase liquide et une phase solide, l'équilibre liquide-solide est défini, et la transition de l'état liquide vers l'état solide s'appelle solidification.
- Une phase solide et une phase vapeur d'où la définition de l'équilibre solide vapeur est illustrée, et la transition de l'état solide vers l'état vapeur s'appelle sublimation.

Dans ce cas, le nombre de phase $\phi = 2$ et la variance du système est $v=1$.

On peut dire alors que les états diphasiques du corps pur sont des états monovariants.

La figure I.1. représente les différentes transitions de phases que peut subir un corps pur.

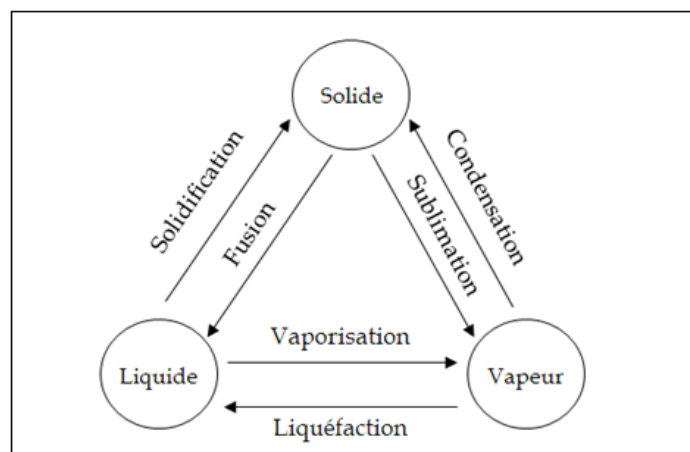


Figure I.1: Changements d'état d'un corps pur

L'état d'un corps pur peut être donc défini en fixant une seule variable d'état intensive comme la pression P ou la température T qui ne sont plus deux variables d'état indépendantes.

A titre d'exemple, lorsque l'on place l'eau dans une cellule maintenue sous une pression $P = 1 \text{ atm}$, l'équilibre liquide-vapeur apparaîtra uniquement lorsque la température atteint 100°C .

I.1.1.3. Corps pur triphasique

A partir de la règle des phases on peut déduire qu'un corps pur peut exister sous trois phases (solide, liquide, vapeur) en équilibre.

$\phi = 3$ et la variance du système est nulle ($v=0$), la température et la pression sont fixes.

Nous pouvons désigner le point triple du diagramme de phase pour lequel les trois états de la matière (liquide, solide, et gaz) coexistent, et les trois équilibres de phases du corps pur sont impliqués (équilibre liquide-vapeur, liquide-solide, et solide vapeur).

En figure I.2. , la courbe de vaporisation correspond à l'équilibre liquide-vapeur. On voit qu'elle est limitée à une extrémité par le point C, appelé point critique.

D'une manière générale, et pour un corps pur donné, l'équilibre liquide-vapeur ne peut se manifester que si la température T est comprise entre la température du point triple (T_{tr}) et celle du point critique (T_{c}).

Lorsque le corps pur se trouve à une température T supérieure à sa température critique ($T > T_{\text{c}}$), On ne peut pas le trouver entre deux phases en équilibre, on dit dans ce cas, qu'il est supercritique (Voire la Figure I.2)

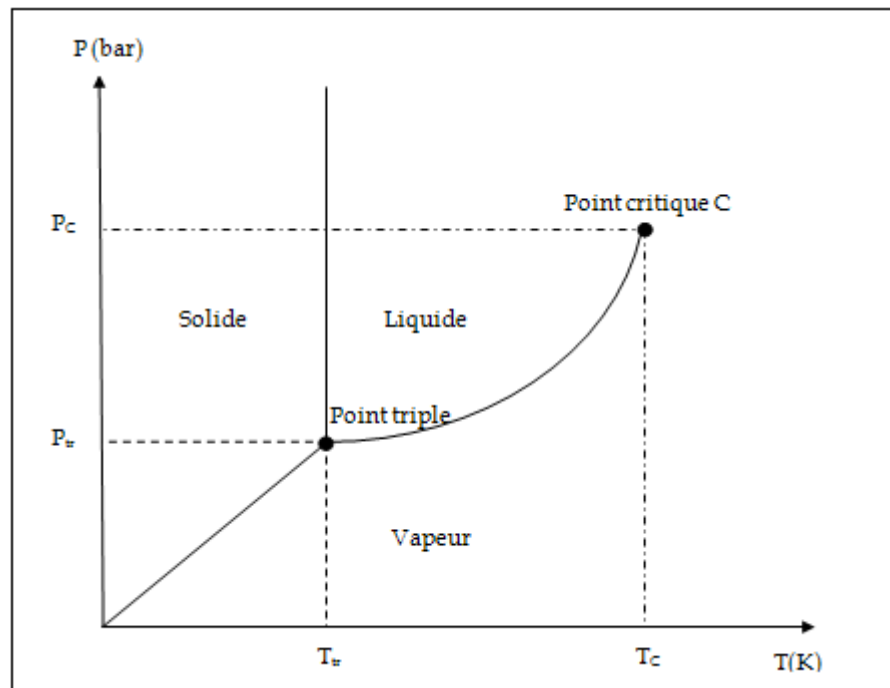


Figure I.2 : Diagramme de phase d'un corps pur dans le plan (P, T).

I.1.2. Relations des équilibres de phase

Pour une Transition entre deux phases A et B d'un corps pur quelconque représenté par

$$A=B$$

La condition de l'équilibre est

$$\Delta G=0$$

Où

$$\mu_A = \mu_B \quad (I.2)$$

Pour un mélange, l'équilibre est établi lorsque le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans chaque phase :

$$\mu_{i,A} = \mu_{i,B} \quad (I.3)$$

L'équation (I.3) est correcte pour une transition de phase de premier et second ordre.

Une transition du premier ordre, est celle pour laquelle la première et les dérivées successives de ΔG ne sont pas égales à zéro.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \neq 0 \quad (\text{I.4})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \neq 0 \quad (\text{I.5})$$

Un exemple d'une deuxième équation dérivée :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta C_P}{T} \neq 0 \quad (\text{I.6})$$

Dans une transition de phase continue (du second ordre), les dérivées premières de G (équations I.4 et I.5) sont nulles, mais les dérivées suivantes telles que celles représentées par l'équation (1.6), ne sont pas nulles à la température critique où la transition continue est terminée.

L'égalité des potentiels chimiques dans une transition de phase de premier ordre conduit à deux relations importantes. La première est l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (\text{I.7})$$

Avec ΔS_m et ΔV_m sont les variations de l'entropie molaire et le volume molaire pour la transition. A l'équilibre,

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T} \quad (\text{I.8})$$

De sorte que l'équation de Clapeyron peut être également écrite comme :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (\text{I.9})$$

L'équation de Clausius-Clapeyron est une version intégrée de l'équation de Clapeyron, cela s'applique à l'équilibre entre une phase vapeur de gaz idéale et une phase condensée, avec les conditions dans lesquelles le volume de la phase condensée est négligeable par rapport au volume de la phase gazeuse et la différence d'enthalpie entre la phase gazeuse et la phase condensée est constante avec la température. Lorsqu'elle est appliquée à l'équilibre (vapeur + liquide), cette équation est donnée par :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (I.10)$$

Ou

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{constante} \quad (I.11)$$

Avec $\Delta_{vap}H_m$ est la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation et P est la pression de vapeur. Pour un équilibre vapeur-solide, $\Delta_{vap}H_m$ est remplacée par $\Delta_{sub}H_m$, la variation de l'enthalpie molaire de sublimation.

La seconde relation utilisée dans la description de l'équilibre de phase est celle de la règle de phase de Gibbs (Voire l'équation I.1).

I.2. Propriétés thermodynamiques des mélanges

Il existe deux propriétés thermodynamiques importantes qui sont liées à l'énergie de Gibbs, c'est le coefficient de fugacité, et le coefficient d'activité que nous allons découvrir par la suite, et qui servent chacun d'entre eux autant qu'un outil de traitements générales des équilibres liquide-vapeur à partir de leurs expressions mathématiques directement liées à l'écart par rapport à l'idéalité.

I.2.1. Grandeur molaire partielle

Nous avons introduit la notion de la propriété partielle, dont l'expression mathématique permet de caractériser la contribution de chacun des constituants du système étudié.

Considérons une propriété thermodynamique intensive M d'une solution. Lorsqu'elle est multipliée par le nombre de moles, n, elle se transforme en propriété extensive pouvant être exprimée en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (température, pression et le nombre de moles de chaque constituant du mélange).

$$nM = M(T, p, n_1, n_2, \dots).$$

La différentielle totale de cette expression peut être représentée comme suit :

$$d(nM) = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_i \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (\text{I.12})$$

L'expression générale pouvant définir les propriétés molaires partielles s'exprime comme:

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (\text{I.13})$$

$\bar{M}_i$ peut être une enthalpie molaire partielle $\bar{H}_i$, une énergie molaire partielle de Gibbs $\bar{G}_i$...

Cette définition permet de déduire les propriétés partielles à partir des données des propriétés d'une solution (Eq. (I.13)), ou l'inverse, c'est à dire qu'il est possible de calculer les propriétés d'une solution par le biais de la connaissance des propriétés partielles que l'on peut démontrer par l'expression (I.14):

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad (\text{I.14})$$

Par différenciation de cette formule (équation (I.14)), on donne l'expression générale pour dM :

$$dM = \sum x_i d\bar{M}_i + \sum M_i d\bar{x}_i \quad (\text{I.15})$$

Si nous comparons cette équation avec la dérivée de l'équation (I.12) pour dM , on aboutira à une expression connue sous le nom de l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (\text{I.16})$$

Pour une température et pression constante (cas particulier des changements d'état), l'équation (I.16) se simplifie en :

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (\text{I.17})$$

I.2.2. Notion de fugacité et de coefficient de fugacité :

L'application des concepts et des expressions ci-dessus concernant la fonction de Gibbs, nous a permis d'identifier le potentiel chimique comme la fonction molaire partielle de Gibbs :

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \bar{G}_i \quad (\text{I. 18})$$

De sorte que la fonction de Gibbs s'exprime de la manière suivante :

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum_i \bar{G}_i dn_i \quad (\text{I. 19})$$

Si on divise par le nombre de moles n , l'équation de Gibbs-Duhem (I.16) s'exprimera comme suit :

$$-(nS)dT + (nV)dP + \sum_i x_i d\bar{G}_i = 0 \quad (\text{I. 20})$$

Pour un fluide quelconque, et pour une composition et température constante, l'équation (I.19) prend la forme suivante :

$$dG = VdP \quad (T, x \text{ constantes})$$

Pour le cas particulier d'un gaz parfait, cette équation peut être réécrite comme suit :

$$dG^{gi} = RTd \ln P \quad (T, x \text{ constantes}) \quad (\text{I. 21})$$

La formule (I.21) représente une expression de l'effet de la pression sur la fonction de Gibbs dans le cas d'un gaz parfait. Sa simplicité suggère qu'il convient de remplacer la pression par une nouvelle fonction f dont la définition rend l'équation valable pour un fluide réel. On note que R étant la constante des gaz parfaits.

$$dG \equiv RTd \ln f \quad (T, x \text{ constantes}) \quad (\text{I. 22})$$

Où f est une nouvelle propriété ayant les dimensions de la pression; Elle est surnommée fugacité.

La soustraction de l'équation (I.21) de l'équation (I.22) nous engendre:

$$d(G - G^{gi}) = RT d \ln \frac{f}{P} = RT d \ln \phi \quad (\text{I. 23})$$

Où le rapport sans dimension f/P est une propriété du mélange qui s'appelle coefficient de fugacité, nous pouvons le désigner par le symbole ϕ . En outre, la différence qui apparaît dans le premier terme de l'équation (I.23) est l'énergie résiduelle de Gibbs, G^R . L'intégration de l'équation ci-dessus donne l'expression globale suivante :

$$G^R = RT \ln \phi + C(T) \quad (\text{I. 24})$$

La constante $C(T)$ dépend uniquement de la température.

Pour ce cas particulier, la fugacité d'un gaz parfait est égale à la pression, $G^R = 0$ et $\phi = 1$, cela permet d'établir pour un mélange :

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi \quad (\text{I. 25})$$

Selon la définition de la propriété résiduelle et la formule de l'énergie de Gibbs, on peut identifier une expression valable pour un mélange dans les conditions de température et composition constantes, comme suit :

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{I. 26})$$

La fugacité ainsi que le coefficient de fugacité, sont déterminés à l'aide de cette équation en utilisant les données PVT, ou une équation d'état. Pour le cas d'un corps pur, l'application des équations ci-dessus donne l'expression suivante :

$$dG_i = RT d \ln f_i (T \text{ constante}) \quad (\text{I. 27})$$

Avec f_i est la fugacité d'un corps pur i , et dans ce cas l'équation (I.25) devient :

$$\frac{G_i^R}{RT} = \ln \frac{f_i}{P} = \ln \phi_i \quad (\text{I. 28})$$

D'une manière analogue, des définitions similaires peuvent être établies pour un constituant « i » dans le cas d'une solution réelle :

$$d\bar{G}_i \equiv RT d\ln \hat{f}_i \quad (I.29)$$

Avec $\hat{f}_i$ étant la fugacité d'un composant « i » en solution.

La combinaison de la définition de l'énergie résiduelle de Gibbs avec la Propriété partielle permet d'établir l'énergie partielle résiduelle de Gibbs $\bar{G}_i^R$:

$$d\bar{G}_i^R = RT d\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = RT d\ln \hat{\phi}_i \quad (I.30)$$

Dans ce cas, le coefficient de fugacité d'un composant « i » en solution, $\hat{\phi}_i$, est défini par le rapport sans dimension $\hat{f}_i/y_i P$.

I.2.3. Energie d'excès de Gibbs et notion du coefficient d'activité

L'énergie résiduelle de Gibbs et le coefficient de fugacité sont liés d'une manière directe aux données expérimentales de pressions, volumes et températures (PVT) par les équations (I.25) et (I.26).

Lorsque les données expérimentales sont bien corrélées par les équations d'état, les propriétés thermodynamiques sont déterminées par les propriétés résiduelles. Par contre, les mélanges liquides sont souvent traités plus facilement par la mesure des écarts par rapport à l'idéalité. On introduit ainsi, la propriété d'excès, M^E , qui peut être définie comme la différence entre la valeur de propriété réelle, m , et celle d'une solution idéale, aux mêmes conditions expérimentales de température, pression et composition, l'application à la fonction de Gibbs nous donne :

$$G^E = G - G^{id} \quad (I.31)$$

Si cette formule sera multipliée par le nombre de moles, n , et si on effectue la différenciation par rapport à n_i avec T , P et n_j sont considérés constants, on aura l'expression de l'énergie d'excès partielle de Gibbs :

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (I.32)$$

L'expression (I.29), qui exprime l'enthalpie libre molaire partielle du composant i dans un mélange peut être intégrée à une température et pression constantes afin de passer d'un état pur du composant i , (ou $\bar{G}_i = G_i$ et $f_i = \hat{f}_i$) à un état de mélange à une fraction molaire arbitraire x_i :

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (\text{I.33})$$

Dans le cas d'une solution idéale, le potentiel chimique d'un constituant i en solution est illustré par :

$$\bar{G}_i^{id} = \mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad (\text{I.34})$$

La différence entre la formule (I.33) et cette équation permet l'obtention de l'énergie partielle d'excès :

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.35})$$

Le rapport sans dimension $\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$ est défini comme le coefficient d'activité du composé i dans la solution, symbolisé par γ_i .

En se basant sur des relations entre les propriétés molaires partielles et celles de mélange, des expressions importantes seront obtenues :

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (\text{I.36})$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (\text{I.37})$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{I.38})$$

Ces équations montrent que les coefficients d'activité peuvent être obtenus expérimentalement à partir des données d'équilibre liquide-vapeur comme nous allons le découvrir ci-dessous.

I.2.4. Equilibre Liquide-Vapeur

Soit un système fermé constitué de N éléments et Π phases en équilibre à température et pression données, l'équilibre est déterminé par la condition représentée ci-dessous :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\Pi (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (\text{I. 39})$$

D'après la relation entre le potentiel chimique et la fugacité, une approche alternative générale d'équilibre conduit à ce qui suit:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\Pi (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{I. 40})$$

Il en découle que plusieurs phases sont en équilibre à la même température et pression lorsque la fugacité de chaque constituant est uniforme dans tout le système. Pour le cas spécifique de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes multicomposants, l'expression (I.40) prend la forme suivante :

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{I. 41})$$

Selon la définition et la correction des écarts par rapport à l'idéalité, la fugacité sera exprimée par :

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i \quad (\text{I. 42})$$

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i y_i P \quad (\text{I. 43})$$

Avec f_i représente la fugacité d'un corps pur « i » à la température et pression du mélange.

En utilisant la formule (I.27), l'expression de la fugacité d'un corps pur à une température donnée sera établie de sorte que :

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP \quad (T \text{ constante}) \quad (\text{I. 44})$$

En intégrant la formule (I.44), entre l'état du liquide saturé et l'état du liquide comprimé, on obtient :

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP \quad (I.45)$$

Comme le volume molaire de la phase liquide V_i est une fonction très faible de la pression pour des températures au-dessous de la température critique, T_c , une bonne approximation est souvent atteinte en considérant que le volume V_i reste constant et égale à la valeur du liquide saturé, en remplaçant f_i^{sat} par $\phi_i^{sat} P_i^{sat} \cdot f_i^s$, la formule (I.45) devient :

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT} \quad (I.46)$$

En se servant des équations (I.41-I.46), la relation entre les compositions des phases en équilibre sera obtenue :

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (I.47)$$

D'où

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[- \frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (I.48)$$

En conséquence, pour établir des relations numériques entre les compositions des différentes phases en équilibre, il est important d'avoir les coefficients de fugacité et d'activité dans les phases vapeurs et liquides, respectivement.

1.2.4.1. Méthode de calcul du coefficient de fugacité pour les équilibres liquide-vapeur

Dans le présent travail, l'équation du Viriel a été utilisée afin de corrélérer la non-idéalité de la phase vapeur. Cette équation a été proposée à l'origine en utilisant une base purement empirique par Thiesen (1885). Le développement de cette méthode a été effectué par Kammerlingh-Onnes (1901, 1902).

Par la suite, cette formule a été obtenue à partir de la mécanique statistique par une analyse des forces intermoléculaires, Ursell (1927) :

On note que le facteur de compressibilité Z peut être envisagé de trois sortes interdépendantes d'une série de puissance :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots = 1 + B' + C'P^2 + \dots \quad (I.49)$$

Les coefficients $B, C, \dots$ apparaissant dans les expressions sont le second coefficient du Viriel, troisième coefficient de Viriel, ... Ils représentent l'interaction entre les molécules.

Cette équation, fréquemment utilisée est réduite au second ou au troisième terme:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} \dots \quad (I.50)$$

Initialement, la formule (I.50) a été proposée pour les molécules pures, elle est exprimée d'une manière analogue à un mélange de gaz. Allant de l'expression (I.26), le coefficient de fugacité pour un mélange gazeux à composition constante est donné par la formule (I.51):

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} \quad (I.51)$$

Ainsi, le second coefficient du Viriel B dépend de la température et de la composition :

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (I.52)$$

Avec :

y : les fractions molaires dans le mélange gazeux.

i et j : des indices identifiant tous les composants du mélange.

B_{ij} : le coefficient du viriel qui caractérise l'interaction entre les molécules i et j , donc $B_{ij} = B_{ji}$.

Selon les équations (I.13, I.25, I.19, I.51 et I.52), on donne une expression générale applicable aux mélanges à plusieurs constituants et qui permet l'évaluation du coefficient de fugacité d'un composant K dans un mélange:

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_l y_i y_l (2\delta_{ik} - \delta_{il}) \right] \quad (\text{I.53})$$

Avec :

$$\delta_{ik} = 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$

$$\delta_{il} = 2B_{il} - B_{ii} - B_{ll}$$

Les coefficients du viriel des constituants purs B_{ii} , B_{jj} , ... et les coefficients croisés, B_{ij} , peuvent être obtenus expérimentalement, Dymond et al. (1980), ou à partir de corrélations proposées par divers auteurs tels que Tsonopoulos (1974, 1975), et Hayden et O'Connell (1975).

La formule finale obtenue pour le coefficient de fugacité Φ_i , exprimée en termes de l'équation du viriel, est représentée comme suit :

$$\Phi_i = \exp \frac{(B_{ii} - V_i)(P - P_i^{sat}) + P \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl})}{RT} \quad (\text{I.54})$$

1.2.4.2. Caractérisation du comportement non idéal en termes de coefficient d'activité

Nous introduisons le coefficient d'activité afin de tenir compte des écarts par rapport à l'idéalité en solution. Il peut être lié à l'énergie d'excès de Gibbs sous la forme de l'expression I.55:

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial x_k} \right)_{P,T,x \neq ik} \quad (\text{I.55})$$

Le protocole fréquemment suivi pour la caractérisation du comportement non idéal d'un système en phase liquide, est l'utilisation d'une formule empirique ou semi-empirique pour le terme (G^E/RT) en fonction des fractions molaires des constituants. Cette expression souvent surnommée "modèle de coefficient d'activité" possède quelques paramètres caractérisant la nature des composants de mélange qui sont déterminées à partir des mesures expérimentales.

L'obtention d'une formule pour l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la composition de la phase liquide x_1 , à partir de données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur est connue comme une réduction des données expérimentales présentée ci-après, et dont les fondements et les expressions seront données en chapitre II, il s'agit des modèles de Wilson, NRTL, UNIQUAC, et UNIFAC avec leurs modifications.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Balbaud, F. ; Desgranges, C. ; Duhamel, C. ; Marchetti, L. ; Martinelli, L. ; Molins, R. ; Perrin, S. ; Rouillard, F. Corrosion et protection des matériaux à haute température ; *Collection sciences de la matière*, **2011**.

Ben Gaida, L. Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces. Material chemistry. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université d'Auvergne -Clermont-Ferrand I, **2007**. French.

Dymond, J. H.; Smith, E. B. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures- A Critical Compilation*; Clarendon Press: Oxford, **1980**.

Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, *14*, 209-216.

Jaubert, J.N. ; Schuffenecker, L. Pressions de vapeur saturantes des composés organiques. Techniques de l'ingénieur. **1997**.

Kammerlingh Onnes, H. Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series", *Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden*, **1901**, *71*, 3-25.

Kammerlingh Onnes, H. Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series", *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, **1902**, *4*, 125-147.

Ott , J. B.; Boerio-Goates, J. *Chemical Thermodynamics: Advanced Applications*, Elsevier, **2000**.

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.

Ursell, H. D. The evaluation of Gibbs' phase-integral for imperfect gases", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1927**, *23*, 685-697

*Chapitre II: Fondements théoriques des
modèles thermodynamiques pour la
prédiction des équilibres de phases*

II. Fondements théoriques des modèles thermodynamiques pour la prédiction des équilibres de phases

Ce chapitre a pour objectif de présenter les outils de bases pour la modélisation thermodynamique des mélanges alcools-hydrocarbures traités au cours du travail de cette thèse de doctorat.

En premier lieu, les modèles basés sur le concept de composition locale appelés aussi les G^E modèles seront discutés, cette partie de travail est elle-même divisée en deux grandes catégories : la première est celle qui représente les modèles semi prédictifs, et par la suite, la seconde partie concerne le modèle prédictif de contribution de groupe UNIFAC ainsi que sa modification UNIFAC-Dortmund qui a été utilisée pour la corrélation des résultats expérimentaux du travail mis en question.

Finalement, les fondements théoriques du modèle de solvation de continuum diélectrique et son extension aux solutions réelles COSMO-RS sera détaillée dans la dernière partie de ce travail.

II.1. Modèles de coefficient d'activité

Généralement, la modélisation thermodynamique traite l'enthalpie libre d'excès, mais l'impact pratique des déviations par rapport à l'idéalité sur les équilibres de phases se juge plus exactement sur le calcul des coefficients d'activité (Vidal. J, 1997). Pour se faire, des modèles basés sur le concept de composition locale ont été proposés. Il s'agit de l'équation de Wilson, le modèle NRTL et UNIQUAC que nous allons découvrir par la suite, et qui présentent l'avantage notable de s'appliquer aux mélanges contenant des constituants polaires ou non polaires.

Cependant, il arrive que les données expérimentales soient insuffisantes pour le traitement des systèmes considérés par ces modèles ; on fait donc appel aux méthodes de contribution de groupe telles que UNIFAC dont la description

fondamentale sera discutée en section II.1.2., suivie de sa modification utilisée pour le traitement des équilibres de phases pour les mélanges alcools-hydrocarbures.

II.1.1. Modèles semi empiriques

Considérons un ensemble de molécules constituant un mélange, pour une molécule quelconque appartenant à ce système, la composition de l'environnement immédiat déterminant les interactions moléculaires qu'elle subit, peut considérablement être différent de celle de mélange : ainsi, dans un mélange d'hydrocarbures et d'alcool, les molécules d'alcools auront tendance à s'entourer préférentiellement d'autres molécules d'alcools, cette tendance peut aller, comme nous le savons, jusqu'au phénomène de séparation de phase pour les mélange liquides, énoncé et appliqué par Wilson (1964). Ce concept appelé concept de composition locale a donné naissance à plusieurs modèles, dont en premier lieu l'équation de Wilson.

II.1.1.1. Le modèle de Wilson

Comme il a été prouvé dans le travail de notre thèse et que nous allons voir en chapitre III, ce modèle s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité. Le modèle de Wilson définit d'une façon empirique la composition locale en volume, ξ_i

$$\xi_i = \frac{x_i V_{iL} \exp(-\frac{a_{ii}}{RT})}{\sum_j x_j V_{jL} \exp(-\frac{a_{ij}}{RT})} \quad (\text{II. 1})$$

Avec

a_{ij} : l'énergie d'interaction entre les molécules i et j ($a_{ij} = a_{ji}$ mais $a_{ii} \neq a_{jj}$).

V_{iL} : le volume molaire du composant liquide i.

Les fractions locales, autrement dit, les concentrations locales, sont définies en termes de probabilités en utilisant la distribution des énergies de Boltzmann. Par introduction d'un nouveau concept de composition dans le modèle de Flory-Huggins (1942) concernant les mélanges athermiques, on aboutira à l'expression de l'énergie

d'excès de Gibbs généralisée et applicable pour des systèmes à plusieurs constituants :

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (\text{II. 2})$$

Nous pouvons définir les paramètres ajustables comme suit :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp \left[- \frac{\lambda_{ij}}{RT} \right] \quad (\text{II. 3})$$

Où : $\lambda_{ij} = a_{ij} - a_{ii}$.

On donne ainsi, les coefficients d'activité obtenus à partir de l'équation générale :

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}} \quad (\text{II. 4})$$

A partir de développement de ce modèle pour les systèmes binaires on obtient la formule suivante :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (\text{II. 5})$$

L'indication sur la non-idéalité de la solution peut être traduite par l'écart des paramètres Λ_{ij} par rapport à l'unité, s'ils sont égaux à l'unité, nous pouvons juger que la solution est idéale. S'ils sont plus grands que 1, nous pouvons constater que le mélange présente un écart négatif par rapport à l'idéalité, et l'enthalpie libre molaire d'excès sera inférieure à zéro ($G_M^E < 0$), par contre, et s'ils sont plus petits que 1, on peut conclure que l'écart par rapport à l'idéalité est positif ($G_M^E > 0$). Pour un mélange binaire, les coefficients d'activité sont représentés par les expressions suivantes :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (\text{II. 6})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (\text{II. 7})$$

De bons résultats sont obtenus dans la représentation des coefficients d'activité pour les systèmes binaires ou à plusieurs constituants des mélanges polaires et non polaires traités par ce modèle en utilisant seulement des paramètres d'interactions binaires. Par ailleurs, le modèle de Wilson ne peut être utilisé pour des systèmes liquides partiellement miscibles qu'en ajoutant un troisième paramètre (Tsuboka et al. (1975)).

II.1.1.2. Le modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random, Two-Liquids), qui a été proposé par Renon et Prausnitz (1968), représente une extension de l'équation de Wilson. Il peut être appliqué à la corrélation des équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide, et liquide-liquide-vapeur pour les mélanges binaires ou à plusieurs constituants.

L'introduction de la notion de fraction molaire locale, représente la base de ce modèle (équation (II.8)) :

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-a_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-a_{ki} \tau_{ki})} \quad (\text{II. 8})$$

Avec $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$, g_{ji} est l'énergie d'interaction entre une paire de molécule i-j (a_{ij} est similaire à celle de l'équation de Wilson).

L'expression de l'énergie d'excès de Gibbs d'un mélange liquide sera donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (\text{II. 9})$$

Avec :

$$G_{ji} = \exp(-a_{ji} \tau_{ji})$$

Pour un système binaire, l'expression générale pour G^E sera représentée par :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right] \quad (\text{II. 10})$$

Par différenciation, ce modèle peut s'exprimer par les relations suivantes:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (\text{II. 11})$$

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

Ce modèle a pour avantage de donner de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres.

Remarque : Son extension aux mélanges à plusieurs constituants ne nécessite pas de paramètres additionnels, mais uniquement des paramètres pour des interactions binaires qui ont besoin d'être connus afin de calculer la propriété de n'importe quel mélange de nonélectrolytes (Renon et al., 1968).

II.1.1.3. Le modèle UNIQUAC

Proposé par Abrams et Prausnitz (1975), le modèle UNIQUAC est un modèle plus complexe et d'application très générale (Smith et al. 1996, Prausnitz et al. 1986, et Raal et al. 1997). C'est un modèle qui est très utilisé pour la corrélation des équilibres de phases.

D'un point de vue fondamental, ce concept comprend une partie combinatoire qui est essentiellement due aux différences de tailles et de formes des molécules dans le mélange (ce qu'on appelle effets entropiques), et une partie résiduelle qui dépend des propriétés des composés purs et aussi des paramètres d'interactions binaires (appelé aussi terme enthalpique).

Abrams et Prausnitz (1975) ont également montré que le modèle UNIQUAC donne une bonne corrélation des deux équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide

pour les mélanges binaire et multiple contenant une variété de non-électrolytes de type solvant (hydrocarbures, cétones, esters, eau, amines, alcools, nitriles,etc).

La formule générale de l'énergie d'excès de Gibbs est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\vartheta_i}{\phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \vartheta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

$$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{I. 14})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{II. 15})$$

ϑ_i et ϕ_i représentent respectivement la fraction superficielle et volumique d'un constituant i.

z étant le nombre de coordination il est égal à 10.

τ_{ij} est le paramètre ajustable, il est exprimé comme suit:

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right] \quad (\text{II. 16})$$

u_{ji} représente le paramètre d'interaction entre les molécules i-j, ($u_{ji} = u_{ij}$).

r_i et q_i sont, respectivement, les mesures de volumes moléculaires de van der Waals et les aires de surfaces moléculaires.

Les coefficients d'activité pour les systèmes à plusieurs constituants sont exprimés comme la somme des deux parties combinatoire et résiduelle :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (\text{II. 17})$$

La partie combinatoire est représentée par :

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II. 18})$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II. 19})$$

La partie résiduelle est exprimée par :

$$\ln \gamma_i^{rés} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II. 20})$$

Notons que ce modèle constitue une base pour l'élaboration de la méthode de contribution de groupe UNIFAC (Fredenslund et al. 1975), dans laquelle les coefficients d'activité peuvent être calculés à partir des contributions d'une variété de groupements qui constituent les molécules en solution.

II.1.2. Modèles prédictifs de contribution de groupe

Dans un modèle de contribution de groupe, le mélange à étudier n'est pas considéré comme étant un ensemble de composants, mais d'un mélange de groupements. L'avantage principal de cette considération est que le nombre de groupements structuraux est beaucoup plus petit que celui des constituants mis en questions. Cette considération veut dire qu'il est possible d'établir des calculs pour plusieurs systèmes à intérêts scientifiques et commerciaux avec des informations limitées concernant les groupements fonctionnels.

II.1.2.1. Le modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC (**UNI**versal quasi-chemical **F**unctional group **A**ctivity **C**oefficients) est un modèle purement prédictif, qui a été proposé et développé par Fredenslund et al. (1975), et considéré comme étant un résultat de la méthode UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975), et dérivé de la théorie de Guggenheim (1952) des mélanges liquides. Il trouve de nombreuses applications dans le domaine de génie chimique.

C'est une méthode simple, flexible et prédictive, donnant une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (Larsen et al. 1987).

II.1.2.1.1.Méthode d'estimation des coefficients d'activités des mélanges non électrolytes

Cette méthode dépend des paramètres suivants (Darwish *et al.*, 1996):

- Les paramètres de volume de groupes : **R**
- Les paramètres de surface de groupes : **Q**
- Les paramètres d'interaction entre groupement : **a**

D'une manière analogue à celle du modèle UNIQUAC, l'expression du coefficient d'activité est représentée en terme combinatoire et résiduel.

Partie combinatoire

Dans le modèle UNIFAC, la partie combinatoire considère la forme et la taille des molécules, l'expression est analogue à celle du modèle UNIQUAC, sauf que les propriétés des constituants purs sont introduites dans cette équation.

L'expression est donnée par :

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{\phi_i}{x_i} + 1 + \frac{1}{2} z q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\vartheta_i} + I_i - \frac{\phi_i}{\vartheta_i} + 1 \right) \quad (\text{II. 21})$$

Par la sommation des paramètres de volume de groupe et de surface, R_k et Q_k , nous pouvons déduire les paramètres r_i et q_i .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{II. 22})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{II. 23})$$

Nous pouvons également obtenir les paramètres de groupe R_k et Q_k à partir du volume de groupe de Van Der Waals et les aires de surfaces V_{wk} et A_{wk} proposés par Bondi (1968) :

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (\text{II. 24})$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{(2.5 \cdot 10^9)} \quad (\text{II. 25})$$

Les chiffres 15.17 et $2.5 \cdot 10^9$ représentent les facteurs de normalisation donnés par Abrams et Prausnitz (1975).

Partie résiduelle

La partie résiduelle du coefficient d'activité, équation (II.18), est remplacée par le concept de solution de groupes. Au lieu de l'équation (II.18), nous écrivons :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (\text{II. 26})$$

Le symbole Γ_k représente le coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution.

$\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i.

Nous pouvons représenter Γ_k comme suit :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \vartheta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\vartheta_m \Psi_{km}}{\sum_n \vartheta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{II. 27})$$

La même relation est obtenue pour $\Gamma_k^{(i)}$.

Dans la formule (II.27), ϑ_m représente la fraction de surface du groupe m, et les sommations portent sur tous les groupes. ϑ_m est calculée de la même manière que celle donnant ϑ_i .

$$\vartheta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad (\text{II. 28})$$

x_m étant la fraction molaire du groupe m dans le mélange, son expression est la suivante :

$$x_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (\text{II. 29})$$

Les paramètres d'interaction Ψ_{mn} et Ψ_{nm} entre les groupes m et n sont représentés par :

$$\Psi_{mn} = \exp - \left[\frac{u_{mn} - u_{nn}}{RT} \right] = \exp - \left(\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (\text{II. 30})$$

$$\Psi_{nm} = \exp - \left[\frac{u_{nm} - u_{mm}}{RT} \right] = \exp - \left(\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (\text{II. 31})$$

Avec u_{nm} et u_{mn} représentent les énergies d'interaction entre les groupements m et m d'une part, et n et m, d'autre part.

Les paramètres d'interaction de groupe a_{nm} et a_{mn} sont évalués à partir des données expérimentales des équilibres de phases. Il est important de signaler que a_{nm} est exprimé en Kelvin et qu'il n'est pas symétrique donc $a_{nm} \neq a_{mn}$.

Notons aussi que les paramètres a_{nm} et a_{mn} ont été obtenus à partir d'une base de données qui utilise une large gamme des résultats expérimentaux. Cette approche mène à des résultats satisfaisants pour les prédictions des équilibres liquide-vapeur dans la plupart des cas (Laakkonen *et al.*, 2003).

II.1.2.1.2. Notion de découpage des molécules en groupements

Fonctionnels

En 1975, Fredenslund et ses collaborateurs ont défini des groupements principaux tels que, $C \equiv C$, CH_2 , Cl ,..... à lesquels sont associés des sous-groupes, tels que CH_3 , CH_2 , CH ,....

Les paramètres structuraux, des sous-groupes sont différents à cause de leur géométrie, tandis que les paramètres d'interaction sont identiques, puisqu'ils font partie à la même classe chimique.

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est donc la base du concept de la théorie des groupes.

Nous pouvons noter, que la liste des groupements fonctionnels a été révisée, étudiée et étendue d'une manière régulière par ces chercheurs :

- Fredenslund et al. (1977).
- Skjold-Jorgensen et al. (1979).
- Gmehling et al. (1982).
- Macedo et al. (1983).
- Tiegs et al. (1987).
- Hansen et al. (1991).

Les propriétés thermodynamiques des différents systèmes seront alors calculées à partir des propriétés des groupements plutôt qu'à partir des propriétés des molécules.

II.1.2.2. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)

Malgré son usage fréquemment utilisé en cas d'insuffisance des données expérimentales, le modèle UNIFAC original trouve quelques points faibles : en commençant par le fait que le domaine de température est limité (allant de 275 K et 425 K), tous les produits doivent être condensables, ce qui exclue l'étude des gaz par cette méthode, tels que CO₂ et N₂. Cette méthode n'est pas fiable pour les électrolytes et les macromolécules. En plus, elle donne une mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide, des enthalpies de mélange, et des mélanges à dilution infinie...

Dans ce qui suit, nous citons uniquement les modifications apportées par Weidlich et Gmehling (1987). Cette version du modèle appelée UNIFAC-Dortmund est celle que nous avons retenue pour le travail de cette thèse.

La première modification, exprime la dépendance des coefficients d'interactions binaires avec la température :

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk} + b_{mk}T + c_{mk}T^2}{T}\right) \quad (\text{II. 32})$$

Afin d'obtenir des résultats satisfaisantes, les paramètres (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) ont été simultanément ajustés à une variété de propriétés thermodynamiques en utilisant une base de données très étendue.

La deuxième modification représente une évaluation différente du terme combinatoire, l'expression finale permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ pour des mélanges contenant des molécules de tailles très différentes.

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} + \ln \frac{\phi'_i}{x_i} - \frac{1}{2} z q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\vartheta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\vartheta_i} \right) \quad (\text{II. 33})$$

ϕ'_i représente la fraction du volume modifiée :

$$\phi'_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (\text{II. 34})$$

Pour cette section, il reste à noter que les paramètres structuraux sont calculés de la même méthode que dans le modèle UNIFAC original.

Tandis que pour les paramètres d'interaction, un élargissement à 103 groupements a été étudié par les chercheurs Weidlich, Gmehling, et leurs collaborateurs...

II.2. Le modèle COSMO-RS

La prédiction a priori du comportement thermodynamique des mélanges organiques est un important problème industriel de longue durée.

Des questions de ce genre apparaissent souvent dans l'ingénierie chimique lorsque de nouveaux procédés ou alternatives pour les processus existants sont pris en compte, dans la conception et développement des produits, et lorsque la qualité ou la performance d'un produit dépend de la solubilité ou du comportement de partage des composés entre différentes phases liquides (Klamt *et al.*, 2004).

Traditionnellement, deux approches très différentes ont été suivies pour la prédiction des propriétés des équilibres de phases. La première, regroupe les méthodes de contribution de groupe telle qu'UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975) qui permet une interpolation des propriétés des équilibres de phases, à condition que des informations suffisantes soient impliquées pour d'autres produits ayant essentiellement les mêmes groupements fonctionnels. Mais à cause de leur super simplicité, et l'hypothèse de base de l'additivité, ces méthodes ne sont pas capables de réfléchir aucune autre interaction intra- et inter- moléculaire spécifique comme les effets électroniques push-pull et les liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Il existe donc plusieurs situations où la contribution de groupe ne permet pas de prédire d'une manière satisfaisante le comportement des mélanges qui contiennent des composés plus compliqués avec des groupements fonctionnels différents.

Une seconde approche et beaucoup plus fondamentale a été choisie par le comité de modélisation moléculaire ((Stubbs *et al.*, 2001), (Errington *et al.*, 1999), (Martin *et al.*, 1998) et (Nath *et al.*, 1998)). Cette approche essaye de construire des modèles rigoureux physiquement réalisables des systèmes liquides en considérant de larges ensembles des molécules virtuelles en boîtes périodiques et étudier les moyennes d'énergie libre et interne et d'autres propriétés que se soit par dynamique ou simulation moléculaire. Due à la disponibilité des super ordinateurs puissants, de telles simulations peuvent de nos jours être réalisés dans un temps raisonnable.

Le problème majeur de cette approche est le besoin d'utiliser des approximations sévères pour la description des liaisons intra et inter moléculaires, ce qu'on appelle champs de force. L'extension de ces champs de force à l'introduction des interactions polaires et des liaisons hydrogènes cause de sérieux problèmes.

Durant les dernières dix-huit années, la méthode COSMO-RS (Klamt *et al.*, 1995, 1998, 2000 et Eckert *et al.*, 2002) a été étudiée autant qu'une alternative efficace aux deux approches précédentes. Elle débute directement à partir des calculs de la

chimie quantique des molécules individuelles et exprime les interactions intermoléculaires basées sur des informations sur cette chimie quantique.

La combinaison de cette description relativement fondamentale des interactions intermoléculaires avec une thermodynamique statistique précise et rapide des surfaces en interactions conduit à une nouvelle approche efficace et largement applicable à la prédiction des propriétés thermodynamiques des mélanges liquides. En dépit de certaines limitations, elle est applicable dans de nombreuses situations dans lesquelles les autres méthodes échouent (voir Figure II.1).

Le premier challenge de simulation des fluides industriels a été la première occasion d'une comparaison objective des capacités prédictives de cette nouvelle approche avec des méthodes traditionnelles.

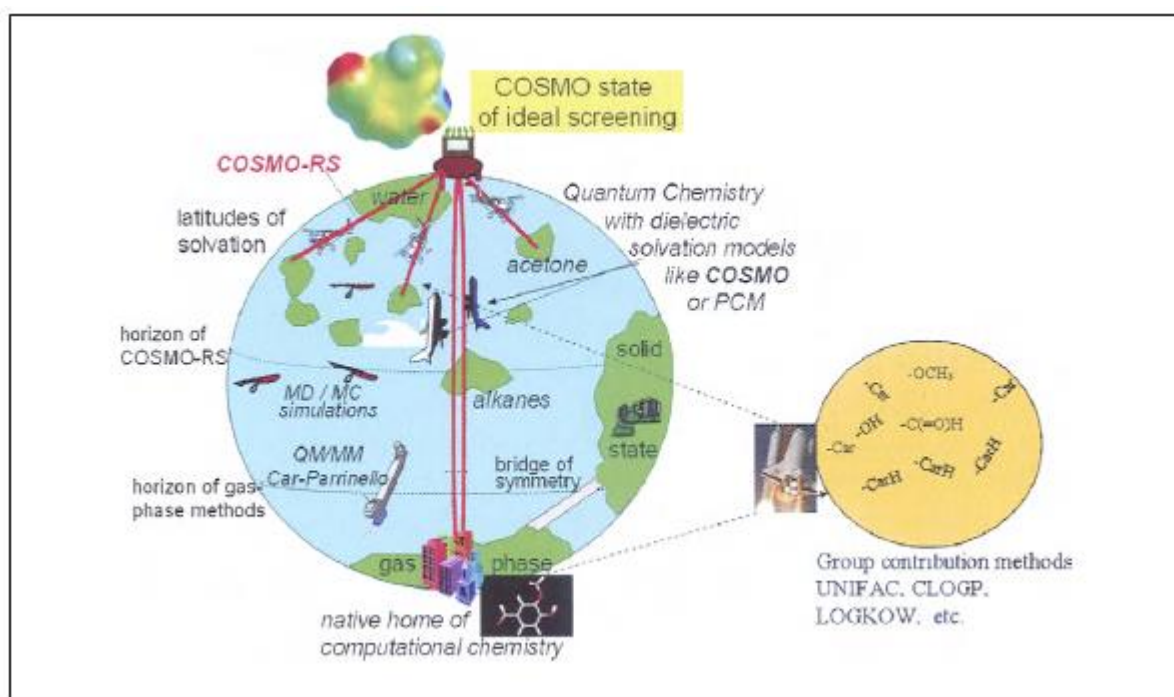


Figure II.1. : Illustrations schématiques des différentes approches computationnelles pour la prédiction de la phase liquide selon Klamt.

II.2.1. Description générale du modèle COSMO-RS

Le nom COSMO-RS est composé de « COnductor-like Screening MOdel » (Klamt et *al.*, 1993), qui est une variante efficace des méthodes de solvation

de continuum diélectrique en programme de chimie quantique, et son extension aux solvants réels « Real Solvents » (RS) (Klamt *et al.*, 1995), qui est une approche de thermodynamique statistique basée sur le résultat de calculs de chimie quantique COSMO.

Le modèle COSMO et son extension aux solutions réelles COSMO-RS ont été à l'origine développés à la compagnie chimique Bayer dans des projets se concentrant sur la prédiction de la distribution de la toxicité de l'environnement et (Klamt *et al.*, 2016).

II.2.1.1. Le modèle de solvation de continuum diélectrique

II.2.1.1.1. L'idée de Max Born

En 1920, Max Born, ayant le prix Nobel a publié quelques travaux sur l'énergie libre de solvation des ions, ΔG_S^{ion} (Born, 1920) il a conçu l'idée d'approximation du solvant entourant l'ion autant qu'un champ de continuum diélectrique. Définissant une frontière sphérique entre l'ion et le champ de continuum par un rayon ionique effectif, R^{ion} , il a eu le simple résultat suivant :

$$\Delta G_S^{ion} = -\frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S} \frac{Q^{ion^2}}{2R^{ion}} \quad (\text{II. 35})$$

On introduit dans ce cas la convention de dénoter le solvant par un indice et le soluté par un exposant. Par conséquent, ϵ_S représente la constante diélectrique du solvant S, et Q^S étant la charge totale de l'ion. Surement, Born était conscient qu'il s'agissait d'une approximation grossière, mais sa formule a mené à une compréhension qualitative et une observation des valeurs expérimentales des énergies de solvations.

II.2.1.1.2. Développement de l'idée de Born par Kirkwood et Onsager

L'idée de Born a été prise par Kirkwood et Onsager (Kirkwood, 1934 et Onsager, 1936), qui ont étendue l'approche de solvation de continuum diélectrique aux moments multipolaire électrostatiques, M_l^x , ie., dipolaire, quadripolaire, octapolaire, et plus, Kirkwood a dérivé la formule générale suivante :

$$\Delta G_S^X = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} f_l(\varepsilon_S) \frac{M_l^{X^2}}{R^{X^{2l-1}}} \quad (\text{II. 36})$$

Avec

$$f_l(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + x_l} \quad (\text{II. 37})$$

$$x_l = \frac{l - 1}{l} \quad (\text{II. 38})$$

Dans l'expression précédente, on peut voir la structure générale de la réponse énergétique dans un champ de continuum diélectrique : toutes les contributions sont au carré par rapport aux moments multipolaires du soluté, car le moment multipolaire est, dans un premier temps, la source d'un champ réactionnel.

Le facteur -1/2 devant tous les termes provient de n'importe quelle réponse linéaire théorique, une moitié de l'énergie d'interaction de la source avec le milieu est nécessaire pour la génération de la réponse, c'est à dire, dans ce cas pour la polarisation du continuum.

Il faut aussi voir que les contributions multipolaires plus élevées se décroissent avec une grande force des rayons inverses de la sphère choisie autant qu'une interface avec le continuum.

Par conséquent, en règle générale, il est surtout suffisant de prendre en considération le moment multipolaire le plus élevé sans disparition.

Finalement, toutes les contributions s'échellent avec une simple fonction de la constante diélectrique du solvant, ε_S .

II.2.1.1.3. Notion de champs de réaction

Kirkwood a également introduit l'expression du champ de réaction (RF ; Reaction Field) pour la réponse générale de la polarisation diélectrique.

Puisque le premier moment électrostatique, M_l^X , est la charge totale, le premier terme dans l'expansion multipolaire de Kirkwood est identique avec le résultat de Born pour les ions.

$$\Delta G_S^X = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S + \frac{1}{2}} \frac{\mu^X{}^2}{R^X{}^3} \quad (\text{II. 39})$$

Le second terme, c'est à dire, le terme dipolaire est devenu bien connu autant que modèle d'Onsager pour l'énergie de solvation des molécules dipolaires, et a été utilisé plus tard pour la modélisation des effets solvatochromiques (McRae, 1957 et Lippert, 1957).

Ici, μ^X est le moment dipolaire des molécules. La raison principale pour s'arrêter à la contribution dipolaire a probablement très bien été le fait que les moments dipolaires des molécules peuvent être raisonnablement inférés expérimentalement à partir de la constante diélectrique de la phase vapeur et sa dépendance de température, lorsque l'information expérimentale sur des moments électrostatiques plus élevés des molécules n'a pas été disponible à l'époque.

Seulement plus tard, lorsque les moments multipolaires deviennent disponibles à partir des méthodes de chimie quantique, la formule de Kirkwood pourrait être exploitée au-delà du niveau dipolaire d'Onsager.

Jusqu'à là, les moments multipolaires générant des champs électrostatiques du soluté ont été traités autant que des propriétés fixées de chaque soluté X.

Tandis que pour les moments monopolaires, c'est à dire, pour la charge de l'ion Q^{ion} , ce n'est pas un problème, les moments plus élevés sont chargés par le champ de réaction (RF) du solvant, et ainsi il n'est pas réellement évident que les valeurs devraient être utilisées en calculs (RF).

II.2.2. Etapes de construction du modèle COSMO-RS

Le modèle COSMO-RS se compose de deux étapes fondamentales (voire figure II.2) :

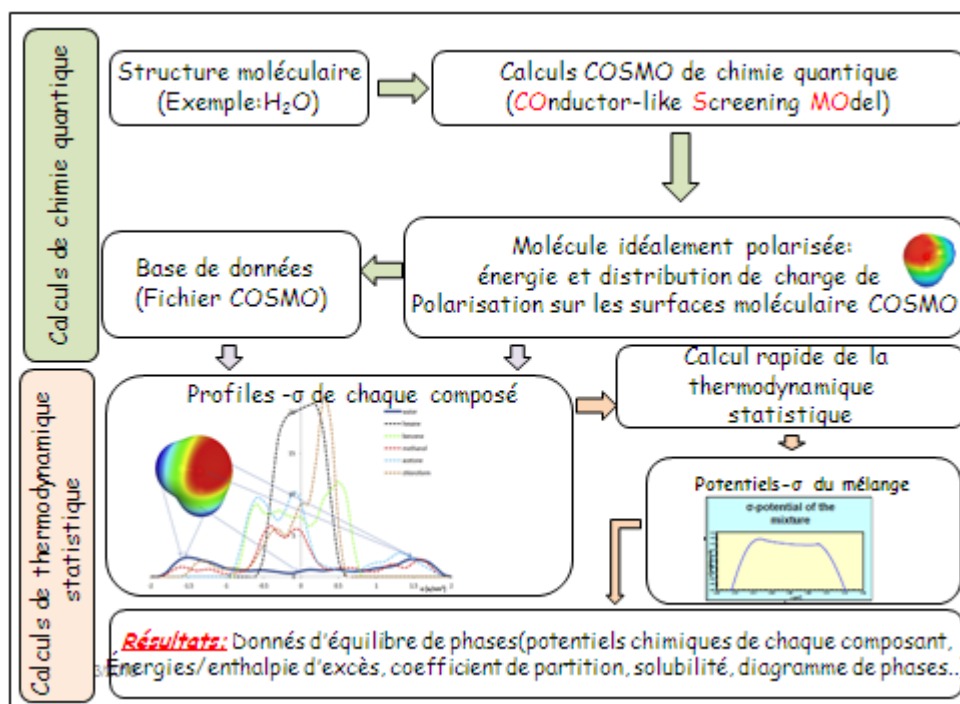


Figure II.2. : Etapes de construction du modèle COSMO-RS.

II.2.2.1. Première étape de construction du modèle:

Des calculs de chimie quantique doivent être effectués pour chaque composé en question. Dans ces calculs, un conducteur virtuel incluant la molécule est pris en compte par le modèle de solvation de continuum diélectrique COSMO.

- La molécule induit une densité de charge de polarisation σ Sur l'interface avec le conducteur, et ces charges interagissent avec la molécule, générant une densité électronique plus polarisée que dans le vide. La molécule de soluté est optimisée par rapport à la densité électronique et la géométrie à son état énergétiquement optimal dans un conducteur, les énergies, les géométries et les densités de charge de polarisation sur les segments de surface sont stockées dans un fichier COSMO.

- La méthode standard de la chimie quantique utilisée dans les versions COSMOtherm de COSMO-RS depuis l'année 2001 est celle de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) Density Functional Theory et la DFT fonctionnelle B88-P86 avec un ensemble de base d'une triple zeta valence polarisée (TZVP) (Triple Zeta Valence Polarized) et l'approximation RI.

- Les calculs DFT /COSMO peuvent être effectués avec le programme TURBOMOLE qui ont été prisent à partir de la base de données COSMO base.

II.2.2.2. Deuxième étape de construction du modèle:

Dans cette étape, la thermodynamique statistique des interactions moléculaires est utilisée.

La densité de charge de polarisation est utilisée pour la quantification de l'énergie d'interaction des paires de segments de surface.

Comme la plupart des modes importants des interactions moléculaires, les liaisons électrostatiques et hydrogènes sont prises en considération dans cette méthode. Les déviations de l'énergie électrostatique par rapport à l'état de référence sont prises en considération autant que énergies de déffitage (misfitenergies):

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = \frac{1}{2} a_{eff} \alpha_{misfit} (\sigma + \sigma')^2 \quad (\text{II. 40})$$

Et l'énergie additionnelle de la liaison hydrogène est quantifiée approximativement comme suit :

$$E_{hb}(\sigma, \sigma') = a_{eff} c_{hb}(T) \min(0, \sigma \sigma' + \sigma_{hb}^2) \quad (\text{II. 41})$$

Avec σ et σ' sont les densités de charges de polarisation des deux segments de surface en interaction et a_{eff} est la taille d'un contact thermodynamiquement indépendant. La valeur de a_{eff} est fittée usuellement durant la paramétrisation de COSMO-RS et prend la valeur d'aux alentours de $7\text{\AA}^2$ et qui correspond à un nombre de coordination d'environ 6 pour une molécule comme l'eau.

α_{misfit} est le coefficient de l'énergie de défittage (misfitenergies) qui peut être raisonnablement dérivé à partir des considérations théoriques, mais peut être exploitée à partir des données expérimentales. Il est à prendre en considération la moyenne des polarisabilités électroniques des molécules voisines.

Le coefficient de la liaison hydrogène déterminée empiriquement $c_{hb}(T)$ avec une dépendance en température qui correspond à la perte de l'entropie durant la formation de la liaison hydrogène σ_{hb} , est un genre de polarité minimale pour la formation de la liaison hydrogène.

L'information de la chimie quantique sur les densités de charges de polarisation σ joue un rôle clé pour l'évaluation des interactions moléculaires dans la phase liquide. Comme une préparation pour un traitement de thermodynamique statistique, la distribution 3D des densités de charges de polarisation sur la surface de chaque molécule X est convertie en une fonction de distribution de surface $P^X(\sigma)$ fréquemment nommé le profil σ . Elle décrit la quantité de la surface moléculaire de polarité σ sur la surface de la molécule X. Les profils σ nécessitent une information détaillée sur la distribution de la polarité moléculaire.

La figure II.1. représente les profils σ de l'eau et quelques produits organiques.

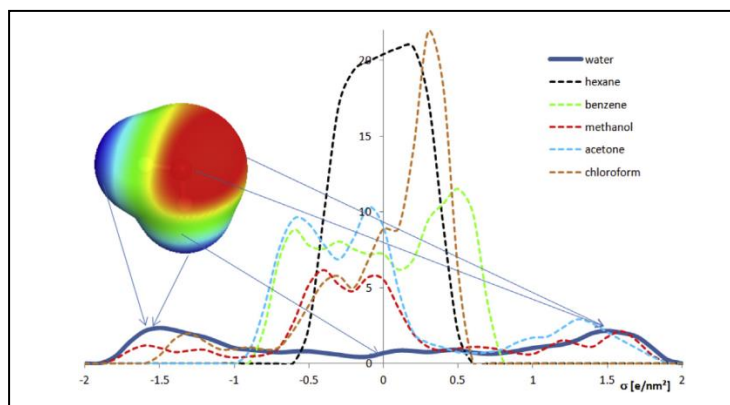


Figure II.3. : Profils σ de l'eau et quelques produits organiques.

Basée sur le modèle d'interaction des paires de surfaces, la thermodynamique statistique elle-même est faite en utilisant un ensemble des équations non linéaires

pour les coefficients d'activité des segments de surface, c'est ce qu'on appelle les équations COSMOSPACE, et dont la description sera représentée en section II.2.2.2.1.

II.2.2.2.1. Description de l'approche (COSMOSPACE)

Nous pouvons assumer que tous les segments de surfaces dans notre ensemble sont distinguables, c'est-à-dire qu'on a un seul segment pour chaque type de surface, v , mais un très grand nombre de type de surface, $M = v_{\max}$.

Commençons à partir de l'approche COSMO-RS, cette hypothèse semble raisonnable, Car dans un instant donné de l'ensemble des molécules, Chaque molécule aura une géométrie légèrement différente due aux vibrations, Et donc il devrait y avoir des différences mineures entre tous les segments, Même s'ils étaient pris de manière équivalente à partir des molécules du même genre.

Ces M segments peuvent former $M/2$ paires, et par conséquent, il doit y avoir $M/2$ site de contact dans notre système pour placer les paires, chaque site de contact fournit deux sites de segments distincts. Nous n'avons pas besoin d'aucune hypothèse sur la répartition spatiale des sites de contact, c'est-à-dire, Aucune sorte d'architecture en réseau.

Introduisons une numérotation pour les sites de segment, Dans lequel chaque paire impair-pair consécutive représente une paire de segments. Un état unique de l'ensemble peut maintenant être caractérisé par un placement P de M segments sur les M sites de segment. Évidemment, il y'a $M!$ différents emplacements. De cette façon, nous pouvons écrire la somme de partition comme suit :

$$Z = \sum_P \exp \left\{ \frac{-1}{kT} \sum_{i=1}^{M/2} \varepsilon_v(2i-1; P) v(2i; P) \right\} \quad (\text{II. 42})$$

Avec $v(i; P)$ représente le type de segment se situant sur le site i en placement P . D'un autre côté, nous pouvons constater la somme de partition dans la méthode suivante :

En choisissant n'importe quel segment λ , il y'a M possibilités de placer ce segment sur les sites de segments.

Après avoir spécifié λ et ν , il nous reste le placement des M-2 segments sur le reste M-2 sites. Si on note par $z_{-\lambda-\nu}$ la somme de partition pour les segments λ et ν , nous pouvons écrire :

$$Z = \sum_{\nu} M \exp \left\{ \frac{-\varepsilon_{\lambda\nu}}{kT} \right\} Z_{-\lambda-\nu} \quad (\text{II. 43})$$

Puisque le potentiel chimique d'une espèce μ est défini par la dérivée

$$\mu_{tot}^{\lambda} = \frac{\partial}{\partial N_{\lambda}} G = -kT \frac{\partial}{\partial N_{\lambda}} \ln Z \quad (\text{II. 44})$$

Et

$$\begin{aligned} \ln \frac{Z_{-\lambda-\nu}}{Z} &= \ln(Z_{-\lambda-\nu}) - \ln(Z) \cong -\frac{\partial}{\partial N_{\lambda}} \ln Z - \frac{\partial}{\partial N_{\nu}} \ln Z \\ &= \frac{\mu_{tot}^{\lambda} + \mu_{tot}^{\nu}}{kT} \end{aligned} \quad (\text{II. 45})$$

Nous pouvons diviser les deux côtés de l'équation. (II.43) par Z et le réécrire comme suit :

$$\sum_{\nu} M \exp \left\{ \frac{-\varepsilon_{\lambda\nu}}{kT} \right\} \frac{Z_{-\lambda-\nu}}{Z} = \sum_{\nu} M \exp \left\{ \frac{-\varepsilon_{\lambda\nu} + \mu_{tot}^{\lambda} + \mu_{tot}^{\nu}}{kT} \right\} = 1 \quad (\text{II. 46})$$

Notons que la petite approximation indiquée en équation (II.45) devient exacte dans la limite de thermodynamique, de large ensembles réintroduisant le pseudo potentiel chimique autant que $\mu_{tot}^{\lambda} - kT \ln \theta^{\lambda}$

Et utilisons $\theta^{\lambda} = \theta^{\nu} = M^{-1}$ et sachant que :

$$\mu^{\nu} = kT \ln \gamma^{\nu} \quad (\text{II. 47})$$

On obtient l'expression suivante :

$$\gamma^\lambda = (\sum_v \theta^v \gamma^v \tau_{\lambda v})^{-1} \quad (\text{II. 48})$$

Et l'énergie de Gibbs correspondante est :

$$G^R = kT \sum_\mu \theta^\mu [\ln(\gamma^\mu) + \ln(\theta^\mu)] \quad (\text{II. 49})$$

Ces expressions sont surnommées les équations COSMOSPACE. Elles fournissent un ensemble des équations non linéaires v_{max} pour les segments de coefficient d'activité γ^λ .

Empiriquement, nous pouvons affirmer que les équations COSMOSPACE peuvent être convergées rapidement à une solution unique en utilisant une procédure récursive ou d'autres solveurs d'équations non linéaires, même si nous n'avons pas de preuve mathématique pour l'unicité de la solution.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128.
- Bondi, A. Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. J. Wiley & sons, New York, **1968**.
- Born, M. Z. "Über die elektrische Natur der Kohäsionskräfte fester Körper". *Phys.*, **1920**, 1, 45.
- Darwish, N. A. ; Khateib, A. A., Isobaric vapor-liquid equilibria of the system ethyl acetate/n-butanol at 70.5 and 94.0 kPa. *Fluid Phase Equilib.* **1996**, 126, 105-113.
- Errington, J.R. ; Panagiotopoulos, A.Z. A New Intermolecular Potential Model for the *n*-Alkane Homologous Series. *J. Phys. Chem.* **1999**, B 103, 6314-6322.
- Flory, P.J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 51-61.
- Fredenslund, A.; Jones, R.L., Prausnitz, J.M. "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in NonIdeal Liquid Mixtures". *AIChE Journal*. **1975**, 21, 1086-1098.
- Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibrium using UNIFAC. *Elsevier*, Amsterdam, **1977**.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Grenzheuser, P. Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. *DECHEMA Chemistry Data Series*. Frankfurt/Main, Germany (ISBN 3-921567-20-3) **1982**, I (5), 1-705.
- Gmehling, J.; Kolbe B., "Thermodynamik", *Verlag Chemie*, Weinheim (**1987**).
- Gmehling, J.; Li, J.; 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.; Fischer K.; Li, J.; Schiller, M. Status and results of group contribution methods. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, 65, 919-926.

Guggenheim, E. A. *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, **1952**.

Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M. A.; Gmehling, J. Vapor liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1991**, 30, 2352-2355.

Kirkwood, J.G. Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 351.

Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 2, 799.

Klamt, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224-2235.

Klamt, A.; Jonas, V.; Buerger, T.; Lohrenz, J.C.W. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *J. Phys. Chem.* **1998**, A 102, 5074.

Klamt, A ; Eckert, F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, 172, 43-72.

Klamt, A ; Eckert, F. Prediction of vapor liquid equilibria using COSMOtherm. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 217, 53-57.

Klamt, A. COSMO-RS for aqueous solvation and interfaces. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 152, 158.

Laakkonen, M.; Pokki, J. P.; Uusi-Kyyny, P.; Aittamaa, J. VLE data for the 1-butene (1) + methanol (2) system at 326 K: n_1 and n_2 , moles of components in the equilibrium cell; total composition z_1 , calculated liquid phase x_1 , and vapour phase y_1 , mole fractions; experimental pressure p_{exp} , and pressure calculated from the Legendre-polynomial fit p_{leg} ; experimental temperature T ; and activity coefficient, γ_i . *Fluid Phase Equilib.* **2003**, 206, 237-252.

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.

- Lippert, E.; Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand. *Z. Elektrochemie*, **1957**, 61, 952.
- Macedo, E. A.; Weidlich, U.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng.Chem. Process. Des. Dev.* **1983**, 22, 676-678.
- Martin, M.G.; Siepmann, J.I. Transferable Potentials for Phase Equilibria.1. United-Atom Description of *n*-Alkanes. *J. Phys. Chem.* **1998**, B 102, 2569–2577.
- McRae, E.G.Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra. Frequency Shifts. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 562.
- Nath, S.K. ; Escobedo , F.A. ; de Pablo, J.J. ; Patramai, I. Simulation of vapor-liquid equilibria for alkane mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3195–3202.
- Onsager, L.J. Electric Moments of Molecules in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486–1493.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R.N.; de Azevedo, E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2 ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1986**.
- Raal, J. D.; Muhlbauer, A.L. Phase equilibria : measurement and computation, Taylor and Francis, Washington, **1997**.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, 14, 135-144.
- Skjold-Jorgensen, S. ; Kolbe, B.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension.*Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev.* **1979**, 18, 714-722.
- Smith, J. M.; van Ness, H.C.; Abbot, M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics, 5 ed., Mc Graw-Hill, New York, **1996**.
- Stubbs, J.M.; Chen, B; Potoff, J.J.; Siepmann, J.I. Monte carlo calculations for the phase equilibria of alkanes, alcohols, water, and their mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 183/184, 301–309.
- Tiegs, D.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. Vapor-liquid equilibria

by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1987**, 26, 159-161.

Tsuboka, T., Katayama, T. Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid Equilibria. *J. Chem. Eng. Japan.* **1975**, 8, 181-187.

Vidal, J. Thermodynamique. Editions Technip, **1997**.

Weidlich, U.; Gmehling, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, H^E , and γ_{∞} . *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1372 - 1381.

Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127- 13.

Chapitre III : Equilibre Liquide Vapeur des systèmes ternaires (alcools+ hydrocarbures) : Mesures et modélisations

III. Equilibre Liquide Vapeur des systèmes ternaires (alcools+ hydrocarbures) : Mesures et modélisations

D'une façon générale, Les alcools sont souvent ajoutés aux essences afin d'améliorer leur effet anti combustible, et par conséquence réduire le phénomène de pollution.

Les données thermodynamiques des équilibres de phases des composés oxygénés sont importantes pour la prédiction de la composition de la phase vapeur qui serait en équilibre avec différents types des mélanges des hydrocarbures à l'état liquide.

La détermination expérimentale des équilibres liquides vapeur (ELV) est indispensable pour le design des procédés de séparations telle que la distillation, la distillation extractive, et pour la sélection des solvants.

Avoir des informations suffisantes concernant quelques propriétés physicochimiques des produits à l'état pur et des mélanges, constitue un outil efficace et très utile pour la modélisation de ces systèmes.

Le choix du modèle thermodynamique est essentiellement impliqué selon le souci de rigueur, de validité, ainsi que de fiabilité sur le plan opératoire considéré (thermoprosim.pdf).

Malgré que les données peuvent être estimées à partir des modèles prédictifs pour les équilibres liquide- vapeur, les données expérimentales sont nécessaire pour mettre à jour et améliorer la banque de donnée utilisée afin de s'adapter aux paramètres du modèle.

La partie expérimentale du présent chapitre a été développée dans le cadre d'un projet de recherche algéro-espagnol AECID/MAEC (Code: A/021662/08), qui consiste en l'investigation des propriétés thermodynamiques de mélanges binaires et ternaires formés par des additifs oxygénés et différents hydrocarbures de

substitution d'essence. A cet effet, quatre systèmes ternaires contenant deux alcools et différents hydrocarbures ont été étudiés, nous avons sélectionné deux types d'hydrocarbures, le cyclohexane qui représente les cycloparaffines, le 1-hexène représentant les oléfines, et le Toluène autant qu'un hydrocarbure aromatique. Il s'agit de :

- 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)
- 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)
- 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)
- 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)

Nous avons donc complété nos études précédentes concernant les caractérisations des équilibres liquide vapeur des mélanges alcools-hydrocarbures à 313 K ((Belabbaci *et al.*, 2012, 2014, 2015) et (Ghellai *et al.*, 2013)).

Le dispositif expérimental utilisé a été construit selon la conception originale de Van Ness et al, Gibbs et al. (1972) et Dielsi et al. (1978). la méthode de Barker a été utilisée afin de réaliser la réduction des données expérimentales. Les systèmes ternaires ont été corrélés en utilisant l'expansion de Wohl, ainsi que les modèles semi empiriques de Wilson, NRTL et UNIQUAC en utilisant seulement les données binaires des systèmes concernés.

D'un autre côté, au niveau de notre laboratoire de thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire LATA2M, la partie purement théorique du chapitre comprend la modélisation prédictive des quatre ternaires cités précédemment par l'utilisation de la méthode de contribution de groupe UNIFAC-Dortmund en se servant du logiciel Prosim. C'est un modèle à caractère modifié qui se diffère de sa version originale par le terme combinatoire, ainsi que la dépendance de la température des paramètres d'interactions.

Nous avons également effectué la modélisation prédictive au niveau de notre laboratoire de recherche par la méthode COSMOS-RS, c'est un modèle de solvation de continuum diélectrique appliqué aux solutions réelles, basé sur des calculs de chimie quantiques pour avoir des résultats de calculs qui servent comme un facteur clé pour les calculs de la thermodynamique statistique, afin d'aboutir aux propriétés thermodynamiques et d'équilibre de phase d'une très grande variété des systèmes étudiés. La description théorique de ce modèle a été illustrée en chapitre II.

III.1. Technique expérimentale

La méthodologie suivie, pour la détermination des équilibres liquide-vapeur, est basée sur une technique statique de mesure isotherme de la pression totale. Le dispositif expérimental a été structuré selon la conception originale de Van Ness et ces collaborateurs (Gibbs et al. (1972) et Dielsi et al. (1978)).

L'appareil de mesure se caractérise d'une très haute précision. Le calibrage d'équipement est exigé d'une manière périodique, en assurant une estimation des mesures analogue aux normes internationales. Un schéma général des éléments de l'appareil est représenté en figure III.1.

III.1.1. Eléments constitutifs de l'appareillage liquide vapeur

Les différents éléments de l'appareil ont été décrits en les rassemblant dans des sous-systèmes ; ils peuvent se diviser de la manière suivante :

- Système d'injection.
- Système de mesure de la pression.
- Système de mesure et contrôle de la température.
- Système de vide

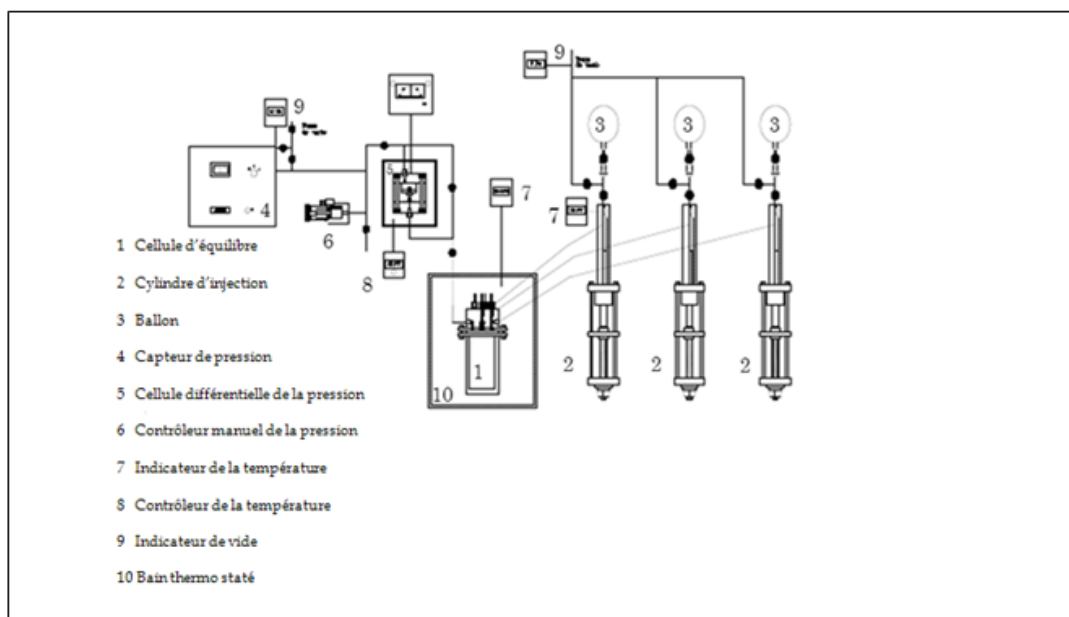


Figure III.1 : Schéma simplifié représentant les différents éléments de l'appareil de mesure des équilibres liquide-vapeur.

III.1.1.1. Description technique de système d'injection

La préparation des systèmes est effectuée dans la cellule de mesure immergée dans un bain marie de haute précision (Hart Scientific Model 6020) assurant une stabilité thermique de $\pm 0,05\text{mK}$, ayant thermostaté à 313K et munie d'une agitation magnétique. Le système d'injection permet l'entrée des produits dans la cellule à l'aide des trois robinets qui se trouvent dans le couvercle de la cellule de mesure.

Trois cylindres de déplacement positif de capacité de 100 ml (de marque Ruska, modèle 2200-801) ont été utilisés afin d'injecter un volume connu d'un composé pur et dégazé dans la cellule. La graduation des cylindres était d'un intervalle de $0,01\text{ ml}$.

Préalablement, les produits dégazés, sont introduits dans des ballons d'une capacité de 1000 ml connectés aux cylindres par un système de vanne permettant le remplissage de chacun d'entre eux.

Avant de procéder au remplissage, les cylindres doivent être évacués préalablement de tous les gaz à travers le système de vide. Ces cylindres sont reliés au système de vide supérieur avec une pression réduite entre 0,5 et 0,6 Pa.

La cellule de mesure est raccordée avec le système de vide à l'aide d'une vanne de plateau, permettant l'évacuation de celui-ci.

Afin de permettre le remplissage de la cellule, les cylindres sont raccordés par un conduit de vannes à aiguille installé au sommet de la cellule de mesure. Le passage du produit à la cellule est autorisé par l'ouverture du clapet.

Afin de réduire l'incertitude associée aux mesures, l'étalonnage des cylindres d'injection est requis d'une manière régulière au laboratoire en utilisant l'eau distillée comme solution étalon.

Bien que les cylindres ne soient pas thermostatés, mais ils possèdent une grande inertie thermique, la température de chaque cylindre est mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine Pt100. Une climatisation permanente est recommandée dans le laboratoire de mesure 24h/24 afin d'assurer l'amorçage des variations de température.

III.1.1.2. Système de mesure de la pression

La pression totale est mesurée en utilisant une cellule de pression différentielle munie d'un indicateur à zéro (de marque Ruska, modèle 2413-705 et 2416-711, respectivement) et qui isole le capteur de pression différentiel type Bourdon de la cellule de mesure afin d'éviter tout contact des produits avec le capteur. Le système de mesure de la pression est représenté dans la Figure III.2.

Afin d'effectuer la mesure, la vanne reliant la cellule de la pression différentielle avec celle d'équilibre doit être ouverte ; la pression sera compensée de

l'autre côté de la cellule par le phénomène de purgation d'air jusqu'à l'équilibre de la cellule de pression différentielle.

La position de la membrane dans la cellule est détectée par un indicateur afin de positionner son point d'équilibre.

Le réglage final de l'équilibre de la pression de vapeur dans le compartiment de la cellule de pression différentielle avec celle de l'air dans l'autre compartiment est réalisé en utilisant un contrôleur manuel de pression.

Parmi les problèmes qui se produisent dans le système de mesure de la pression, il y a la condensation de la vapeur de système à traiter à travers la jonction de la cellule de pression différentielle avec celle d'équilibre. Comme dans le bain thermostaté se trouve dans la cellule d'équilibre, le reste des éléments de l'appareillage aura besoin d'un autre système de contrôle de température.

Des bandes minces à chauffage sont impliquées, afin de contrôler la température du conduit et de la cellule de pression différentielle de sorte qu'il n'y ait pas de points froids qui entraînent la condensation de la vapeur. (la température dans la cellule de mesure doit être inférieure à la température dans les bandes de chauffage.

A partir de la température maximale de fonctionnement de la cellule de pression différentielle (55°C environ), le zéro du capteur de pression différentielle diminue facilement. Une sonde en Pt 100 et un contrôleur de température sont employés afin d'ajuster la température des bandes, la régulation est autonome dans la cellule et dans le conduit. Sur la figure III.2., un schéma simplifié décrivant le système de mesure de pression est représenté.

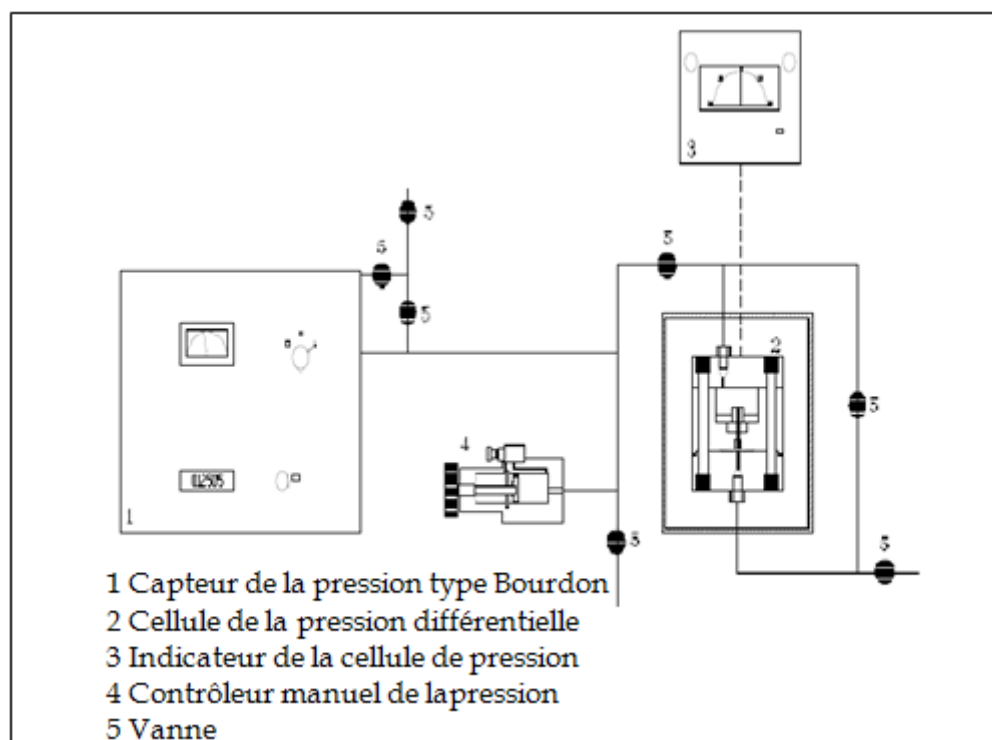


Figure III.2 : Schéma de système de mesure de pression.

Description technique du dispositif de captage de pression

Le capteur de pression différentiel type Bourdon est utilisé pour la mesure de la pression, le système de vide a été connecté à un capteur de pression de référence, afin de mesurer la pression absolue. Le dispositif comprend deux parties principales : la capsule de Bourdon, et le capteur optique, qui sert à la lecture de photodétecteurs en silicium permettant l'élimination de toute forme de friction ou d'inertie.

La capsule a été thermo-régulée à 49°C dans le but d'éviter la moindre influence de variation de température.

Le tube de Bourdon construit en quartz qui est représenté par un matériau offrant des avantages considérables est le matériau le plus parfait (possédant une nature élastique sans fatigue mécanique et sans hystérésis), il a une réponse rapide par rapport aux étalonnages primaires de pression, et possède un coefficient de dilatation thermique très faible, ainsi qu'il résiste très bien à la corrosion.

Le capteur de pression différentielle est de marque Texas Instruments, modèle PPG 149.

La capsule Bourdon est en quartz de type 801.

Les caractéristiques du capteur de pression différentielle sont résumées dans le tableau III.1. :

Tableau III.1.Caractéristiques de capteur de pression

Capteur de pression :	
Intervalle de mesure	1-125 kPa.
Résolution	1 Pa.
Répétabilité mécanique	0.0005% fond d'échelle.
Incertitude due au control de T ° de la capsule	0.0065% lecture

Afin d'utiliser le capteur de pression différentielle type Bourdon autant qu'un capteur de pression absolue, il était indispensable de connecter un compartiment de lecture de la pression référentielle. Pour cela, un capteur de vide de type Pirani, a été installé (de marque Balzers modèle TPR 010 avec un indicateur de modèle TPG 300). Ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau III.2. :

Tableau III.2.Caractéristiques de capteur de vide.

Capteur de vide	
Intervalle de mesure	200 – 0.1 kPa.
Reproductibilité	±2.5 % de lecture.
Erreur absolue de la mesure	±20 % de lecture.

Description technique de l'Indicateur de zéro et la cellule de pression différentielle

La cellule de pression différentielle est un capteur de pression qui est un élément à membrane, une association entre un transducteur de pression avec un détecteur de

pression. Le transducteur de pression comprend un circuit magnétique, d'une façon que la déformation de la membrane fait varier l'inductance du circuit.

La cellule de pression différentielle n'est pas utilisée autant qu'un capteur, son rôle est de séparer la cellule d'équilibre du capteur type Bourdon, d'une façon à indiquer l'unicité de la pression dans les deux compartiments.

L'équilibre de la pression entre les vapeurs de la cellule et celles du compartiment de compensation est détecté par le capteur de pression et l'indicateur de zéro.

Il reste à noter que la cellule de pression différentielle et l'indicateur de pression différentielle sont de marque Ruska, modèle 2413 -705 et 2416-711 respectivement.

Description technique de contrôleur manuel de la pression

Afin d'équilibrer les pressions des deux compartiments de la cellule de pression différentielle, il est nécessaire d'utiliser un contrôleur manuel de la pression (de marque Ruska, modèle 3893 – 801) de volume variable et formé d'un ensemble piston-cylindre.

III.1.1.3. Description du système de contrôle et mesure de la température

La cellule d'équilibre a été immergée dans un bain thermostaté d'une stabilité importante, un thermomètre à résistance en platine a été impliqué afin de mesurer la température. Le contrôle et la surveillance de la température du bain ont été effectués en utilisant un contrôleur qui permet de fixer le point de réglage avec une grande précision.

Le bain d'eau est de la marque de Hart Scientific, son modèle 6020. On représente ci-dessous ces principales caractéristiques (Tableau III.3):

Tableau III.3.Caractéristiques du bain d'eau.

Bain d'eau	
Volume du fluide de travail	25 L
Intervalle de température	20-200 ° C
Stabilité avec l'eau comme fluide à 25 ° C	± 0,0005 ° C
Stabilité avec l'eau comme fluide à 60 ° C	± 0,001 ° C
Gradients de température	± 0,01 ° C max

III.1.1.4. Description technique de système de vide

Les mesures d'équilibre liquide-vapeur des systèmes à étudier (binaires ou ternaires), exigent des informations précises sur les compositions de chaque mélange. La présence des gaz ou d'autres produits dans l'appareil modifie les valeurs numériques de la pression de vapeur et contamine le système mis en question. Afin d'éviter tous ces problèmes, une installation d'une source de vide est nécessaire pour évacuer l'appareil jusqu'à atteindre 0,5-0,6 Pa avant le remplissage des cylindres et de la cellule d'équilibre.

Une autre raison pour laquelle nous avons besoin d'une source de vide est la nécessité d'une pression de référence suffisamment petite (≤ 1 Pa) pour la mesure des pressions absolues à l'aide du capteur de pression différentielle type Bourdon.

Le montage de vide se compose de deux pompes rotatives.(Tableau III.4.):

Tableau III.4 Caractéristiques des deux pompes rotatives.

Pompes rotatives		
Marque	Balzers	Edwards
Model	DUO 004 B	E2M5
Débit volumétrique	4,6 m ³ /h	5,6 m ³ /h
Pression finale	0,01 Pa	0,025 Pa

Remarque : la pompe Edwards est utilisée pour le dégazage des produits, alors que la pompe Balzers est utilisée pour évacuer le système et générer la pression de référence.

III.1.2. Processus de dégazage des composés

Le dégazage incomplet des produits liquides utilisés, représente une source d'erreur pour l'expérimentateur.

Il n'existe pas une démarche d'essai générale d'un dégazage parfait, mais nous avons utilisé une méthode basée sur celle proposée par Van Ness et al. (1978) avec quelques modifications.

Le protocole à suivre consiste en une rectification à vide avec un reflux total, de sorte qu'il y ait un phénomène d'enrichissement en produits volatiles dans la tête de la colonne, évacuée par la ligne de vide.

Le montage utilisé dans ce travail est représenté dans la Figure III.3, il se compose de trois éléments principaux: un ballon, une colonne remplie et un condenseur. Le ballon de capacité de 1000 ml est raccordé à la colonne par une union avec le joint.

Le mélange à dégazer est introduit dans le ballon qui a été préalablement relié à la colonne de distillation. Le ballon est immergé dans un bain à ultrasons de marque Branson, modèle DTH-3210. Le bain possède une fréquence ultrasonique de 47 kHz et une puissance de 130 W.

Les ultrasons utilisés dans ce processus favorisent un dégazage rapide des liquides. Il n'existe pas une durée fixe de dégazage, mais nous avons constaté que 24 heures est suffisante pour les composés chimiques les plus communs.

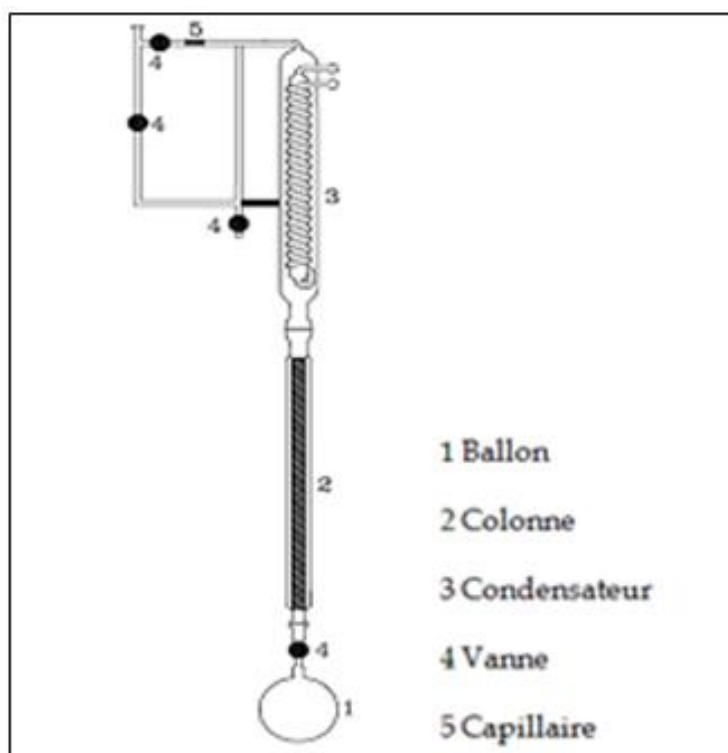


Figure III.3 : Montage du dégazage des produits à l'état pur.

III.2. Produits utilisés et formules chimiques

Les produits utilisés dans les mesures d'équilibre liquide-vapeur présentés dans ce chapitre sont résumés dans le Tableau III.

Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des produits utilisés avec leurs formules brutes, puretés, CAS # et provenances.

Produit	Numéro de CAS	Formule brute	Pureté	Provenance
1-butanol	71-36-3	$C_4H_{10}O$	>0,998	Fluka
2-butanol	78-92-2	$C_4H_{10}O$	>0,999	Sigma-Aldrich
1-hexène	592-41-6	C_6H_{12}	>0,995	Fluka
Cyclohexane	110-82-7	C_6H_{12}	>0,999	Fluka
Toluène	108-88-3	C_7H_8	>0,999	Aldrich

Ci-dessous, la figure III.4 représente les différentes formules chimiques des produits utilisés pour la réalisation de ce travail :

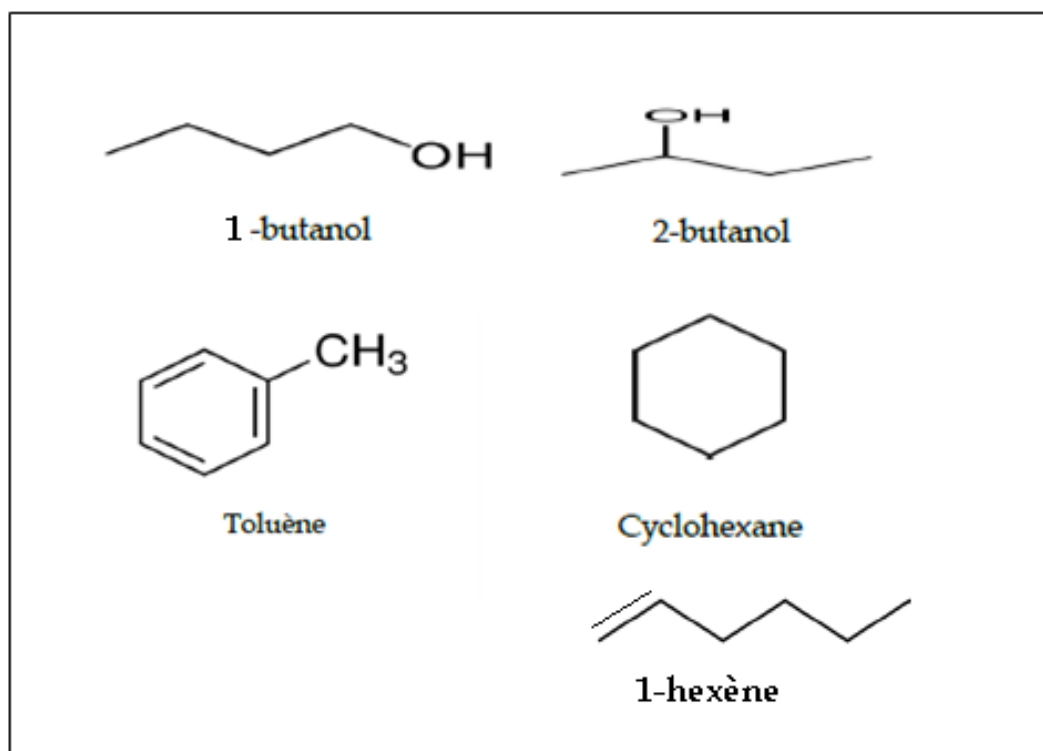


Figure III.4 : Formules chimiques des produits utilisés pour la détermination des équilibres liquide -vapeur des systèmes ternaires.

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la mesure de six lignes de dilution ou six branches est déterminée. La première branche commence par un binaire formé d'une composition de ($x_1 = 0,7$ et $x_2 = 0,3$), le troisième composé est par la suite introduit avec un pas de 0,05 ; allant d'une composition $x_k = 0,025 ; 0,05 ; 0,10$ jusqu'à une composition finale de 0,5. Le volume final du mélange liquide introduit dans la cellule est de 120 ml.

Notons que chaque branche du système ternaire nécessite 13 points expérimentaux: le composé pur initial, le binaire de départ et 11 points correspondant aux compositions du troisième composé mentionnés précédemment.

Le total des points expérimentaux mesurés pour un mélange ternaire est 78, le diagramme triangulaire les représente (voire figure III.5).

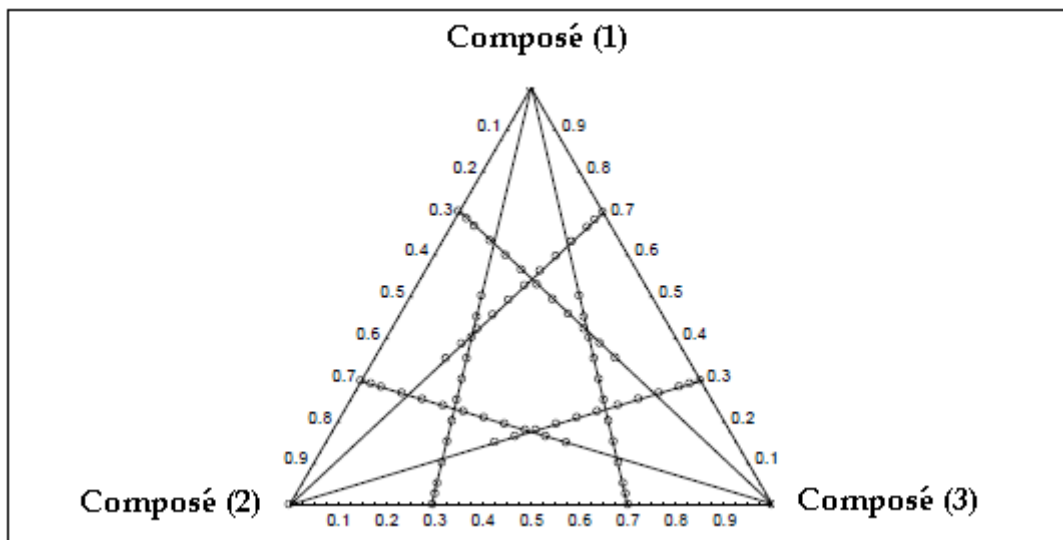


Figure III.5 : Diagramme triangulaire des mélanges injectés pour un système ternaire. (-) lignes de dilution, (°) points mesurés expérimentalement.

En figure III.6. Nous schématisons les différents ternaires utilisés pour ce travail :

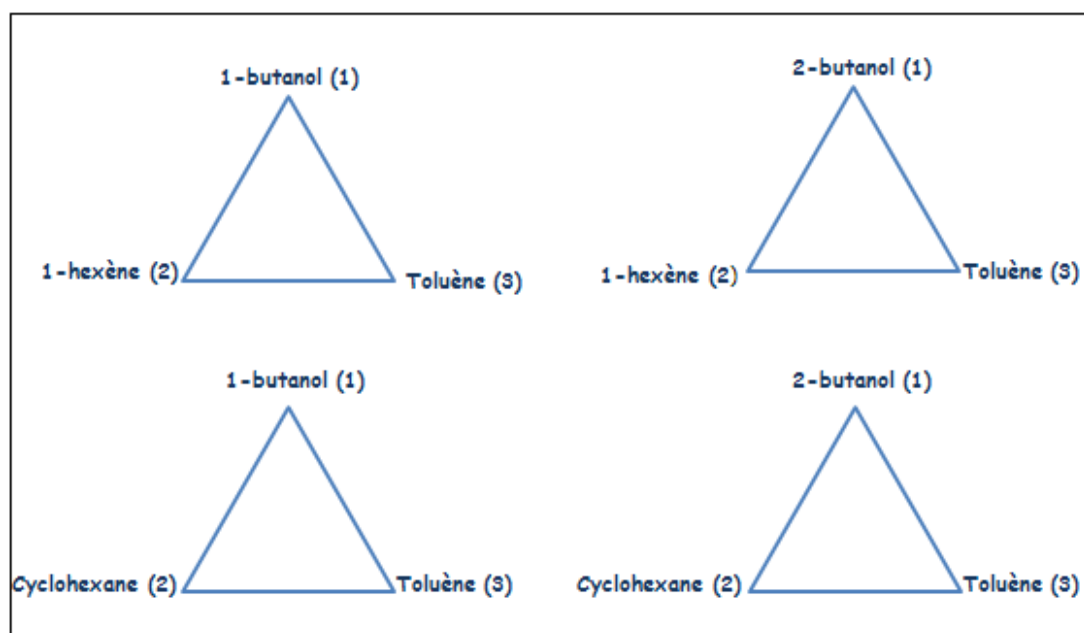


Figure III.6. : Schéma simplifiant les ternaires utilisés pour ce travail.

III.3. Résultats et discussions

La réduction des données a été effectuée en utilisant la méthode de Barker (1953) selon des procédures bien établies (Abbott *et al.*, 1975).

La fonction objective était la somme des carrés des déviations absolues en pression :

$$\text{Fonction objective} = \sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2 \quad (\text{III.1})$$

Afin de décrire l'écart par rapport à l'idéalité de la phase vapeur, nous avons sélectionné une équation d'état dite de Viriel, où les seconds coefficients du viriel ont été calculés en se servant de la méthode de Hayden-O'Connell (1975) qui utilise des coefficients donnés par Dymond *et al.*, (1980).

Les trois paramètres de l'équation de Wohl (1953) ont été utilisés pour la réduction des données.

$$g_{123} = \frac{G^E}{RT} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (C_0 + C_1x_1 + C_2x_2)x_1x_2x_3 \quad (\text{III.2})$$

Avec C_0 , C_1 et C_2 sont des paramètres ajustables retrouvés par régression des données des ternaires, et g_{ij} sont des paramètres des systèmes binaires correspondant selon l'équation de Margules (1895).

$$g_{ij} = \frac{g^E}{x_i x_j RT} = \left[A_{ji} x_i + A_{ij} x_j - (\lambda_{ji} x_i + \lambda_{ij} x_j) x_i x_j + (\eta_{ji} x_i + \eta_{ij} x_j) x_i^2 x_j^2 \right] \quad (\text{III.3})$$

Où les paramètres A_{ij} , A_{ji} , λ_{ij} , λ_{ji} , η_{ij} et η_{ji} ont été obtenus par régression des données binaires. Les systèmes binaires correspondant aux systèmes ternaires, ont été déjà publiés ((Belabbaci *et al.*, 2012) et (Ghellai *et al.*, 2013)).

D'un autre côté, les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC dont la description théorique est illustrée dans le chapitre II, ont été utilisés pour la corrélation des systèmes ternaires.

Pour tous les systèmes ternaires étudiés dans cette section, l'exploitation des résultats expérimentaux en utilisant l'équation de Wilson donne les meilleures

corrélations avec un faible écart entre nos valeurs et celles calculées par rapport aux autres modèles (l'expansion de Wohl, les modèles NRTL et UNIQUAC). Nous ne présenterons dans ce qui suit, que les résultats exploitées à l'aide de l'équation de Wilson.

Pour vérifier que les corps purs étudiés dans cette partie ont été bien dégazés, les pressions de vapeur des composés mesurés sont comparées à celles rapportées dans la littérature comme le montre le Tableau III.6. Il a été avéré que le dégazage semblait être presque parfait.

Tableau III.6 : Valeurs moyennes des pressions de vapeurs expérimentales (p_i^{sat})^a pour les corps purs mesurées dans ce travail comparées aux valeurs de la littérature ($p_i^{sat}(\text{lit})$) à T = 313.15 K^b.

Composés	1-butanol (i=1)	2-butanol (i=2)	1-hexène (i=3)	Cyclohexane (i=4)	Toluène (i=5)
$P_i^{sat}(\text{exp})/\text{kPa}^a$	2,506	6,050	45,002	24,595	7,876
$P_i^{sat}(\text{lit})/\text{kPa}$	2,502 ^c	6,058 ^h	44,962 ^l	24,629 ^h	7,877 ^h
	2,516 ^d	6,055 ⁱ	44,959 ^m	24,630 ^p	7,897 ^p
	2,464 ^e	6,048 ^j	44,979 ⁿ	24,625 ^q	7,875 ^s
	2,550 ^f	6,017 ^k	45,050 ^o	24,652 ^r	7,886 ^t
	2,496 ^g				7,880 ^u

^a $u(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.

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

^r Rapportée par Belabbaci et al., 2012.

^d Rapportée par Oracz et al., 1987.

^e Calculée selon Brown et Smith., 1959.

^f Calculée selon Geiseler et al., 1973.

^g Calculée à partir de l'équation d'Antoine en utilisant des constantes rapportées par Kemme et al., 1969.

^h Rapportée par Belabbaci et al., 2012.

ⁱ Rapportée par Villamañan et al., 2006.

^j Rapportée par Garriga et al., 2001.

^k Rapportée par Ambrose et al., 1987.

^l Rapportée par Villamañan et al., 2008.

^m Rapportée par Chamorro et al., 2002.

ⁿ Rapportée par Segovia et al., 1998.

^o Calculée à partir de l'équation d'Antoine en utilisant des constantes rapportées en TRC, 1973.

^p Rapportée par Chamorro et al., 2004.

^q Rapportée par Oracz et al., 1995.

^r Calculée à partir de l'équation d'Antoine en utilisant des constantes rapportées par Negadi et al., 2007.

^s Rapportée par Villamañan et al., 2009.

^t Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés dans NIST (les coefficients calculés par NIST selon Willingham et al., 1945)

^u Rapportée par Munday et al., 1980.

Le Tableau III.7 comprend également les valeurs des seconds coefficients du Viriel (B_{ii} , B_{ij}) calculées par la méthode de Hayden et O'connell (1975), le volume molaire (V_{iL}), le volume moléculaire de van der Waals (r_i), et la surface moléculaire de Van der Waals (q_i).

Tableau III.7: Volumes molaires des liquides pur (V_i^L), volume moléculaire de Van Der Waals (r_i), aire de surface moléculaire (q_i), et les seconds coefficients de Viriel (B_{ii} , B_{ij}) calculés par la méthode de Hayden et al. à 313.15K utilisés pour les calculs.

Composés	1-butanol	2-butanol	1-hexène	Cyclohexane	Toluène
	($i = 1$)	($i = 2$)	($i = 3$)	($i = 4$)	($i = 5$)
$V_i^L / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^a$	93	94	129	111	109
$B_{i1} / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	-5179,5		-1162,0	-1163,7	-1336,5
$B_{i2} / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$		-3241,8	-1142,4	-1143,7	-1311,8
$B_{i3} / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	-1162,0	-1142,4	-1510,1		-1859,0
$B_{i4} / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	-1163,7	-1143,7		-1554,6	-1793
$B_{i5} / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	-1336,5	-1311,8	-1859,0	-1793	-2105,7
r_i^b	3,9243	3,9235	4,2697	4,0464	3,9228
q_i^b	3,668	3,664	3,644	3,240	2,968

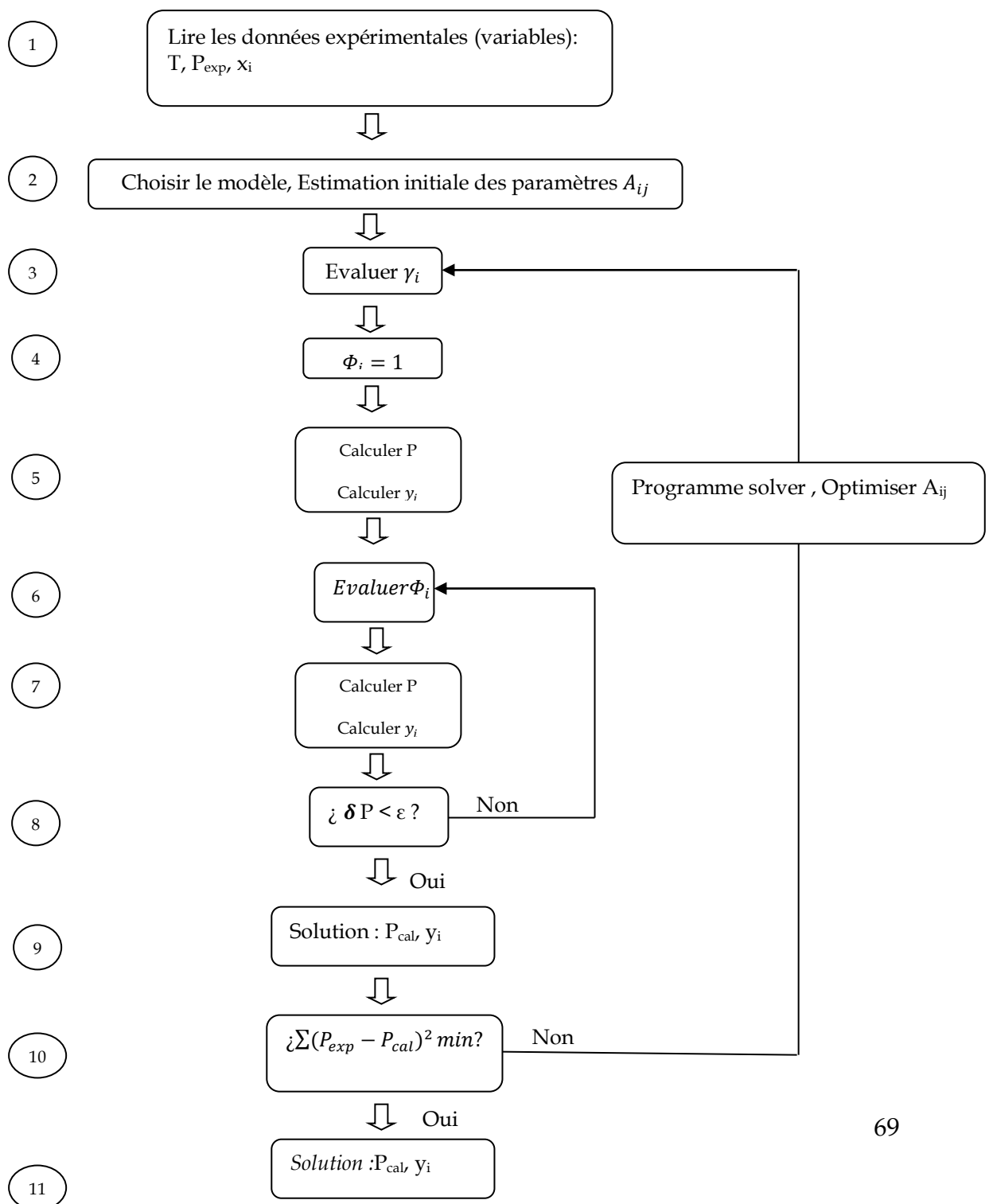
^a Rapportées dans TRC, 1973.

^b Calculées par Gmehling et al., 1982.

Nous avons également constitué un organigramme qui nous a permis de calculer les pressions par différents modèles ainsi que la composition de la phase vapeur, un schéma simplifié est représenté ci-dessous.

Ainsi, pour chaque système ternaire, l'exploitation des résultats en se servant du modèle de Wilson donne les meilleures corrélations comparées aux autres modèles semi empiriques. Nous ne présenterons alors que les résultats exploités à l'aide de cette équation dans différents tableaux et graphiques.

Organigramme de calcul :



III.3.1. Résultats expérimentaux pour le Système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)

Les valeurs de la pression totale du système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3), ainsi que l'enthalpie libre d'excès exprimés en fonction des compositions de la phase liquide et vapeur sont regroupées en Tableau III.8.

Tableau III.8: Pression totale expérimentale (P)^a exprimée en K Pa pour le ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15K^b, ainsi que l'enthalpie libre d'excès de Gibbs G^E en J. mole⁻¹, les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x₁, x₂)^c, et celles de la phase vapeur (y₁, y₂).

x ₁	x ₂	y ₁	y ₂	P/K Pa	G ^E /J, mole ⁻¹
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	2,514	0,0000
0,7001	0,2999	0,0607	0,9393	32,644	844,11
0,6807	0,2916	0,0619	0,9220	31,543	881,57
0,6647	0,2848	0,0629	0,9079	30,616	910,14
0,6295	0,2698	0,0652	0,8770	28,708	965,85
0,5943	0,2548	0,0676	0,8463	26,936	1011,47
0,5592	0,2399	0,0701	0,8155	25,292	1046,81
0,5240	0,2249	0,0728	0,7842	23,743	1072,12
0,4890	0,2099	0,0755	0,7524	22,311	1087,05
0,4539	0,1949	0,0784	0,7196	20,963	1091,58
0,4188	0,1799	0,0814	0,6856	19,707	1085,47
0,3837	0,1649	0,0845	0,6502	18,524	1068,44
0,3487	0,1499	0,0877	0,6129	17,406	1040,24

0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	44,985	0,00000
0,3029	0,6971	0,0372	0,9628	42,046	1028,53
0,2952	0,6794	0,0377	0,9548	41,106	1029,66
0,2874	0,6615	0,0382	0,9467	40,108	1029,39
0,2723	0,6267	0,0393	0,9305	38,233	1024,80
0,2569	0,5915	0,0404	0,9138	36,375	1014,73
0,2417	0,5564	0,0416	0,8965	34,604	999,29
0,2264	0,5214	0,0428	0,8785	32,851	978,44
0,2112	0,4865	0,0440	0,8597	31,162	952,25
0,1960	0,4515	0,0453	0,8397	29,510	920,59
0,1808	0,4166	0,0465	0,8183	27,883	883,52
0,1656	0,3817	0,0477	0,7952	26,279	840,98
0,1505	0,3469	0,0489	0,7700	24,693	793,01
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,890	0,0000
0,2987	0,0000	0,1803	0,0000	8,233	885,09
0,2896	0,0306	0,1438	0,2186	10,298	898,97
0,2813	0,0582	0,1223	0,3482	11,943	909,42
0,2681	0,1026	0,0993	0,4871	14,439	922,11
0,2528	0,1538	0,0824	0,5906	17,070	930,50
0,2394	0,1986	0,0721	0,6539	19,214	932,36
0,2242	0,2495	0,0634	0,7078	21,466	928,27
0,2096	0,2984	0,0570	0,7478	23,474	918,11
0,1951	0,3468	0,0520	0,7798	25,360	902,00
0,1797	0,3985	0,0475	0,8081	27,264	878,08

0,1647	0,4486	0,0439	0,8312	29,005	848,24
0,1500	0,4978	0,0408	0,8510	30,642	812,36
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	2,517	0,0000
0,6996	0,0000	0,2837	0,0000	6,882	773,11
0,6776	0,0313	0,1918	0,3429	9,625	825,43
0,6631	0,0521	0,1593	0,4646	11,991	857,88
0,6289	0,1010	0,1159	0,6277	16,161	927,32
0,5961	0,1479	0,0936	0,7124	19,215	984,47
0,5609	0,1982	0,0786	0,7698	22,636	1035,67
0,5276	0,2457	0,0690	0,8071	25,131	1074,28
0,4912	0,2977	0,0614	0,8370	27,614	1105,50
0,4574	0,3461	0,0561	0,8584	29,591	1123,95
0,4220	0,3966	0,0517	0,8762	31,439	1132,05
0,3857	0,4485	0,0480	0,8912	33,144	1128,11
0,3506	0,4987	0,0451	0,9033	34,622	1111,99
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	44,990	0,0000
0,0000	0,6975	0,0000	0,9181	34,711	174,50
0,0255	0,6797	0,0154	0,9055	34,957	320,87
0,0504	0,6623	0,0238	0,8988	34,846	444,72
0,1157	0,6168	0,0344	0,8909	34,455	701,56
0,1507	0,5924	0,0375	0,8888	34,224	807,43
0,2003	0,5577	0,0407	0,8868	33,840	926,76
0,2504	0,5228	0,0432	0,8852	33,447	1015,97
0,3009	0,4876	0,0455	0,8837	33,009	1078,31

0,3508	0,4527	0,0477	0,8822	32,530	1115,82
0,4010	0,4178	0,0501	0,8806	31,987	1131,55
0,4510	0,3829	0,0528	0,8786	31,327	1127,08
0,5010	0,3481	0,0558	0,8763	30,574	1103,88
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,883	0,00000
0,0000	0,3010	0,0000	0,7307	21,120	179,65
0,0254	0,2933	0,0202	0,7182	21,347	309,07
0,0505	0,2857	0,0329	0,7105	21,357	422,53
0,1002	0,2708	0,0481	0,7017	21,235	610,98
0,1503	0,2557	0,0570	0,6965	21,043	760,55
0,2006	0,2405	0,0632	0,6927	20,811	876,94
0,2506	0,2255	0,0681	0,6895	20,552	963,91
0,3006	0,2104	0,0725	0,6864	20,263	1025,39
0,3506	0,1954	0,0767	0,6831	19,941	1064,06
0,4006	0,1804	0,0810	0,6796	19,575	1081,73
0,4506	0,1653	0,0858	0,6757	19,147	1080,00
0,5006	0,1503	0,0911	0,6712	18,654	1060,03

^a $i(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.

^b $i(T) = \pm 0,01 \text{ K}$.

^c $i(x_1) = \pm 0,0005$.

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que la pression totale augmente à partir du composé le moins volatil (1-butanol), jusqu'au composé le plus volatil (1-hexène).

La figure III.7 décrit la représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + toluène (3) à 313.15 K.

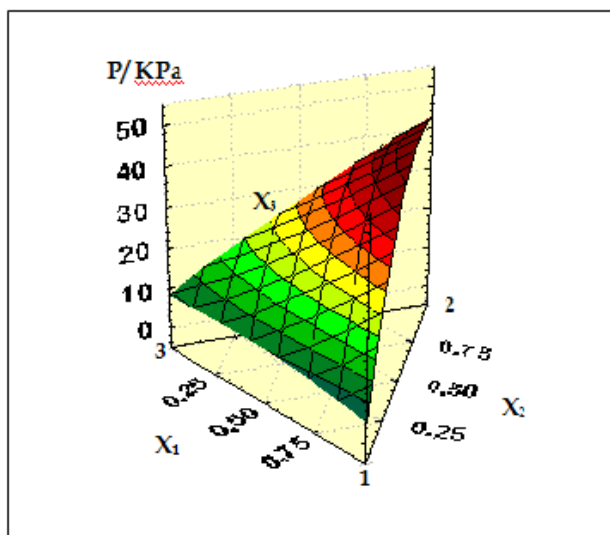


Figure III.7 : Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K

Tandis que la Figure III.8 représente la surface de l'énergie d'excès de Gibbs réduite par le modèle de Wilson pour le système 1-butanol (1) +1-hexène (2) +Toluène (3) à 313.15 K.

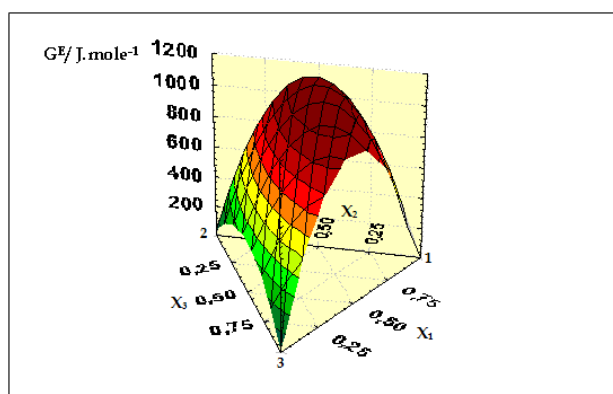


Figure III.8: Représentation graphique de la surface de l'enthalpie libre d'excès réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 1-butanol (1) +1-hexène (2) +toluène (3) à 313.15 K

Le système ternaire mesuré représente une déviation positive par rapport à l'idéalité dans tout le domaine de composition en phase liquide étudié, l'enthalpie libre molaire d'excès augmente jusqu'à une valeur maximale qui correspond à celle du système binaire le moins idéal "1-butanol (1) + 1-hexène (2)", puis elle continue à diminuer, la valeur enregistrée était de 1096 J/mole pour une fraction molaire de 0.45 en 1-butanol. L'écart par rapport à l'idéalité semble plus prononcé dans ce cas comparés aux autres pseudo-binaires (1-butanol (1) + Toluène (2), et 1-hexène (1) + Toluène (2)) cela est probablement due aux interactions hydrogènes qui sont plus intenses et plus prononcées dans le cas du binaire {1 – butanol (1) + 1 – hexène (2)} comparés au binaire {1 – butanol (1) + Toluène (2)}, et qui sont absents dans le cas de {1 – hexène (1) + Toluène (2)}.

III.3.2. Résultats pour le Système ternaire 2-butanol(1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)

De la même manière que celle de la section III.3.1., les valeurs de la pression totale du système ternaire 2-butanol(1) + 1-hexène (2) + Toluène (3), ainsi que l'enthalpie libre molaire d'excès exprimées en fonction des compositions de la phase liquide et vapeur sont regroupées en Tableau III. 9.

Tableau III.9: Pression totale expérimentale (P)^a exprimée en K Pa pour le ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15K^b ainsi que l'enthalpie libre molaire d'excès G^E en J. mole⁻¹, les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x_1, x_2)^c, et celles de la phase vapeur (y_1, y_2).

x_1	x_2	y_1	y_2	$P/K Pa$	$G^E/J, mole^{-1}$
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	6,052	0,0000
0,7040	0,2960	0,1428	0,8572	33,164	770,15
0,6862	0,2886	0,1452	0,8394	32,319	810,74
0,6685	0,2812	0,1478	0,8221	31,317	847,99

0,6330	0,2664	0,1530	0,7886	29,459	913,24
0,5976	0,2516	0,1584	0,7560	27,763	966,39
0,5612	0,2364	0,1642	0,7231	26,159	1008,49
0,5267	0,2219	0,1698	0,6921	24,747	1036,86
0,4915	0,2071	0,1758	0,6603	23,402	1054,39
0,4562	0,1923	0,1818	0,6281	22,138	1060,36
0,4213	0,1777	0,1878	0,5957	20,957	1054,87
0,3858	0,1627	0,1939	0,5618	19,824	1037,55
0,3503	0,1478	0,1998	0,5267	18,719	1008,32
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	45,013	0,0000
0,3023	0,6977	0,0839	0,9161	42,897	936,32
0,2948	0,6805	0,0850	0,9077	42,010	941,01
0,2870	0,6626	0,0863	0,8989	41,052	944,21
0,2718	0,6276	0,0887	0,8817	39,201	945,63
0,2565	0,5924	0,0912	0,8642	37,405	940,75
0,2413	0,5572	0,0937	0,8463	35,649	929,69
0,2260	0,5221	0,0962	0,8279	33,937	912,56
0,2108	0,4871	0,0987	0,8089	32,280	889,60
0,1956	0,4521	0,1012	0,7889	30,645	860,82
0,1805	0,4172	0,1036	0,7678	29,029	826,45
0,1653	0,3822	0,1058	0,7452	27,431	786,43
0,1502	0,3473	0,1078	0,7207	25,815	741,01
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,880	0,0000
0,2996	0,0000	0,3578	0,0000	10,086	867,99

0,2910	0,0287	0,3032	0,1629	11,960	876,07
0,2832	0,0548	0,2667	0,2722	13,471	881,96
0,2689	0,1025	0,2194	0,4143	16,027	889,03
0,2552	0,1483	0,1879	0,5089	18,304	891,32
0,2395	0,2005	0,1619	0,5874	20,692	888,50
0,2253	0,2481	0,1439	0,6421	22,716	880,82
0,2098	0,2997	0,1284	0,6891	24,786	866,92
0,1950	0,3492	0,1163	0,7258	26,642	848,05
0,1802	0,3985	0,1061	0,7567	28,391	823,74
0,1654	0,4479	0,0973	0,7833	30,081	793,73
0,1506	0,4972	0,0895	0,8067	31,681	757,97
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	6,049	0,0000
0,6991	0,0000	0,4923	0,0000	9,525	803,20
0,6778	0,0304	0,3808	0,2407	12,333	843,68
0,6615	0,0538	0,3261	0,3591	14,286	872,60
0,6270	0,1030	0,2531	0,5174	17,981	927,28
0,5932	0,1514	0,2097	0,6119	21,145	972,74
0,5591	0,2001	0,1803	0,6762	23,934	1010,09
0,5242	0,2501	0,1587	0,7237	26,437	1039,36
0,4903	0,2985	0,1429	0,7586	28,595	1058,83
0,4562	0,3474	0,1303	0,7865	30,527	1069,36
0,4215	0,3969	0,1200	0,8094	32,308	1070,35
0,3860	0,4478	0,1113	0,8289	33,981	1060,84
0,3513	0,4974	0,1040	0,8451	35,472	1040,80

0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	45,019	0,0000
0,0000	0,6971	0,0000	0,9186	34,759	176,23
0,0253	0,6795	0,0283	0,8936	35,411	302,22
0,0503	0,6620	0,0465	0,8776	35,545	413,00
0,1008	0,6268	0,0687	0,8583	35,458	601,31
0,1505	0,5921	0,0816	0,8470	35,423	747,88
0,2011	0,5569	0,0908	0,8390	34,452	863,69
0,2511	0,5220	0,0979	0,8327	34,363	949,94
0,3013	0,4870	0,1042	0,8270	34,089	1011,33
0,3514	0,4521	0,1102	0,8215	33,322	1049,93
0,4015	0,4172	0,1163	0,8158	32,829	1067,73
0,4516	0,3823	0,1229	0,8096	32,170	1066,26
0,5016	0,3475	0,1303	0,8026	31,389	1046,71
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,878	0,0000
0,0000	0,2998	0,0000	0,7304	21,081	171,24
0,0252	0,2922	0,0399	0,7026	21,617	286,57
0,0505	0,2846	0,0677	0,6832	21,991	390,91
0,1003	0,2697	0,1034	0,6582	22,158	567,99
0,1504	0,2547	0,1260	0,6418	22,112	712,53
0,2004	0,2397	0,1421	0,6297	21,978	827,58
0,2503	0,2247	0,1547	0,6197	21,781	916,59
0,3003	0,2097	0,1656	0,6107	21,532	982,11
0,3503	0,1948	0,1757	0,6019	21,240	1025,95
0,4004	0,1798	0,1858	0,5929	20,896	1049,53

0,4504	0,1648	0,1962	0,5835	20,504	1053,96
0,5004	0,1498	0,2074	0,5732	20,052	1040,22

^a $i(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.

^b $i(T) = \pm 0.01 \text{ K}$.

^c $i(x_1) = \pm 0.0005$.

Les figures III.9 et III.10 décrivent respectivement les représentations graphiques de la surface de pression totale, ainsi que celle de l'enthalpie libre molaire d'excès réduites par le modèle de Wilson pour le système ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

Un comportement identique au ternaire précédent a été remarqué : la pression totale augmente toujours à partir du produit le moins volatil (2-butanol) jusqu'au composé le plus volatil (1-hexène).

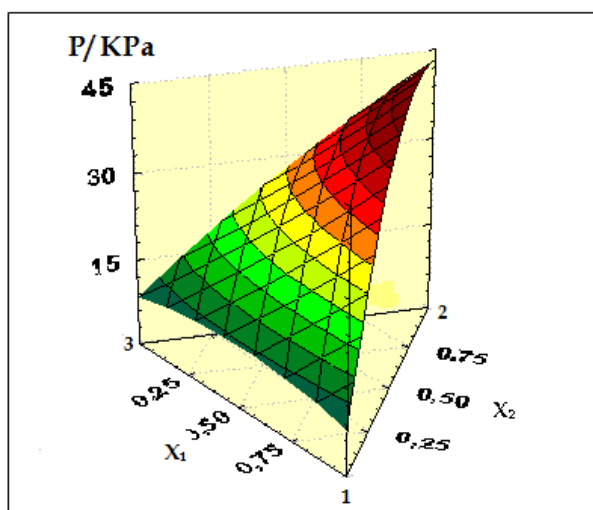


Figure III.9: Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + toluène (3) à 313.15 K

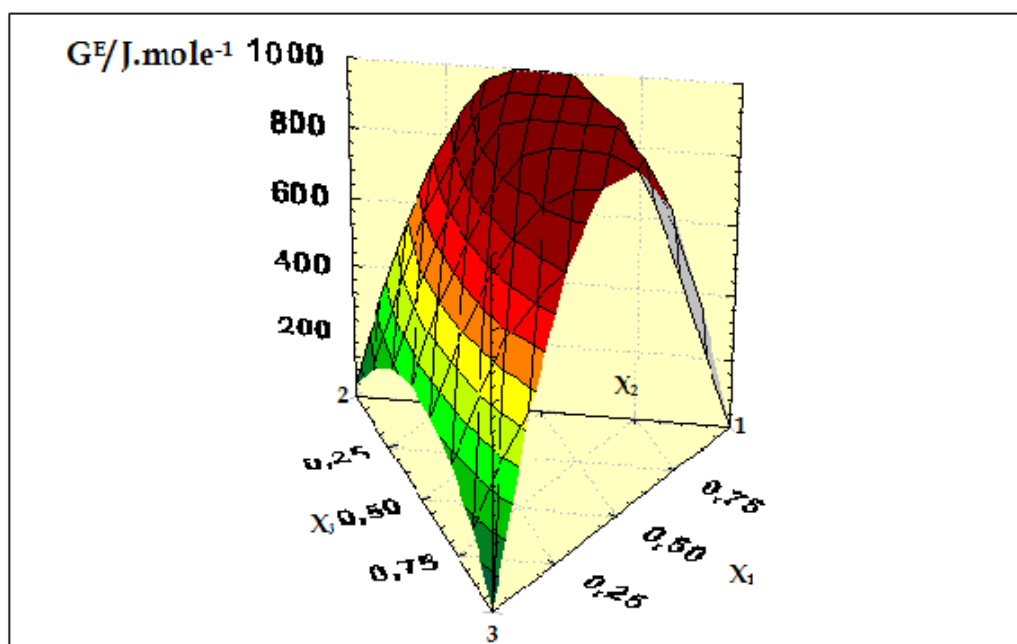


Figure III.10 : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès réduite par le modèle de Wilson pour le mélange 2-butanol (1) +1-hexène (2) +toluène (3) à 313.15 K.

De même, Le système ternaire mesuré représente une déviation positive par rapport à l'idéalité : l'enthalpie libre d'excès augmente jusqu'à une valeur maximale égale à 1009 J.mole^{-1} qui correspond à une composition de 0.45 en 2-butanol pour le binaire correspondant le moins idéale {2 – butanol (1) + 1 – hexène (2)}, puis elle continue à diminuer.

Si nous voulons comparer ces résultats avec les précédents, nous pouvons remarquer que le ternaire précédent (1-butanol (1) + 1-hexène (2) +Toluène (3)) sépare plus par rapport à l'idéalité. On constate alors que la position du groupement hydroxyle dans la molécule de Butanol joue un rôle important sur les interactions hydrogènes et par la suite, sur l'idéalité du système étudié.

III.3.3. Résultats pour le Système ternaire 1-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)

Concernant le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène(3), les valeurs de la pression totale du système, ainsi que l'énergie de Gibbs d'excès avec les compositions de la phase liquide et vapeur, sont illustrées en Tableau III.10.

Tableau III.10: Pression totale expérimentale (P)^a exprimée en K Pa pour le ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15K^b, ainsi que l'enthalpie libre d'excès G^E en J. mole⁻¹, les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x_1, x_2)^c, et celles de la phase vapeur (y_1, y_2).

x_1	x_2	y_1	y_2	$P/K Pa$	$G^E/J, mole^{-1}$
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	2,494	0,00000
0,7014	0,2986	0,1052	0,8948	18,219	815,55
0,6839	0,2912	0,1049	0,8703	18,079	850,28
0,6664	0,2837	0,1047	0,8464	18,291	882,96
0,6312	0,2688	0,1045	0,8006	17,645	941,83
0,5957	0,2537	0,1046	0,7568	16,992	991,74
0,5608	0,2389	0,1050	0,7153	16,362	1031,54
0,5249	0,2237	0,1057	0,6738	15,733	1062,75
0,4898	0,2088	0,1065	0,6340	15,135	1083,48
0,4554	0,1941	0,1075	0,5953	14,573	1094,18
0,4202	0,1792	0,1087	0,5559	14,018	1094,91
0,3852	0,1643	0,1100	0,5167	13,485	1085,04
0,3501	0,1493	0,1114	0,4768	12,968	1064,01
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	24,570	0,00000
0,3008	0,6992	0,0627	0,9373	23,812	1027,90

0,2931	0,6813	0,0627	0,9228	23,797	1037,31
0,2857	0,6639	0,0627	0,9090	23,429	1044,56
0,2706	0,6290	0,0630	0,8821	22,692	1053,44
0,2555	0,5939	0,0634	0,8557	21,968	1054,91
0,2404	0,5589	0,0639	0,8297	21,244	1049,12
0,2253	0,5239	0,0647	0,8036	20,508	1036,20
0,2102	0,4888	0,0655	0,7770	19,789	1016,22
0,1952	0,4539	0,0665	0,7498	19,059	989,47
0,1801	0,4190	0,0675	0,7214	18,308	955,83
0,1650	0,3839	0,0687	0,6914	17,592	915,25
0,1501	0,3491	0,0698	0,6597	16,853	868,29
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,863	0,00000
0,2980	0,0000	0,1692	0,0000	8,293	909,40
0,2893	0,0289	0,1500	0,1315	9,312	925,80
0,2816	0,0548	0,1365	0,2240	10,149	938,79
0,2683	0,0994	0,1189	0,3462	11,489	957,40
0,2537	0,1484	0,1047	0,4452	12,819	972,26
0,2386	0,1990	0,0938	0,5225	13,994	981,27
0,2238	0,2487	0,0855	0,5823	15,137	983,68
0,2085	0,3002	0,0786	0,6324	16,219	979,23
0,1934	0,3507	0,0731	0,6733	17,162	967,77
0,1789	0,3995	0,0687	0,7071	17,998	949,78
0,1641	0,4492	0,0648	0,7370	18,786	924,21
0,1491	0,4995	0,0613	0,7640	19,541	890,50

1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	2,498	0,00000
0,6998	0,0000	0,2807	0,0000	6,788	735,71
0,6814	0,0264	0,2293	0,2002	8,274	782,47
0,6647	0,0501	0,1980	0,3226	9,462	822,31
0,6275	0,1032	0,1539	0,4961	11,452	903,55
0,5924	0,1534	0,1289	0,5952	13,802	970,10
0,5610	0,1983	0,1136	0,6566	15,214	1021,04
0,5252	0,2494	0,1010	0,7081	16,614	1068,87
0,4908	0,2985	0,0919	0,7458	17,759	1104,40
0,4554	0,3492	0,0847	0,7766	18,788	1129,99
0,4199	0,3998	0,0789	0,8017	19,677	1143,91
0,3851	0,4497	0,0742	0,8224	20,445	1145,73
0,3502	0,4995	0,0703	0,8402	21,065	1135,16
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	24,573	0,00000
0,0000	0,6988	0,0000	0,8599	20,815	243,84
0,0253	0,6811	0,0288	0,8371	21,204	400,53
0,0503	0,6636	0,0413	0,8277	21,255	529,83
0,1000	0,6289	0,0525	0,8201	21,194	731,86
0,1501	0,5939	0,0582	0,8168	21,064	881,68
0,2002	0,5588	0,0622	0,8147	20,896	991,20
0,2517	0,5229	0,0658	0,8129	20,685	1069,70
0,3000	0,4891	0,0691	0,8113	20,441	1117,02
0,3504	0,4539	0,0728	0,8093	20,181	1142,80
0,4004	0,4190	0,0768	0,8071	19,865	1147,17

0,4503	0,3841	0,0813	0,8043	19,495	1132,49
0,5001	0,3493	0,0866	0,8010	19,035	1100,43
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,871	0,00000
0,0000	0,3015	0,0000	0,6144	14,737	221,76
0,0252	0,2939	0,0348	0,5949	15,043	366,39
0,0499	0,2864	0,0519	0,5854	15,136	486,93
0,1000	0,2713	0,0692	0,5758	15,130	682,92
0,1501	0,2562	0,0783	0,5705	15,039	828,84
0,2000	0,2412	0,0848	0,5664	14,907	936,34
0,2499	0,2261	0,0903	0,5626	14,749	1012,61
0,3001	0,2110	0,0956	0,5589	14,561	1062,81
0,3499	0,1960	0,1011	0,5549	14,343	1089,48
0,4000	0,1809	0,1071	0,5505	14,084	1095,70
0,4500	0,1658	0,1139	0,5457	13,795	1083,18
0,5000	0,1507	0,1217	0,5402	13,447	1053,47

^a $i(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.

^b $i(T) = \pm 0.01 \text{ K}$.

^c $i(x_1) = \pm 0.0005$.

D'une façon identique aux ternaires précédents, la pression totale augmente toujours à partir de produit le moins volatil (1-butanol) jusqu'au composé le plus volatil (Cyclohexane).

Respectivement, les figures III.11 et III.12, nous donnent les représentations graphiques de la surface de pression totale, ainsi que celle de l'énergie d'excès de Gibbs réduites par le modèle de Wilson pour le système ternaire {1 – butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)} à 313.15 K.

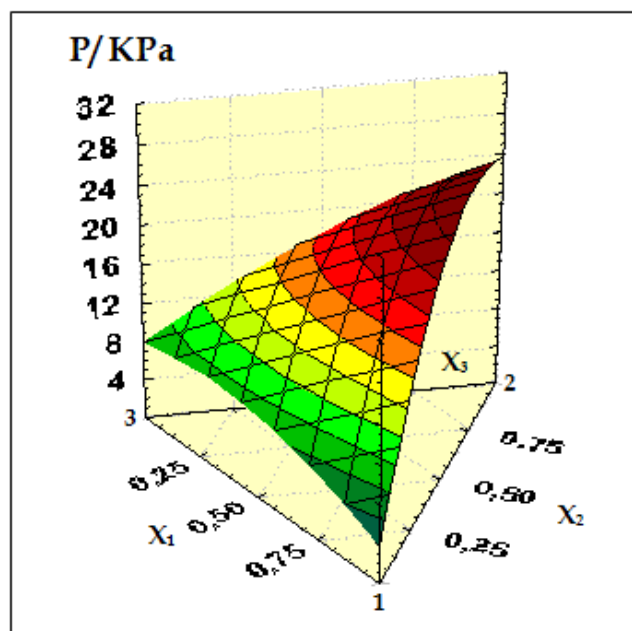


Figure III.11 : Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane(2) + Toluène (3) à 313.15 K.

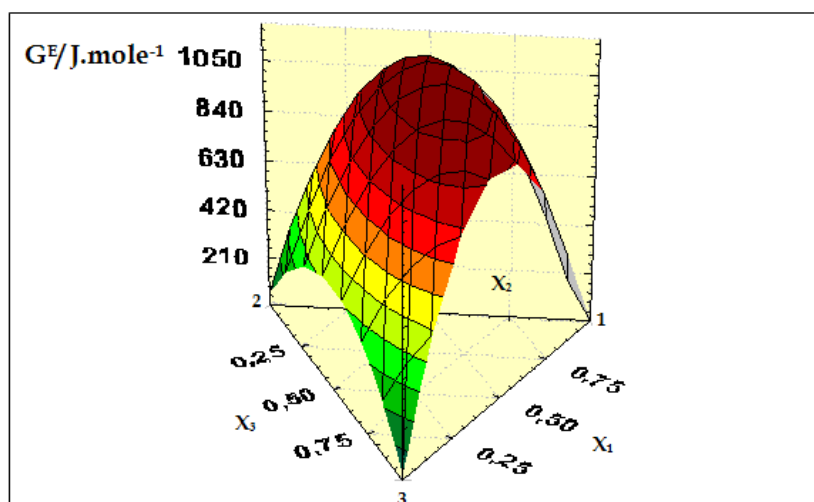


Figure III.12 : Représentation graphique de la surface de l'énergie d'excès de Gibbs réduite par le modèle de Wilson pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

La déviation par rapport à l'idéalité reste toujours positive dans toute la gamme de composition étudiée, l'enthalpie libre molaire d'excès atteint son maximum pour un système binaire le moins idéale (1-butanol (1) + Cyclohexane (2)),

puis elle continue à diminuer (comportement thermodynamique similaire aux ternaires précédents).

La valeur maximale de l'enthalpie libre d'excès est enregistrée aux alentours de 1147.17 J. mole⁻¹ et qui correspond aux compositions suivantes : 0.4004 en 1-butanol, et 0.4190 en Cyclohexane.

III.3.4. Résultats pour le Système ternaire 2-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)

Pour le ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3), les valeurs de la pression totale du système, ainsi que l'énergie de Gibbs d'excès avec les compositions de la phase liquide et vapeur, sont regroupées en Tableau III.11.

Tableau III.11: Pression totale expérimentale (P)^a exprimée en K Pa pour le ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15K^b ainsi que l'enthalpie libre molaire d'excès G^E en J. mole⁻¹, les valeurs numériques des compositions de la phase liquide (x₁, x₂)^c, et celles de la phase vapeur (y₁, y₂).

x ₁	x ₂	y ₁	y ₂	P/ K Pa	G ^E /J, mole ⁻¹
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	6,048	0,0000
0,7006	0,2994	0,2246	0,7754	21,029	798,22
0,6831	0,2919	0,2250	0,7514	20,706	838,23
0,6655	0,2844	0,2255	0,7286	20,333	875,12
0,6302	0,2694	0,2271	0,6859	19,611	939,49
0,5948	0,2543	0,2293	0,6463	18,902	991,37
0,5598	0,2394	0,2318	0,6093	18,240	1030,54

0,5248	0,2245	0,2347	0,5739	17,600	1057,79
0,4897	0,2095	0,2377	0,5396	16,988	1073,27
0,4546	0,1945	0,2409	0,5059	16,393	1077,02
0,4195	0,1795	0,2439	0,4727	15,818	1069,07
0,3845	0,1646	0,2467	0,4397	15,257	1049,46
0,3496	0,1497	0,2491	0,4067	14,716	1018,26
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	24,619	0,0000
0,2998	0,7002	0,1401	0,8599	25,664	986,76
0,2923	0,6829	0,1408	0,8466	25,334	994,43
0,2848	0,6652	0,1415	0,8333	24,947	1000,23
0,2695	0,6296	0,1430	0,8074	24,182	1005,86
0,2546	0,5949	0,1445	0,7829	23,443	1003,84
0,2396	0,5599	0,1460	0,7586	22,704	994,52
0,2245	0,5247	0,1474	0,7343	21,952	978,01
0,2095	0,4895	0,1487	0,7098	21,199	954,61
0,1945	0,4545	0,1499	0,6850	20,448	924,60
0,1795	0,4194	0,1507	0,6594	19,680	888,06
0,1644	0,3842	0,1512	0,6327	18,907	845,04
0,1495	0,3494	0,1512	0,6048	18,125	796,40
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,876	0,0000
0,2994	0,0000	0,3541	0,0000	10,068	839,63
0,2906	0,0296	0,3188	0,1111	11,077	856,95
0,2835	0,0532	0,2959	0,1835	11,808	869,20
0,2691	0,1013	0,2592	0,3004	13,174	889,87

0,2540	0,1516	0,2303	0,3926	14,483	905,28
0,2386	0,2032	0,2076	0,4663	15,656	914,37
0,2243	0,2509	0,1907	0,5214	16,663	916,63
0,2090	0,3021	0,1757	0,5708	17,659	912,35
0,1950	0,3487	0,1641	0,6091	18,491	902,31
0,1798	0,3996	0,1532	0,6456	19,331	884,43
0,1646	0,4504	0,1437	0,6778	20,105	859,27
0,1498	0,4997	0,1353	0,7060	20,802	827,61
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	6,048	0,0000
0,7001	0,0000	0,4973	0,0000	9,514	774,31
0,6805	0,0281	0,4290	0,1508	10,935	818,42
0,6636	0,0522	0,3854	0,2473	12,003	853,92
0,6298	0,1004	0,3231	0,3859	13,936	918,52
0,5949	0,1502	0,2797	0,4832	15,646	975,97
0,5606	0,1992	0,2490	0,5526	17,084	1023,17
0,5260	0,2487	0,2256	0,6060	18,328	1061,28
0,4903	0,2996	0,2069	0,6493	19,438	1090,22
0,4558	0,3489	0,1923	0,6834	20,374	1108,02
0,4208	0,3989	0,1801	0,7123	21,213	1115,44
0,3854	0,4495	0,1698	0,7371	21,956	1111,63
0,3504	0,4994	0,1610	0,7584	22,608	1096,16
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	24,620	0,0000
0,0000	0,7046	0,0000	0,8614	20,774	239,27
0,0249	0,6871	0,0499	0,8213	21,759	369,15

0,0501	0,6693	0,0793	0,7980	22,158	484,44
0,1003	0,6340	0,1113	0,7730	22,410	674,26
0,1505	0,5986	0,1289	0,7595	22,429	821,09
0,2001	0,5636	0,1406	0,7505	22,343	931,68
0,2504	0,5282	0,1500	0,7432	22,220	1014,10
0,3001	0,4931	0,1583	0,7365	22,024	1069,94
0,3502	0,4578	0,1664	0,7299	21,794	1103,13
0,4002	0,4226	0,1748	0,7228	21,502	1115,29
0,4502	0,3874	0,1839	0,7150	21,158	1108,15
0,5002	0,3521	0,1942	0,7061	20,746	1083,00
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,881	0,0000
0,0000	0,3032	0,0000	0,6154	14,714	230,82
0,0248	0,2957	0,0543	0,5848	15,524	341,78
0,0498	0,2881	0,0915	0,5639	15,922	442,93
0,0998	0,2729	0,1381	0,5375	16,246	615,50
0,1496	0,2578	0,1666	0,5210	16,342	753,95
0,1999	0,2426	0,1868	0,5088	16,344	864,05
0,2497	0,2275	0,2024	0,4987	16,281	947,46
0,2997	0,2123	0,2158	0,4894	16,171	1007,69
0,3497	0,1972	0,2283	0,4804	16,018	1046,39
0,3996	0,1820	0,2405	0,4711	15,824	1065,13
0,4498	0,1668	0,2533	0,4612	15,592	1065,12
0,4997	0,1517	0,2671	0,4505	15,312	1047,31

^a i(P) = ±5 Pa.

^b i(T) = ±0.01 K.

$\epsilon_i(x_1) = \pm 0.0005$.

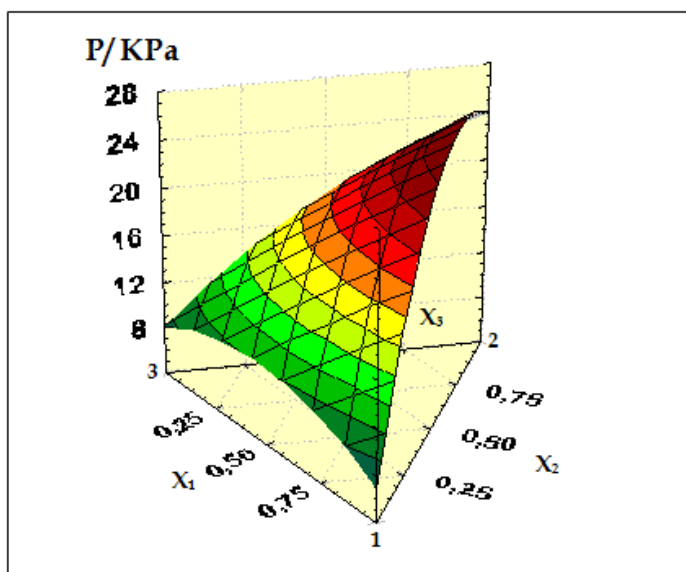


Figure III.13 : Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane(2) + Toluène (3) à 313.15 K.

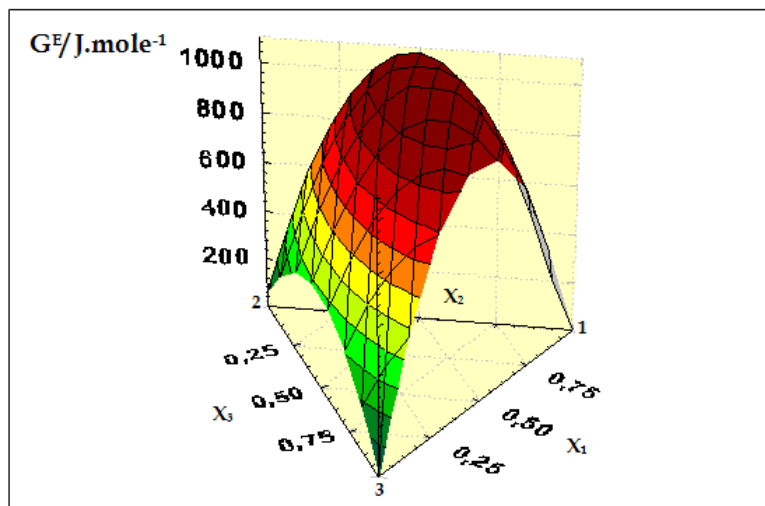


Figure III.14 : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès réduite par le modèle de Wilson pour le système ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

La plus grande valeur de l'énergie d'excès de Gibbs était de 1108.15 J. mole⁻¹ qui correspond à une composition de 0.4502 en 2-butanol, et 0.3874 en Cyclohexane.

Les quatre ternaires étudiés présentent un comportement thermodynamique similaire.

Un caractère non idéal très prononcé a été observé pour les ternaires alcools – hydrocarbures, causé par les interactions inter moléculaires de type hydrogènes présents dans chaque système.

III.4. Exploitation des résultats à l'aide des modèles semi-empiriques

Nous avons exploité les résultats d'équilibre liquide vapeur à l'aide des modèles semi-prédictifs de Wilson, NRTL, UNIQUAC ainsi que l'expansion de Wohl.

Ci-dessous, les tableaux III.12, III.13, III.14 et III.15 regroupent les différents paramètres issus à partir de ces modèles.

Les différences entre les données expérimentales et les résultats des corrélations ont été calculées par l'écart quadratique moyen *rms* (root mean square deviation) en kPa :

$$rms = \sqrt{\frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{n - p}} \quad (III. 4)$$

n, représente le nombre de points expérimentaux mesurés.

P : le nombre de paramètres ajustables du modèle.

MaxΔ*P* = max (pression calculée–pression expérimentale).

Tableau III.12 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K, avec l'écart quadratique moyen de la pression ($\text{rms}\Delta P$ (kPa)), et la valeur de déviation maximale ΔP (max) (kPa).

	<i>Wilson</i>	<i>NRTL</i>	<i>UNIQUAC</i>	<i>Wohl</i>
	$\lambda_{ij}/J,\text{mol}^{-1}$	$b_{ij}/J,\text{mol}^{-1}$	$(u_{ij} - u_{jj})/J,\text{mol}^{-1}$	
	$\lambda_{12} = 6968,3084$	$b_{12} = 2358,3621$	$(u_{12} - u_{22}) = -796,9487$	$C_0 = 4,5702$
	$\lambda_{21} = 539,5299$	$b_{21} = 5309,8315$	$(u_{21} - u_{11}) = 2582,7060$	$C_1 = -2,1726$
	$\lambda_{13} = 4596,6587$	$b_{13} = 2364,1023$	$(u_{13} - u_{33}) = -416,6039$	$C_2 = -0,2344$
	$\lambda_{31} = 1009,3908$	$b_{31} = 3766,7175$	$(u_{31} - u_{11}) = 1613,8164$	
	$\lambda_{23} = 222,9083$	$b_{23} = 533,4853$	$(u_{23} - u_{33}) = 545,1832$	
	$\lambda_{32} = 664,2026$	$b_{32} = 313,9182$	$(u_{32} - u_{22}) = -304,8008$	
		$\alpha_{12} = 0,5430$		
		$\alpha_{13} = 0,6107$		
		$\alpha_{23} = 0,3000$		
rmsΔP/kPa	0,096	0,104	0,208	0,260
maxΔP /kPa	0,404	0,415	0,651	0,625

D'après le Tableau III.12, on remarque que les résultats des corrélations donnent un écart quadratique moyen de pression résiduelle entre 0.096 kPa pour le modèle de Wilson et 0.260 kPa pour l'expansion de Wohl, avec une valeur de

déviati n maximale allant de 0.404 pour l'équation de Wilson jusqu'à 0.651 pour le modèle UNIQUAC.

Tableau III.13 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)   313.15 K, avec l'écart quadratique moyen de la pression (rms P (kPa)), et la valeur de déviation maximale  P (max) (kPa).

	<i>Wilson</i>	<i>NRTL</i>	<i>UNIQUAC</i>	<i>Wohl</i>
	$\lambda_{ij}/J, mol^{-1}$	$b_{ij}/J, mol^{-1}$	$(u_{ij} - u_{jj})/J, mol^{-1}$	
	$\lambda_{12} = 5955,7450$	$b_{12} = 2554,7336$	$(u_{12} - u_{22}) = -752,6565$	$C_0 = 3,8150$
	$\lambda_{21} = 370,6908$	$b_{21} = 4576,0281$	$(u_{21} - u_{11}) = 2340,8209$	$C_1 = -1,5816$
	$\lambda_{13} = 3833,4801$	$b_{13} = 3076,1908$	$(u_{13} - u_{33}) = -121,5813$	$C_2 = 0,2577$
	$\lambda_{31} = 1495,3435$	$b_{31} = 3517,3519$	$(u_{31} - u_{11}) = 1217,1346$	
	$\lambda_{23} = -164,2078$	$b_{23} = 692,6417$	$(u_{23} - u_{33}) = 844,5620$	
	$\lambda_{32} = 1030,2393$	$b_{32} = 99,2180$	$(u_{32} - u_{22}) = -556,3809$	
		$\alpha_{12} = 0,6176$		
		$\alpha_{13} = 0,7263$		
		$\alpha_{23} = 0,3000$		
rms�P/kPa	0,105	0,114	0,182	0,242
max�P /kPa	0,353	0,354	0,535	0,712

Pour le {2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)}, la valeur minimale de l'écart quadratique moyen de pression résiduelle est de 0.105 pour le modèle de Wilson, allant jusqu'à 0.242 pour l'expansion de Wohl, avec une valeur de déviation maximale allant de 0.353 pour l'équation de Wilson jusqu'à 0.712 pour l'expansion de Wohl.

Tableau III.14 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K, avec (rmsΔP (kPa)), et ΔP(max) (kPa).

	<i>Wilson</i>	<i>NRTL</i>	<i>UNIQUAC</i>	<i>Wohl</i>
	$\lambda_{ij}/J, mol^{-1}$	$b_{ij}/J, mol^{-1}$	$(u_{ij} - u_{ji})/J, mol^{-1}$	
	$\lambda_{12} = 7403,6934$	$b_{12} = 2743,9662$	$(u_{12} - u_{22}) = -885,5524$	$C_0 = 4,5034$
	$\lambda_{21} = 671,5977$	$b_{21} = 5891,8210$	$(u_{21} - u_{11}) = 2740,2907$	$C_1 = -2,3470$
	$\lambda_{13} = 5889,5535$	$b_{13} = 1820,7649$	$(u_{13} - u_{33}) = -801,3075$	$C_2 = 1,2061$
	$\lambda_{31} = 481,8970$	$b_{31} = 4680,1708$	$(u_{31} - u_{11}) = 2277,4134$	
	$\lambda_{23} = -75,5062$	$b_{23} = 1839,6112$	$(u_{23} - u_{33}) = 760,8741$	
	$\lambda_{32} = 1335,6415$	$b_{32} = -533,0826$	$(u_{32} - u_{22}) = -306,4317$	
		$\alpha_{12} = 0,5840$		
		$\alpha_{13} = 0,6107$		
		$\alpha_{23} = 0,3000$		
rmsΔP/kPa	0,094	0,101	0,136	0,209
maxΔP /kPa	0,337	0,353	0,412	0,429

Pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3), la valeur minimale de l'écart quadratique moyen de pression résiduelle est de 0.094 pour le modèle de Wilson, allant jusqu'à 0.209 pour l'expansion de Wohl, avec une valeur de déviation maximale allant de 0.337 pour l'équation de Wilson jusqu'à 0.429 pour l'expansion de Wohl.

Tableau III.15 : Paramètres des modèles utilisés pour la corrélation du système ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K, (rms ΔP (kPa)), et ΔP (max) (kPa).

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Wohl
	$\lambda_{ij}/\text{J},\text{mol}^{-1}$	$b_{ij}/\text{J},\text{mol}^{-1}$	$(u_{ij} - u_{jj})/\text{J},\text{mol}^{-1}$	
	$\lambda_{12}=6520,0334$	$b_{12}=2262,3823$	$(u_{12} - u_{22})=-745,1965$	$C_0 = 4,3960$
	$\lambda_{21}=708,7579$	$b_{21}=5205,5879$	$(u_{21} - u_{11})=2391,1876$	$C_1 = -2,3173$
	$\lambda_{13}=3710,6586$	$b_{13}=3191,4926$	$(u_{13} - u_{33})= -257,6572$	$C_2 = 0,2062$
	$\lambda_{31}=1380,2195$	$b_{31}=3316,4532$	$(u_{31} - u_{11})=1349,4994$	
	$\lambda_{23}=207,7493$	$b_{23}=1141,5980$	$(u_{23} - u_{33}) = 919,2129$	
	$\lambda_{32}=1004,9768$	$b_{32}=-11,8835$	$(u_{32} - u_{22})= -447,4903$	
		$\alpha_{12}=0,5718$		
		$\alpha_{13}= 0,7263$		
		$\alpha_{23} = 0,3000$		
rmsΔP/kPa	0,058	0,068	0,107	0,146
maxΔP /kPa	0,164	0,182	0,357	0,376

En ce qui concerne le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3), la valeur minimale de l'écart quadratique moyen de pression résiduelle est de 0.058 pour le modèle de Wilson, allant jusqu'à 0.146 pour l'expansion de Wohl, avec une valeur de déviation maximale allant de 0.164 pour l'équation de Wilson jusqu'à 0.376 pour l'expansion de Wohl.

D'après les résultats représentés ci-dessus, nous pouvons conclure que pour chaque système ternaire étudié, la meilleure corrélation est représentée par le modèle de Wilson.

Ainsi, pour chaque système ternaire, on a regroupé les valeurs des écarts quadratiques moyens (rms), voir Tableau (III.16).

On désigne :

- Ternaire (a) par le système : 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3).
- Ternaire (b) par le système : 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3).
- Ternaire (c), le système : 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).
- Ternaire (d), le système : 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).

Tableau III.16 : Valeurs des écarts quadratiques moyens de la pression ($\text{rms}\Delta P$ (kPa)) pour chaque système ternaire, corrélées par le modèle de Wilson à $T=313.15\text{K}$

<i>Système</i>	<i>rmsΔP/kPa</i>
Ternaire (a)	0,096
Ternaire (b)	0,105
Ternaire (c)	0,094
Ternaire (d)	0,058

D'après le tableau III.16, on constate que le modèle de Wilson prédit mieux le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) +Toluène (3).

III.5. Exploitation des résultats à l'aide du modèle UNIFAC-Dortmund

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels, ainsi que la connaissance des paramètres r_i et q_i représente la base de la prédiction par ce modèle.

Les tableaux représentés ci-dessous, représentent le découpage ainsi que la totalité des groupements fonctionnels pour chaque molécule étudiée tirés de la banque de donné DDBST étudiés depuis 1973 par J. Gmehling et U. Onken (Université de Dortmund).

Tableau III.17. Découpage de la molécule 1-butanol selon le modèle UNIFAC-Dortmund.

List of Groups				
Count	Sub Group	Main Group	Group Description	Color
1	1	1	CH ₃	Green
3	2	1	CH ₂	Purple
1	14	5	OH (p)	Blue

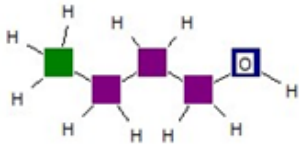


Tableau III.18. Découpage de la molécule 2-butanol selon le modèle UNIFAC-Dortmund.

List of Groups				
Count	Sub Group	Main Group	Group Description	Color
2	1	1	CH ₃	Green
1	2	1	CH ₂	Purple
1	3	1	CH	Red
1	81	5	OH (s)	Grey

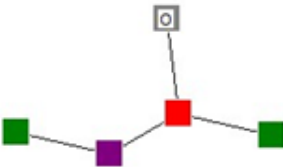


Tableau III.19. Découpage de la molécule 1-hexène selon le modèle UNIFAC-Dortmund.

List of Groups				
Count	Sub Group	Main Group	Group Description	Color
1	1	1	CH3	Green
3	2	1	CH2	Purple
1	5	2	CH2=CH	Pink

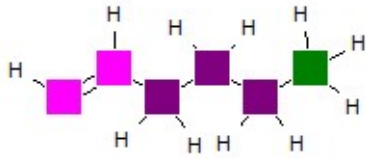


Tableau III.20. Découpage de la molécule Cyclohexane selon le modèle UNIFAC-Dortmund.

Count	Sub Group	Main Group	Group Description	Color
6	78	42	cy-CH2	Light Green

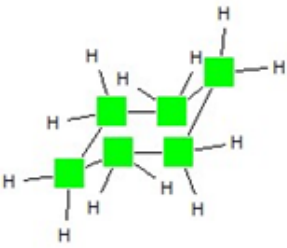
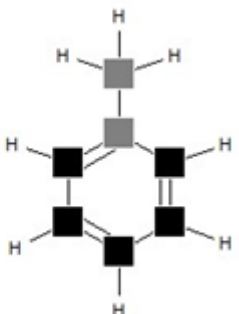


Tableau III.21. Découpage de la molécule de Toluène selon le modèle UNIFAC-Dortmund

List of Groups				
Count	Sub Group	Main Group	Group Description	Color
5	9	3	ACH	Black
1	11	4	ACCH3	Grey



La prédiction thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes ternaires a été effectuée à l'aide du modèle de contribution de groupe UNIFAC-Dortmund, les représentations graphiques des pressions totales sont illustrées ci-dessous.

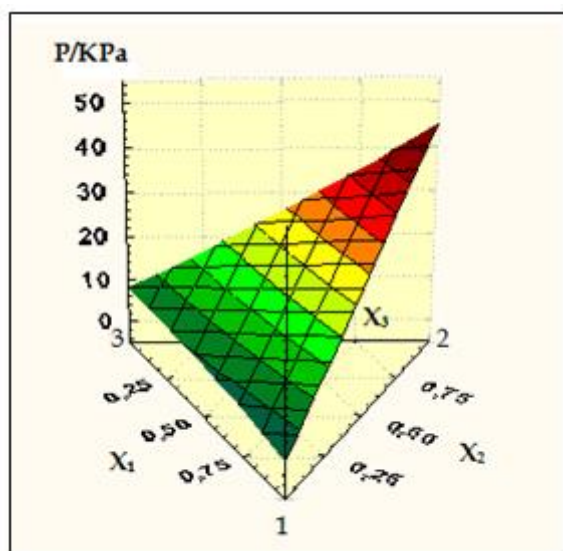


Figure III.15 :Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 1-Butanol (1)+1-hexène (2)+Toluène (3) à 313.15 K.

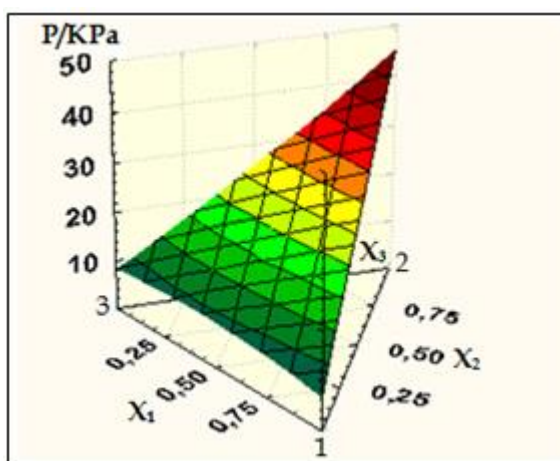


Figure III.16:Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 2-butanol (1) + 1-Hexene (2) + Toluène (3) à T=313.15.

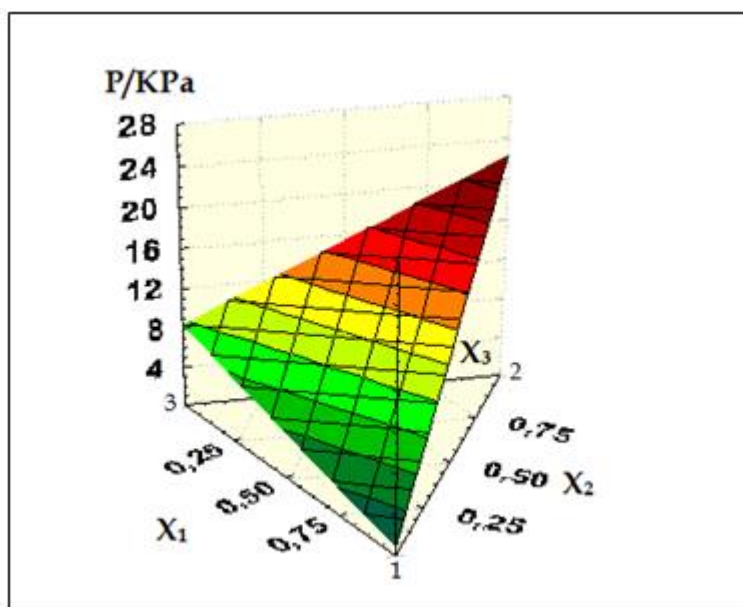


Figure III.17: Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 1-Butanol (1)+Cyclohexane (2) +Toluène (3) à 313.15 K.

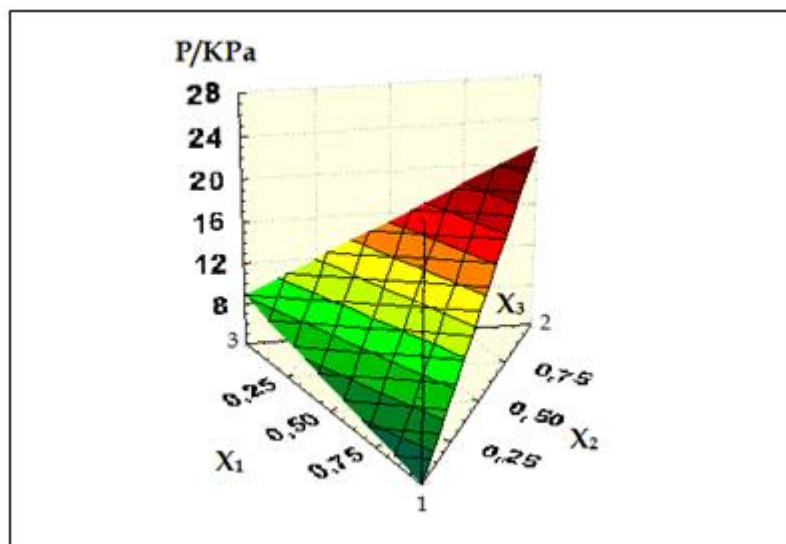


Figure III.18: Représentation graphique de la surface de pression réduite par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le système ternaire 2-Butanol (1) +Cyclohexane (2) +Toluène (3) à 313.15 K.

III.5.1. Comparaison des résultats obtenus par le modèle UNIFAC-Dortmund avec les valeurs expérimentales

Les figures III.19, III.20, III.21 et III.22 représentent les différences entre les résultats obtenus par le modèle UNIFAC-Dortmund et les valeurs expérimentales.

Un comportement qualitatif analogue aux valeurs expérimentales a été observé pour chaque mélange.

Nous avons également constaté que pour chaque système ternaire, les valeurs théoriques sont relativement faibles que les valeurs expérimentales, exceptés les binaires correspondants qui semblaient être très proches.

Cette insuffisance à prédire le comportement des systèmes ternaires étudiés est probablement due au fait que la base de données lors du fitage des paramètres d'interactions a été assez limitée.

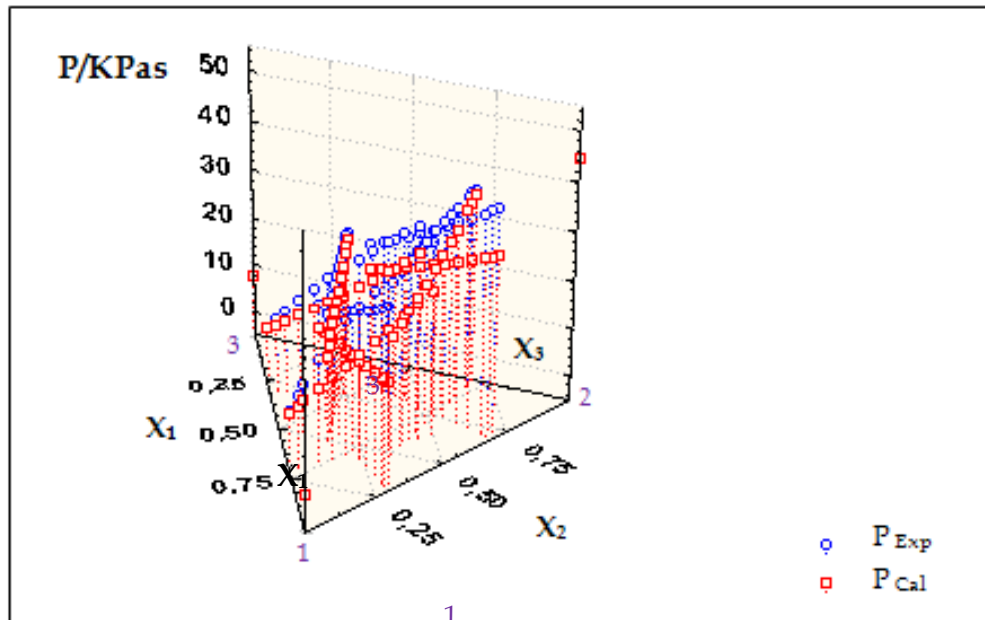


Figure III.19 : Comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313K.

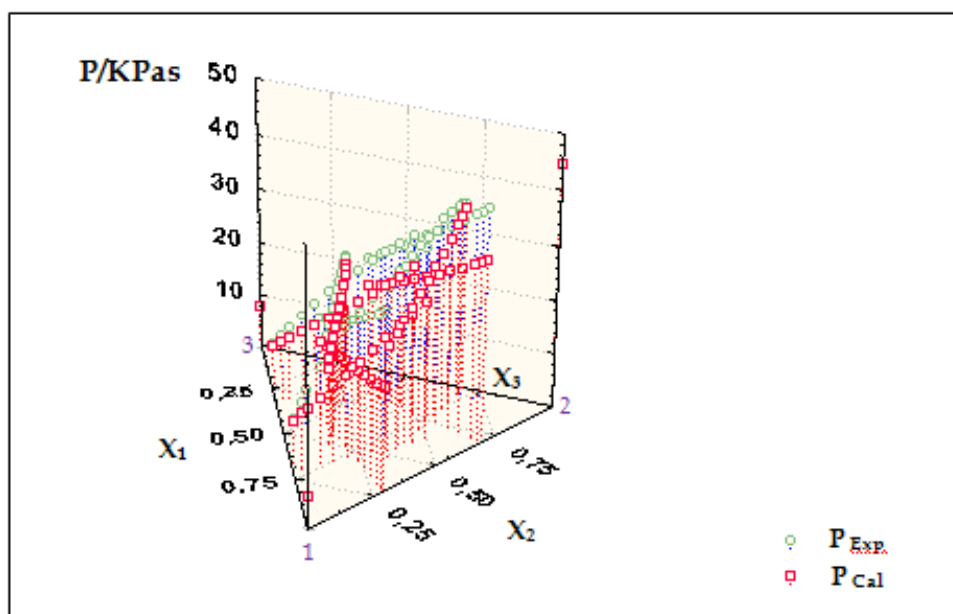


Figure III.20: Comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 2-butanol (1) + hexène (2) + Toluène (3) à 313K.

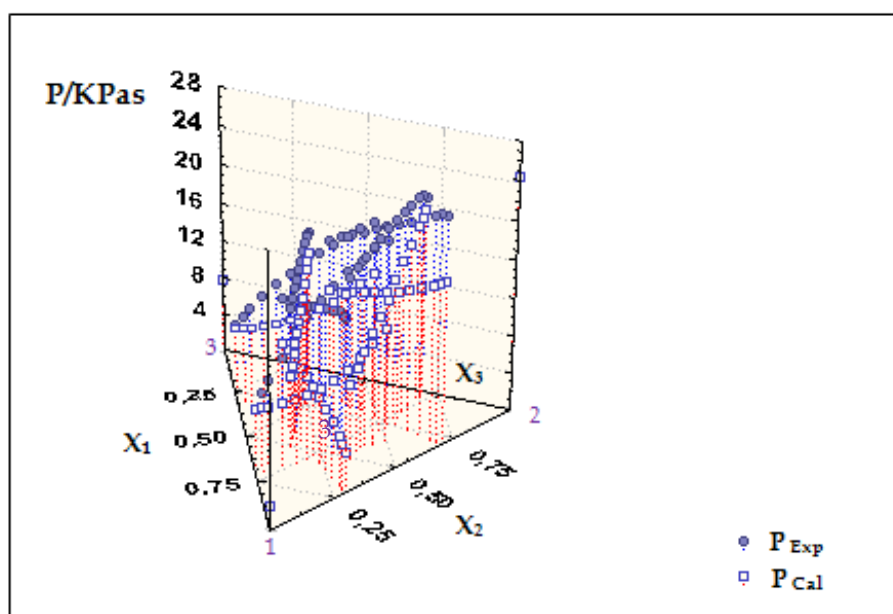


Figure III.21 : comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313K.

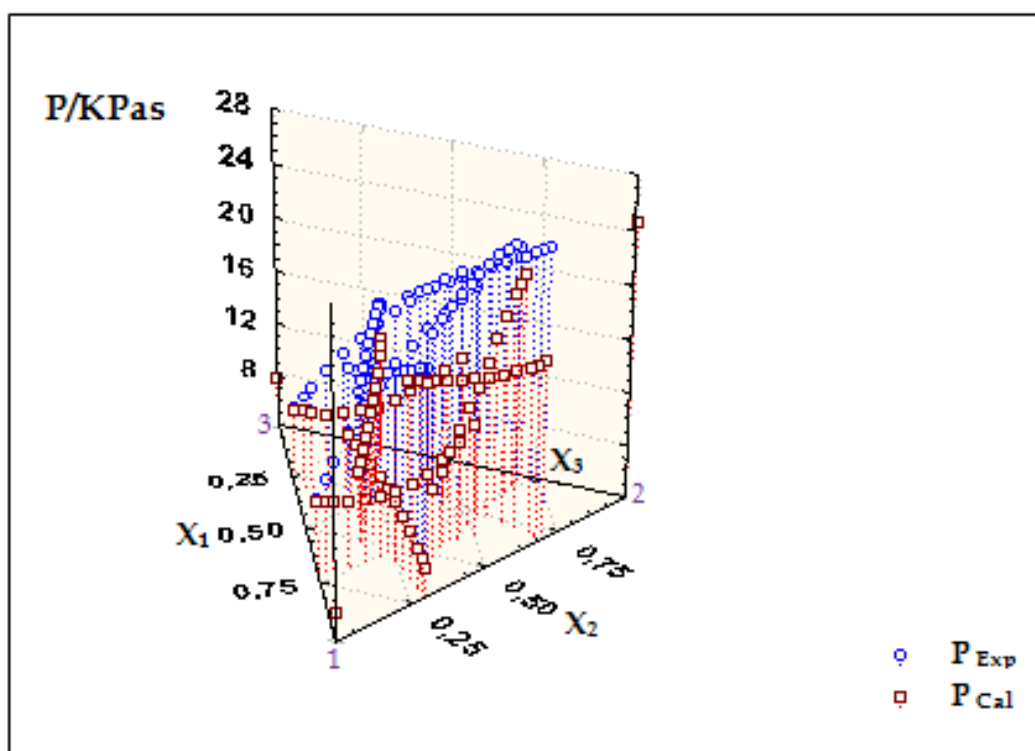
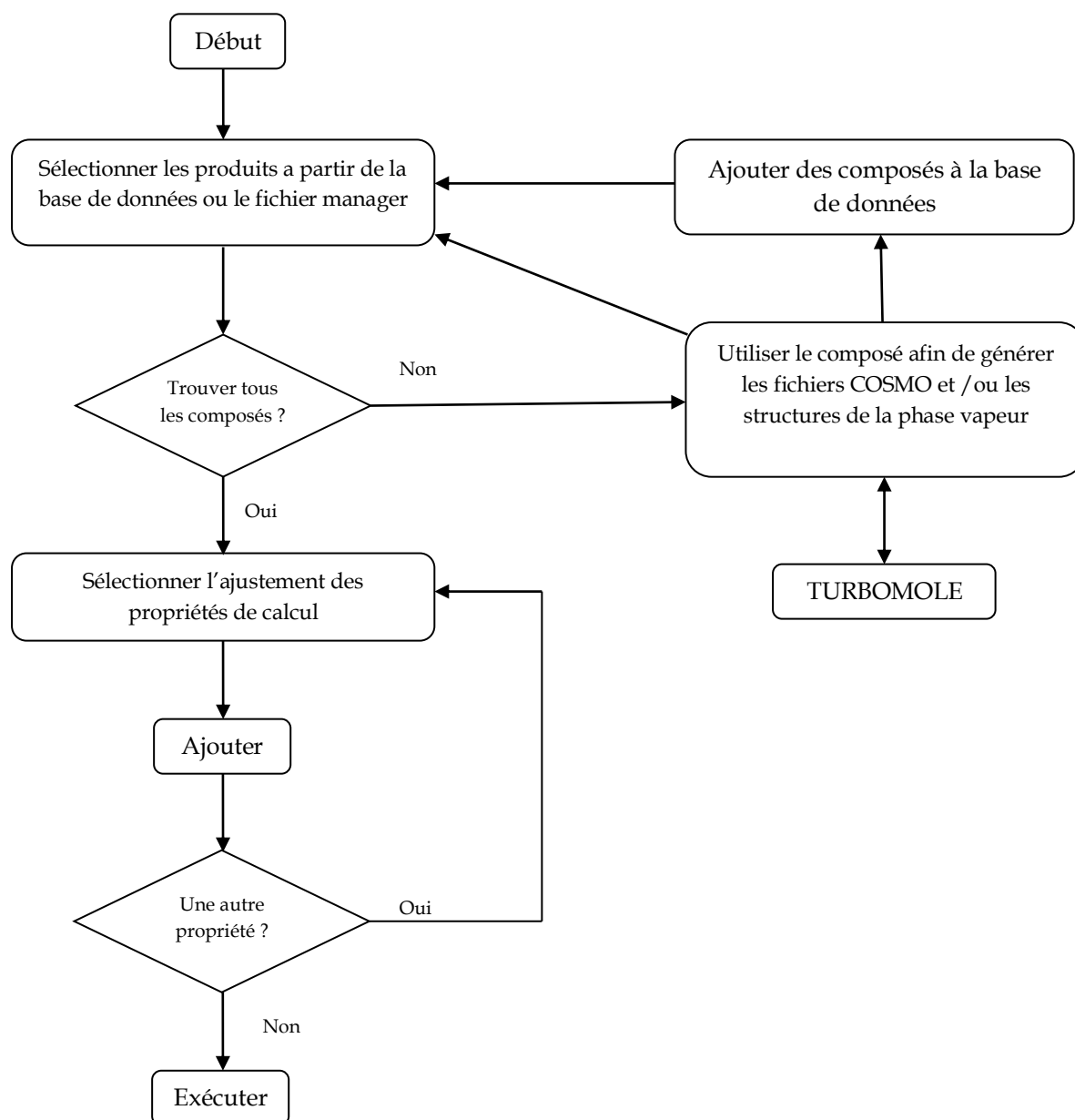


Figure III.22 : comparaison des valeurs expérimentales des pressions avec celles obtenues par le modèle UNIFAC-Dortmund pour le ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313K.

III.6. Exploitation des résultats à l'aide du modèle COSMO-RS

Le modèle COSMO-RS utilise des données d'entrée sous forme de fichiers COSMO calculés par des moyens de chimie quantique comme TURBOMOLE ou son interface graphique T moleX. Ces données sont nécessaires pour les calculs de thermodynamique statistique en utilisant le programme COSMOtherm (ou son interface graphique COSMOtherm X) dans le but d'établir les propriétés physico-chimique d'un système donné.

L'organigramme de calcul des propriétés de mélange par le programme COSMOtherm X est représenté comme suit :



Dans le but d'affirmer nos résultats, la prédiction a été également effectuée à l'aide du modèle COSMO-RS, un comportement proche et analogue aux valeurs trouvées par expérimentation a été observé, le modèle COSMO-RS a bien prédit les systèmes ternaires étudiés. (Voire Figures III.23 jusqu'à III.38).

Concernant les enthalpies molaires d'excès, les valeurs obtenues sont positives dans toute la gamme des compositions de la phase liquide, cela signifie que les

systèmes représentent un comportement endothermique qui peut être expliqué par la présence des fortes liaisons hydrogène existant entre les molécules d'alcool et qui sont rompues lors du mélange.

III.6.1. Système 1-butanol(1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)

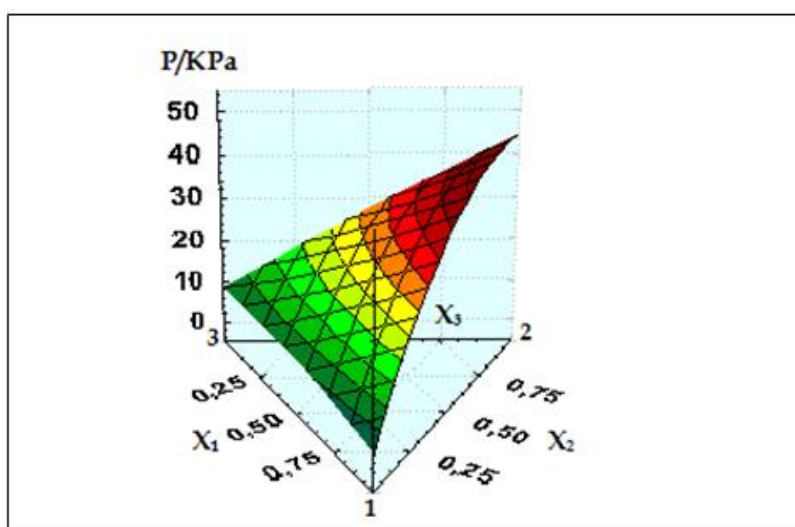


Figure III.23: Représentation graphique de la surface de pression calculée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

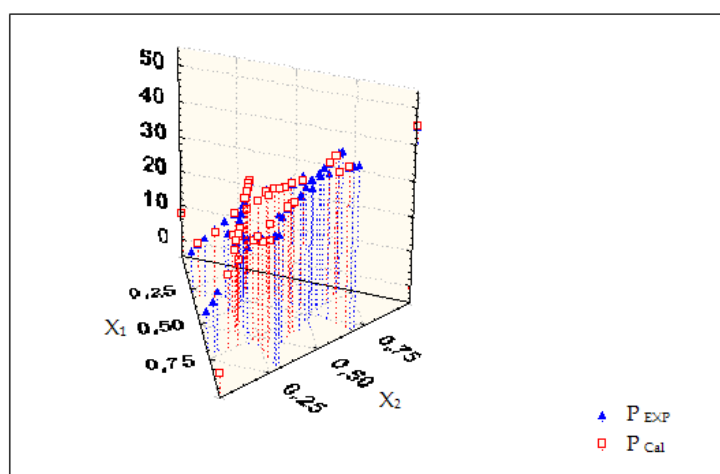


Figure III.24 : Représentation graphique des valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 1-butanol (1) + 1- hexène (2) + Toluène (3).

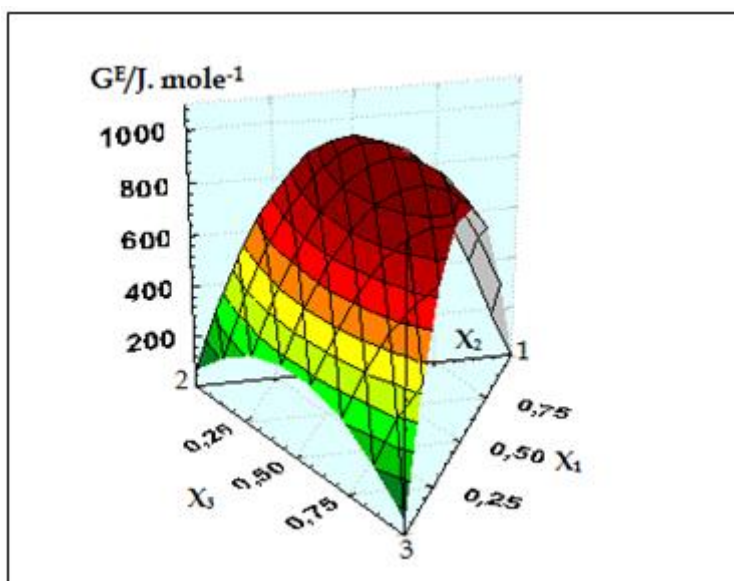


Figure III.25 : Représentation graphique de l'énergie de Gibbs d'excès calculée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

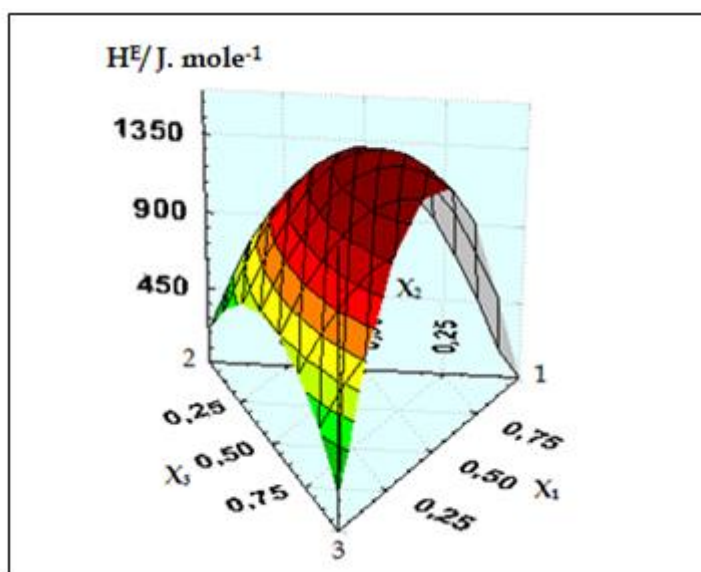


Figure III.26 : Représentation graphique de l'enthalpie molaire d'excès calculée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

III.6.2. Résultats pour le système 2-butanol(1) + 1-hexène (2) + Toluène (3)

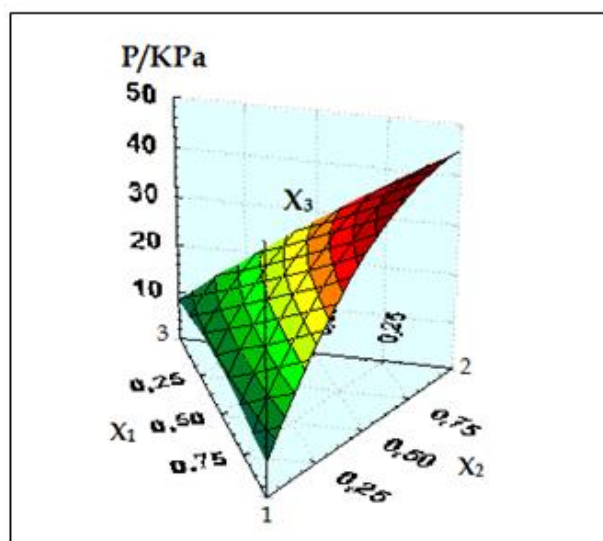


Figure III.27: Représentation graphique de la surface de pression calculée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

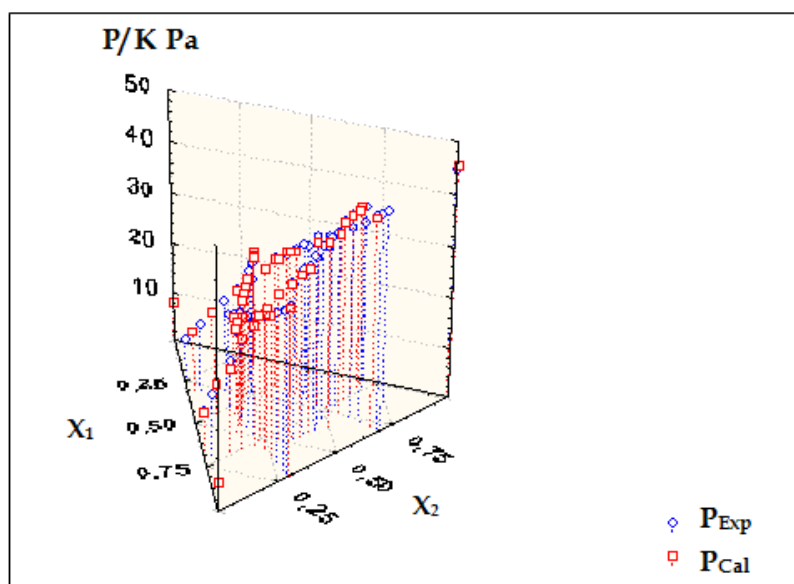


Figure III.28 : Comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 2-butanol (1) + 1- hexène (2) + Toluène (3).

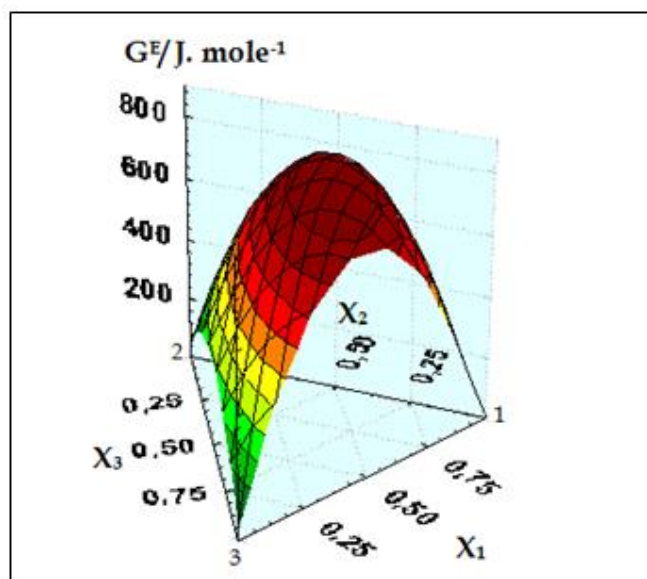


Figure III.29 : Représentation graphique de l'énergie de Gibbs d'excès calculée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

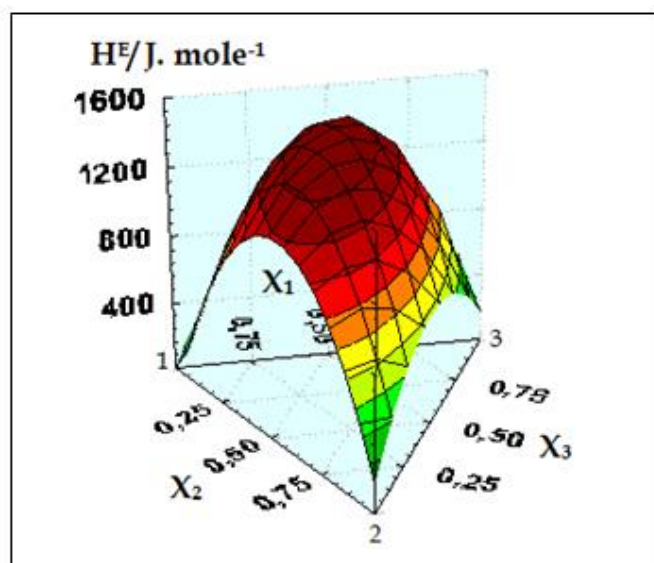


Figure III.30: Représentation graphique de l'enthalpie d'excès calculée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + 1-hexène (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

III.6.3. Résultats pour le système 1-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)

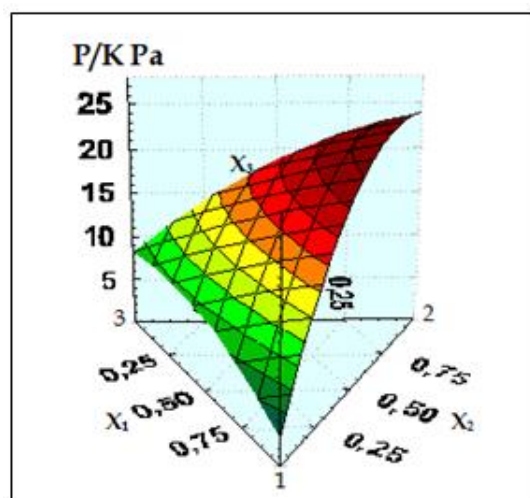


Figure III.31: Représentation graphique de la surface de pression calculée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

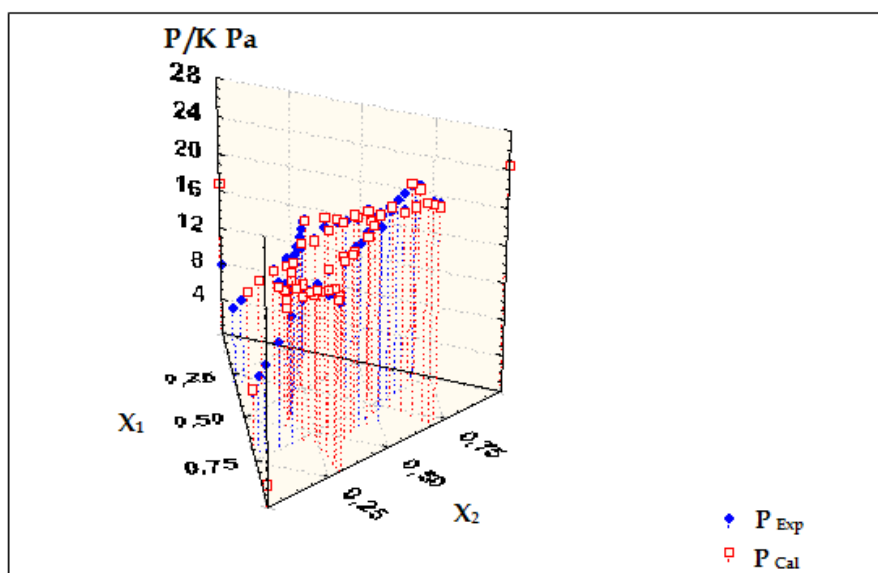


Figure III.32 : Comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).

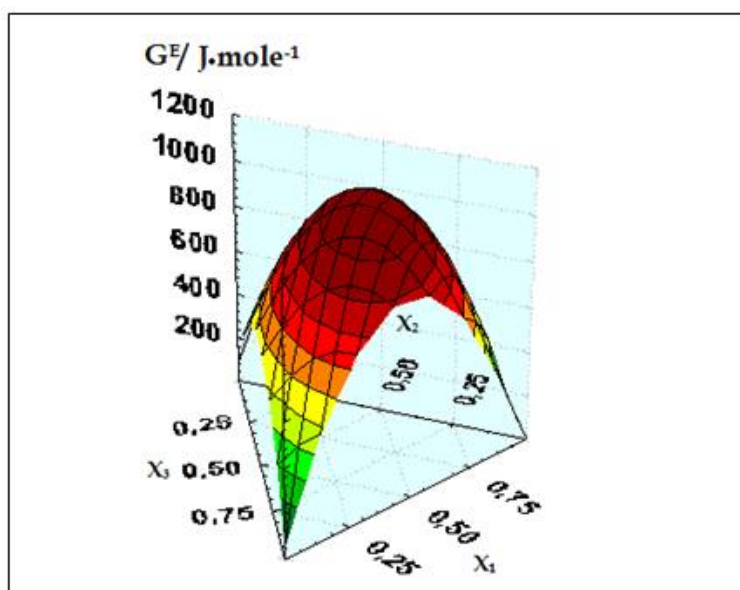


Figure III.33. : Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

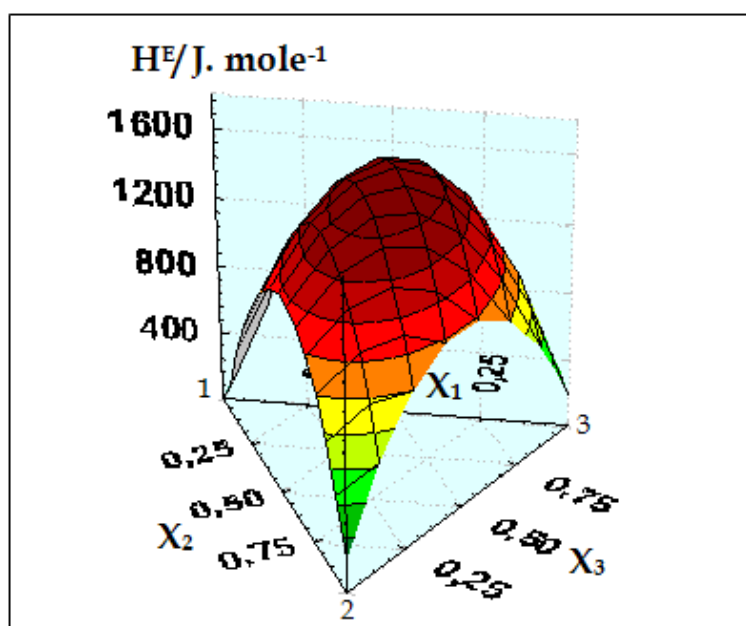


Figure III.34 : Représentation graphique de la surface l'enthalpie d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 1-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

III.6.4. Résultats pour le système 2-butanol(1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3)

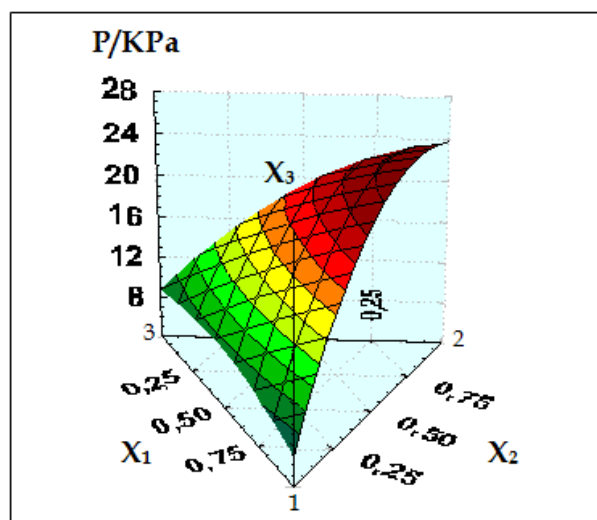


Figure III.35: Représentation graphique de la surface de pression représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

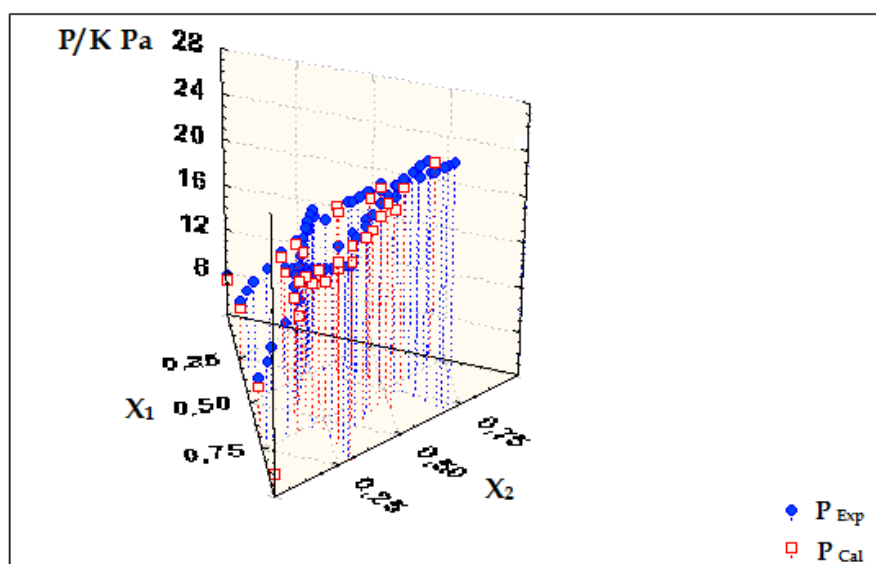


Figure III.36 : Comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles calculées par le modèle COSMO-RS pour le ternaire 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3).

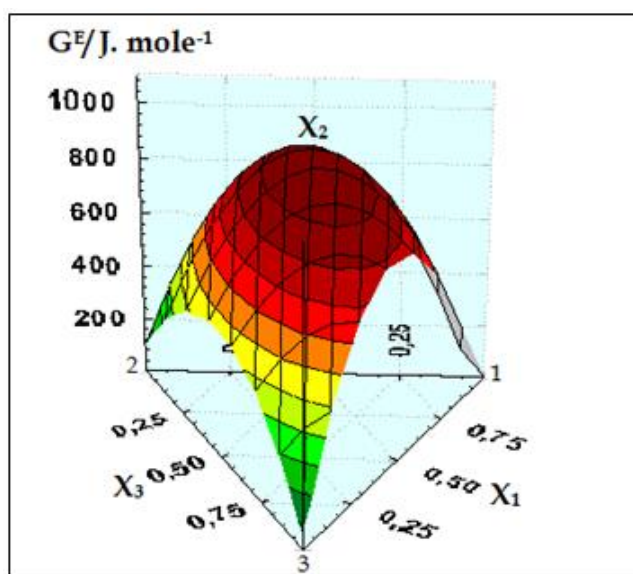


Figure III.37: Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

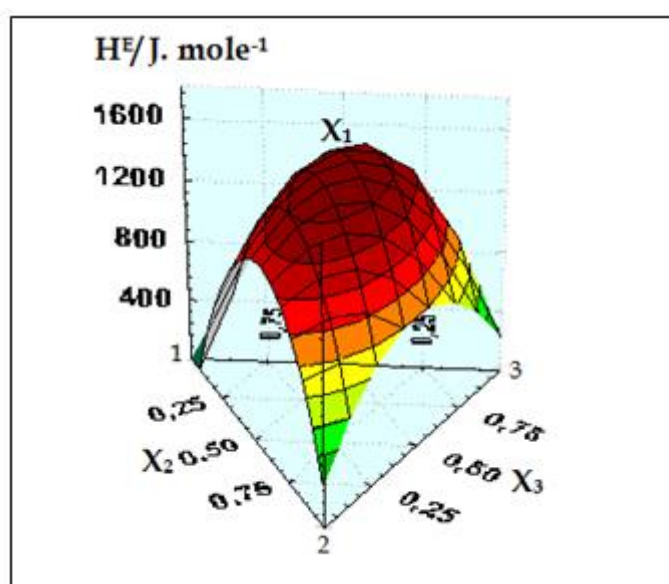


Figure III.38: Représentation graphique de la surface l'enthalpie d'excès représentée par le modèle COSMO-RS pour le système 2-butanol (1) + Cyclohexane (2) + Toluène (3) à 313.15 K.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbott, M. M.; Van Ness, H. C. Vapor-Liquid Equilibrium: Part III. Data Reduction with Precise Expressions for G^E . *AIChE J.* **1975**, *21*, 62-71.
- Abbott, M. M.; Floess, J. K.; Walsh, G. E., Jr.; Van Ness, H. C. Vapor-Liquid Equilibrium: Part IV Reduction of P-x Data for Ternary Systems. *AIChE J.* **1975**, *21*, 72-76.
- Ambrose, D.; Gdiassee, N. B. Vapor pressures and critical temperatures of some alkanolic acids: C_1 to C_{10} . *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *19*, 505-519.
- Barker, J. A. Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements. *Aust. J. Chem.* **1953**, *6*, 207-210.
- Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Negadi, L.; Martín, M. C.; AitKaci, A.; Villamañán, M. A. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing 1-butanol and hydrocarbons at 313.15. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2012**, *57*, 114-119.
- Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Negadi, L.; Martín, M. C. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing 2-butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, *57* (3), 982-987.
- Belabbaci, A.; Ghellai, S.; Villamañán, R. M.; Martín, M. C.; Negadi, L.; Villamañán, M. A. Phase Equilibrium Properties of Binary and Ternary Mixtures Containing 2-Butanol, 2,2,4-Trimethylpentane and 1-Hexene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, **2014**, *369*, 33-38.
- Belabbaci, A.; Ghezouali, C.; Villamañán, R. M.; Segovia, J. J.; Villamañán, M. A.; Negadi, L. Isothermal vapor-liquid equilibrium and molar excess Gibbs energies of two ternary systems containing either 1-butanol or 2-butanol+1-hexene + methylbenzene at 313.15K. *Fluid Phase Equilibria*, **2015**, *386*, 1-6.
- Brown, I. and Smith, F. Liquid-vapor equilibria. IX. The systems propanol + benzene and butanol+benzene at 45 °C. *Aust. J. Chem.* **1959**, *12*, 407-412.

Chamorro, C. R.; Segovia, J. J.; Martin, M. M.; Villamañan, M. A. J. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **47**, **2002**, 316-321.

Chamorro, C. R.; Martin, M. C.; Villamañan, M. A.; Segovia, J. J. Characterization and modeling of a gasoline containing 1,1-dimethylethyl methylether (MTBE), diisopropylether (DIPE) or 1,1-dimethylpropyl methylether (TAME) as fuel oxygenate based on new isothermal binary vapour-liquid data. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, **220**, 105-112.

Dymond, J. H.; Smith, E. B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures- A Critical Compilation; Clarendon Press: Oxford, **1980**.

DiElsi, D. P.; Patel, R. B.; Abbott, M. M.; Van Ness, H. C. Excess thermodynamic functions for ternary systems: 3. Total pressure data and GE for acetone-acetonitrile-methyl acetate at 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*. **1978**, **23**, 242-245.

Garriga, R.; Martinez, S.; Pérez, P.; Gracia, M. Thermodynamic excess properties of binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, **181**, 203-214.

Geiseler, G., Stihnel, K. and Quitzs, K. Excess behaviours of binary mixtures from isomeric butanols, *Z. Phys. Chem.* **1973**, **254**, 261-270 (in German).

Ghellai, S.; Belabbaci, A.; Villamanan, R. M.; Martin, M. C. Villamañan, M. A.; Negadi, L. Vapour-liquidequilibria of binary and ternary mixtures containing 1-butanol, 2,2,4-trimethylpentane and 1-hexene at T = 313.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, **2013**, **63**, 164-168.

Gibbs, R. E.; Van Ness, H. C. Vapor-liquid equilibria from total pressure measurements. A new apparatus. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, **11**, 410-413.

Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, **14**, 209-216.

Kemme, H. R.; Kreps, S. I. Vapor Pressure of Primary n-Alkyl Chlorides and Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **1969**, 14 (1), 98–102.

Margules, M. *Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss.* **1895**, 104, 1243

Munday, E. B.; Mullins, J. C.; Edie, D. D. Vapor Pressure Data for Methylbenzene, 1-Pentanol, 1-Butanol, Water, and 1-Propanol and for the Water and 1-Propanol System from 273.15 to 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1980**, 25, 191–194.

Negadi, L.; Belabbaci, A.; Ait-Kaci, A.; Jose, J. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria and Excess Enthalpies of (Propyl Ethanoate + Heptane), (Propyl Ethanoate + Cyclohexane), and (Propyl Ethanoate + 1-Hexene). *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, 52, 47–55.

Oracz, P. ; Kolasinska,G.; Vapour-Liquid Equilibria—III, Total Vapour Pressure Measurements For Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 1-Propanol and 1-Butanol with Benzene, Toluene and P-xylene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 35, **1987**, 253–278.

Oracz, P.; Goral, M.; Wilczek-Vera, G.; Warycha, S. Vapourliquid equilibria. VIII. The ternary system cyclohexane-methanol-acetone at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, 112, 291–306.

Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43, **1998**, 1021–1026.

TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons. Vapor Pressures; Thermodynamics Research Center. Texas A&M University: College Station. TX. **1973**.

Vapor Pressures and Densities. TRC-Thermodynamic Tables of Hydrocarbons and Non Hydrocarbons; Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System: College Station, TX, **1973**.

Villamañan, R. M.; Martin, M. C.; C. R, Chamorro; and Segovia J. J. *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, 51, 148–152.

Villamañan, R. M.; Vega-Maza, D.; Chamorro, C. R. ; Villamañan, M. A.; Segovia, J. J.

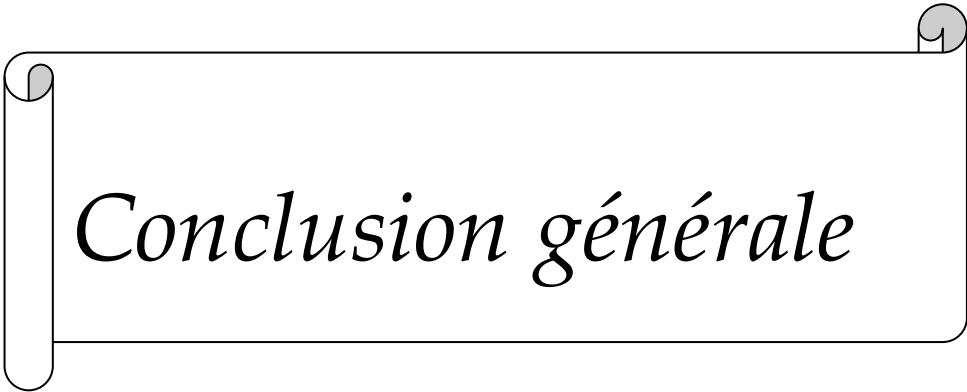
Journal of Chemical and Engineering Data, 53, **2008**, 247-251.

Villamañan, R. M.; Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Vega-Maza, D.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. Thermodynamics of fuels with a bio-synthetic component (IV): (Vapor + liquid) equilibrium data for the ternary mixture (ethyl 1,1-dimethylethyl ether + 1-hexene + methylbenzene) at T= 313.15K. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 41, 189–192.

Willingham, C. B.; Taylor, W. J.; Pignocco, J. M.; Rossini, F. D. Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **1945**, 35, 219–244.

Wohl, K. Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. *Chem. Eng. Prog.* **1953**, 49, 218–219.

http://www.prosim.net/bibliotheque/File/Brochures/fr_thermoproxim.pdf

A decorative horizontal scroll graphic with a light gray background and a thin black border. The scroll is unrolled in the center, with the ends of the scroll visible on the left and right sides, each featuring a small gray circular detail.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail fait partie d'un programme de recherche sur les équilibres liquide-vapeur relatif aux systèmes binaires et ternaires formés par des mélanges d'alcools-hydrocarbures. Ce programme a été développé entre notre groupe de recherche du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, LATA2M de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie) d'un côté, et celui du groupe THERMOCAL de l'université de Valladolid (Espagne) de l'autre côté.

Concernant les mesures expérimentales, un dispositif précis qui a été construit selon la conception originale de Van Ness, et basé sur une méthode statique a été utilisé. Ce montage expérimental nous a permis la détermination des équilibres liquide-vapeur à une température de 313,15K pour quatre systèmes ternaires.

Tout d'abord, l'appareil de mesure nous a permis de déterminer expérimentalement les pressions de vapeurs des produits à l'état pur, il s'agissait de :1-butanol, 2-butanol, 1-hexène, Cyclohexane, et Toluène ; ainsi que les équilibres liquide -vapeur des mélanges ternaires (1-butanol (1)+1-hexène (2)+Toluène (3)), (2-butanol(1)+1-hexène (2)+Toluène(3)), (1-butanol(1)+Cyclohexane (2)+Toluène(3)), (2-butanol(1)+ Cyclohexane (2)+Toluène(3)).

Il a été prouvé que les données expérimentales des corps purs obtenues dans ce travail sont en bon accord avec celles de la littérature.

Par ailleurs, une variété de modèles thermodynamiques prédictifs et semi-prédictifs ont été utilisés pour la corrélation de ces systèmes, il s'agit de :

- Modèles thermodynamique de coefficient d'activité : Wohl, Wilson, NRTL, UNIQUAC, et UNIFAC modifié (Dortmund).
- Le modèle prédictif de solvation de continuum diélectrique appliqué pour les solutions réelles : COSMO-RS.

Les grandeurs (P-x-T) des systèmes ternaires ont été utilisées afin d'estimer l'énergie de Gibbs et les paramètres d'interaction des modèles de Wohl, Wilson, NRTL et UNIQUAC.

L'application de ces modèles a permis de représenter et de prévoir l'énergie de Gibbs d'excès (enthalpie libre molaire d'excès (G^E)).

La thermodynamique de ces mélanges montre des fortes déviations du comportement idéal. Cela est peut-être dû aux fortes interactions de type hydrogène entre les molécules d'alcool menant à une association en chaîne.

Une analyse des résultats de corrélation a montré que c'est l'équation de Wilson qui est la mieux adaptée aux systèmes ternaires avec un faible écart par rapport aux autres modèles.

Le modèle de Wilson prédit mieux le système 2-butanol (1)+Cyclohexane (2) + Toluène (3) (rms $\Delta P=0,058\text{kP}$ ($>1\%$)).

Pour chaque système ternaire, le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) permet une bonne représentation qualitative (coté forme) des courbes $P(x_1, x_2)$. Par contre, du point de vue quantitatif, nous avons observé un écart bien prononcé entre les valeurs calculées et nos données expérimentales.

Finalement, et dans l'ensemble, l'application du modèle de solvation diélectrique continue appliqué aux solutions réelles (COSMO-RS) a mis en évidence sa capacité à reproduire les diagrammes $P(x_1, x_2)$, ainsi que $G^E(x_1, x_2)$.

Le plus qui a été établi dans cette partie pour chaque système ternaire, est le pouvoir de tracer les enthalpies molaires d'excès H^E en fonction des compositions de la phase liquide par la méthode COSMO-RS.

Des valeurs positives de l'enthalpie molaire d'excès H^E ont été observées dans toute la gamme des compositions de la phase liquide, chaque système ternaire représente donc un comportement endothermique. Ces résultats peuvent être expliqués par les fortes liaisons hydrogène existant entre les molécules de Butanol qui sont rompues lors du mélange.

En plus la capacité de la méthode COSMO-RS à prédire le comportement d'équilibre de phase des systèmes ternaires alcools-hydrocarbure, cette méthode peut

confirmer la nature des interactions (interaction hydrogène) pouvant exister entre les molécules de chaque mélange.

Il y a lieu de souligner que notre laboratoire de thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire LATA2M, est le premier en Algérie et pour l'instant le seul à posséder le logiciel COSMOTermX ce qui donne une certaine originalité à cette thèse de doctorat.

Les données expérimentales obtenues représentent une base de données fiable et surtout originale. En effet, la thèse actuelle a permis de mettre, à la disposition de la communauté scientifique, un nombre considérable de données expérimentales originales puisqu'elle a donné lieu à une publication parue dans un journal de spécialité (classe A) et a fait l'objet de plusieurs communications internationales.

En perspective, plusieurs travaux sont envisagés. En ce qui concerne l'aspect expérimental, nous pensons acquérir d'autres mesures comme celles de l'enthalpie molaire d'excès, les coefficients d'activité à dilution infinie, ainsi que les propriétés thermophysique (densité, volume d'excès) des mélanges binaires et ternaires déjà étudié afin de pouvoir analyser avec une haute précision leurs comportements thermodynamiques.

Concernant la modélisation de ces systèmes, nous pensons ainsi qu'il faudrait poursuivre le travail par d'autres modèles et équations d'état afin de caractériser leurs comportements thermodynamique et thermophysique.

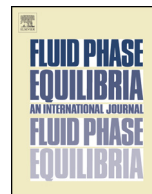
Productions scientifiques :

➤ Publications internationales :

- Belabbaci, A.; **Ghezouali**, C.; Villamañán, R. M.; Segovia J. J.; Villamañán, M. A.; Negadi, L. Isothermal vapor-liquid equilibrium and molar excess Gibbs energies of two ternary systems containing either 1-butanol or 2-butanol+1-hexene + methylbenzene at 313.15K. *Fluid Phase Equilibria*, **2015**, 386, 1-6.
- **Ghezouali**, C.; Belabbaci, A.; Villamanan, R. M.; Moreau, A. Villamañán, M. A.; Negadi, L. P-x isothermal equilibrium data for two ternary systems containinf long-chain bioalcohol: 1-butanol or 2-butanol+ cyclohexane+ methylbenzene at 313.15 submitted to *J. Chem. Thermodynamics*.

➤ Communications internationales :

- Latifa Negadi; **Chahrazed Ghezouali**; Miguel A. Villlllamanán; Rosa. M. Villamañán; Aouicha Belabbaci. Phase Equilibrium Properties of Ternary Mixtures Containing 1-Butanol (or 2-Butanol), Cyclohexane and Methylbenzene at 313.15. 2013 AIChE Annual Meeting (ISBN: 978-0-8169-1110-3).
- **Chahrazed Ghezouali**; Aouicha Belabbaci ; Rosa. M. Villamañán ; M. Carmen Martin; Amina Negadi; Miguel A. Villlllamanán; Latifa Negadi. Vapor Liquid Equilibria of Ternary Systems Containing 1-Butanol (or 2-Butanol), + 1-Hexene + Methylbenzene at 313.15. 2012 AIChE Annual Meeting.



Isothermal vapor–liquid equilibrium and molar excess Gibbs energies of two ternary systems containing either 1-butanol or 2-butanol + 1-hexene + methylbenzene at 313.15 K



Aouicha Belabbaci^a, Chahrazed Ghezouali^a, Rosa M. Villamañán^b, Jose J. Segovia^b, Miguel A. Villamañán^b, Latifa Negadi^{a,*}

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

^b Research Group TERMOCAL, Thermodynamics and Calibration, University of Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales, Paseo del Cauce 59, E-47011 Valladolid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 July 2014

Received in revised form 6 November 2014

Accepted 7 November 2014

Available online 11 November 2014

Keywords:

Isothermal vapor liquid equilibria

Total pressure cell

Excess Gibbs energy

1-Butanol

2-Butanol

1-Hexene

Methylbenzene

ABSTRACT

1- or 2-butanol are biomass derived alcohols and their behavior in multicomponent mixtures is important in modeling biofuels. To this respect, accurate isothermal vapor–liquid equilibrium (VLE) data are reported for two new ternary systems containing either 1-butanol or 2-butanol (1)+1-hexene (2)+methylbenzene (3) at 313.15 K. An accurate static technique consisting of an isothermal total pressure cell has been used for the measurements. Data reduction was done using Barker's method providing correlations for C^E . Wohl expansion, Wilson, NRTL and UNIQUAC correlations have been successfully applied to the mixtures.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Within the last years, *n*-butanol or bio-butanol, produced from biomass sources has emerged as a promising fuel candidate in the transportation sector thanks to the advances in the fermentation process for *n*-butanol production. Compared to bio-ethanol, the most widely produced biofuel at present, *n*-butanol presents several advantages including higher energy density, lower vapor pressure, lower affinity to water, and the ability to be transported via existing fuel distribution pipelines [1].

The mixtures of this alcohols and hydrocarbons are asymmetrical systems with very highly nonideal behavior, they are also typical systems in petrochemical industry and engineering. It is of great interest and practical importance to investigate their phase equilibrium behavior and the other thermodynamic properties [2].

Our work is part of a research program on the thermodynamic characterization of binary and ternary mixtures, formerly containing oxygenated additives (ethers and alcohols) employed as

octane enhancing compounds in gasolines, and presently as biogenic compounds used in biofuels.

We have selected different key gasoline substitution hydrocarbons (paraffins, cycloparaffins, aromatics and olefins) generating different ternary systems as the starting testing ground to multicomponent mixtures models. In previous papers [3–6], we have published the study of vapor–liquid equilibrium (VLE) for binary and ternary systems containing 1-butanol, 2-butanol and several of such type of hydrocarbons at 313.15 K.

As continuation of our research program on biofuels, we present in this paper an experimental determination of isothermal vapor–liquid equilibrium data for two new ternary systems 1-butanol (1)+1-hexene (2)+methylbenzene (3) and 2-butanol (1)+1-hexene (2)+methylbenzene (3) at 313.15 K. The general purpose of the program is to select a representative member of each of the principal classes of hydrocarbons present in gasoline and to study their behavior in mixtures with butanol.

2. Experimental

2.1. Materials

The chemicals used in this study were 1-butanol, 2-butanol, 1-hexene and methylbenzene. The suppliers, CAS#, formulas, and

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

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

Nomenclature	
List of symbols	
$A_{ij}, A_{ji}, b_{ij}, b_{ji}, (u_{ij}-u_{jj})$ and $(u_{ji}-u_{ii})$	adjustable parameters of the correlation models
B_{ii}, B_{ij}, B_{jj}	second virial coefficients
C_0, C_1, C_2	parameters in Eq. (2)
g^E	molar excess Gibbs energy
i, j	constituent identification
lit.	literature value
max	maximum value of the indicated quantity
P	total pressure
P_i^{sat}	vapor pressure of pure constituent i
R	universal gas constant
rms	root mean square
T	absolute temperature
V_i^j	molar volume of pure liquid $i = 1, 2, 3$
x	mole fraction, liquid phase
y	mole fraction, vapor phase
Greek letters	
Δ	signifies difference
$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}, \eta_{ij}, \eta_{ji}$	parameters in Eq. (3)
α_{ji}	adjustable parameter
α'_{ji}	of the NRTL model

purities of the pure components are shown in Table 1. All liquids were thoroughly degassed before measurements by a modified distillation method based on the one suggested by Van Ness and Abbott [7] and kept in glass balloons equipped with leak-proof valves. In Table 2, the vapor pressures of the pure constituents measured in this work are compared with those reported in the literature as a check for complete degassing and purity.

2.2. Apparatus and procedure

An accurate static VLE apparatus, consisting of an isothermal total pressure cell, is used to measure the vapor–liquid equilibrium parameters for binary and ternary mixtures. The apparatus and measuring technique is based on that suggested by Van Ness and co-workers [8,9] and its earlier performance was described in a previous paper [10]. Three positive displacement pumps, of 100 mL capacity (Ruska, model 2200-801), were used to inject known volumes of pure degassed components into the cell, immersed in a high-precision water bath (Hart Scientific model 6020) assuring a temperature stability of ± 0.5 mK and being thermostated to $T=313.15$ K. Pump resolution was 0.01 mL, with an estimated injected volume uncertainty of ± 0.03 mL.

Table 1
CAS#, formulas, suppliers and purities of chemicals used in this study.

Component	CAS#	Formula	Supplier	Mass fraction purity
1-Butanol	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	Fluka Chemie AG	>0.998
2-Butanol	78-92-2	C ₄ H ₁₀ O	Sigma–Aldrich	>0.999
1-Hexene	592-41-6	C ₆ H ₁₂	Fluka Chemie AG	>0.995
Methylbenzene	108-88-3	C ₇ H ₈	Aldrich	>0.999

Cell is a cylindrical stainless steel piece with an estimated total volume of 180 mL provided with an externally operated magnetic stirrer. Initially, about 50 mL of one component is injected into the evacuated cell, and the vapor pressure is recorded. The second or third component is then injected in appropriate proportions to achieve a desired composition. The total mass injected is determined accurately from the volume differences corresponding to the initial and final positions of the pistons, the temperature of the injectors, and the densities for the injected components. The composition of the liquid phase is close to the overall composition, which was corrected taking into account the vapor space of the cell assuming a two-term virial equation behavior for it and then determining its composition by data reduction, leading to an estimated uncertainty in the mole fraction of 0.05%.

Experimental values of total vapor pressure for the ternary mixtures is obtained by adding incremental amounts of the third species, k , to a binary mixture of species i and j , loaded previously into the cell at a fixed temperature. Runs follow paths of constant x_i/x_j , and data are collected along six ternary dilution lines, which have their start point in each of the corresponding two constituent binaries at concentrations close to 0.3 and 0.7, finishing at a mole fraction of around 0.5 of the third component added to the base binary solution.

Temperature is measured by a calibrated platinum resistance thermometer (SDL model 5385/100) connected to an a.c. resistance bridge (ASL model F250) with temperature resolution of 1 mK. The estimated uncertainty of the temperature measurement is ± 10 mK. Pressure is measured using a differential pressure cell provided with a null indicator (Ruska models 2413-705 and 2416-711, respectively). When atmospheric air balances the vapor pressure of the cell, a Bourdon fused quartz precision pressure gauge (Texas Instruments model 801) indicates the pressure with an estimated uncertainty of ± 5 Pa in the 125 kPa capsule range. Both temperature and pressure devices were calibrated using our own standards traceable to S.I. units through the Spanish National Accreditation Agency (ENAC). All the uncertainties were estimated using the recommended guide EA-4/02 [11] with a coverage factor of 2 that corresponds to a coverage probability of approximately 95%.

3. Experimental results and correlations

The use of the measuring technique described above allows a static equilibrium between phases, ensuring a true thermodynamic equilibrium. Given a set of equilibrium x, P data at constant T , thermodynamics allows calculation of the y values. Data reduction for the ternary mixtures was done by Barker's method [12] according to well-established procedures [13,14].

The objective function was the sum of the squared absolute deviations in pressure:

$$F.O = \sum (P_{calc} - P_{exp})^2 \tag{1}$$

The virial equation of state, truncated after the second term, has been used to take into account the non-ideality of the vapor phase. The pure component and interaction second virial coefficients, used to account of the non-ideality of the vapor phase, were calculated by the Hayden and O'Connell method [15] using the coefficients given by Dymond and Smith [16]. These values and other related properties used in the data reduction are given in Table 3.

Table 4 shows experimental values of total pressure and mole fractions of liquid phase for the two ternary systems studied, 1-butanol or 2-butanol + 1-hexene + methylbenzene at 313.15 K. The three-parameter Wohl equation [17] used in the data reduction includes parameters of the binary system constituents (g_{ij})

Table 2Average values of experimental vapor pressures (p_i^{sat}) for the pure compounds measured in this work and literature values (p_i^{sat} (lit)) at $T = 313.15 \text{ K}$.^a

Compounds	1-Butanol ($i = 1$)	2-Butanol ($i = 2$)	1-Hexene ($i = 3$)	Methylbenzene ($i = 4$)
p_i^{sat} (exp)/kPa ^b	2.506	6.050	45.002	7.876
p_i^{sat} (lit)/kPa	2.502 ^c	6.058 ^h	44.962 ^l	7.877 ^c
	2.516 ^d	6.055 ⁱ	44.959 ^m	7.875 ^q
	2.464 ^e	6.048 ^j	44.979 ⁿ	7.897 ^r
	2.550 ^f	6.017 ^k	45.050 ^o	7.886 ^s
	2.49 ^g		45.030 ^p	7.880 ^t

^a $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$.^b $u(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.^c Reported by belabbaci et al. [3].^d Reported by Oracz et al. [22].^e Calculated according to Brown et Smith [23].^f Calculated according to Geiseler et al. [24].^g Calculated from Antoine equation using constants reported by Kemme et al. [25].^h Reported by belabbaci et al. [4].ⁱ Reported by Villamañan et al. [26].^j Reported by Garriga et al. [27].^k Reported by Ambrose et al. [28].^l Reported by Villamañan et al. [29].^m Reported by Chamorro et al. [30].ⁿ Reported by Segovia [31].^o Calculated from the Antoine equation using constants reported in TRC [32].^p Calculated from the Antoine equation using constants reported by Reid et al. [33].^q Reported by Villamañan et al. [34].^r Reported by Chamorro et al. [35].^s Calculated from the Antoine equation using constants reported in NIST (coefficients calculated by NIST from Ref. [36]).^t Reported by Munday et al. [37].

$$g_{123} = \frac{G^E}{RT} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (C_0 + C_1x_1 + C_2x_2)x_1x_2x_3 \quad (2)$$

C_0 , C_1 and C_2 are adjustable parameters found by regression of the ternary data and g_{ij} are the binary systems parameters coming from Margules equation [18].

$$g_{ij} = \frac{G^E}{x_i x_j RT} = [A_{ij}x_i + A_{ij}x_j - (\lambda_{ji}x_i + \lambda_{ij}x_j)x_i x_j + (\eta_{ji}x_i + \eta_{ij}x_j)x_i^2 x_j^2] \quad (3)$$

where parameters A_{ij} , A_{ji} , λ_{ij} , λ_{ji} , η_{ij} and η_{ji} were obtained by regression of the binary data. The binary systems involved in the ternary have been already published [3–6,35].

On the other hand, the Wilson [19], NRTL [20] and UNIQUAC [21] models have been used for fitting ternary systems. The expressions for the molar excess Gibbs energy are given respectively by:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln(\sum_j x_j A_{ij}) \text{ where } A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left[\frac{-\lambda_{ij}}{RT}\right] \quad (4)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j A_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \text{ where } A_{ij} = \frac{b_{ij}}{RT} \quad (5)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\vartheta_i}{q_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \vartheta_j A_{ji} \right) \text{ where } A_{ij} = \exp\left[-\frac{(u_{ij} - u_{jj})}{RT}\right] \quad (6)$$

where $G_{ji} = \exp(-a_{ji} A_{ji})$, $\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$, $z = 10$.

Where A_{ij} and A_{ji} are the dimensionless adjustable parameters.

The dimensional adjustable parameters are, b_{ij} and $(u_{ij} - u_{jj})$ of Wilson, NRTL and UNIQUAC models respectively, are given in the Tables 5. The parameter α_{ji} of the NRTL model has also been adjusted.

The results of data correlation for the two ternary systems are summarized in Table 5. This table contains the adjustable parameter values, the root-mean-square of the difference between the experimental and the calculated pressures (rms ΔP) and the maximum value deviation of the pressure (max ΔP).

4. Discussion

Concerning the system 1-butanol (1)+1-hexene (2)+methylbenzene (3), the results of the correlations give a root mean square pressure residuals between 0.096 kPa for Wilson equation and 0.260 kPa for the Wohl expansion, with a maximum value of the absolute deviation in pressure ranging from 0.404 kPa for the

Table 3Molar volumes of pure liquids (V_i^L), van der Waals molecular volumes (r_i), surfaces (q_i) and second virial coefficients (B_{ii}, B_{ij}) calculated by the method of Hayden et al. [15] at $T = 313.15 \text{ K}$ used for the calculations.

Compounds	1-Butanol ($i = 1$)	2-Butanol ($i = 2$)	1-Hexene ($i = 3$)	Methylbenzene ($i = 4$)
$V_i^L/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$ ^a	93	94	129	109
$B_{11}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	−5179.5		−1162.0	−1336.5
$B_{12}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$		−3241.8	−1142.4	−1311.8
$B_{13}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	−1162.0	−1142.4	−1510.1	−1859.0
$B_{14}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	−1336.5	−1311.8	−1859.0	−2105.7
r_i ^b	3.9243	3.9235	4.2697	3.9228
q_i ^b	3.668	3.664	3.644	2.968

^a Reported in TRC [38].^b Calculated from Ref. [39].

Table 4Experimental total pressure (P) for the ternary systems at $T=313.15\text{ K}^a$ and at various compositions of the liquid phase ($x_1\ x_2$).

x_1^c	x_2^c	$P\text{ (kPa)}^b$	x_1^c	x_2^c	$P\text{ (kPa)}^b$
1-Butanol (1)+1-hexene (2)+methylbenzene (3)					
1.0000	0.0000	2.514	1.0000	0.0000	2.517
0.7001	0.2999	32.644	0.6996	0.0000	6.882
0.6807	0.2916	31.543	0.6776	0.0313	9.625
0.6647	0.2848	30.616	0.6631	0.0521	11.991
0.6295	0.2698	28.708	0.6289	0.1010	16.161
0.5943	0.2548	26.936	0.5961	0.1479	19.215
0.5592	0.2399	25.292	0.5609	0.1982	22.636
0.5240	0.2249	23.743	0.5276	0.2457	25.131
0.4890	0.2099	22.311	0.4912	0.2977	27.614
0.4539	0.1949	20.963	0.4574	0.3461	29.591
0.4188	0.1799	19.707	0.4220	0.3966	31.439
0.3837	0.1649	18.524	0.3857	0.4485	33.144
0.3487	0.1499	17.406	0.3506	0.4987	34.622
0.0000	1.0000	44.985	0.0000	1.0000	44.990
0.3029	0.6971	42.046	0.0000	0.6975	34.711
0.2952	0.6794	41.106	0.0255	0.6797	34.957
0.2874	0.6615	40.108	0.0504	0.6623	34.846
0.2723	0.6267	38.233	0.1157	0.6168	34.455
0.2569	0.5915	36.375	0.1507	0.5924	34.224
0.2417	0.5564	34.604	0.2003	0.5577	33.840
0.2264	0.5214	32.851	0.2504	0.5228	33.447
0.2112	0.4865	31.162	0.3009	0.4876	33.009
0.1960	0.4515	29.510	0.3508	0.4527	32.530
0.1808	0.4166	27.883	0.4010	0.4178	31.987
0.1656	0.3817	26.279	0.4510	0.3829	31.327
0.1505	0.3469	24.693	0.5010	0.3481	30.574
0.0000	0.0000	7.890	0.0000	0.0000	7.883
0.2987	0.0000	8.233	0.0000	0.3010	21.120
0.2896	0.0306	10.298	0.0254	0.2933	21.347
0.2813	0.0582	11.943	0.0505	0.2857	21.357
0.2681	0.1026	14.439	0.1002	0.2708	21.235
0.2528	0.1538	17.070	0.1503	0.2557	21.043
0.2394	0.1986	19.214	0.2006	0.2405	20.811
0.2242	0.2495	21.466	0.2506	0.2255	20.552
0.2096	0.2984	23.474	0.3006	0.2104	20.263
0.1951	0.3468	25.360	0.3506	0.1954	19.941
0.1797	0.3985	27.264	0.4006	0.1804	19.575
0.1647	0.4486	29.005	0.4506	0.1653	19.147
0.1500	0.4978	30.642	0.5006	0.1503	18.654
2-Butanol (1)+1-hexene (2)+methylbenzene (3)					
1.0000	0.0000	6.052	1.0000	0.0000	6.049
0.7040	0.2960	33.164	0.6991	0.0000	9.525
0.6862	0.2886	32.319	0.6778	0.0304	12.333
0.6685	0.2812	31.317	0.6615	0.0538	14.286
0.6330	0.2664	29.459	0.6270	0.1030	17.981
0.5976	0.2516	27.763	0.5932	0.1514	21.145
0.5612	0.2364	26.159	0.5591	0.2001	23.934
0.5267	0.2219	24.747	0.5242	0.2501	26.437
0.4915	0.2071	23.402	0.4903	0.2985	28.595
0.4562	0.1923	22.138	0.4562	0.3474	30.527
0.4213	0.1777	20.957	0.4215	0.3969	32.308
0.3858	0.1627	19.824	0.3860	0.4478	33.981
0.3503	0.1478	18.719	0.3513	0.4974	35.472
0.0000	1.0000	45.013	0.0000	1.0000	45.019
0.3023	0.6977	42.897	0.0000	0.6971	34.759
0.2948	0.6805	42.010	0.0253	0.6795	35.411
0.2870	0.6626	41.052	0.0503	0.6620	35.545
0.2718	0.6276	39.201	0.1008	0.6268	35.458
0.2565	0.5924	37.405	0.1505	0.5921	35.423
0.2413	0.5572	35.649	0.2011	0.5569	34.452
0.2260	0.5221	33.937	0.2511	0.5220	34.363
0.2108	0.4871	32.280	0.3013	0.4870	34.089
0.1956	0.4521	30.645	0.3514	0.4521	33.322
0.1805	0.4172	29.029	0.4015	0.4172	32.829
0.1653	0.3822	27.431	0.4516	0.3823	32.170
0.1502	0.3473	25.815	0.5016	0.3475	31.389
0.0000	0.0000	7.880	0.0000	0.0000	7.878
0.2996	0.0000	10.086	0.0000	0.2998	21.081
0.2910	0.0287	11.960	0.0252	0.2922	21.617
0.2832	0.0548	13.471	0.0505	0.2846	21.991
0.2689	0.1025	16.027	0.1003	0.2697	22.158
0.2552	0.1483	18.304	0.1504	0.2547	22.112
0.2395	0.2005	20.692	0.2004	0.2397	21.978
0.2253	0.2481	22.716	0.2503	0.2247	21.781

Table 4 (Continued)

x_1^c	x_2^c	P (kPa) ^b	x_1^c	x_2^c	P (kPa) ^b
0.2098	0.2997	24.786	0.3003	0.2097	21.532
0.1950	0.3492	26.642	0.3503	0.1948	21.240
0.1802	0.3985	28.391	0.4004	0.1798	20.896
0.1654	0.4479	30.081	0.4504	0.1648	20.504
0.1506	0.4972	31.681	0.5004	0.1498	20.052

^a $u(T) = \pm 0.01$ K.^b $u(P) = \pm 5$ Pa.^c $u(x_1) = \pm 0.0005$.**Table 5**

Parameters of the models used for the ternary systems at $T = 313.15$ K. Together with the root mean square deviation of pressure (rms ΔP (kPa)) and the maximum value of the deviation (max) ΔP (kPa).

	Wilson $\lambda_{ij}/J \text{ mol}^{-1}$	NRTL $b_{ij}/J \text{ mol}^{-1}$	UNIQUAC $(u_{ij}-u_{jj})/J \text{ mol}^{-1}$	Wohl
1-Butanol (1) + 1-hexene (2) + methylbenzene (3)				
	$\lambda_{12} = 6968.3084$	$b_{12} = 2358.3621$	$(u_{12}-u_{22}) = -796.9487$	$C_0 = 4.5702$
	$\lambda_{21} = 539.5299$	$b_{21} = 5309.8315$	$(u_{21}-u_{11}) = 2582.7060$	$C_1 = -2.1726$
	$\lambda_{13} = 4596.6587$	$b_{13} = 2364.1023$	$(u_{13}-u_{33}) = -416.6039$	$C_2 = -0.2344$
	$\lambda_{31} = 1009.3908$	$b_{31} = 3766.7175$	$(u_{31}-u_{11}) = 1613.8164$	
	$\lambda_{23} = 222.9083$	$b_{23} = 533.4853$	$(u_{23}-u_{33}) = 545.1832$	
	$\lambda_{32} = 664.2026$	$b_{32} = 313.9182$	$(u_{32}-u_{22}) = -304.8008$	
		$\alpha_{12} = 0.5430$		
		$\alpha_{13} = 0.6107$		
		$\alpha_{23} = 0.3000$		
rms ΔP /kPa	0.096	0.104	0.208	0.260
max ΔP /kPa	0.404	0.415	0.651	0.625
2-Butanol (1) + 1-hexene (2) + methylbenzene (3)				
	$\lambda_{12} = 5955.7450$	$b_{12} = 2554.7336$	$(u_{12}-u_{22}) = -752.6565$	$C_0 = 3.8150$
	$\lambda_{21} = 370.6908$	$b_{21} = 4576.0281$	$(u_{21}-u_{11}) = 2340.8209$	$C_1 = -1.5816$
	$\lambda_{13} = 3833.4801$	$b_{13} = 3076.1908$	$(u_{13}-u_{33}) = -121.5813$	$C_2 = 0.2577$
	$\lambda_{31} = 1495.3435$	$b_{31} = 3517.3519$	$(u_{31}-u_{11}) = 1217.1346$	
	$\lambda_{23} = -164.2078$	$b_{23} = 692.6417$	$(u_{23}-u_{33}) = 844.5620$	
	$\lambda_{32} = 1030.2393$	$b_{32} = 99.2180$	$(u_{32}-u_{22}) = -556.3809$	
		$\alpha_{12} = 0.6176$		
		$\alpha_{13} = 0.7263$		
		$\alpha_{23} = 0.3000$		
rms ΔP /kPa	0.105	0.114	0.182	0.242
max ΔP /kPa	0.353	0.354	0.535	0.712

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{(P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2}{n-p}}$$

n: number of data points measured.

p: number of adjustable parameters model.

max ΔP = max (calculated pressure – experimental pressure).

Wilson model to 0.651 kPa for UNIQUAC. The best fit is therefore the Wilson correlation.

For the second ternary system in which 1-butanol is substituted by 2-butanol, the root-mean-square pressure deviation varies from 0.105 kPa using the Wilson model to 0.242 kPa for Wohl expansion, with a maximum value of the absolute deviation in pressure

ranging from 0.353 kPa for the Wilson model to 0.712 kPa for Wohl expansion. These data indicate that Wilson correlation leads also to the best fitting of experimental results.

Figs. 1 and 2 show the oblique view pressure reduced by Wilson model, for each ternary system, we note that the total equilibrium pressure increases from the value of the saturation pressure of the

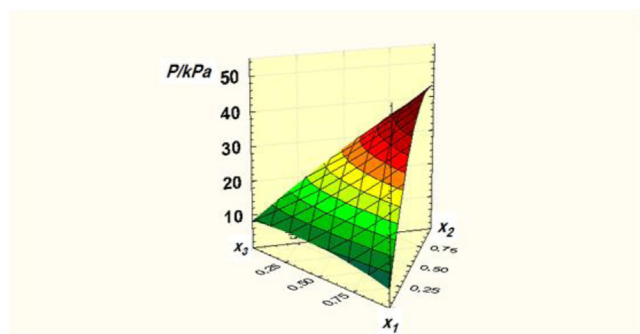


Fig. 1. Oblique view of the pressure surface reduced by Wilson model for the ternary system 1-butanol (1) + 1-hexene (2) + methylbenzene (3) at $T = 313.15$ K.

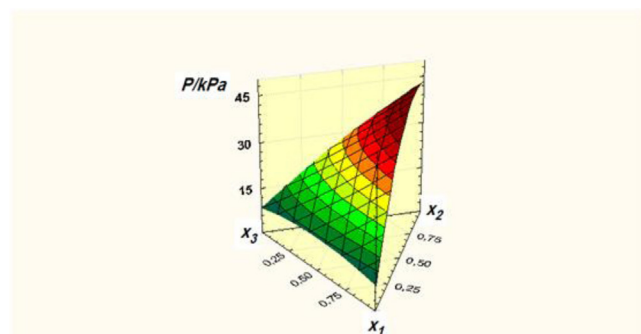


Fig. 2. Oblique view of the pressure surface reduced by Wilson model for the ternary system 2-butanol (1) + 1-hexene (2) + methylbenzene (3) at $T = 313.15$ K.

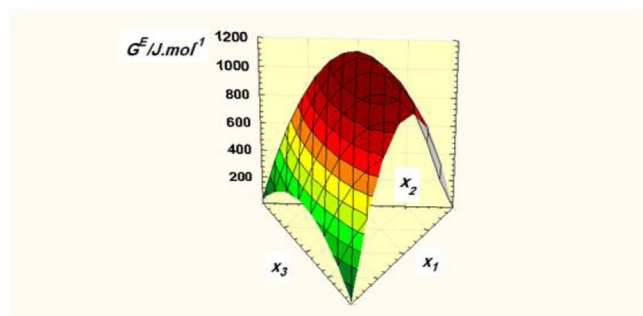


Fig. 3. Oblique view of the excess Gibbs surface reduced by Wilson model for the ternary system 1-butanol (1) + 1-hexene (2) + methylbenzene (3) at $T = 313.15$ K.

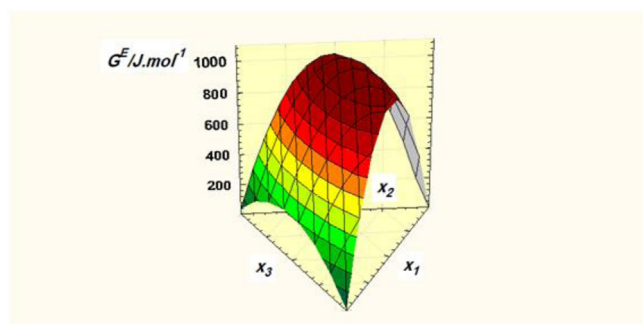


Fig. 4. Oblique view of the excess Gibbs surface reduced by Wilson model for the ternary system 2-butanol (1) + 1-hexene (2) + methylbenzene (3) at $T = 313.15$ K.

less volatile compound (1-butanol or 2-butanol) to the saturation pressure of the more volatile compound (1-hexene).

Finally, Figs. 3 and 4 show the oblique view excess Gibbs energy surfaces reduced by Wilson model. The two measured ternary systems show positive deviations from ideality, and the molar excess Gibbs energy also increases up to a maximum value, which corresponds to that of the least ideal constituent binary. The ternary system with 1-butanol separates more from the ideal behavior than the one for 2-butanol, showing as maximum value of G^E , 1096 J mol^{-1} at the binary mole fraction of 1-butanol of 0.45 versus a corresponding maximum value of around 1009 J mol^{-1} at the same binary mole fraction of 2-butanol for the second ternary, indicating the influence of the $-\text{OH}$ group position in the behavior of the mixture.

5. Conclusion

VLE data for the ternary mixtures containing 1-butanol, 2-butanol and hydrocarbons were measured at $T = 313.15$ K using a static device. The correlation was carried out by using Wilson, NRTL, UNIQUAC, and Wohl models, the good results were obtained in the prediction of the total pressure for these systems.

Acknowledgements

The present work has been done in the framework of an international project of the Spanish Agency for International Cooperation and Development (AECID/MAEC)-International Project: C/033908/10, and the existing International Cooperation

Agreement with the University of Valladolid (Valladolid, Spain), using the experimental equipment of the TERMOCAL Research Group. The authors are also grateful for the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) Project ENE2009-14644-C

References

- [1] Y. Zhang, K. Kumar, C. Sung, Department of Mechanical Engineering, University of Connecticut, Storrs, CT 06269. AIAA 2011-92.
- [2] G.H. Chen, Q. Wang, Z.M. Ma, X.H. Yan, S.J. Han, J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 361–366.
- [3] A. Belabbaci, R.M. Villamañán, L. Negadi, M.C. Martín, A. Ait Kaci, M.A. Villamañán, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 114–119.
- [4] A. Belabbaci, R.M. Villamañán, L. Negadi, M.C. Martín, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 982–987.
- [5] S. Ghellai, A. Belabbaci, R.M. Villamañán, M.C. Martín, L. Negadi, M.A. Villamañán, J. Chem. Thermodyn. 63 (2013) 164–168.
- [6] A. Belabbaci, S. Ghellai, R.M. Villamañán, M.C. Martín, M. Villamañán, L.A. Negadi, Fluid Phase Equilib. 369 (2014) 33–38.
- [7] H.C. Van Ness, M.M.A. Abbott, Ind. Eng. Chem. Fundam. 17 (1978) 66–67.
- [8] R.E. Gibbs, H.C. Van Ness, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11 (1972) 410–413.
- [9] D.P. DiElsi, R.B. Patel, M.M. Abbott, H.C. Van Ness, J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 242–245.
- [10] J.J. Segovia, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, Fluid Phase Equilib. 133 (1997) 163–172.
- [11] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European co-operation for Accreditation, EA4-02 (1999).
- [12] J.A. Barker, Aust. J. Chem. 6 (1953) 207–210.
- [13] M.M. Abbott, H.C. Van Ness, AIChE J. 21 (1975) 62–71.
- [14] M.M. Abbott, J.K. Floess, G.E. Walsh Jr., H.C. Van Ness, AIChE J. 21 (1975) 72–76.
- [15] J.G. Hayden, J.P. O'Connell, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 14 (1975) 209–216.
- [16] J.H. Dymond, E.B. Smith, Clarendon Press Oxford (1980).
- [17] K. Wohl, Chem. Eng. Prog. 49 (1953) 218–219.
- [18] M. Margules, Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. 104 (1895) 1243.
- [19] G.M.J. Wilson, Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127–130.
- [20] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135–144.
- [21] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21 (1975) 116–128.
- [22] P. Oracz, G. Kolasinska, Fluid Phase Equilib. 35 (1987) 253–278.
- [23] I. Brown, F. Smith, Aust. J. Chem. 12 (1959) 407–412.
- [24] G. Geiseler, K. Stihnel, K. Quitzs, Phys. Chem. 254 (1973) 261–270 (in German).
- [25] H.R. Kemme, S.I. Kreps, J. Chem. Eng. Data 14 (1969) 98–102.
- [26] R.M. Villamañán, M.C. Martín, C.R. Chamorro, J.J. Segovia, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 148–152.
- [27] R. Garriga, S. Martínez, P. Pérez, M. Gracia, Fluid Phase Equilib. 181 (2001) 203–214.
- [28] D. Ambrose, N.B. Giassee, J. Chem. Thermodyn. 19 (1987) 505–519.
- [29] R.M. Villamañán, D. Vega-Maza, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 247–251.
- [30] C.R. Chamorro, J.J. Segovia, M.M. Martín, M.A.J. Villamañán, J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 316–321.
- [31] J.J. Segovia, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 1021–1026.
- [32] TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons. Vapor Pressures; Thermodynamics Research Center. Texas A&M University: College Station, TX, 1973.
- [33] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, New York, 1987.
- [34] R.M. Villamañán, J.J. Segovia, M.C. Martín, D. Vega-Maza, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 189–192.
- [35] C.R. Chamorro, M.C. Martín, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, Fluid Phase Equilib. 220 (2004) 105–112.
- [36] C.B. Willingham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco, E.D.J. Rossini, Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.) 35 (1945) 219–244.
- [37] E.B. Munday, J.C. Mullins, D.D. Edie, J. Chem. Eng. Data 25 (1980) 191–194.
- [38] Vapor Pressures and Densities. TRC-Thermodynamic Tables of Hydrocarbons and Non Hydrocarbons; Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System: College Station, TX, 1973.
- [39] J. Gmehling, P. Rasmussen, F. Fredenslund, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 2, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21 (1982) 118–127.

Résumé : Notre travail représente une contribution à un programme de recherche consistant à caractériser d'un point de vue thermodynamique les mélanges binaires et ternaires formés par des additifs oxygénés et des hydrocarbures.

Les mesures expérimentales des ELV des corps purs et des mélanges ont été effectuées à 313,15K en utilisant un appareil statique.

Les données expérimentales ont été utilisées afin de corréler l'énergie de Gibbs et d'estimer les paramètres d'interaction des modèles: Wohl, NRTL, Wilson et UNIQUAC en appliquant la méthode de Barker.

Nous avons utilisé les modèles UNIFAC (Dortmund) et COSMO-RS pour prédire les diagrammes de phases et dans ce cas, les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par modélisation.

Les résultats obtenus, en utilisant les modèles de coefficients d'activité ou les modèles prédictifs, montrent la capacité de certains modèles à représenter correctement les diagrammes d'équilibres.

Mots clés: *appareil statique, équilibre liquide-vapeur, butanol, modèles de coefficients d'activité, COSMO-RS.*

Abstract : Our work is a contribution to a research program on the thermodynamic characterization of binary and ternary mixtures containing oxygenated additives and hydrocarbons.

Experimental vapor-liquid equilibria (VLE) measurements of pure compounds and mixtures were carried out at 313,15K using a static apparatus.

Data reduction by Barker's method provides correlations for G^E and estimation of interaction parameters using the Wohl, NRTL, Wilson and UNIQUAC models.

UNIFAC (Dortmund) and COSMO-RS models were used to predict phase diagrams and the experimental results were compared to those obtained by modeling.

Obtained results using the activity coefficients or predictive models show the ability of some models to represent correctly the fluid phase equilibria.

Keywords: *static apparatus, vapor-liquid equilibrium, butanol, activity coefficient models, COSMO-RS.*

ملخص

يعتبر العمل المقدم مساهمة في برنامج بحثنا ص على تمييز أمزجة ثنائية و ثلاثية مكونة من إضافات أوكسجينية و فحوم هيدروجينية من وجهة الديناميك الحرارية. فقد أجريت القياسات التجريبية للتوازنات سائل-بخار بالنسبة للأجسام النقية أو للأمزجة اعتماداً على الطريقة المستقرة لقياس الضغط statique عند درجة حرارة 313,15K.

و قد أستعملت النتائج التجريبية فيما بعد عن طريق تطبيق طريقة باركر من أجل ضبط طاقة جيبس وتقدير دلائل الأفعال

المتبادلة لنماذج Wohl, NRTL, Wilson و UNIQUAC.

إستعملنا أيضاً نموذجاً UNIFAC-Dortmund و COSMO-RS من أجل التنبؤ بمنحنيات الطبقات و قورنت

النتائج التجريبية مع المحصل عليها عن طريق النمذجة.

أظهرت النتائج المحصل عليها، إستعانة ببعض معاملات الأنشطة، قدرتها على تمثيل منحنيات التوازنات.

الكلمات المفتاحية: الطريقة statique، توازن سائل-غاز، بوتانول، نماذج معاملات الأنشطة، معادلات الحالة، COSMO-RS.