

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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Chimie

Par

Mademoiselle Aouicha BELABBACI

THEME

**ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE – VAPEUR DES MELANGES
{AMINES –EAU} ET {ALCOOLS – HYDROCARBURES} : MESURE
ET MODELISATION**

Soutenu le 03/07 /2012 devant le Jury composé de:

Pr. Boufeldja TABTI	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
Pr. Rosa M. VILLAMAÑAN	Université de Valladolid-Espagne	Examineur
Pr. Ahmed AIT KACI	USTHB, Algérie	Examineur
Pr. Mohammed Amine DIDI	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Dr. Ilham MOKBEL, HDR	UCB-Lyon 1, France	Co-Encadreur
Pr. Latifa NEGADI	UAB-Tlemcen, Algérie	Encadreur

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents que Dieu me les garde,

A mes très chères sœurs,

A mes très chers frères,

A mes amies,

A tous ceux qui me sont chers

Avant-propos

*Cette thèse a été réalisée sous la direction du Professeur **Latifa NEGADI** de l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen et de Madame **Ilham MOKBEL**, Maître de Conférences-HDR à l'Université Claude Bernard-Lyon I (France). Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour leurs disponibilités, leurs encadrements précieux et leurs soutiens qui ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie Monsieur le Professeur **Jacques JOSE**, de m'avoir reçue au sein du Laboratoire des Sciences Analytiques (Université Claude Bernard - Lyon I, France) où une partie de cette thèse a été réalisée. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour la formation scientifique qu'il m'a donnée.*

*Je remercie vivement le Professeur **Miguel A. VILLAMAÑAN**, Directeur de Laboratoire de Thermodynamique et Calibration (TERMOCAL) de l'Université de Valladolid (Espagne), pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé lors de mes stages dans son laboratoire, où une partie du présent travail a été effectuée.*

*Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur **Boufeldja TABTI**, Professeur à l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le Président du jury.*

*Ma gratitude va également à Madame **Rosa M. VILLAMAÑAN**, Professeur à l'université de Valladolid (Espagne), pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Je remercie vivement Monsieur **Ahmed AIT KACI**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies d'Alger (USTHB), pour avoir bien voulu juger le présent travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Mohammed Amine DIDI**, Professeur à l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

Mes remerciements vont également à Ahmed, Carlo, Maria, César, Maria Carmen, Nouria et Amina pour leur aide et soutien.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Généralités	4
I.1. Introduction	4
I.2. Les propriétés molaires partielles	5
I.3. Fugacité et le coefficient de fugacité	7
I.4. L'énergie d'excès de Gibbs et le coefficient d'activité	10
I.5. Les équilibres liquide-vapeur	13
I.5.1. Calcul du coefficient de fugacité	15
I.5.2. Calcul du coefficient d'activité	18
I.5.2.1. L'équation de Margules	18
I.5.2.2. Le modèle de Wilson	19
I.5.2.3. Le modèle NRTL	22
I.5.2.4. Le modèle UNIQUAC	24
Bibliographie	28
CHAPITRE II: Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des systèmes aqueux contenant les alcanolamines ou amines	30
Introduction	30
II.1. Dispositif expérimental N°1	35
II.2. Dispositif expérimental N°2	48
II.3. Les produits utilisés	58
II.4. Exploitation des résultats	59
II.5. Résultats et Discussion	65

II.5.1. Corps purs	65
II.5.2. Systèmes binaires	66
II.5.2.1. Système Monoethanolamine (MEA) (1) + eau (2)	66
II.5.2.2. Système 4-méthylmorpholine (1) + eau (2)	68
II.5.2.3. Système AMP(1) + eau (2)	70
II.5.2.4. Système N-benzylethanolamine (1) + eau (2)	72
II.5.2.5. Système 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau(2)	74
II.5.2.6. Système benzylamine (1) + eau (2)	76
II.5.2.7. Système 1,2-Bis(2-ethoxyamino)ethane(1) + eau(1)	78
II.5.2.8. Système 2-[2-(Diméthylamino)ethoxy]ethanol (1) + eau	80
II.6. Modélisation des résultats expérimentaux	135
Bibliographie	147
CHAPITRE III: Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires (alcools + hydrocarbures)	150
Introduction	150
III.1. Dispositif expérimental	152
III.1.1. Description de la technique d'utilisation de l'appareil	152
III.1.2. Cellule d'équilibre	154
III.1.3. Système d'injection.	154
III.1.4. Système de mesure de la pression.	155
III.1.5. Système de contrôle et mesure de la température	160
III.1.6. Système de vide	161
III.1.7. Processus de dégazage des composés	162
III.2. Les produits chimiques utilisés	164
III.3. Exploitation des résultats	165

III.4. Résultats et discussion	166
III.4.1. Systèmes binaires formés du 1-butanol et de différents types d'hydrocarbures	170
- 1-butanol (1) + n-heptane (2)	172
- 1-butanol (1) + isootane (2)	178
- 1-butanol (1) + dodécane (2)	184
- 1-butanol (1) + cyclohexane (2)	190
- 1-butanol (1) + toluène (2)	196
III.4.2. Systèmes binaires formés du 2-butanol et différents types d'hydrocarbures	205
- 2-butanol (1) + heptane (2)	206
- 2-butanol (1) + isootane (2)	212
- 2-butanol (1) + dodécane (2)	218
- 2-butanol (1) + cyclohexane (2)	224
- 2-butanol (1) + toluène (2)	230
Bibliographie	239
Conclusion générale	244

Introduction Générale

Les équilibres liquide-vapeur de nombreuses classes de systèmes binaires ou à plusieurs constituants de non-électrolytes sont particulièrement importants, en raison de leur intérêt pratique considérable. Les procédés basés sur des opérations de distillation sont couramment utilisés pour la séparation d'un grand nombre des mélanges liquides.

Pour cette raison, la pression de vapeur à une température donnée d'un corps pur ou d'un mélange de deux ou plusieurs constituants est une quantité thermodynamique fondamentale, il est nécessaire de connaître dans une large gamme de composition pour tout type de séparation, de purification ou d'extraction.

La présente thèse constitue une contribution à deux programmes de recherche développés au sein du groupe de recherche de Thermodynamique du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Le premier programme a été initié dans le cadre d'un projet de coopération algéro-française PHC/Tassili (Code: 09MDU761). Il a pour objectif, entre autres, la mise à disposition auprès de la communauté scientifique de grandeurs expérimentales de qualité, relatives aux équilibres liquide-vapeur des mélanges eau-amines, données indispensables à l'amélioration des procédés de capture du CO₂. Pour cela huit systèmes binaires ont été étudiés. Il s'agit de :

- 1. Monoethanolamine + Eau,*
- 2. 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol + Eau,*
- 3. Methyl-4-Morpholine + Eau,*
- 4. 1,2-Bis(2-aminoethoxy)ethane + Eau,*
- 5. Benzylamine + Eau,*
- 6. 3-Dimethylamino-1-Propanol + Eau,*
- 7. N-Benzylethanolamine + Eau,*
- 8. 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol + Eau.*

Le second projet a été développé dans le cadre de la coopération de recherche algéro-espagnole AECID/MAEC (Code:A/021662/08). Il 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, dix systèmes binaires contenant deux alcools et différents hydrocarbures ont été étudiés. Il s'agit de :

- *1-butanol + n-heptane, + isooctane, + dodécane, + cyclohexane, + toluène.*
- *2-butanol+ n-heptane, + isooctane, + dodécane, + cyclohexane, + toluène.*

Cette thèse comprend trois chapitres, une introduction générale et une conclusion :

Dans une première partie (chapitre I), nous présentons, brièvement, les notions de base de la thermodynamique des solutions et des équilibres entre phases telles que les propriétés molaires partielles, la fugacité, l'activité,

Nous rapportons, également, les principales équations et modèles utilisés dans le cadre de ce travail, à savoir les équations de Barker et de Margules ainsi que les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC.

Le second chapitre est dédié à la détermination des équilibres liquide-vapeur des corps purs et des huit mélanges binaires contenant une amine ou alcanolamine en présence d'eau. Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide de deux appareils statiques originaux à différentes températures. Les pressions de vapeur expérimentales des corps purs et des mélanges ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine. La méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des constituants. Les données expérimentales obtenues ont été corrélées en utilisant les modèles NRTL et UNIQUAC.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires contenant le 1-butanol (ou le 2-butanol) et différents hydrocarbures à la température de 313.15 K en utilisant un autre dispositif statique. La réduction des données expérimentales étant réalisée à l'aide de la méthode de Barker. L'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC sont utilisés dans ce chapitre pour la corrélation des données expérimentales.

Il est à souligner que le chapitre II comprend une introduction détaillée mettant en valeur l'intérêt, aussi bien fondamental que pratique, des travaux effectués. Il en est de même pour le Chapitre III.

Chapitre I

Généralités

I.1. Introduction

De nombreuses applications de la thermodynamique relatives aux systèmes, binaires ou à plusieurs constituants subissant des changements dans la composition et les propriétés, sont exprimées en fonction de la température, de la pression et de la composition.

Lorsque ces propriétés sont obtenues pour les mélanges de gaz idéaux ou des solutions idéales, elles ne dépendent que des propriétés des éléments constitutifs purs et sont calculés à partir des équations relativement simples. Cependant, ces équations deviennent insuffisantes pour représenter le comportement d'une grande partie des solutions réelles.

La contribution, d'un constituant donné, à une propriété particulière du mélange est prise en compte à l'aide d'une fonction thermodynamique appelée la propriété partielle. Les modèles mettant en évidence le comportement idéal constituent une référence pratique pour comparer le comportement des solutions réelles.

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

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

I.2. Les propriétés molaires partielles

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

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

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

$$d(nM) = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_i \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (\text{I.1})$$

L'équation générale qui définit les propriétés molaires partielles s'exprime comme suit :

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (\text{I.2})$$

où \bar{M}_i peut représenter l'enthalpie molaire partielle \bar{H}_i , l'énergie molaire partielle de Gibbs \bar{G}_i ...

La définition d'une propriété molaire partielle permet le calcul des propriétés partielles à partir des données des propriétés d'une solution (Eq. (I.2)), ou l'inverse, c'est à dire qu'il est possible de calculer les propriétés d'une solution par la connaissance des propriétés partielles que l'on peut démontrer par :

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad (\text{I.3})$$

La différenciation de l'Eq. (I.3) donne une expression générale pour dM :

$$dM = \sum x_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i dx_i \quad (\text{I.4})$$

La comparaison de cette équation avec la dérivée de l'Eq. (I.1) pour dM , conduit à une expression connue sous le nom de l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (\text{I.5})$$

Dans le cas particulier des changements d'état à température et pression constante, l'Eq. (I.5) se simplifie en :

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (\text{I.6})$$

I.3. Fugacité et le coefficient de fugacité

L'application des concepts et des équations ci-dessus pour la fonction de Gibbs, permet d'identifier le potentiel chimique comme la fonction molaire partielle de Gibbs :

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \overline{G}_i \quad (I.7)$$

De manière que la fonction de Gibbs s'exprime comme suit :

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum_i \overline{G}_i dn_i \quad (I.8)$$

En divisant par le nombre de moles n , l'équation de Gibbs-Duhem (I.5) prend la forme suivante :

$$-(nS)dT + (nV)dP + \sum_i x_i d\overline{G}_i = 0 \quad (I.9)$$

Pour un fluide, à une température et une composition constante, l'équation (I.8) devient :

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

Et pour un gaz idéal, cette équation peut être réécrite comme :

$$dG^{si} = RTd \ln P \quad (T, x \text{ constantes}) \quad (\text{I.10})$$

L'équation (I.10) donne une expression de l'effet de la pression sur la fonction de Gibbs pour un gaz parfait. La simplicité de cette équation suggère la convenance de remplacer la pression par une nouvelle fonction f dont la définition rend l'équation valable pour un fluide réel.

$$dG \equiv RTd \ln f \quad (T, x \text{ constantes}) \quad (\text{I.11})$$

où f est une nouvelle propriété qui a les dimensions de la pression; Elle est appelée fugacité.

La soustraction de l'équation (I.10) de l'équation (I.11) donne :

$$d(G - G^{si}) = RTd \ln \frac{f}{P} = RTd \ln \phi \quad (\text{I.12})$$

où le rapport sans dimension f/P est une propriété du mélange appelée coefficient de fugacité, qui est désignée par le symbole ϕ . En outre, la différence apparaissant dans le premier terme de l'équation (I.12) est l'énergie résiduelle de Gibbs, G^R . L'intégration de l'équation ci-dessus donne la relation générale :

$$G^R = RT \ln \phi + C(T) \quad (\text{I.13})$$

Avec la constante $C(T)$ qui dépend uniquement de la température. Étant donné que la fugacité d'un gaz parfait est égale à la pression pour ce cas particulier, $G^R = 0$ et $\phi = 1$, ce qui permet d'établir pour un mélange :

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi \quad (\text{I.14})$$

Par la définition de la propriété résiduelle et de l'expression de l'énergie de Gibbs, nous pouvons identifier une expression, pour un mélange dans les conditions de température et composition constantes, comme suit :

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{I.15})$$

Le coefficient de fugacité et la fugacité sont évalués à l'aide de cette équation en utilisant les données PVT ou une équation d'état.

L'application des équations ci-dessus au corps pur « i » donne l'expression suivante :

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (\text{T constante}) \quad (\text{I.16})$$

Avec f_i est la fugacité d'un corps pur i, et dans ce cas l'Eq. (I.14) devient :

$$\frac{G_i^R}{RT} = \ln \frac{f_i}{P} = \ln \phi_i \quad (\text{I.17})$$

De même, il est possible d'établir des définitions similaires pour un composant « i » dans une solution réelle :

$$d\bar{G}_i \equiv RTd \ln \hat{f}_i \quad (\text{I.18})$$

Avec \hat{f}_i 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'écrire l'énergie partielle résiduelle de Gibbs \bar{G}_i^R comme suit :

$$d\bar{G}_i^R = RTd \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = RTd \ln \hat{\phi}_i \quad (\text{I.19})$$

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.4. L'énergie d'excès de Gibbs et le coefficient d'activité

L'énergie résiduelle de Gibbs et le coefficient de fugacité sont directement liés aux données expérimentales PVT en utilisant les équations (I.14) et (I.15). Lorsque ces données sont corrélées de manière satisfaisante par les équations d'état, les propriétés thermodynamiques sont déterminées par les propriétés résiduelles. Par contre, les solutions liquides sont souvent traitées plus facilement par la mesure des écarts par

rapport à la solution idéale, donc l'établissement d'un formalisme similaire aux propriétés résiduelles. Une propriété d'excès, M^E , est définie comme la différence entre la valeur de propriété réelle, M , et celle d'une solution idéale, à la même température, pression et composition, l'application à la fonction de Gibbs donne:

$$G^E = G - G^{id} \quad (I.20)$$

La multiplication de cette équation par le nombre de moles, n , et la différenciation par rapport à n_i avec T , P et n_j sont constants donnent l'expression de l'énergie d'excès partielle de Gibbs comme suit :

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (I.21)$$

L'équation (I.18), qui définit l'énergie de Gibbs molaire partielle du composant i dans un mélange peut être intégrée à une température et pression constante pour le passage de l'état pur du composant i , (où $\bar{G}_i = G_i$ et $f_i = \hat{f}_i$) à l'état en solution à une fraction molaire arbitraire x_i :

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (I.22)$$

Pour une solution idéale, le potentiel chimique d'un composant i en solution est donné par :

$$\overline{G}_i^{id} = \mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad (\text{I.23})$$

La différence entre l'équation (I.22) et cette expression permet d'obtenir l'énergie excès partielle d'excès :

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{I.24})$$

où le rapport sans dimension $\hat{f}_i/x_i f_i$ est défini comme le coefficient d'activité du composé i dans la solution et représenté par le symbole γ_i .

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

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (\text{I.25})$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (\text{I.26})$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{I.27})$$

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

I.5. Les équilibres liquide-vapeur

Pour un système fermé qui se compose des N éléments et π phases en équilibre à température et pression données, l'équilibre est déterminé par la condition suivante:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (I.28)$$

Selon la relation entre le potentiel chimique et la fugacité, une approche alternative générale d'équilibre conduit à :

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (I.29)$$

Il s'ensuit, plusieurs phases sont en équilibre à la même T et P lorsque la fugacité de chaque composant est uniforme dans tout le système. Pour le cas spécifique de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes à plusieurs constituants, l'équation (I.29) prend la forme suivante :

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (I.30)$$

A partir de la définition et la correction des écarts par rapport au comportement idéal, la fugacité est exprimée par :

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i \quad (\text{I.31})$$

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i y_i P \quad (\text{I.32})$$

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

En utilisant l'équation (I.16), on peut définir l'expression de la fugacité d'un corps pur à une température donnée de sorte que :

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP \quad (\text{T constante}) \quad (\text{I.33})$$

L'intégration de la relation précédente, entre l'état de liquide saturé et l'état liquide comprimé, donne :

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP \quad (\text{I.34})$$

Comme V_i , le volume molaire de la phase liquide est une fonction très faible de la pression à des températures inférieures de la température critique, T_c , souvent une excellente approximation est obtenue lorsque l'évaluation globale est basée sur la considération que V_i est constante et égale à la valeur du liquide saturé, en remplaçant $f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$. f_i^s est alors donnée par:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (\text{I.35})$$

Avec les équations (I.30-I.35), la relation entre les compositions des phases en équilibre est obtenue :

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (I.36)$$

$$\text{Avec } \Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (I.37)$$

Par conséquent, afin d'établir des relations numériques entre les compositions des phases en équilibre, il est nécessaire d'avoir les coefficients de fugacité et d'activité dans les phases liquide et vapeur, respectivement.

1.5.1. Calcul du coefficient de fugacité

Pour la correction de la non-idéalité de la phase vapeur en utilisant des équations d'état, nous avons utilisé l'équation du viriel dans le présent travail.

L'équation du viriel a été proposée à l'origine avec une base purement empirique par Thiesen (1885) et développée par Kammerlingh Onnes (1901, 1902). Plus tard, elle a été obtenue à partir de la mécanique statistique par l'analyse des forces intermoléculaires, Ursell (1927) : Le facteur de compressibilité peut être envisagé de trois manières interdépendantes d'une série de puissance :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (\text{I.38})$$

Les coefficients B , C , ... qui apparaissent dans les expressions sont respectivement le second coefficient du viriel, troisième coefficient du viriel, Ils correspondent à l'interaction entre les molécules.

L'utilisation d'une série infinie de termes n'est pas pratique pour effectuer les calculs. Cette équation est couramment utilisée réduite au second ou au troisième terme. Dans ce travail, nous avons utilisé l'équation réduite au second terme :

$$Z = 1 + \frac{B}{V} = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{I.39})$$

Cette expression a été initialement proposée pour les substances pures, elle est écrite de la même manière pour un mélange de gaz. A partir de l'équation (I.15), le coefficient de fugacité à composition constante du mélange gazeux est donné par :

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} \quad (\text{I.40})$$

Dans ce cas, le second coefficient du viriel B dépend de la température et de la composition.

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (\text{I.41})$$

où y représente les fractions molaires dans le mélange gazeux. Les indices i et j identifient tous les composants du mélange. B_{ij} coefficient du viriel caractérise l'interaction entre les molécules i et j , donc $B_{ij} = B_{ji}$.

A partir des équations (I.2, I.14, I.19, I.40 et I.41), une expression générale applicable aux mélanges à plusieurs constituants et permettant l'évaluation du coefficient de fugacité d'un composant K dans un mélange est donnée par :

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_l y_i y_l (2\delta_{ik} - \delta_{il}) \right] \quad (I.42)$$

Avec :

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

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

Les coefficients du viriel de composants purs B_{ii} , B_{jj} , ... et les coefficients croisés, B_{ij} , peuvent être obtenues 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 forme finale obtenue pour le coefficient de fugacité Φ_i , exprimée en termes de l'équation du viriel, est :

$$\Phi_i = \exp \frac{(B_{ii} - V_i)(P - P_i^{sat}) + P \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl})}{RT} \quad (I.43)$$

1.5.2. Calcul du coefficient d'activité

Le coefficient d'activité est introduit pour tenir compte des écarts par rapport au comportement idéal des solutions. Cette quantité peut être liée à l'énergie d'excès de Gibbs :

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial x_k} \right)_{P, T, x_{j \neq k}} \quad (I.44)$$

Le procédé le plus suivi pour caractériser le comportement non idéal d'un mélange en phase liquide est d'établir une expression, empiriques ou semi-empirique, pour le terme (G^E/RT) en fonction de la fraction molaire des constituants. Cette expression "modèle" inclut certains paramètres caractéristiques de la nature des constituants du mélange et les conditions y afférent. Ces paramètres sont déterminés à partir de mesures expérimentales.

L'obtention d'une expression analytique pour G^E en fonction de la composition de la phase liquide x_1 , à une température donnée à partir de données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur est connue comme une réduction des données expérimentales présentée ci-après. Voici quelques-uns des modèles pour la corrélation des équilibres entre phases utilisées. Il s'agit de l'équation de Margules, et des modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC.

1.5.2.1. L'équation de Margules

L'une des plus anciennes équations, couramment utilisée est l'équation de Margules (1895). Ses objectifs étaient, avant l'introduction des concepts de fugacité et

de coefficients d'activité, d'exprimer la fonction (G^E/x_1x_2RT) comme une somme de puissance x_1 .

L'utilisation des relations polynomiales possède l'avantage de fournir une plus grande extensibilité pour ajuster les données d'équilibres liquide-vapeur pour les systèmes binaires. Dans ce travail, pour l'étude des systèmes binaires, nous avons utilisé l'équation de Margules avec six paramètres, l'expression d'excès de Gibbs est donnée comme suit :

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - (\lambda_{21}x_1 + \lambda_{12}x_2)x_1x_2 + (\eta_{21}x_1 + \eta_{12}x_2)x_1^2x_2^2 \quad (I.45)$$

Où A_{21} , A_{12} , λ_{21} , λ_{12} , η_{21} et η_{12} sont les paramètres ajustables du modèle.

1.5.2.2. Le modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson (1964), est fondé sur le concept de composition locale. Il s'applique, correctement, aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité. Le modèle de Wilson définit empiriquement la composition locale en volume, ζ_i :

$$\zeta_i = \frac{x_i V_{iL} \exp(-a_{ii} / RT)}{\sum_j x_j V_{jL} \exp(-a_{ij} / RT)} \quad (I.46)$$

Où a_{ij} représente l'énergie d'interaction entre les molécules i-j ($a_{ij} = a_{ji}$ mais $a_{ii} \neq a_{ij}$), et V_{iL} le volume molaire du composant i à l'état liquide.

Les fractions locales ou les concentrations locales, sont définies en termes probabilistes en utilisant la distribution des énergies de Boltzmann. L'introduction du nouveau concept de composition dans le modèle de Flory-Huggins (1942) pour les mélanges athermiques, donne l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs généralisée pour des systèmes à plusieurs constituants :

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (I.47)$$

Les paramètres ajustables sont définis ainsi :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp \left[\frac{-\lambda_{ij}}{RT} \right] \quad (I.48)$$

Avec $\lambda_{ij} = a_{ij} - a_{ii}$.

Les coefficients d'activité obtenus à partir de l'équation générale sont représentés comme suit :

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}} \quad (I.49)$$

Le développement du modèle de Wilson pour les systèmes binaires conduit à l'expression :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (\text{I.50})$$

L'écart des paramètres Λ_{ij} par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution:

- Lorsque $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$, la solution est idéale ;
- Si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus grands que 1, la solution présente un écart négatif par rapport à l'idéalité ($G_m^E < 0$).
- Si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus petits que 1, l'écart est positif ($G_m^E > 0$).

Pour un mélange binaire les coefficients d'activités sont donnés par :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (\text{I.51})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (\text{I.52})$$

Les avantages principaux de ces expressions proposées sont :

- Ce modèle peut représenter le comportement de mélanges à plusieurs constituants en utilisant seulement des paramètres d'interaction binaires.
- De bons résultats sont obtenus dans la représentation des coefficients d'activité pour les mélanges polaires et non polaires.

Cependant, Le modèle de Wilson ne peut être utilisé pour des liquides partiellement miscibles qu'en ajoutant un troisième paramètre Tsuboka et al. (1975).

1.5.2.3. Le modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random , Two-Liquids), proposé par Renon et Prausnitz (1968), est une extension de l'équation de Wilson. Elle s'applique à la corrélation des équilibres liquide-liquide, liquide-vapeur et liquide-liquide-vapeur pour les systèmes binaires ou à plusieurs constituants.

Il est basé sur l'introduction de la notion de fraction molaire locale.

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-a_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-a_{ki} \tau_{ki})} \quad (\text{I.53})$$

Où $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$, g_{ji} est l'énergie d'interaction entre une paire de molécules 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 est :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (\text{I.54})$$

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

Ce modèle introduit le paramètre $a_{ij} = a_{ji}$ non aléatoire, qui attribue une valeur en suivant des règles a priori en fonction des espèces i et j, en fonction de la polarité et le degré d'association des composantes de mélange.

L'expression générale pour G^E , dans le cas d'un système binaire, est :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right] \quad (\text{I.55})$$

La différenciation donne les expressions du coefficient d'activité suivantes :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (\text{I.56})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{I.57})$$

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges de nonelectrolytes. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. Elle possède l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour une bonne représentation de fortes déviations par rapport à l'idéalité, incluant les équilibres

liquide-liquide, pour tous les types de systèmes nonélectrolytes. 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).

1.5.2.4. Le modèle UNIQUAC

Proposé par Abrams et Prausnitz (1975), le modèle UNIQUAC basé sur les théories réticulaires est plus complexe, d'application très générale (Smith et al. (1996), Prausnitz et al. (1986) et Raal et al. (1997)). C'est un modèle pour G^E et donc pour les coefficients d'activité. Il est très utilisé pour traiter les équilibres entre phases.

Le modèle UNIQUAC comprend fondamentalement une partie combinatoire, essentiellement due aux différences de tailles et de formes des molécules (effets entropiques) dans le mélange, et une partie résiduelle qui dépend des propriétés des composés purs et aussi des paramètres d'interactions binaires (terme enthalpique).

Par conséquent, ce modèle comprend deux paramètres caractérisant chaque espèce d'un mélange, plus deux paramètres binaires pour chaque paire d'espèces distinctes : Dans le cas d'un mélange binaire, cela signifie 6 paramètres. Les tailles des groupements fonctionnels et les aires de surface d'interaction sont introduites à partir des données de structure moléculaire indépendamment de celles obtenues des composés purs.

Abrams et Prausnitz (1975) ont montré que le modèle UNIQUAC donne une bonne représentation des deux équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour les mélanges binaire et multiple contenant une variété de non-électrolytes tels que les hydrocarbures, cétones, esters, eau, amines, alcools, nitriles, etc.

L'expression générale de l'énergie d'excès de Gibbs est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\mathcal{G}_i}{\varphi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \mathcal{G}_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{I.58})$$

Avec

$$\mathcal{G}_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \text{ Représente la fraction superficielle d'un composé } i.$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ La fraction volumique d'un composé}$$

Et $z = 10$ numéro de coordination.

Le paramètre ajustable τ_{ij} est exprimé comme:

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right] \quad (\text{I.59})$$

Le paramètre u_{ji} est un paramètre d'interaction entre les molécules i-j, ($u_{ji} = u_{ij}$). Les paramètres des constituants purs, r_i et q_i sont, respectivement, les mesures de volumes moléculaires de van der Waals et les aires de surface moléculaire. Ces paramètres sont calculés comme la somme des contributions des groupes fonctionnels formant la molécule.

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k$$

Où $v_k^{(i)}$ est le numéro du groupe de type k dans la molécule i .

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

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{I.60})$$

La partie combinatoire est donnée par :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{I.61})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{I.62})$$

La partie résiduelle est exprimée comme suit :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{I.63})$$

Dans le cas particulier des systèmes binaires, l'expression de G^E/RT s'écrit comme suit :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{q_1 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_1}{\varphi_1} - q_1 \ln(\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 \tau_{21}) \right] + x_2 \left[\ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{q_2 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_2}{\varphi_2} - q_2 \ln(\mathcal{G}_1 \tau_{12} + \mathcal{G}_2) \right] \quad (\text{I.64})$$

Le modèle UNIQUAC constitue une base pour l'élaboration de la méthode UNIFAC (Fredenslund et al. (1975)), dans laquelle les coefficients d'activité sont calculés grâce aux contributions des divers groupes qui composent les molécules en solution.

L'inconvénient principal de ce modèle est la complexité de son expression et la limitation qui se produit dans la représentation des données, puisque les résultats obtenus avec ces expressions sont moins bonnes que ceux provenant d'équations simples.

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.

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

Flory, P.J. *J. Chem. Phys.* 1942, *10*, 51.

Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M.,. "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in NonIdeal Liquid Mixtures". *AIChE Journal.* **1975**, *21*, 1086-1098.

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.

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.

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

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.

Smith, J. M.; van Ness, H.C.; Abbot, M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 5 ed., McGraw-Hill, New York, **1996**.

Thiesen, M. Untersuchungen über die Zustandsgleichung", *Annalen der Physik*, **1885**, 24, 467-492

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.

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

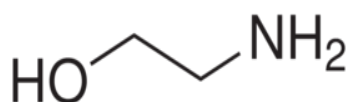
Ursell, H. D. The evaluation of Gibbs' phase-integral for imperfect gases", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1927**, 23, 685-697.

Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127- 130.

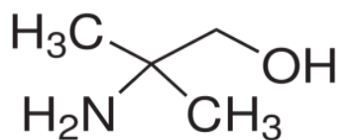
Chapitre II

Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des systèmes aqueux contenant les alcanolamines ou amines

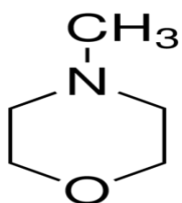
FORMULES CHIMIQUES DES COMPOSES ETUDIES



Monoethanolamine



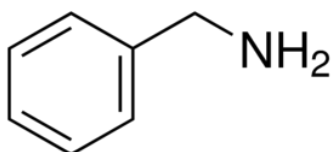
2-Amino-2-Methyl-1-Propanol



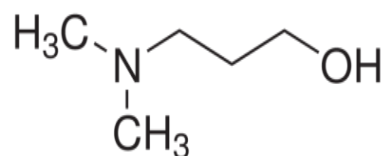
4-MethylMorpholine



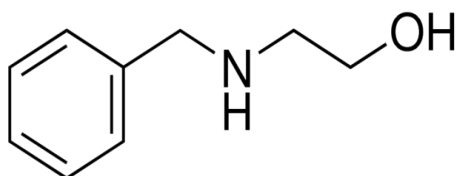
1,2-Bis(2-aminoethoxy)ethane



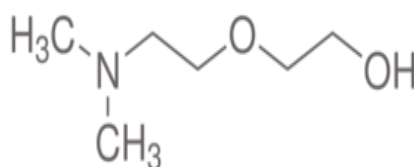
Benzylamine



3-Dimethylamino-1-Propanol



N-Benzylethanolamine



2-(2-dimethylaminoethoxy)ethanol

La pollution atmosphérique est un phénomène qui prend de l'importance, tant au niveau des sources d'émission des quantités des composés émis, qu'au niveau de l'impact de la pollution sur l'homme et son environnement.

Le dioxyde de carbone est un des gaz à effet de serre largement produits par différentes activités de l'homme, notamment par la combustion d'hydrocarbures. Afin de diminuer les quantités de dioxyde de carbone émises dans l'atmosphère, des techniques industrielles de capture et de stockage des rejets de CO₂ ont été développées.

Le choix du procédé de séparation est dicté en premier lieu par la pression partielle de CO₂ dans le gaz à traiter :

- Pour une pression partielle en CO₂ supérieure à 500 kPa, les solvants physiques sont les plus économiques, parmi lesquels le Purisol, le Rectisol, et le Sélexol.
- Pour des pressions de CO₂ plus faibles, l'utilisation d'un solvant chimique s'avère nécessaire.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au second volet.

La décarbonatation des effluents gazeux tels que par exemple le gaz naturel, les gaz de synthèse, les fumées de combustion, les gaz de raffinerie, les gaz de fermentation de biomasse, les gaz de cimenterie et les gaz de hauts-fourneaux est généralement réalisée par lavage par une solution absorbante. Les caractéristiques physico-chimiques des solutions employées sont étroitement liées à la nature du gaz à traiter : élimination sélective d'une impureté, spécification attendue sur le gaz traité, stabilité thermique et chimique du solvant vis à vis des différents composés présents dans le gaz à traiter.

Les solutions aqueuses d'alcanolamines sont largement répandues pour le déplacement des gaz d'acides (CO_2 et H_2S) et des mélanges de gaz. En plus des utilisations industrielles bien établies des données expérimentales pour ces systèmes complètement miscibles (alcanolamine + l'eau), il y a un intérêt scientifique général en employant de telles données expérimentales en combinaison avec des théories ou des modèles mathématiques pour améliorer notre compréhension des interactions moléculaires dans les systèmes liquides non idéaux (Maham, 1997).

En effet, le CO_2 absorbé réagit avec l'alcanolamine présente en solution selon une réaction exothermique réversible, conduisant à la formation de carbamates, d'hydrogénocarbonates ou de carbonates. La solution est chauffée dans une deuxième étape pour régénérer l'amine et désorber le CO_2 . Au cours de ces différentes étapes (absorption - désorption), la connaissance des données d'équilibres liquide-vapeur du système eau-alcanolamine est essentielle pour l'optimisation du procédé et l'évaluation des pertes en amine. De même, périodiquement l'amine doit être purifiée par distillation en vue d'éliminer les impuretés accumulées (produits de corrosion, de dégradation de l'amine, impuretés présentes dans les fumées...).

L'expérience a montré que l'énergie nécessaire à la régénération des solutions de MEA par exemple génère autant de CO_2 que le CO_2 capté dans le cas de l'utilisation d'une énergie fossile. Cela conduit donc à des installations de tailles gigantesques présentant des coûts opératoires élevés. L'amélioration du procédé passe par la recherche de nouveaux solvants possédant différentes classes d'amines (primaires à tertiaires).

Les données d'équilibres liquide-vapeur pour des systèmes d'alcanolamine + eau sont rarement disponible dans la littérature. Des données binaires d'ELV sont souvent rapportées comme composition de la phase liquide à la pression constante en fonction de la température ou à la température constante en fonction de la pression (Kim et al. 2008).

Les opérations de séparation constituent un des éléments les plus importants dans de nombreux procédés industriels, aussi bien dans le cadre de l'industrie

chimique lourde (raffineries, distillations) qu'en chimie fine (cristallisations, extractions). Fréquemment, le coût en particulier le coût énergétique de ces procédés de séparation est relativement élevé par rapport à d'autres étapes du procédé comme la synthèse, et donc leur optimisation est cruciale. La thermodynamique fournit les outils nécessaires pour comprendre les systèmes en équilibre entre phases et permet la modélisation des opérations de séparation.

Le présent chapitre a été développé dans le cadre d'un projet de coopération algéro-française PHC/Tassili (Code: 09MDU761). Il a pour objectif la mise à disposition auprès de la communauté scientifique de données expérimentales de qualité, relatives aux équilibres liquide-vapeur des mélanges eau-amines, données indispensables à l'amélioration des procédés de capture du CO₂. Pour cela huit systèmes binaires ont été étudiés.

Notre travail a été consacré à la détermination des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à différentes températures pour les systèmes binaires (amine ou alcanolamines + eau) suivants :

1. Monoéthanolamine + Eau,
2. 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol + Eau,
3. 4-Méthylmorpholine + Eau,
4. 1,2-Bis(2-aminoéthoxy)éthane + Eau,
5. Benzylamine + Eau,
6. 3-Diméthylamino-1-Propanol + Eau,
7. N-Benzylethanolamine + Eau,
8. 2-[2-(Diméthylamino)éthoxy]éthanol + Eau.

Deux montages originaux, conçus au Laboratoire des Sciences Analytiques (Université Claude Bernard - Lyon 1, France) ont été utilisés.

Les pressions de vapeur expérimentales des constituants purs et des systèmes binaires ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine. Puis la méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les fonctions d'excès et les coefficients d'activité des constituants.

Nous avons ensuite utilisé les modèles NRTL et UNIQUAC pour corréler les données expérimentales. Les résultats de modélisation ont été comparés à nos mesures.

Les équilibres liquides - vapeur (ELV) sont des propriétés fondamentales, dont la connaissance est essentielle pour la conception et l'opération des procédés de séparation. Beaucoup d'expériences sont nécessaires pour obtenir de telles données d'équilibre (Nath, 1981).

Parmi les méthodes développées pour l'étude des équilibres liquide-vapeur des corps purs ou des mélanges à deux ou plusieurs constituants, présentant en général, une seule phase liquide, nous avons utilisé, dans ce travail, la méthode statique qui permet la détermination très rapide et précise des données suivantes : la pression (P), la température (T) et la fraction molaire de la phase liquide (x) d'équilibre liquide-vapeur dans laquelle la phase liquide étudiée est soigneusement dégazée et placée dans une enceinte préalablement vidée d'air et maintenue à une température constante. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression de vapeur est mesurée à l'aide de capteur.

Les avantages de la méthode statique sont :

- La précision puisque le système est à l'équilibre thermodynamique lorsque la mesure est effectuée.
- Des mélanges de n'importe quel rapport de volatilité peuvent être mesurés. (Olson 1989).
- Le vrai équilibre thermodynamique (gradient-libre) peut être approché. (Olson 1989)

L'exactitude des résultats est limitée par le fait que la phase vapeur n'est pas mesurée. Elle doit être calculée ; *le calcul ne peut être effectué que pour un système binaire.*

Les deux appareils statiques utilisés dans ce travail appelés isoténiscope, ont été développés au Laboratoire de Chimie des Sciences Analytiques (Université Claude Bernard - Lyon I) à l'initiative du Professeur J. Jose.

II.1. Dispositif expérimental N°1

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

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

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

- Principe de fonctionnement et description de l'appareil

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

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

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

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

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

- Etalonnage du thermocouple

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

L'étalonnage consiste à mesurer la force électromotrice E délivrée par le thermocouple en fonction de la température t (°C) repérée par le thermomètre à résistance de platine.

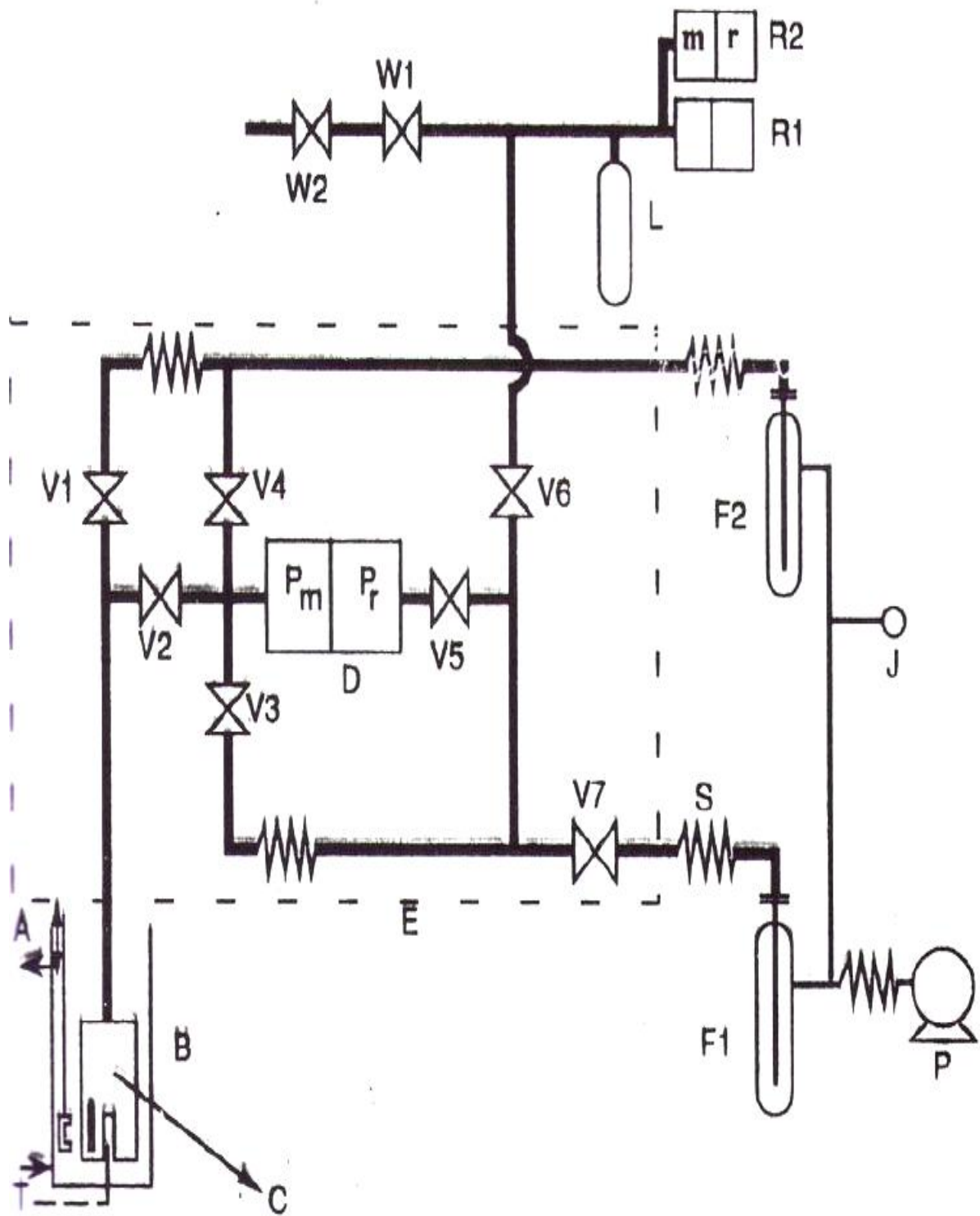


Figure II.1 : schéma du dispositif expérimental N°1

- A Agitateur
- B Bain JULABO CRY 40/F, thermorégulé à $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$. Température d'utilisation : $-30 < t^{\circ}\text{C} < 200$
- C Cellule de mesure
- D Capteur de différence de pression "Datametrics" type 531, électronique associé type 1173.
Température d'utilisation : $20 < t^{\circ}\text{C} < 450$.
Gamme de pression : $10^{-5} < P_{\text{mmHg}} < 11$.
 P_m : partie mesure ; P_r : Partie référence.
- E Enceinte thermorégulé à $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- F1, 2 Pièges à azote liquide
- J Jauge de pression COMBITRON modèle CM 30.
- L Réserve de 250 cm^3 en inox.
- P Pompe primaire rotative à palettes (2 étages) EDWARDS modèle ES 35 (vide limite : 10^{-3} mmHg) couplée en série à une pompe à diffusion gazeuse (4 étages) EDWARDS modèle E02 (vide limite $< 10^{-6} \text{ mmHg}$).
- R₁ Capteur absolue de pression Rosemount, type 1151 AP4S22
Gamme de pression : $10 < P \text{ mmHg} < 300$
- R₂ Capteur de différence de pression Rosemount,

Type 1151 DP5 E22.

Gamme de pression : $300 < P \text{ mmHg} < 1400$

- S Soufflet de dilatation en acier inoxydable - diamètre $\frac{1}{2}$
- T Thermocouple cuivre - constantan
- $V_{1,2,3,4,5,6,7}$ Vannes à diaphragme haut vide, haute température Hoke type 4618 N4M (passage droit) ou 4628 N4M (passage d'équerre).
- W_1 Vanne d'arrêt Hoke type 1751 G4Y
- W_2 Vanne à aiguille Hoke type 1315 G2Y

Les températures sont mesurées à $\pm 0,001\text{K}$ (dans l'échelle internationale IPTS 1968), et les f.e.m à $\pm 1 \mu\text{V}$.

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

- Etalonnage des capteurs des pressions

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

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

- Capteurs de pression, domaine de mesure

Selon le domaine de pression, différents capteurs sont utilisés :

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

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

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

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

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

La pression de vapeur P est donnée par la relation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Incertitude des mesures

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

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

- Cellule de mesure

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

- la partie supérieure qui reste en permanence connectée à l'appareil par l'intermédiaire de brides à couteaux et comporte un petit serpentin. Ce dernier est parcouru par une circulation d'eau glacée (ou d'azote liquide) au moment du dégazage (dans le cas des corps purs).

- la partie inférieure, qui constitue la réserve du liquide étudié, est facilement démontable grâce à un système de vis - écrou. L'étanchéité étant obtenue par écrasement d'une rondelle en laiton. Les opérations de montage et démontage de cette partie sont réalisables rapidement.

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

a- Dispositif de dégazage

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

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

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

b- Préparation du dégazage

La veille nous préparons dans l'ampoule A environ 60 ml de mélange liquide. La vanne V8 étant fermée, l'appareil dans sa totalité (système de dégazage compris) est soumis à un vide poussé pendant toute la nuit afin d'éliminer l'air.

Pour favoriser la désorption, le dispositif de dégazage et la cellule de mesure sont entourés de cordons chauffants.

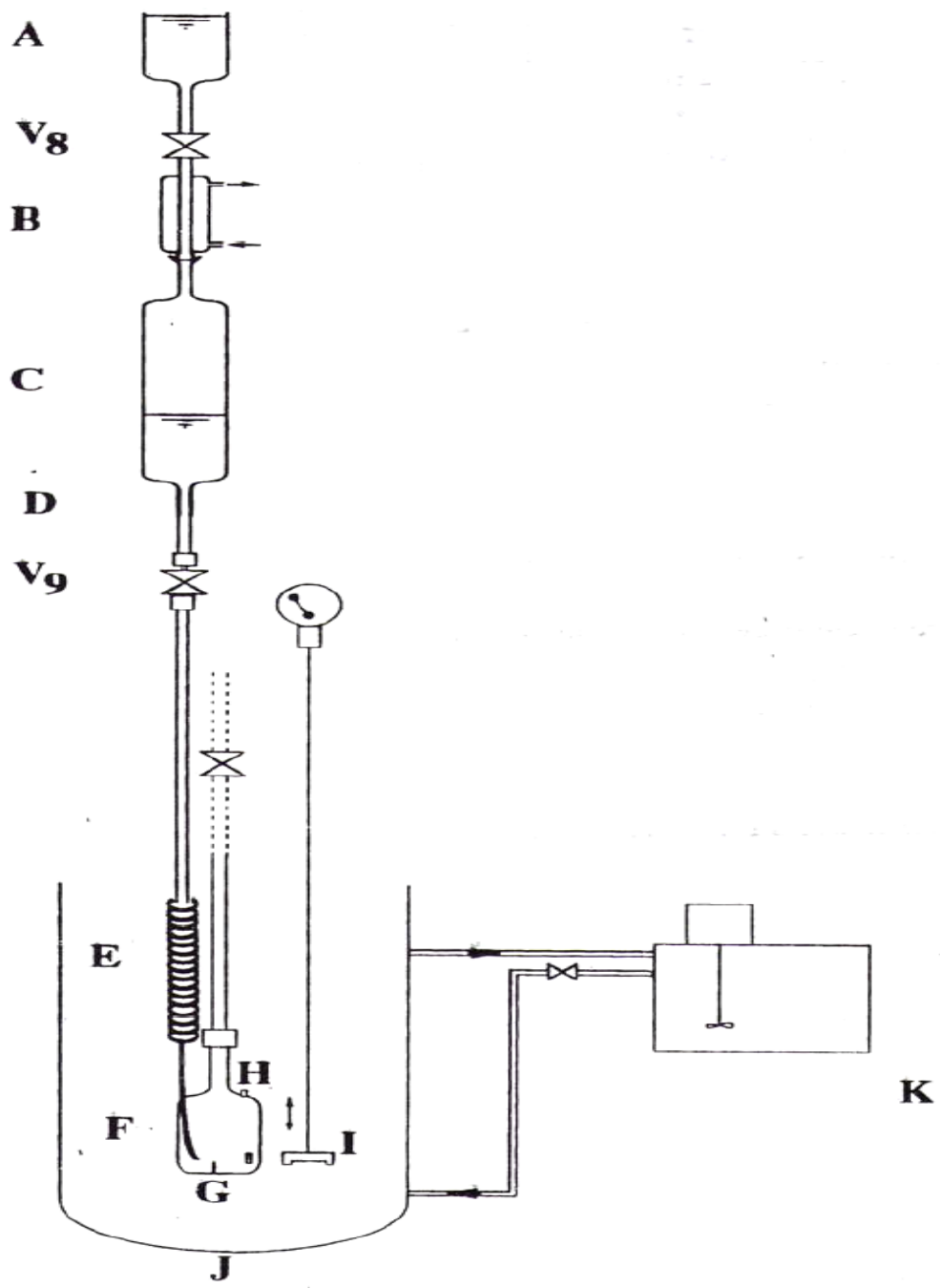


Figure II.2 : système de dégazage du dispositif expérimental N°1

Légende de la figure II.2

- A : Ampoule de préparation du mélange (80 ml)
- B : Réfrigérant
- C : Ampoule de dégazage (180ml)
- D : Soudure verre - métal
- E : Serpentin en inox (diamètre 3,2 mm, longueur 1m)
- F : Cellule de mesure (70 ml)
- G : Doigt de gant pour thermocouple
- H : Tubulure pour aspiration du liquide
- I : Agitateur magnétique
- J, K : Bain thermostaté
- V₈ : Vanne Sagana type M10 S 4L KSS
- V₉ : Vane Hoke type ultra - vide 4618 N4M

c- Dégazage du mélange liquide

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

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

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

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

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

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

Lorsque les mesures sont terminées, nous condensons la vapeur en plongeant le fond de la cellule dans de la glace fondante. Nous soutirons le liquide de la cellule de mesure grâce à la tubulure H, en vue de déterminer sa composition.

II.2. Dispositif expérimental N° 2

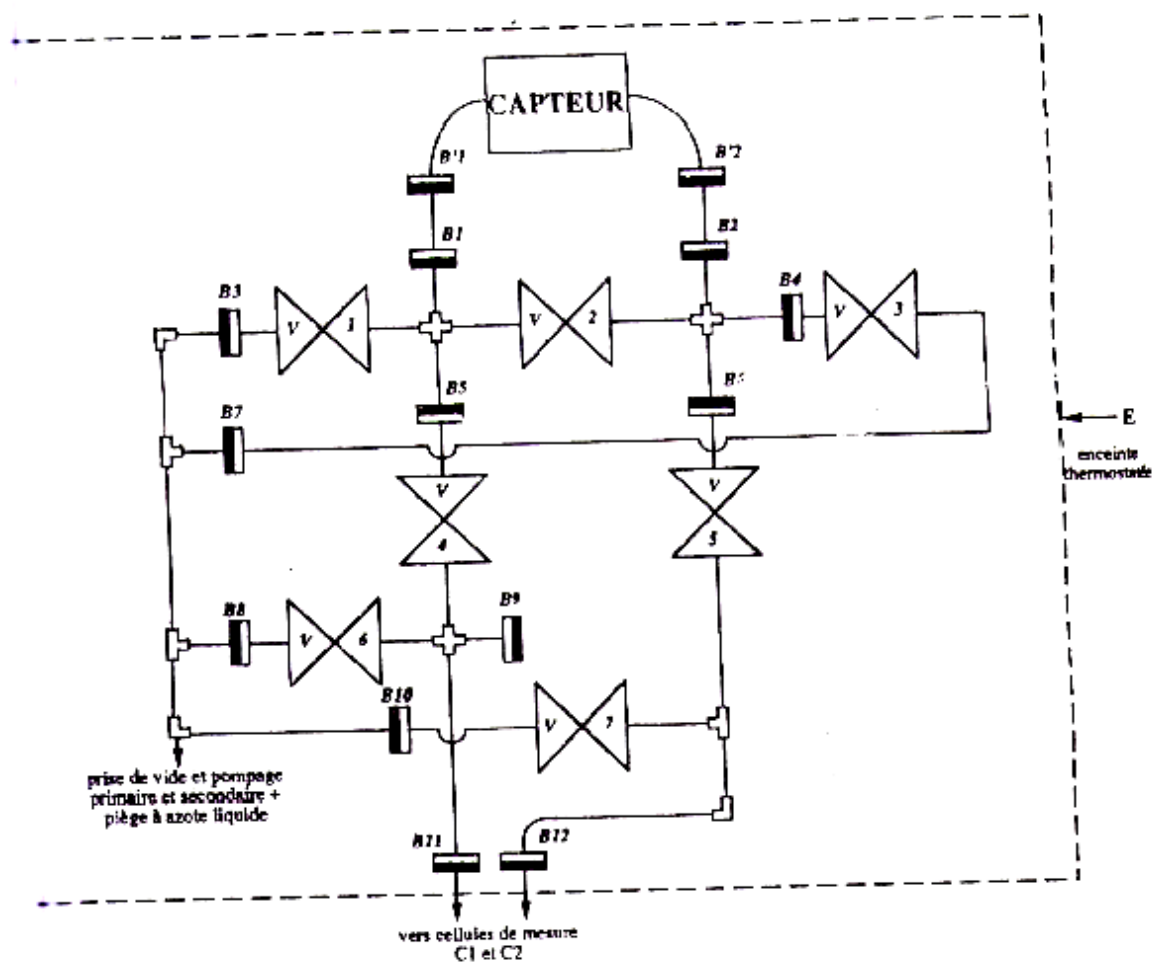
L'appareil statique que nous avons utilisé pour les mesures des pressions de vapeur des mélanges binaires alcanolamines ou amines + eau a été décrit en détail par Blondel-Tellouk (1994). Il a été conçu au départ comme tonomètre pour la détermination des masses molaires des coupes pétrolières. Il a subi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

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

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

- Principe de fonctionnement et description de l'appareil

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



B 1 à 12 : Bride à couteau, type ultra-vide

V 1 à 7 : Vanes à diaphragme type ultra-vide, haute
température



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

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

- V1, V3, V6 et V7 sont des vannes de purge car elles sont reliées à une prise de vide. V1 permet de purger la vapeur dans la partie haute pression du capteur, V3 dans la partie basse pression, V6 dans la cellule C1 et V7 dans la cellule C2 (tonométrie).

- V2 est une vanne de "by-pass" permettant de mettre en liaison les deux côtés du capteur pour que règne la même pression.

- V4 et V5 sont dites vannes de mesure. Elles permettent de transférer au capteur les pressions régnant dans les cellules de mesure.

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

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

- thermocouple utilisé :

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

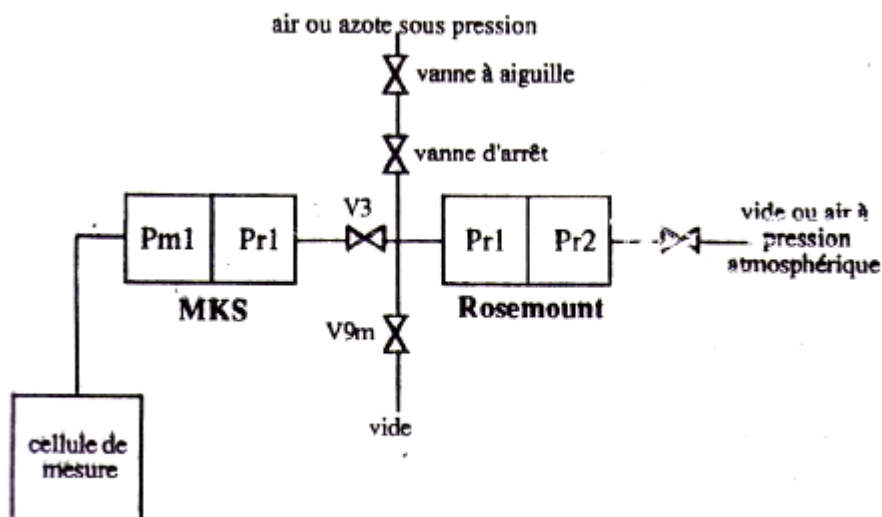
- Etalonnage des capteurs de pression

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

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

- Capteurs de pression, domaine de mesure

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



- Domaine 1-100 mmHg

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

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

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

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

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

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

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

On procède comme précédemment sauf pour le côté Pr2 qui est dans ce cas relié à l'air ambiant. La contre-pression est assurée par de l'azote sous pression (P^S étant supérieure à la pression atmosphérique). Il est donc nécessaire de mesurer exactement la pression atmosphérique P_{atm} avec le capteur Rosemount. Cette dernière mesure est en général effectuée en fin de manipulation. Dans ce but, le côté

Pr1 est soumis à la pression atmosphérique, tandis qu'un vide primaire est établi dans sa partie référence Pr2 (durant cette étape, V3 et V9m sont fermées afin de ne pas endommager le capteur MKS). La tension de vapeur saturante P^s est donnée par l'indication des deux capteurs à laquelle on ajoute la pression atmosphérique :

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

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

- Incertitude des mesures

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

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

- Cellule de mesure

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

a- d'un agitateur en fer A, entraîné par un aimant placé à l'extérieur de la cellule,

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

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

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

- Mesure de la tension de vapeur

Au départ, les cellules plongent dans un bain thermostaté à une température donnée. La cellule C1 contient le liquide à étudier, la cellule C2 étant vide.

- a- Les vannes V4, V5 et V6 sont fermées. V7 est ouverte afin de purger la cellule C2.
- b- On ferme V1, qui purge la vapeur dans la partie haute du capteur MKS. V3 reste ouverte pour purger la partie basse pression, devenue la partie référence et donc soumise à un vide poussé.
- c- On ferme également V2, afin de mettre les deux côtés du capteur en communication.

- d- On note le zéro du capteur MKS sur les différentes sensibilités qui seront utilisées ainsi que celui du Rosemount.
- e- On transfère la vapeur en ouvrant la vanne de mesure V4. V5 reste fermée afin d'éviter toute perturbation de la partie référence dans l'éventualité où il y aurait une micro-fuite dans la cellule C2.
- f- On attend que l'équilibre thermodynamique soit atteint.
- g- On note l'indication du (ou des) capteur(s) toutes les minutes jusqu'à ce qu'elle soit stable.
- h- On note la f.e.m du thermocouple, correspondant à la température au sein de la phase condensée.
- i- On augmente la température du bain de 10 °C.
- j- Le temps d'équilibre est d'environ 20 minutes. On enchaîne ensuite les étapes en reprenant à g).

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

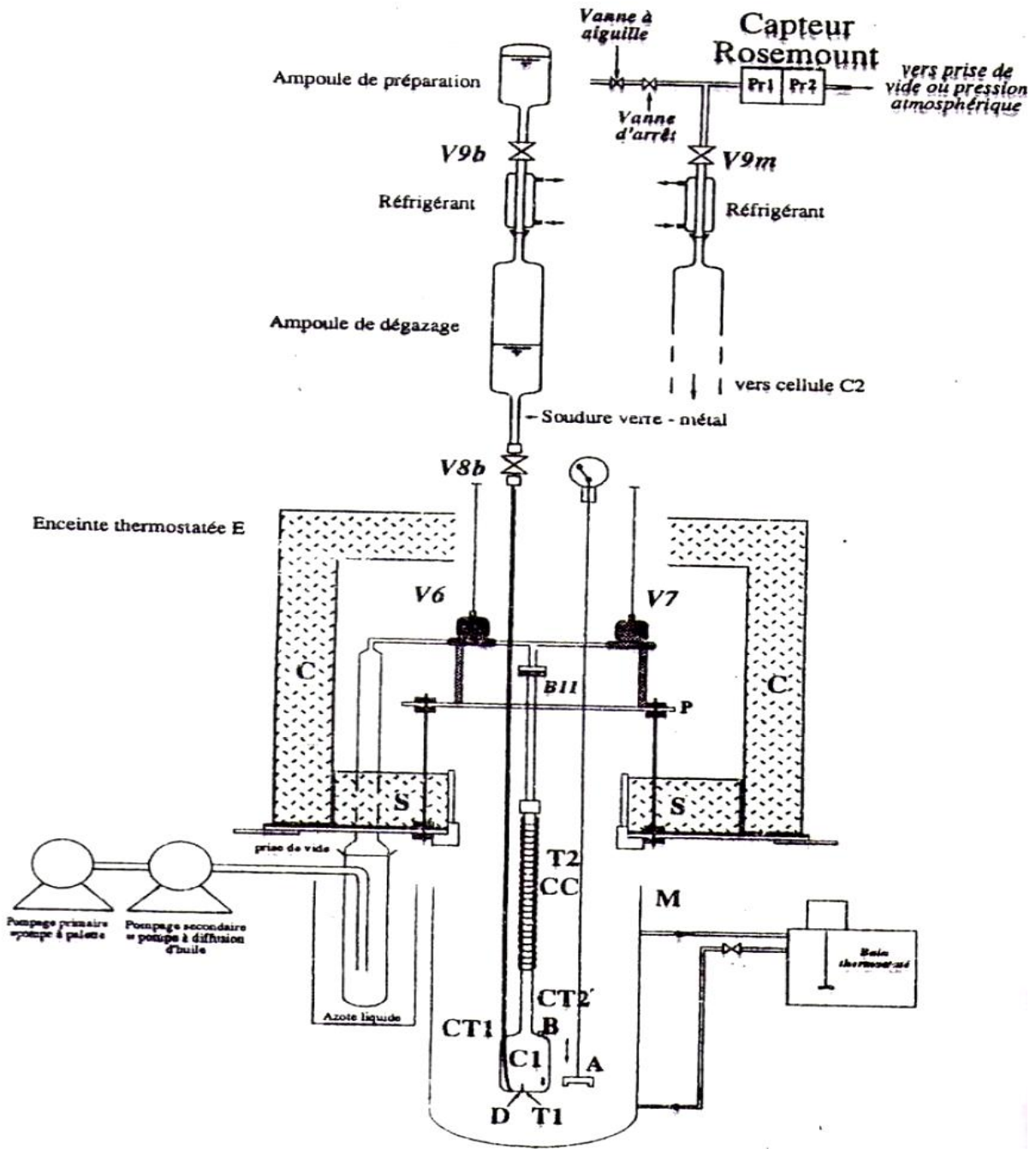


Figure II.4 : Système de dégazage du dispositif expérimental N°2

Légende de la figure II.4

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

II.3. Les produits utilisés

Les composés utilisés sont des produits commerciaux dont la pureté et la provenance sont indiquées dans le tableau II.1

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

Produits	Pureté	CAS #	Nomenclature selon l'IUPAC	Provenance
MEA	99%	141-43-5	Ethanolamine	Aldrich
AMP	99%	124-68-5	2-amino-2-methylpropan-1-ol	Aldrich
4-MethylMorpholine	99,5%	109-02-4	4-Methylmorpholine	Aldrich
1,2Bis(2-aminoethoxy) Ethane	> 97%	929-59-9	1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane	Aldrich
3-(dimethylamino) Propanol	99%	3179-63-3	3-(dimethylamino) propan-1-ol	Aldrich
Benzylamine	98%	100-46-9	1-phenylmethanamine	Aldrich

2-[2-(Diméthylamino)éthoxy]éthanol	98%	1704-62-7	2-[2-(Diméthylamino)éthoxy]éthanol	Aldrich
N-benzylethanolamine	96%	104-63-2	2-(benzylamino)éthanol	ACROS

II.4. Exploitation des résultats

- Représentation des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine :

A condition de se limiter à un domaine relativement étroit, les pressions expérimentales des corps purs et des mélanges binaires sont représentées par l'équation d'Antoine qui permet d'atteindre une excellente précision; les paramètres A, B, C sont spécifiques de la substance considérée. Il convient de souligner que, selon les auteurs, les unités de température, de pression et la base des logarithmes varient.

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (\text{II.11})$$

Dans ce travail P est exprimée en mm Hg et t en °C.

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

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{\text{moyen}} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (\text{II.12})$$

n étant le nombre de mesures.

Le tableau II.11 donne la valeur des paramètres A, B, C ainsi que l'écart-type correspondant pour les composés purs étudiés.

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

- Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker

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

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

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{II.13})$$

ce qui se traduit par la relation :

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \exp\left[\int_{P_i}^P \frac{V_i}{RT} dP\right] \quad (\text{II.14})$$

Avec: P : pression totale d'équilibre

P_i : pression de vapeur du constituant i pur.

y_i : fraction molaire dans la phase vapeur

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

x_i : fraction molaire dans la phase liquide

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

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

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

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

$$P = \gamma_1 x_1 p_1 + \gamma_2 x_2 p_2 \quad (\text{II.15})$$

P : pression totale d'équilibre

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

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

p_i : "tension de vapeur " corrigée du constituant i

$$p_1 = P_1 \exp \left[\frac{(V_1^L - B_{11})(P - P_1) - P \delta_{12} y_2^2}{RT} \right] \quad (\text{II.16})$$

$$p_2 = P_2 \exp \left[\frac{(V_2^L - B_{22})(P - P_2) - P \delta_{12} y_1^2}{RT} \right] \quad (\text{II.17})$$

$$\text{avec } \delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2 B_{12}^E \quad (\text{II.18})$$

Où:

P_i : tension de vapeur du constituant i.

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

B_{12} : coefficient du viriel croisé

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

Nous avons choisi de représenter l'enthalpie libre d'excès molaire G^E par un polynôme de Redlich-Kister:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^m RT G_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (\text{II.19})$$

Avec

$$G^E = x_1 \overline{G_1^E} + x_2 \overline{G_2^E} \quad (\text{II.20})$$

Et

$$\overline{G_i^E} = RT \ln \gamma_i = \frac{\delta[(n_1 + n_2) G^E]}{\delta n_i} \quad (\text{II.21})$$

La dérivation indiquée ci-dessus conduit aux expressions :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{j=1}^m \{ G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [(2j-1)x_1 - x_2] \} \quad (\text{II.22})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{j=1}^m \{ G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [x_1 - (2j-1)x_2] \} \quad (\text{II.23})$$

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

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (T, P = \text{constantes}) \quad (\text{II.24})$$

car c'est une propriété implicite du polynôme de Redlich - Kister.

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

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

Il en résulte les valeurs optimales des coefficients d'activité au moyen des relations (II.22) et (II.23). A chaque itération, la fraction molaire dans la phase gazeuse de chaque constituant y_i est calculée ainsi :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i}{P} P_i \quad (\text{II.25})$$

Pour tous les systèmes étudiés, des polynômes avec $G_j = 4$ se sont révélés satisfaisants.

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

II.5. Résultats et Discussion

II.5.1. Corps purs

L'appareil statique N^o1 a été utilisé pour mesurer les pressions de vapeur de huit alcanolamines ou amines pures étudiées dans ce travail ayant des tensions de vapeur saturées faibles. Les tableaux d'II.2 à II.10 regroupent les résultats expérimentaux des tensions de vapeur pour les composés purs étudiés.

- La pression de vapeur pour le Monoethanolamine (MEA) a été mesurée par plusieurs auteurs (Touhara et al. (1982), Nath et al. (1983), Tochigi et al. (1999) et Kim et al. (2008)), nos valeurs expérimentales sont en accord de 0.1% avec les pressions saturées rapportées dans la littérature.
- Pour le 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) l'exploitation en utilisant l'équation d'Antoine à $T = 340.1\text{K}$ donne une valeur de pression de vapeur saturée $P^s = 1.38\text{ kPa}$, qui est en bon accord avec la valeur de 1.27 kPa donnée par Pappa et al. (2006) et de 1.33kPa portée dans les données de base de NIST à la même température.
- Les valeurs de la pression de vapeur saturée pour le 4-methylmorpholine données par Cabbani et al. (1975) présentent un écart d'environ 1% par rapport à nos valeurs expérimentales.
- Dans le cas du benzylamine, les pressions de vapeur saturées expérimentales obtenues à l'aide de nos mesures statiques sont en bon accord avec les valeurs rapportées par Verevkin (1999), dans un intervalle de température entre (291 et 313) K.

- En ce qui concerne le, le N-benzylethanolamine, le 3-diméthylamino-1-propanol, le 1,2-bis(2-aminoéthoxy)éthane et le 2-[2(diméthylamino)éthoxy]éthanol aucune valeur n'a été trouvée pour la comparaison.

II.5.2. Systèmes binaires

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus pour les 8 systèmes binaires étudiés.

II.5.2.1. Système Monoéthanolamine (MEA) (1) + eau (2)

Pour chaque composition étudiée, les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et t en °C) sont rassemblés dans le tableau II.12. L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0.2% et 1.4%.

Les énergies molaires d'excès de Gibbs G^E ont été estimées en utilisant la méthode de Barker. Les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système MEA -eau tels que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme sont regroupés dans le tableau II.13.

Pour les huit systèmes binaires étudiés, les paramètres G_j du polynôme de Redlich-Kister optimisés et les écarts type correspondants sont indiqués dans le tableau II.28.

La figure II.5 montre que nos données de pressions expérimentales sont en bon accord avec ceux exploités à l'aide de la méthode de Barker.

Les énergies d'excès de Gibbs G^E à différentes températures sont représentées dans la figure II.6 en fonction de la fraction molaire x_1 en MEA. Le système MEA - eau présente un comportement négatif dans l'intervalle de composition y compris

entre $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$. La valeur de G^E équimolaire augmente avec l'augmentation de la température de -769 J. mol^{-1} ($T = 283.15 \text{ K}$) à -701 J. mol^{-1} ($T = 323.15 \text{ K}$), puis elle diminue à -801 J. mol^{-1} ($T = 363.15 \text{ K}$). Nous remarquons que la variation de G^E avec la température est faible puisque la différence entre les valeurs maximales est de 32 J. mol^{-1} entre les températures extrêmes envisagées.

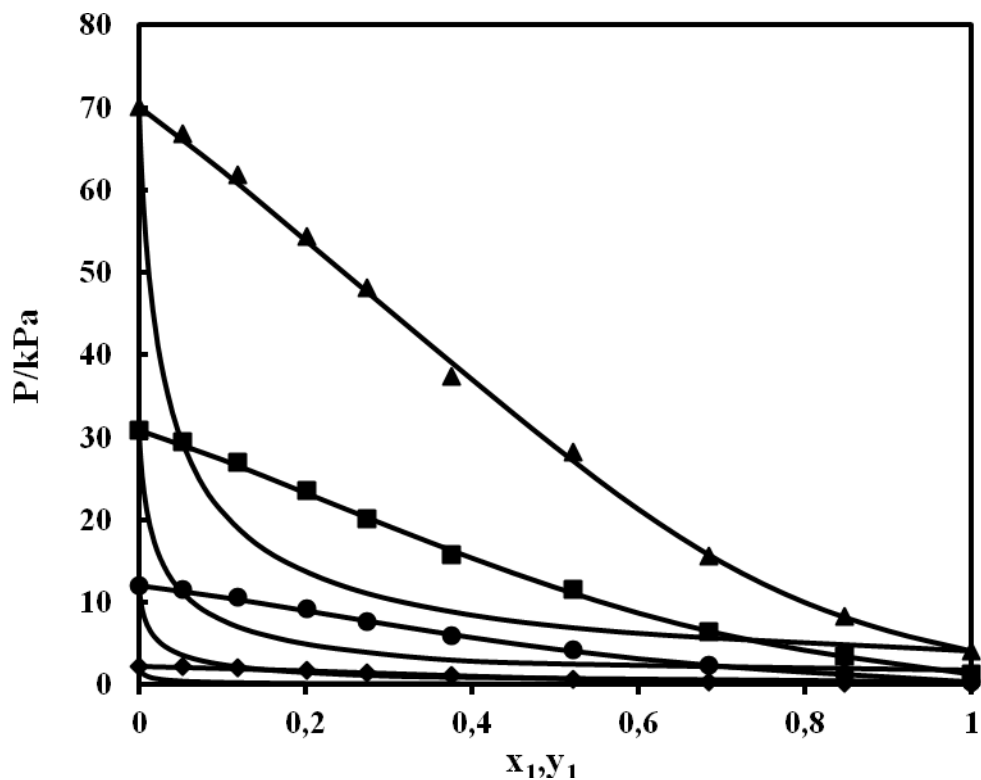


Figure II.5 : Comportement $P-x$ (y) expérimentale et calculé pour le système MEA (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

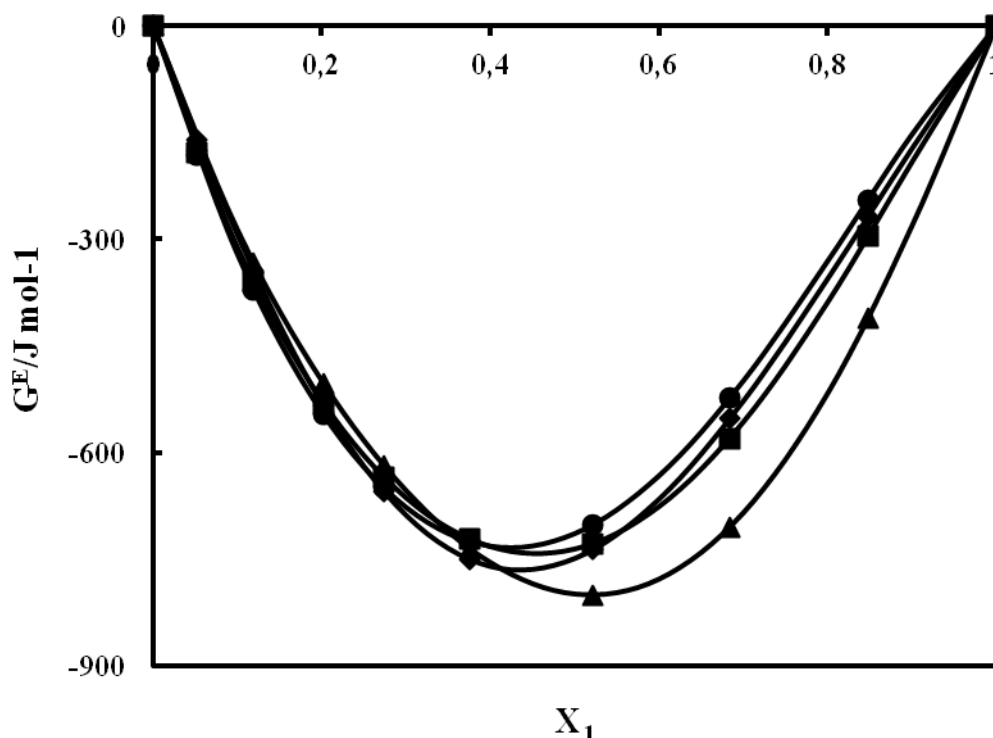


Figure II.6 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système MEA(1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures: ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K.

II.5.2.2. Système 4-méthylmorpholine (1) + eau (2)

Le lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine donne des écarts moyens faibles compris entre 0.05% et 0.45%, les paramètres A, B, C de cette équation sont résumés dans le tableau II.14 pour chaque composition.

Le tableau II.15 rassemble les résultats obtenus lors de l'exploitation par la méthode de Barker, pour chaque isotherme.

Comme montre la figure II.7 ce système présente un comportement azéotropique pour toutes les températures envisagées. La pression expérimentale

azéotropique varie entre 8.784 KPa ($x_{\text{az (4-méthylmorpholine)}} = 0.4955$) à $T = 313.15\text{K}$ et 83.343 kPa ($x_{\text{az (4-méthylmorpholine)}} = 0.3486$) à 363.15 K.

La figure II.8 montre que l'énergie molaire d'excès de Gibbs est positive et augmente régulièrement avec l'augmentation de la température, dans tout l'intervalle de fraction molaire en 4-méthylmorpholine. Pour les mélanges équimolaires G^E passe de 645 J. mol⁻¹ ($T = 313.15\text{ K}$) à 1044 J. mol⁻¹ (363.15 K).

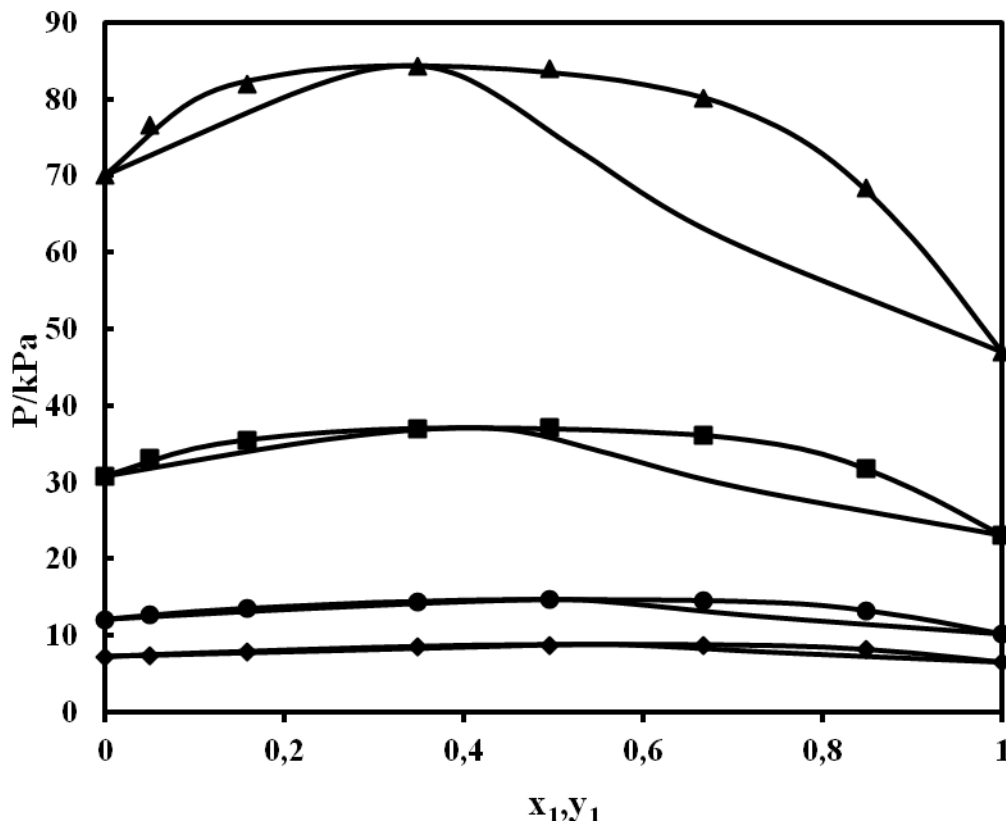


Figure II.7: Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculé pour le système 4-méthylmorpholine (1) + eau (2) à différentes températures: ♦, 313.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

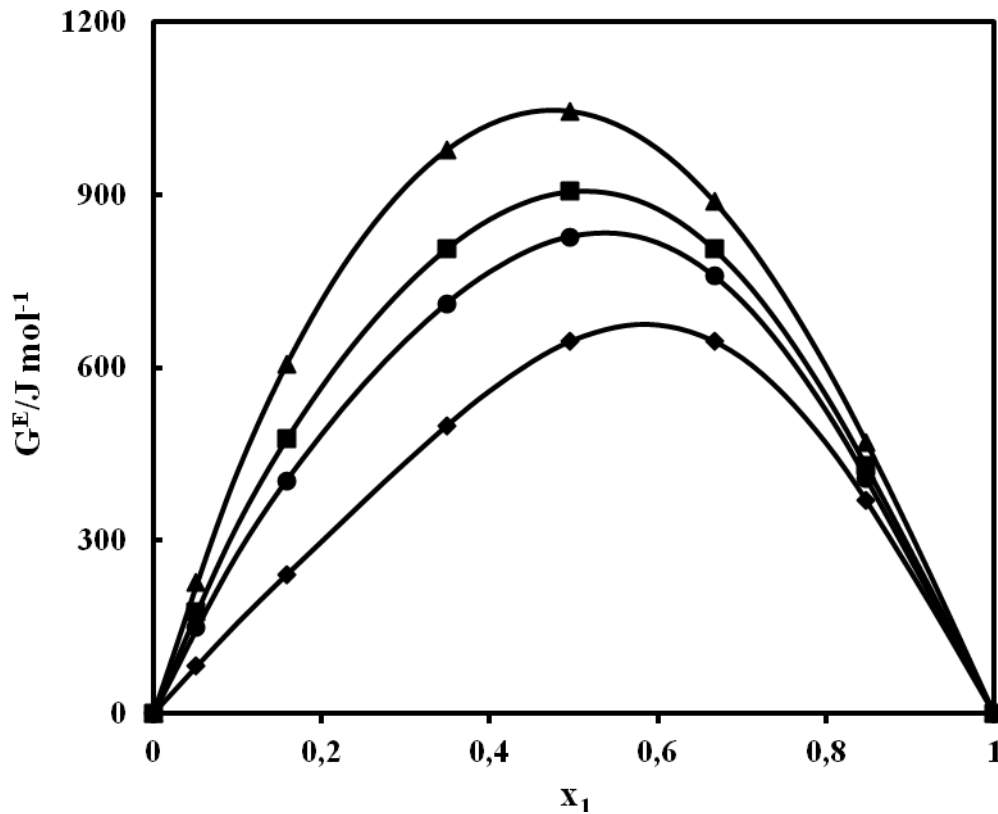


Figure II.8 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 4-méthylmorpholine(1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures ♦, 313.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K

II.5.2.3. Système AMP(1) + eau (2)

Les paramètres de l'équation d'Antoine sont donnés dans le tableau II.16 pour chaque composition. L'écart moyen de lissage $0.08 < \delta P/P\% < 0.77$

Le tableau II.17 rassemble Les données d'ELV exploités par la méthode de Barker: x_1 , y_1 , P_{exp} , $\delta P/P\%$, γ_i et G^E pour chaque isotherme.

La figure II.9 représente les diagrammes d'équilibres liquide - vapeur du système binaire AMP (1) + eau (2) à différentes températures, qui nous a permis de montrer que les courbes d'ébullition et de rosé sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition.

La variation isotherme de l'énergie molaire d'excès en fonction de la fraction molaire en alcanolamine est représentée dans la figure II.10. Pour $T = 293.15 \text{ K}$ et $T = 303.15 \text{ K}$ la solution aqueuse d'AMP présente un comportement négatif en G^E dans toute la gamme de composition. Pour les températures qui varient entre 313.15 K et 363.15 K les courbes représentant les variations de l'énergie molaires d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire en AMP ont une allure sigmoïde qui diminue lorsque la température augmente. Pour $x_1 = 0.5$ la valeur de G^E augmente avec l'augmentation de la température à partir de -203 J. mol^{-1} à $T = 293.15 \text{ K}$ jusqu'à -136 J. mol^{-1} à $T = 313.15 \text{ K}$ puis diminue à -333 J. mol^{-1} pour $T = 363.15 \text{ K}$.

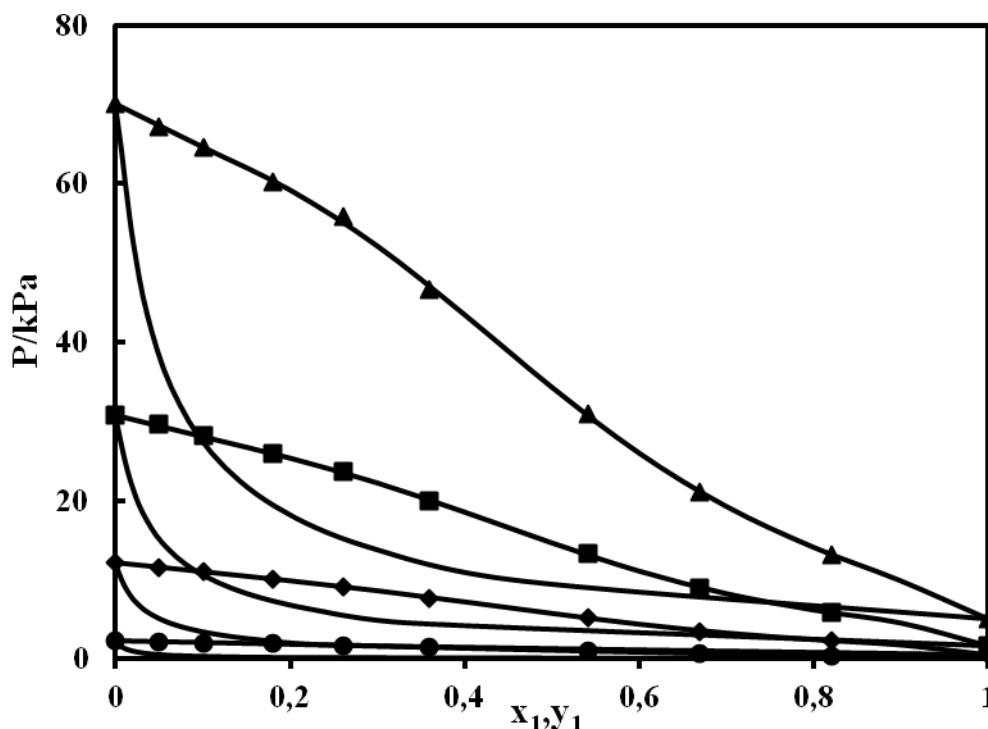


Figure II.9 : Comportement P-x (y) expérimentale et calculé pour le système AMP (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

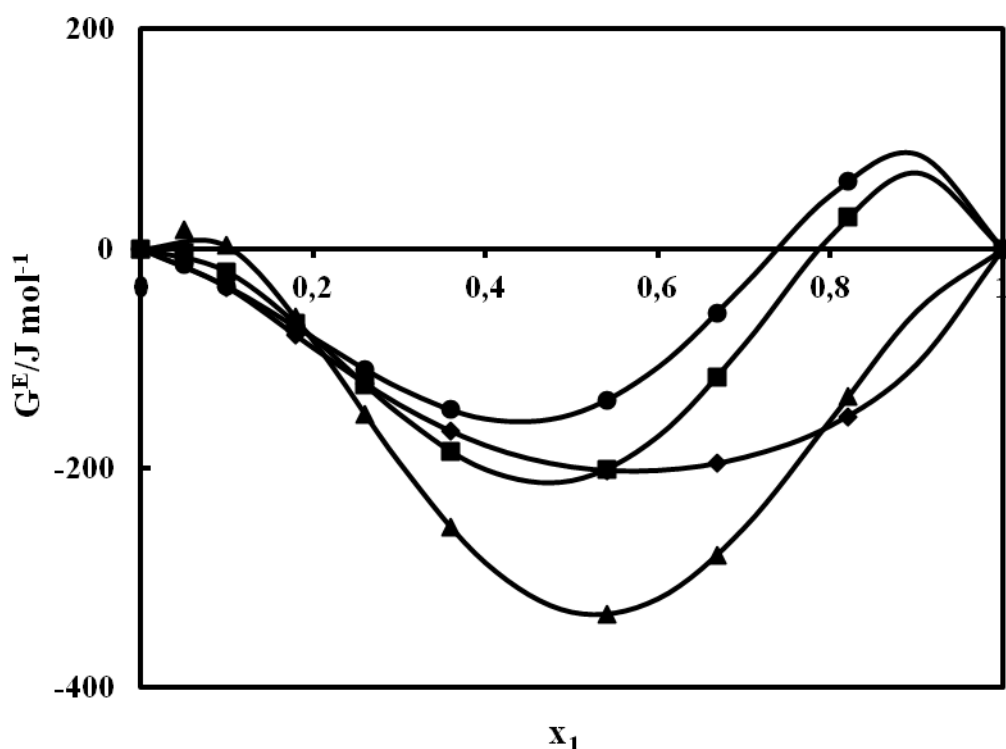


Figure II.10 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système AMP (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.4. Système *N*-benzylethanolamine (1) + eau (2)

Le tableau II.18 regroupe les paramètres d'Antoine obtenus lors du lissage des points expérimentaux pour chaque composition. L'écart moyen entre les tensions de vapeur mesurées et calculées varie entre 0.0 et 0.8%. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont rassemblés dans le tableau II.19.

Les courbes d'ébullition et de rosée pour ce système sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition à différentes températures, comme le montre la figure II.11.

Les courbes représentant la variation de l'énergie molaire d'excès de Gibbs en fonction de la composition du *N*-benzylethanolamine ont la forme sigmoïde, qui

augmente lorsque la température augmente (voir la figure II.12). Pour l'intervalle de composition compris entre $x_1 = 0$ et $x_1 = 0.35$ les G^E sont positives où la variation de G^E avec la température est faible les courbes sont presque superposables. Pour les compositions supérieures à 0.35 ce système présente un comportement négatif pour toutes les températures étudiées. La valeur équimolaire de G^E calculée à l'aide de la méthode de Barker augmente à partir de -377 J. mol^{-1} à $T = 283.15 \text{ K}$ jusqu'à -224 J. mol^{-1} à $T = 343.15 \text{ K}$ puis diminue avec l'augmentation de la température à -236 J. mol^{-1} pour $T = 363.15 \text{ K}$.

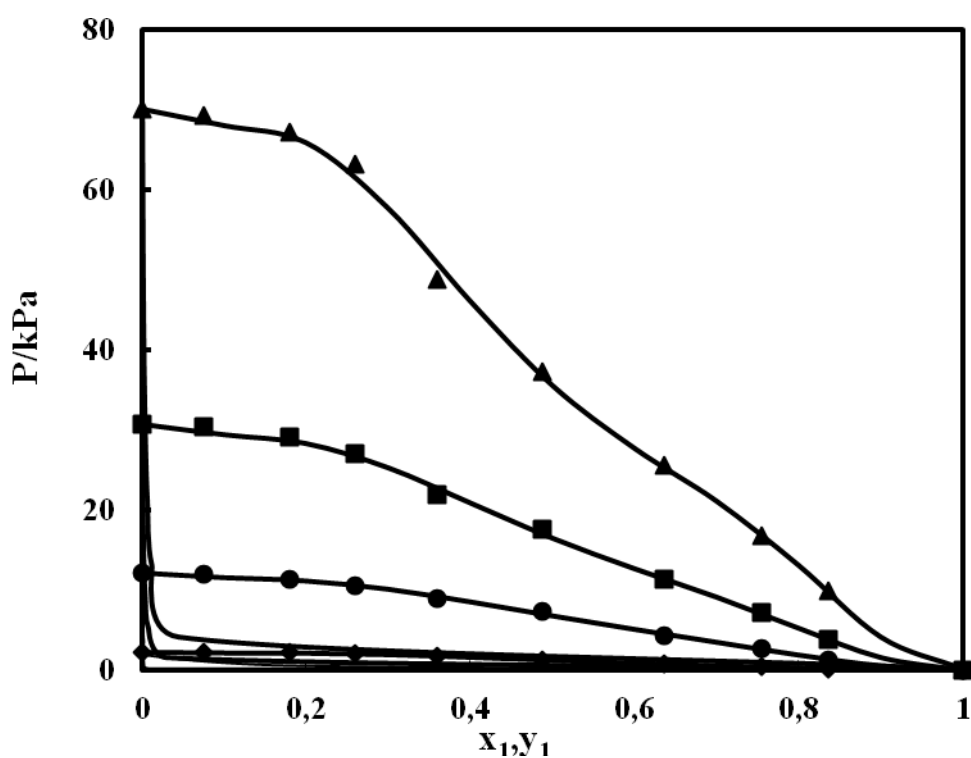


Figure II.11 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculé pour le système *N*-benzylethanolamine (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

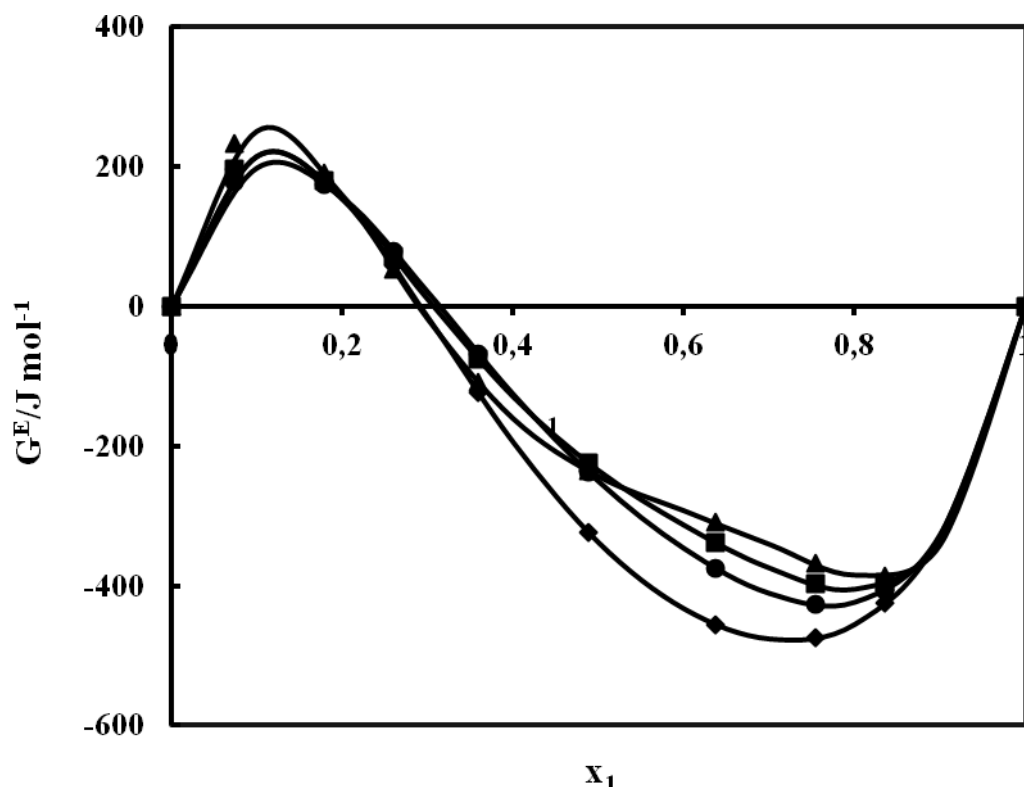


Figure II.12 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système N-benzylethanolamine (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K.

II.5.2.5. Système 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau (2)

Les pressions de vapeur expérimentales de système binaire 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau (2) ont été lissés en utilisant l'équation d'Antoine pour différentes compositions, les écarts moyens de lissage varient entre 0.31 et 2%, les paramètres A, B, C sont résumés dans le tableau II.20.

Pour compléter l'étude d'équilibre liquide - vapeur nous avons exploité les données expérimentales P-T-x à l'aide de la méthode de Barker qui permet la détermination de y_1 , $\delta P/P\%$, γ_i et G^E , tous ces données sont indiqués dans le tableau II.21.

La comparaison entre les tensions de vapeur expérimentales et calculées par la méthode de Barker pour le système binaire 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau (2)

est illustrée dans la figure II.13. Nos valeurs de pressions expérimentales sont en bon accord avec ceux exploités à l'aide de la méthode de Barker.

La figure II.14 montre la variation de l'énergies de Gibbs d'excès en fonction de la composition pour différentes températures. La solution aqueuse de 3-diméthylamino-1-propanol présente trois comportements différents : déviations négatives en G^E (pour $T < 293.15$ K), déviations positives en G^E (pour $293.15 \text{ K} \leq T \leq 353.15$ K) et une forme sigmoïde pour G^E à ($T = 353.15$ et $T = 363.15$) K. Pour $x_1 \approx 0.5$ la valeur de G^E augmente avec l'augmentation de la température à partir de -46 J. mol^{-1} à $T = 283.15$ K jusqu'à 303 J. mol^{-1} à $T = 313.15$ K puis diminue à -87 J. mol^{-1} pour $T = 363.15$ K.

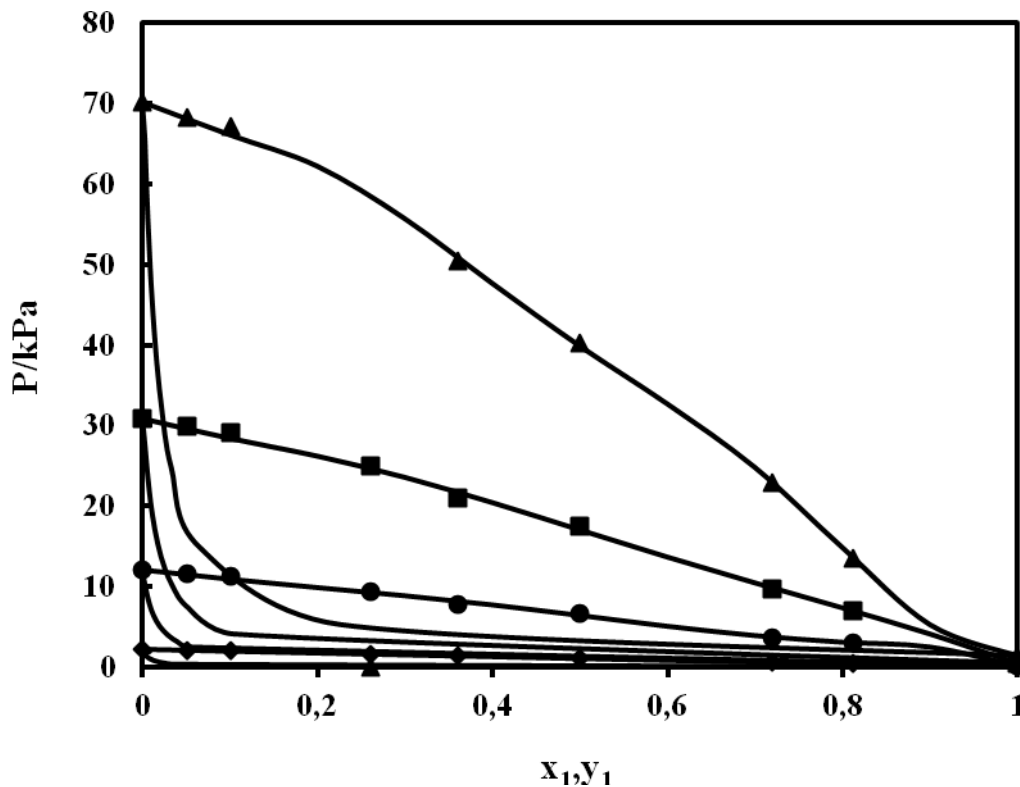


Figure II.13 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculé pour le système 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

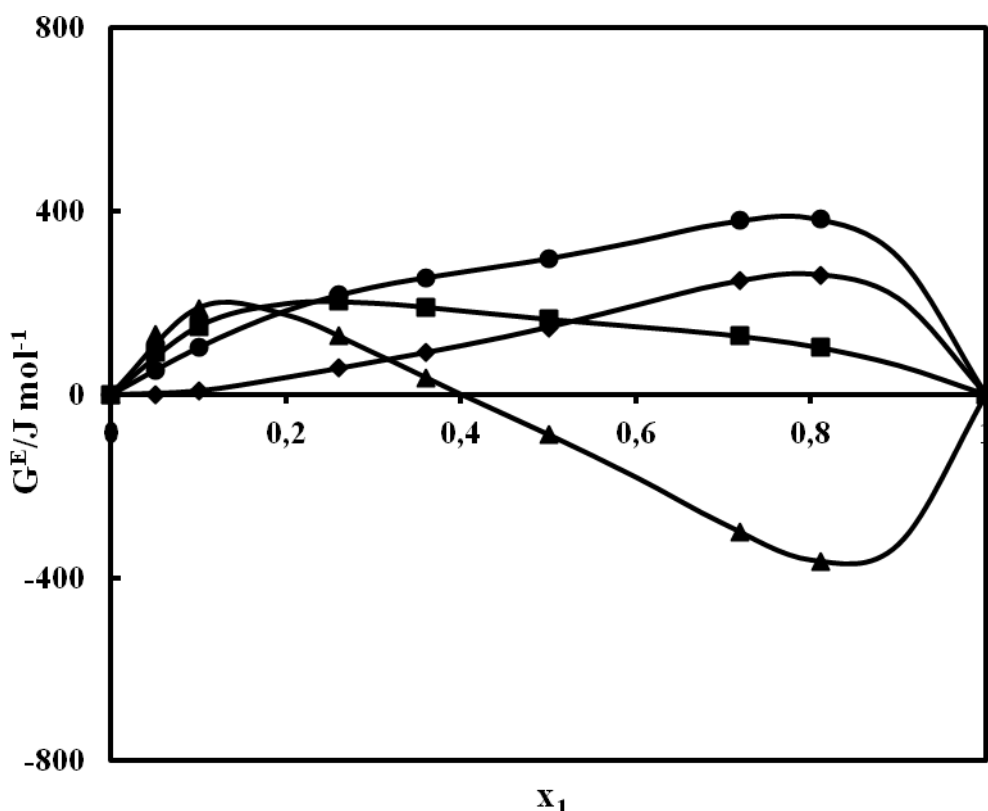


Figure II.14 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures: ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K.

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

Le lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine donne des écarts moyens inférieur à 0.9%, les paramètres A, B, C de cette équation sont résumés dans le tableau II.22 pour chaque composition. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont donnés dans le tableau II.23.

Dans tous l'intervalle de composition le comportement P-x (y) expérimentale est correctement lissé (voir la figure II.15).

La variation de l'énergie de Gibbs d'excès avec la température est regroupée dans la figure II.16. Dans ce cas les courbes G^E en fonction de la fraction molaire en benzylamine ont la forme sigmoïde pour la plupart de températures envisagées,

seulement pour trois températures (303.15, 313.15 et 323.15) K les valeurs de G^E sont positives dans tout l'intervalle de composition. Pour le mélange équimolaire la valeur de G^E augmente avec l'augmentation de la température à partir de -288 J. mol^{-1} (à $T = 283.15 \text{ K}$) jusqu'à 332 J. mol^{-1} (à $T = 313.15 \text{ K}$) puis diminue avec l'augmentation de la température à -538 J. mol^{-1} pour $T = 363.15 \text{ K}$.

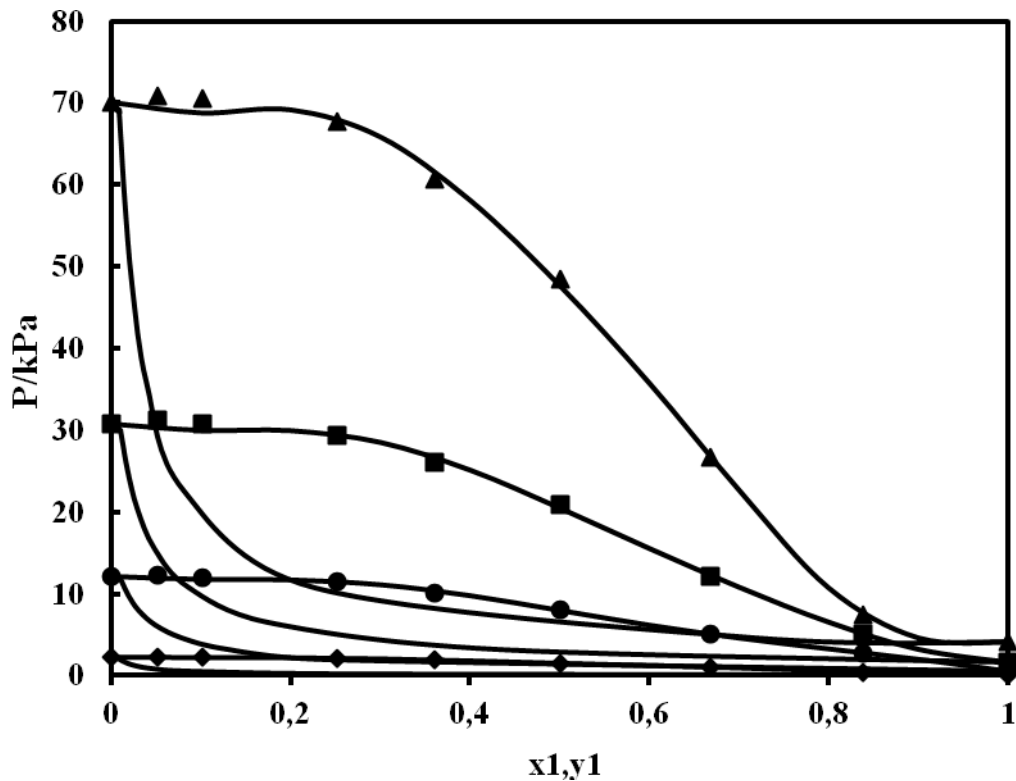


Figure II.15 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculé pour le système benzylamine (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

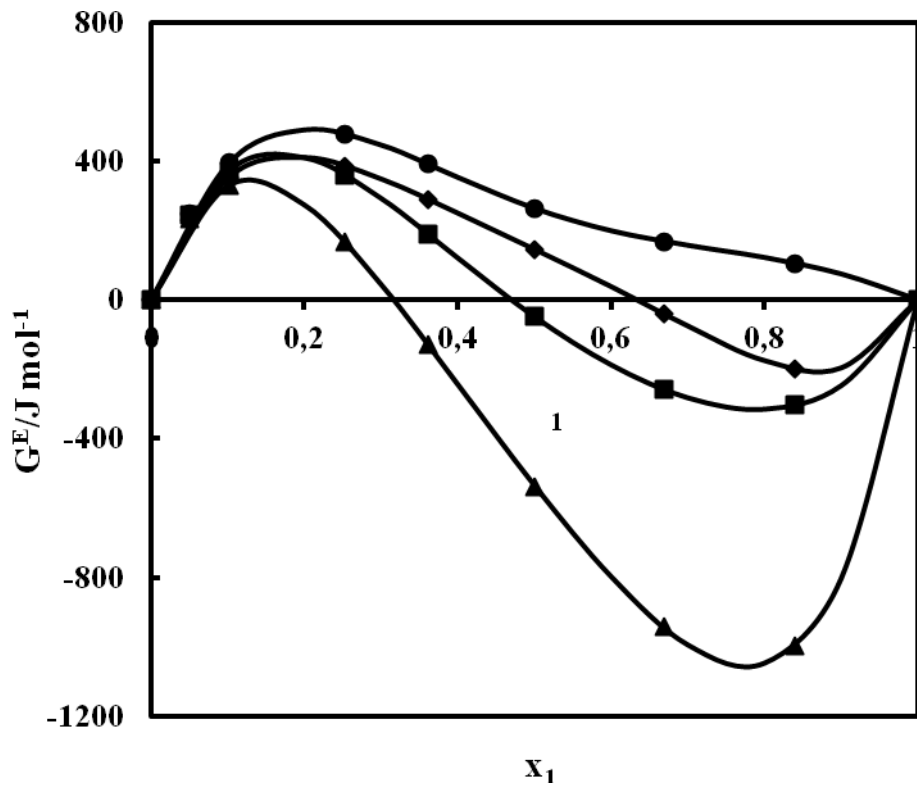


Figure II.16 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système benzylamine (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K.

II.5.2.7. Système 1,2- Bis(2-aminoethoxy)ethane (1) + eau (2)

Pour chaque composition étudiée, les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mmHg et t °C) sont rassemblés dans le tableau II.24, l'écart moyen est compris entre 0.4 et 1%. Le tableau II.25 donne les résultats obtenus lors de l'exploitation par la méthode de Barker, pour chaque isotherme.

La variation isotherme de pression de vapeur en fonction de la fraction molaire en amine est illustrée dans la figure II.17. Nous remarquons que pour les hautes températures il y a une petite déviation entre les données expérimentales et ceux calculés.

La figure II.18 regroupe l'évolution de l'énergie molaire d'excès avec la température en fonction de la fraction molaire x_1 en amine. Dans tout l'intervalle de composition, l'énergie de Gibbs d'excès est négative augmente régulièrement avec l'augmentation de la température. Les courbes représentant les variations isothermes de G^E présentent un maximum pour des compositions allant de 0.2 et 0.3, ces courbes sont presque superposables dans l'intervalle de composition compris entre 0 et 0.2. La valeur de G^E pour $x_1 \approx 0.5$ augmente lorsque la température augmente de $-1707 \text{ J. mol}^{-1}$ à $T = 283.15 \text{ K}$ jusqu'à $-1087 \text{ J. mol}^{-1}$ à $T = 363.15 \text{ K}$.

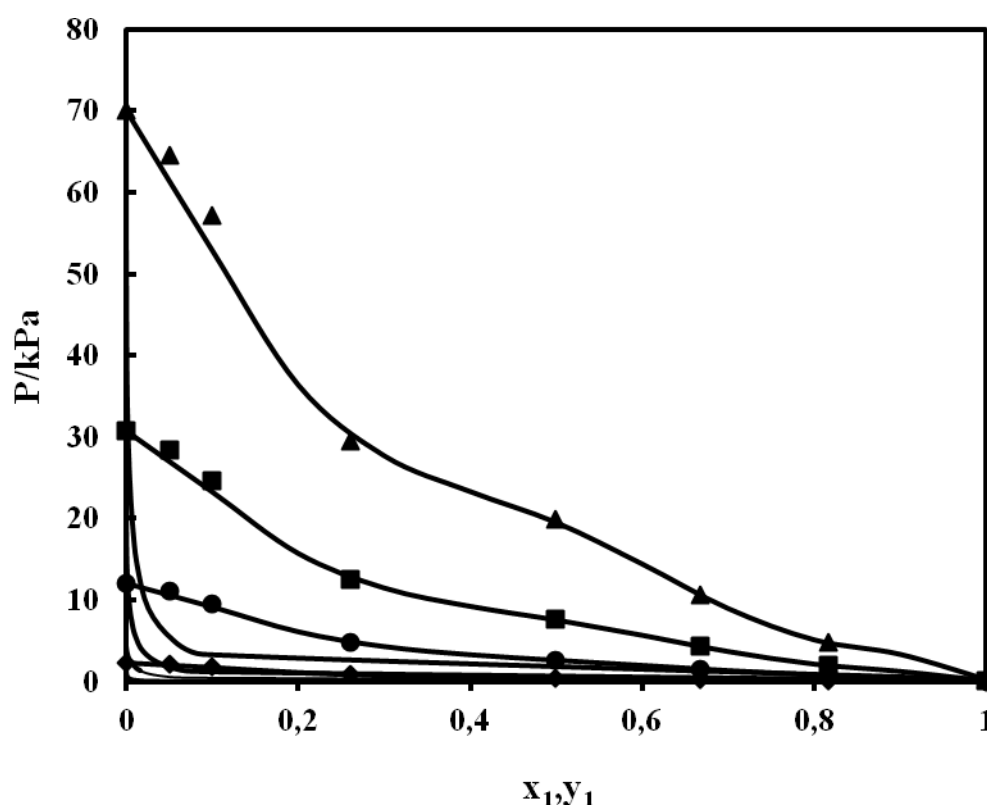


Figure II.17 : Comportement P-x (y) expérimentale et calculé pour le système 1,2 -bis (2-aminoéthoxy)éthane (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

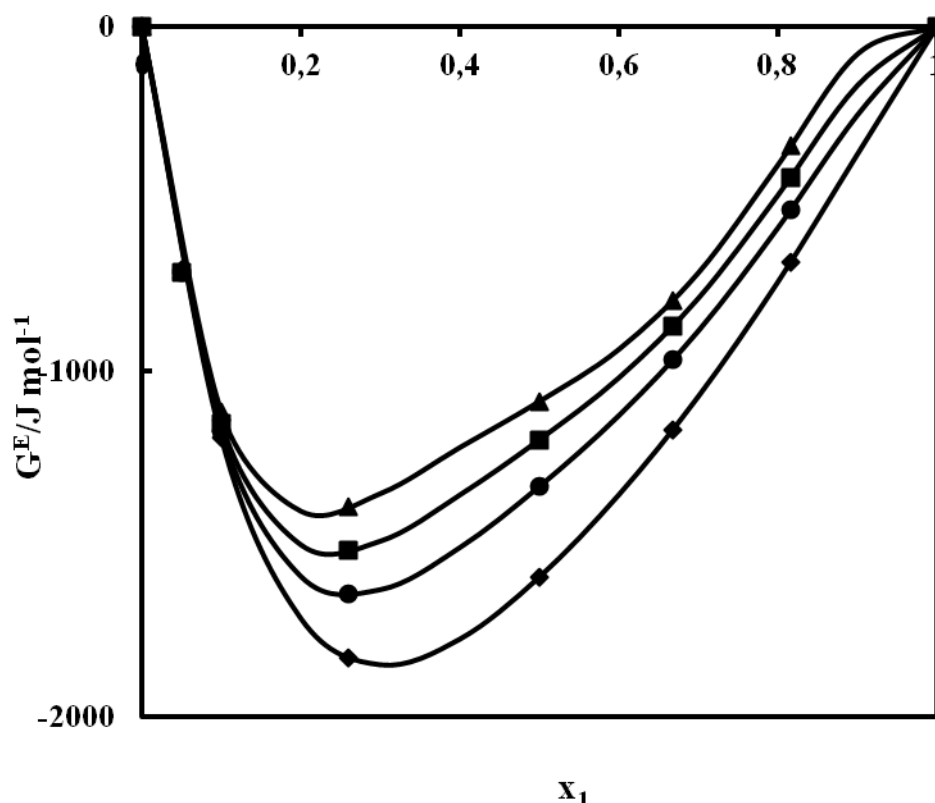


Figure II.18 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 1,2 bis(2-aminoethoxy) ethane (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K.

II.5.2.8. Système 2-[2-(Diméthylamino)ethoxy]ethanol (1) + eau(2)

Les paramètres de l'équation d'Antoine pour chaque composition sont rassemblés dans le tableau II.26, nos données expérimentales sont en bon accord avec les résultats obtenues par le lissage. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont indiqués dans le tableau II.27.

Les isothermes P-x (y) pour le système 2-[2-(diméthylamino)ethoxy]ethanol (1) + eau (2) regroupés dans la figure II.19, expriment que les tensions de vapeur expérimentales sont bien lissées par la méthode de Barker.

La figure II.20 représente la variation d'énergie molaire d'excès G^E à différentes températures. Pour chaque composition étudiée, le système 2-[2-(diméthylamino)ethoxy]éthanol - Eau présente un comportement négatif dans

l'intervalle de température y compris entre (283.15 et 323.15) K. Pour les mélanges équimolaires la valeur de l'énergie de Gibbs d'excès passe de - 524 J. mol⁻¹ (T = 283.15K) à - 493 J. mol⁻¹ (T = 303.15K), puis diminue à - 514 J. mol⁻¹ pour T = 323.15 K).

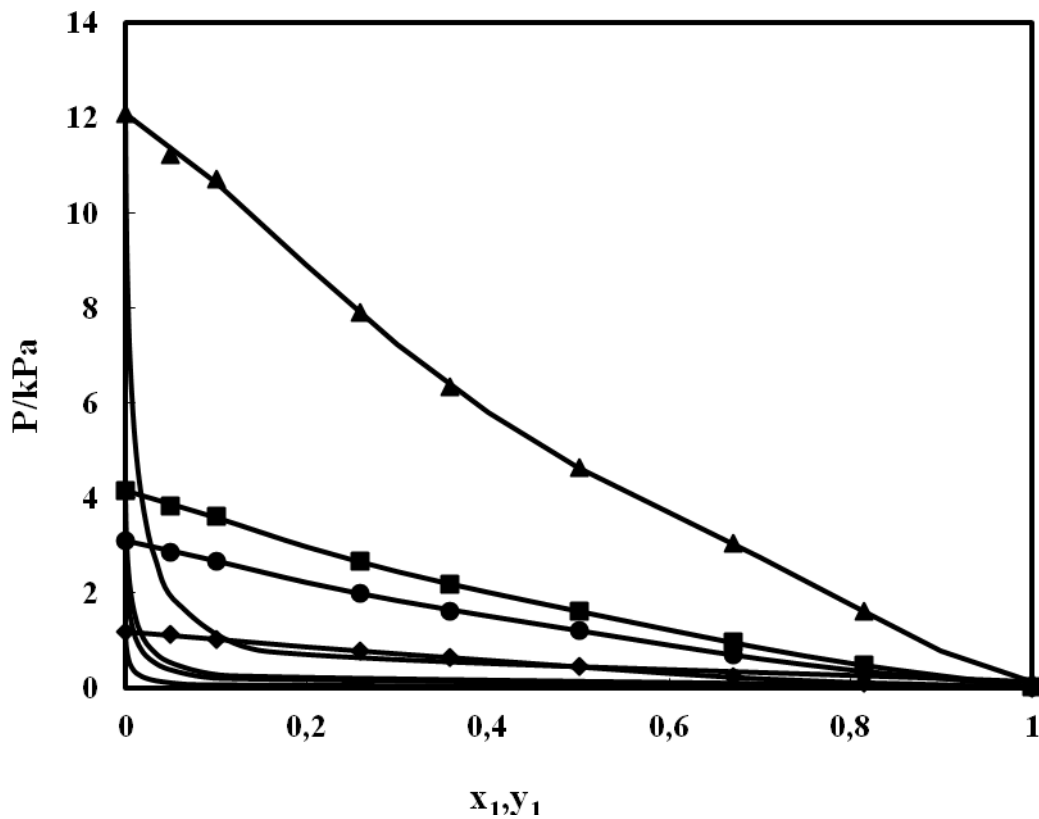


Figure II.19 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculé pour le système 2-[2-(dimethylamino)ethoxy]éthanol (1) + eau (2) à différentes températures: ♦ 283.15 K; • 298.15 K; ■ 303.15; ▲ 323.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

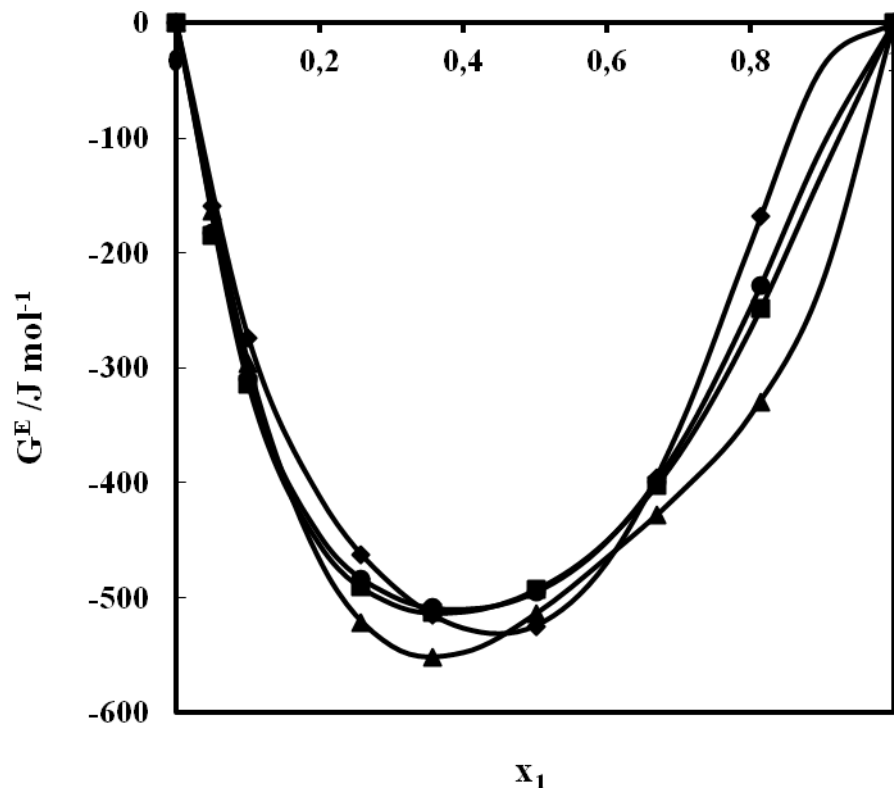


Figure II.20 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-[2-(diméthylamino)ethoxy]éthanol (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures \blacklozenge 283.15 K; \bullet 298.15 K; \blacksquare 303.15; \blacktriangle 323.15 K.

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

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
09.72	282.87	8.868	1.182	0.46
21.75	294.90	19.069	2.542	-0.03
31.64	304.79	34.028	4.537	-0.39
31.68	304.83	34.145	4.552	-0.32
41.61	314.76	58.353	7.780	-1.15
51.68	324.83	99.020	13.202	0.31
61.58	334.73	159.078	21.209	0.45
71.63	344.78	248.650	33.151	0.22
81.52	354.67	375.851	50.109	0.02
90.58	363.73	536.351	71.508	-0.27
90.65	363.80	536.406	71.515	-0.51
 Ecart moyen 				0.36

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

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
10.19	283.34	0.120	0.016	0.10
10.22	283.37	0.120	0.016	-0.87
20.16	293.31	0.293	0.039	0.81
40.07	313.22	1.403	0.187	0.30
60.01	333.16	5.444	0.726	-0.32
79.89	353.13	17.800	2.369	-1.20
89.94	363.09	31.275	4.170	1.36
 Ecart moyen 				0.67

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

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
0.03	273.18	5.175	0.690	0.09
9.97	283.12	9.707	1.294	-0.04
19.91	293.06	17.298	2.306	-0.02
29.89	303.04	29.510	3.934	0.07
39.90	313.05	48.346	6.446	0.09
49.93	323.08	76.302	10.173	-0.03
59.92	333.07	116.497	15.532	-0.00
69.93	343.08	172.743	23.031	-0.04
79.93	353.08	249.590	33.276	0.02
 Ecart moyen 				0.05

**Tableau I1.5 : Tensions de vapeur expérimentales du AMP
et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine**

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
20.14	293.29	0.312	0.042	1.21
30.20	303.35	0.731	0.097	-1.87
40.09	313.24	1.643	0.219	-0.02
50.10	323.25	3.417	0.456	-0.13
59.42	332.57	6.560	0.874	2.11
70.03	343.18	12.440	1.659	0.09
80.02	353.17	22.003	2.933	-0.29
89.95	363.10	37.410	4.988	-0.12
99.85	373.00	61.069	8.142	-0.21
 Ecart moyen 				0.67

Tableau II.6: Tensions de vapeur expérimentales du *N-Benzylethanolamine* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
19.67	292.82	0.006	0.001	0.05
39.70	312.85	0.039	0.005	-0.17
59.73	332.88	0.203	0.027	0.40
59.74	332.89	0.202	0.027	-0.20
79.77	352.92	0.855	0.114	-0.08
 Ecart moyen 				0.18

Tableau II.7 : Tensions de vapeur expérimentales du 3-Dimethylamino-1-propanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
10.00	283.15	0.053	0.007	-0.04
19.99	293.14	0.120	0.016	-0.13
29.94	303.09	0.259	0.035	0.27
39.93	313.08	0.530	0.071	-0.15
50.13	323.28	1.064	0.142	0.70
59.97	333.12	1.953	0.260	-0.72
69.97	343.12	3.557	0.474	-0.20
90.02	363.17	10.646	1.149	0.45
99.95	373.10	17.361	2.315	-0.17
 Ecart moyen 				0.31

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

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
19.59	292.74	0.467	0.062	0.08
29.53	302.68	0.978	0.130	-0.19
39.54	312.69	1.943	0.259	-0.28
49.52	322.67	3.707	0.494	0.97
59.55	332.70	6.582	0.878	-0.52
69.53	342.68	11.420	1.523	0.15
79.52	352.67	18.840	2.512	-0.53
89.52	362.67	30.532	4.071	0.35
 Ecart moyen 				0.38

Tableau II.9 : Tensions de vapeur expérimentales du
1,2 -Bis(2-aminoethoxy)ethane et écarts par rapport aux valeurs
calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
19.77	292.92	0.027	0.004	-0.24
29.73	302.88	0.057	0.008	0.01
39.72	312.87	0.117	0.016	1.29
49.76	322.91	0.223	0.030	-1.33
69.74	342.89	0.777	0.104	0.29
79.87	353.02	1.383	0.184	0.01
 Ecart moyen 				0.53

**Tableau II.10: Tensions de vapeur expérimentales du
2-[2-(Diméthylamino)éthoxy]éthanol et écarts par rapport aux valeurs
calculées par l'équation d'Antoine**

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
10.00	283.15	0.053	0.007	-0.14
19.99	293.14	0.120	0.016	-0.18
29.94	303.09	0.259	0.035	0.30
39.93	313.08	0.530	0.071	-0.03
50.13	323.28	1.064	0.142	0.91
59.97	333.12	1.953	0.260	-0.38
69.97	343.12	3.557	0.474	0.26
79.99	353.14	6.109	0.815	-1.60
90.20	363.35	10.646	1.419	0.23
99.95	373.10	17.361	2.315	0.67
 Ecart moyen 				0.47

Tableau II.11: Paramètres avec écart-type et écart moyen de lissage sur les pressions par l'équation d'Antoine

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

Composé (domaine de température)	A	B	C	δP/P (%)
Eau (9.72 °C à 90.65 °C)	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
MEA (10.19 °C à 89.94 °C)	8.94014 (0.172)	2432.11 (96.3)	236.4804 (5.50)	0.67
4-Méthylmorpholine (0.03 °C à 79.93 °C)	6.99458 (0.013)	1370.41 (6.4)	218.1521 (0.59)	0.05
AMP (20.14 °C à 99.85 °C)	7.73031 (0.168)	1698.90 (81.4)	185.991 (5.76)	0.67
N-Benzylethanolamine (19.67 °C à 79.77 °C)	9.37240 (0.150)	3042.22 (86.5)	242.4954 (4.10)	0.18
3-diméthylamino-1-propanol (10.00 °C à 99.95 °C)	8.87465 (0.090)	2767.22 (56.5)	262.5195 (3.18)	0.31
Benzylamine (19.59 °C à 89.52 °C)	7.45695 (0.139)	1793.05 (72.8)	210.6362 (5.29)	0.38
1.2Bis(2-aminoethoxy)ethane (19.77 °C à 79.87 °C)	9.78796 (0.734)	3849.54 (540.6)	319.1541 (25.78)	0.53
2-[2-(Diméthylamino)ethoxy]ethanol (10.00 °C à 99.95 °C)	8.82541 (0.146)	2741.67 (91.3)	261.3303 (5.17)	0.47

Tableau II.12: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire MEA(1) + eau(2)

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0503	8.22079 (0.244)	1819.11 (141.1)	239.5285 (11.09)	0.58
0.1006	8.55599 (0.139)	2045.58 (83.9)	257.3024 (6.16)	0.35
0.1803	8.615436 (0.095)	2113.21 (59.9)	261.8889 (4.47)	0.22
0.2605	9.92049 (0.592)	3018.51 (435.6)	319.9483 (26.39)	0.97
0.3602	9.39442 (0.487)	2703.71 (337.7)	299.2418 (21.53)	0.84
0.5030	9.29309 (0.451)	2629.09 (302.4)	287.3865 (19.14)	0.86
0.6702	7.98522 (0.352)	1951.48 (200.8)	239.8006 (14.54)	0.96
0.8380	6.58996 (0.336)	1330.33 (157.2)	187.1870 (13.63)	1.36
1.0000	8.94014 (0.172)	2432.11 (96.3)	236.4804 (5.50)	0.67

Tableau II.13: les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire MEA (1) + Eau(2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.1995	0.00	0.3220	1.0000	0.0
0.0527	0.0002	1.1363	-0.05	0.3130	1.0004	-143.2
0.1190	0.0006	1.0671	1.50	0.3322	0.9942	-320.8
0.2023	0.0014	0.9290	0.77	0.3922	0.9623	-518.0
0.2740	0.0026	0.7888	-0.63	0.4695	0.9094	-650.1
0.3759	0.0060	0.5974	-1.26	0.6067	0.8036	-763.6
0.5214	0.0178	0.3779	1.36	0.8076	0.6380	-768.8
0.6840	0.0515	0.1986	-0.55	0.9531	0.5000	-593.0
0.8480	0.1436	0.0930	0.10	0.9974	0.4365	-301.9
1.0000	1.0000	0.0158	0.00	1.0000	0.4282	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.2838	0.00	0.2776	1.0000	0.0
0.0527	0.0003	2.1697	0.48	0.2984	0.9979	-160.3
0.1190	0.0008	2.0146	1.57	0.3417	0.9849	-344.1
0.2023	0.0019	1.7528	1.51	0.4208	0.9460	-534.7
0.2740	0.0036	1.4658	-1.25	0.5072	0.8922	-655.1
0.3759	0.0082	1.1224	-1.50	0.6477	0.7932	-750.4
0.5214	0.0233	0.7327	1.79	0.8398	0.6435	-736.2
0.6840	0.0636	0.3969	-0.74	0.9720	0.5192	-552.1
0.8480	0.1658	0.1968	0.14	1.0048	0.4726	-267.7
1.0000	1.0000	0.0382	0.00	1.0000	0.5170	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.1478	0.00	0.2544	1.0000	0.0
0.0527	0.0003	3.9488	0.86	0.2934	0.9961	-172.3
0.1190	0.0010	3.6387	1.64	0.3537	0.9786	-359.7
0.2023	0.0025	3.1664	1.98	0.4462	0.9360	-544.6
0.2740	0.0048	2.6291	-1.55	0.5379	0.8828	-656.3
0.3759	0.0107	2.0295	-1.81	0.6774	0.7902	-739.3
0.5214	0.0292	1.3628	2.18	0.8593	0.6525	-714.2
0.6840	0.0767	0.7535	-0.91	0.9823	0.5363	-527.1
0.8480	0.1914	0.3887	0.18	1.0094	0.4983	-246.9
1.0000	1.0000	0.0867	0.00	1.0000	0.5842	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2219	0.00	0.2452	1.0000	0.0
0.0527	0.0004	6.8852	1.11	0.2960	0.9949	-179.6
0.1190	0.0013	6.3158	1.68	0.3677	0.9749	-368.3
0.2023	0.0033	5.5003	2.22	0.4682	0.9309	-548.4
0.2740	0.0062	4.5650	-1.58	0.5613	0.8797	-654.3
0.3759	0.0134	3.5436	-2.17	0.6961	0.7934	-730.7
0.5214	0.0353	2.4403	2.54	0.8671	0.6647	-702.5
0.6840	0.0906	1.3664	-1.05	0.9848	0.5512	-517.4
0.8480	0.2206	0.7231	0.21	1.0113	0.5134	-239.1
1.0000	1.0000	0.1855	0.00	1.0000	0.6223	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.1070	0.00	0.2462	1.0000	0.0
0.0527	0.0005	11.5528	1.25	0.3048	0.9943	-182.7
0.1190	0.0017	10.5762	1.71	0.3833	0.9733	-370.7
0.2023	0.0041	9.2219	2.27	0.4868	0.9300	-546.9
0.2740	0.0077	7.6934	-1.40	0.5776	0.8817	-649.7
0.3759	0.0162	5.9931	-2.57	0.7044	0.8016	-724.6

0.5214	0.0414	4.2215	2.87	0.8643	0.6797	-700.9
0.6840	0.1049	2.3782	-1.18	0.9800	0.5644	-522.8
0.8480	0.2533	1.2767	0.24	1.0106	0.5182	-244.3
1.0000	1.0000	0.3762	0.00	1.0000	0.6278	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.6156	0.00	0.2557	1.0000	0.0
0.0527	0.0007	18.7262	1.30	0.3189	0.9942	-182.2
0.1190	0.0021	17.1441	1.73	0.4002	0.9734	-367.6
0.2023	0.0051	14.9731	2.16	0.5018	0.9325	-540.9
0.2740	0.0092	12.6144	-1.02	0.5871	0.8879	-643.2
0.3759	0.0190	9.8436	-3.01	0.7034	0.8142	-721.6
0.5214	0.0473	7.0760	3.16	0.8519	0.6973	-709.4
0.6840	0.1195	3.9889	-1.29	0.9686	0.5760	-543.4
0.8480	0.2898	2.1527	0.27	1.0076	0.5134	-263.0
1.0000	1.0000	0.7274	0.00	1.0000	0.6008	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.8153	0.00	0.2727	1.0000	0.0
0.0527	0.0008	29.4211	1.28	0.3379	0.9944	-178.4
0.1190	0.0026	26.9824	1.73	0.4182	0.9749	-359.8
0.2023	0.0061	23.6113	1.91	0.5134	0.9377	-531.2
0.2740	0.0108	20.1650	-0.49	0.5903	0.8978	-635.4
0.3759	0.0217	15.7391	-3.46	0.6940	0.8307	-722.1
0.5214	0.0527	11.5226	3.42	0.8312	0.7174	-728.5
0.6840	0.1338	6.4709	-1.39	0.9507	0.5863	-580.0
0.8480	0.3298	3.4854	0.30	1.0019	0.4999	-296.1
1.0000	1.0000	1.3472	0.00	1.0000	0.5454	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.0737	0.00	0.2972	1.0000	0.0
--------	--------	---------	------	--------	--------	-----

0.0527	0.0010	44.9353	1.20	0.3614	0.9949	-171.7
0.1190	0.0031	41.3398	1.71	0.4367	0.9776	-348.0
0.2023	0.0072	36.2541	1.55	0.5214	0.9453	-518.5
0.2740	0.0124	31.4879	0.17	0.5877	0.9107	-627.0
0.3759	0.0241	24.5504	-3.92	0.6773	0.8506	-726.6
0.5214	0.0574	18.2721	3.64	0.8030	0.7402	-758.6
0.6840	0.1476	10.1845	-1.46	0.9267	0.5958	-633.4
0.8480	0.3733	5.4430	0.33	0.9936	0.4786	-344.9
1.0000	1.0000	2.3998	0.00	1.0000	0.4685	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.1021	0.00	0.3295	1.0000	0.0
0.0527	0.0013	66.8887	1.07	0.3891	0.9957	-162.6
0.1190	0.0037	61.7997	1.68	0.4552	0.9813	-332.9
0.2023	0.0083	54.3261	1.11	0.5257	0.9550	-503.8
0.2740	0.0139	48.1112	0.95	0.5797	0.9263	-618.9
0.3759	0.0262	37.4297	-4.37	0.6544	0.8737	-735.7
0.5214	0.0613	28.2757	3.81	0.7685	0.7656	-800.5
0.6840	0.1605	15.5943	-1.51	0.8966	0.6049	-705.0
0.8480	0.4200	8.2313	0.37	0.9823	0.4508	-411.4
1.0000	1.0000	4.1263	0.00	1.0000	0.3791	0.0

Tableau II.14: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 4-méthylmorpholine (1) + eau (2)

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0500	8.28026 (0.096)	1782.84 (55.0)	232.9201 (4.37)	0.45
0.1585	8.02448 (0.045)	1609.49 (24.3)	217.4144 (2.01)	0.22
0.3486	8.18138 (0.058)	1724.94 (32.7)	230.6069 (2.67)	0.31
0.4955	8.31581 (0.072)	1828.40 (42.1)	241.4210 (3.36)	0.32
0.6669	8.02685 (0.053)	1694.51 (30.6)	232.8782 (2.58)	0.31
0.8478	7.56684 (0.060)	1521.67 (33.0)	223.2792 (2.98)	0.30
1.0000	6.99458 (0.013)	1370.41 (6.4)	218.1521 (0.59)	0.05

Tableau II.15 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 4-methylmorpholine(1) + Eau(2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 313.15 K</i>						
0.0000	0.0000	7.2219	0.00	1.9699	1.0000	0.0
0.0500	0.0786	7.4594	-0.01	1.8194	1.0018	82.4
0.1585	0.2240	7.8856	0.01	1.7257	1.0069	240.2
0.3486	0.4371	8.5495	-0.02	1.6572	1.0240	498.7
0.4955	0.5302	8.7841	0.04	1.4510	1.1336	645.0
0.6669	0.5768	8.7493	-0.01	1.1684	1.5420	645,9
0.8478	0.6807	8.6173	-0.00	1.0124	2.3787	370.6
1.0000	1.0000	6.4707	0.00	1.0000	2.4630	0.0
<i>T = 323.15 K</i>						
0.0000	0.0000	12.1070	0.00	2.6256	1.0000	0.0
0.0500	0.0905	12.6941	0.01	2.2610	1.0036	118.7
0.1585	0.2303	13.5099	-0.01	1.9274	1.0208	325.9
0.3486	0.4168	14.4246	-0.08	1.6901	1.0686	607.7
0.4955	0.4987	14.6771	0.17	1.4427	1.2044	740.0
0.6669	0.5423	14.5043	-0.07	1.1545	1.6504	705.8
0.8478	0.6566	13.2915	-0.01	1.0070	2.4849	388.1
1.0000	1.0000	10.2075	-0.00	1.0000	2.3863	0.0
<i>T = 333.15 K</i>						
0.0000	0.0000	19.6156	0.00	3.2562	1.0000	0.0
0.0500	0.1007	20.8320	0.07	2.7030	1.0045	149.6

0.1585	0.2365	22.2643	-0.08	2.1376	1.0307	404.0
0.3486	0.3969	23.4765	-0.12	2.7151	1.1107	710.3
0.4955	0.4674	23.7023	0.30	1.4272	1.2740	826.7
0.6669	0.5123	23.2288	-0.12	1.1433	1.7401	758.6
0.8478	0.6374	20.8995	-0.01	1.0060	2.5492	408.6
1.0000	1.0000	15.5830	0.00	1.0000	2.4425	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.8153	0.00	3.8690	1.0000	0.0
0.0500	0.1093	33.0868	0.13	3.1429	1.0051	177.2
0.1585	0.2415	35.4381	-0.18	2.3443	1.0385	476.0
0.3486	0.3776	36.9904	-0.13	1.7325	1.1497	805.9
0.4955	0.4378	37.1169	0.38	1.4091	1.3396	905.7
0.6669	0.4859	36.0621	-0.14	1.1345	1.8139	806.0
0.8478	0.6212	31.8634	-0.01	1.0072	2.5873	430.2
1.0000	1.0000	23.1011	0.00	1.0000	2.5611	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.0737	0.00	4.4785	1.0000	0.0
0.0500	0.1166	51.0198	0.19	3.5787	1.0056	202.7
0.1585	0.2448	54.6709	-0.28	2.5391	1.0452	542.9
0.3486	0.3592	56.6018	-0.11	1.7433	1.1855	894.4
0.4955	0.4106	56.5241	0.43	1.3907	1.3995	977.8
0.6669	0.4625	54.4334	-0.16	1.1270	1.8749	848.9
0.8478	0.6069	47.2466	-0.01	1.0091	2.6093	451.2
1.0000	1.0000	33.3536	0.00	1.0000	2.6959	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.1021	0.00	5.0933	1.0000	0.0
0.0500	0.1227	76.5902	0.23	4.0072	1.0060	226.8
0.1585	0.2465	81.9961	-0.39	2.7170	1.0513	605.6

0.3486	0.3418	84.3427	-0.07	1.7487	1.2180	976.1
0.4955	0.3860	83.9213	0.45	1.3730	1.4533	1043.7
0.6669	0.4416	80.0946	-0.16	1.1204	1.9255	887.9
0.8478	0.5941	68.3167	0.00	1.0110	2.6207	470.8
1.0000	1.0000	47.0220	0.00	1.0000	2.8215	0.0

Tableau II.16: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire AMP(1) + eau(2)

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0498	8.15307 (0.035)	1776.68 (20.3)	235.9510 (1.650)	0.08
0.1001	8.15871 (0.083)	1779.05 (48.6)	235.0243 (3.97)	0.27
0.1800	9.23849 (0.133)	2506.31 (92.9)	290.6712 (6.44)	0.29
0.2603	9.13204 (0.105)	2401.98 (70.4)	278.9673 (4.90)	0.27
0.3598	8.94415 (0.645)	2348.42 (425.6)	276.9397 (29.74)	0.77
0.5408	9.11879 (0.453)	2617.19 (316.6)	297.5226 (21.01)	0.33
0.6692	9.28043 (0.578)	2860.69 (423.5)	313.9756 (26.98)	0.73
0.8203	6.17456 (0.173)	1076.37 (76.8)	167.5229 (7.81)	0.56
1.0000	7.73031 (0.168)	1698.90 (81.44)	185.991 (5.76)	0.67

Tableau II.17 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire AMP (1) + Eau (2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.2838	0.00	0.9482	1.0000	0.0
0.0498	0.0008	2.1703	-0.29	0.8628	1.0022	-12.8
0.1001	0.0016	2.0305	-2.01	0.8187	1.0063	-35.0
0.1800	0.0031	1.9769	4.06	0.7993	1.0098	-78.9
0.2603	0.0050	1.6698	-2.09	0.8138	1.0043	-122.9
0.3598	0.0085	1.4464	-0.34	0.8502	0.9845	-166.7
0.5408	0.0201	1.0027	0.83	0.9125	0.9296	-202.5
0.6692	0.0368	0.6915	-0.47	0.9413	0.8864	-195.9
0.8203	0.0891	0.3627	0.08	0.9715	0.8050	-152.9
1.0000	1.0000	0.0405	0.00	1.0000	0.5613	0.0
<i>T = 303.15 K</i>						
0.0000	0.0000	4.1478	0.00	0.9039	1.0000	0.0
0.0498	0.0011	3.9584	0.22	0.8616	1.0011	-16.0
0.1001	0.0022	3.7225	-0.81	0.8376	1.0034	-37.1
0.1800	0.0043	3.5283	2.73	0.8277	1.0050	-75.5
0.2603	0.0069	3.0389	-1.59	0.8426	0.9997	-113.0
0.3598	0.0118	2.6179	-0.42	0.8822	0.9788	-148.2
0.5408	0.0289	1.7898	0.86	0.9695	0.9055	-157.2
0.6692	0.0536	1.2269	-0.50	1.0101	0.8514	-117.2
0.8203	0.1152	0.7081	0.09	1.0170	0.8409	-43.6
1.0000	1.0000	0.0976	0.00	1.0000	1.0624	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2219	0.00	0.8932	1.0000	0.0
0.0498	0.0014	6.9120	0.52	0.8678	1.0007	-16.6
0.1001	0.0028	6.5300	-0.02	0.8501	1.0023	-36.8
0.1800	0.0055	6.0803	1.70	0.8402	1.0040	-73.0
0.2603	0.0090	5.3265	-1.10	0.8528	0.9995	-108.8
0.3598	0.0153	4.5642	-0.50	0.8945	0.9777	-142.0
0.5408	0.0386	3.0872	0.86	1.0036	0.8884	-136.4
0.6692	0.0727	2.1074	-0.50	1.0562	0.8234	-72.2
0.8203	0.1445	1.2963	0.09	1.0481	0.8553	27.1
1.0000	1.0000	0.2176	0.00	1.0000	1.5995	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.1071	0.00	0.9112	1.0000	0.0
0.0498	0.0017	11.6081	0.65	0.8810	1.0008	-14.8
0.1001	0.0036	11.0120	0.43	0.8572	1.0030	-34.1
0.1800	0.0068	10.1488	0.93	0.8389	1.0063	-71.1
0.2603	0.0110	9.0231	-0.61	0.8467	1.0033	-109.8
0.3598	0.0188	7.6914	-0.59	0.8896	0.9806	-146.8
0.5408	0.0488	5.1605	0.83	1.0164	0.8772	-138.0
0.6692	0.0929	3.5138	-0.49	1.0799	0.8016	-58.4
0.8203	0.1767	2.2446	0.09	1.0654	0.8508	61.7
1.0000	1.0000	0.4531	0.00	1.0000	1.9768	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.6156	0.00	0.9562	1.0000	0.0
0.0498	0.0021	18.8235	0.64	0.9011	1.0015	-10.5
0.1001	0.0043	17.9239	0.61	0.8601	1.0052	-28.8
0.1800	0.0081	16.4517	0.37	0.8260	1.0115	-69.3
0.2603	0.0130	14.8171	-0.15	0.8275	1.0105	-115.1
0.3598	0.0221	12.5658	-0.69	0.8706	0.9868	-161.6

0.5408	0.0585	8.3817	0.78	1.0100	0.8714	-160.3
0.6692	0.1127	5.7009	-0.46	1.0827	0.7856	-73.8
0.8203	0.2111	3.7036	0.08	1.0700	0.8312	61.7
1.0000	1.0000	0.8889	0.00	1.0000	2.0515	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.8154	0.00	1.0292	1.0000	0.0
0.0498	0.0062	29.5745	0.50	0.9282	1.0025	-3.7
0.1001	0.0051	28.2571	0.55	0.8597	1.0087	-21.0
0.1800	0.0093	25.9642	-0.02	0.8042	1.0192	-67.5
0.2603	0.0147	23.6497	0.30	0.9783	1.0207	-124.1
0.3598	0.0250	19.9565	-0.79	0.8408	0.9961	-185.1
0.5408	0.0673	13.2592	0.71	0.9871	0.8707	-201.4
0.6692	0.1307	9.0190	-0.41	1.0666	0.7755	-116.9
0.8203	0.2468	5.8587	0.08	1.0628	0.8003	28.3
1.0000	1.0000	1.6544	0.00	1.0000	1.8185	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.0737	0.00	1.1334	1.0000	0.0
0.0498	0.0032	45.1559	0.27	0.9624	1.0040	5.5
0.1001	0.0059	43.2785	0.29	0.8568	1.0133	-10.5
0.1800	0.0103	39.9802	-0.27	0.7758	1.0290	-65.3
0.2603	0.0161	36.7767	0.72	0.7621	1.0334	-136.2
0.3598	0.0274	30.8832	-0.87	0.8033	1.0081	-216.3
0.5408	0.0747	20.4713	0.61	0.9511	0.8750	-259.7
0.6692	0.1459	13.9399	-0.33	1.0342	0.7715	-185.9
0.8203	0.2829	8.9306	0.06	1.0450	0.7618	-37.6
1.0000	1.0000	2.9386	0.00	1.0000	1.3971	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.1022	0.00	1.2740	1.0000	0.0
--------	--------	---------	------	--------	--------	-----

0.0498	0.0038	67.1789	-0.06	1.0040	1.0058	17.2
0.1001	0.0067	64.5689	-0.14	0.8522	1.0189	2.6
0.1800	0.0112	60.1821	-0.40	0.7430	1.0408	-62.4
0.2603	0.0172	55.8377	1.13	0.7216	1.0485	-150.7
0.3598	0.0293	46.6687	-0.94	0.7610	1.0224	-253.9
0.5408	0.0802	30.9057	0.47	0.9052	0.8841	-333.4
0.6692	0.1574	21.0863	-0.23	0.9888	0.7737	-279.0
0.8203	0.3185	13.1748	0.04	1.0181	0.7190	-134.6
1.0000	1.0000	5.0068	0.00	1.0000	0.9442	0.0

Tableau II.18: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *N-benzylethanolamine*(1) + *eau*(2)

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0746	8.25290 (0.085)	1828.69 (49.7)	240.2987 (3.96)	0.37
0.1798	8.86323 (0.237)	2214.79 (153.0)	269.5152 (11.09)	0.64
0.2599	9.84304 (0.350)	2920.45 (258.1)	317.5105 (16.22)	0.81
0.3589	8.27717 (0.149)	1995.63 (93.0)	259.3303 (7.22)	0.41
0.4879	6.26777 (0.570)	978.36 (219.2)	166.0251 (21.46)	0.70
0.6368	7.03316 (0.013)	1362.96 (5.6)	197.0421 (0.45)	0.01
0.7546	7.38962 (0.006)	1610.80 (2.9)	214.5440 (0.21)	0.00
0.8358	8.84616 (0.183)	2547.02 (108.6)	275.0651 (6.31)	0.02
1.0000	9.37240 (0.150)	3042.22 (86.5)	242.4954 (4.10)	0.18

Tableau II.19 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire *N*-benzylethanolamine(1) + eau(2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.1995	0.00	7.9799	1.0000	0.0
0.0746	0.0000	1.1797	0.72	1.7529	1.0551	215.5
0.1798	0.0000	1.1600	-2.12	0.6585	1.2040	181.7
0.2599	0.0000	1.1242	-0.71	0.5309	1.2754	36.3
0.3589	0.0001	0.9828	1.81	0.5460	1.2549	-168.5
0.4879	0.0001	0.6833	1.25	0.6525	1.0987	-377.0
0.6368	0.0004	0.3759	-3.31	0.7688	0.8914	-492.5
0.7546	0.0008	0.2192	3.01	0.8419	0.7221	-493.8
0.8358	0.0019	0.1087	-0.97	0.8991	0.5565	-435.9
1.0000	1.0000	0.0030	0.00	1.0000	0.1271	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.2838	0.00	5.9051	1.0000	0.0
0.0746	0.0001	2.2513	1.86	1.6896	1.0454	195.6
0.1798	0.0001	2.1784	-0.65	0.7340	1.1705	179.2
0.2599	0.0001	2.0655	-1.20	0.5982	1.2367	57.8
0.3589	0.0001	1.8102	-0.04	0.5940	1.2370	-123.3
0.4879	0.0002	1.3596	3.06	0.6720	1.1272	-323.2
0.6368	0.0005	0.7557	-3.90	0.7696	0.9467	-455.1
0.7546	0.0012	0.4434	3.06	0.8425	0.7666	-474.2
0.8358	0.0028	0.2183	-0.93	0.9015	0.5863	-425.0
1.0000	1.0000	0.0080	0.00	1.0000	0.1426	0.0
<i>T = 298.15 K</i>						

0.0000	0.0000	3.0950	0.00	5.2952	1.0000	0.0
0.0746	0.0001	3.0538	2.27	1.6617	1.0421	188.4
0.1798	0.0001	2.9377	-0.09	0.7622	1.1583	177.8
0.2599	0.0001	2.7628	-1.29	0.6254	1.2218	65.2
0.3589	0.0001	2.4174	-0.76	0.6148	1.2278	-106.6
0.4879	0.0003	1.8667	3.67	0.6823	1.1348	-301.8
0.6368	0.0006	1.0465	-3.99	0.7714	0.9683	-438.7
0.7546	0.0014	0.6167	2.96	0.8427	0.7876	-465.4
0.8358	0.0033	0.3040	-0.88	0.9018	0.6021	-420.7
1.0000	1.0000	0.0013	0.00	1.0000	0.1480	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.1478	0.00	4.8659	1.0000	0.0
0.0746	0.0001	4.0959	2.58	1.6369	1.0395	183.0
0.1798	0.0001	3.9223	0.36	0.7842	1.1488	176.5
0.2599	0.0001	3.6646	-1.31	0.6482	1.2094	70.7
0.3589	0.0002	3.1963	-1.38	0.6335	1.2188	-93.2
0.4879	0.0003	2.5217	4.11	0.6928	1.1387	-283.6
0.6368	0.0007	1.4287	-3.97	0.7741	0.9862	-423.7
0.7546	0.0017	0.8464	2.80	0.8429	0.8079	-457.0
0.8358	0.0038	0.4187	-0.81	0.9017	0.6183	-416.9
1.0000	1.0000	0.0022	0.00	1.0000	0.1520	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2219	0.00	4.3841	1.0000	0.0
0.0746	0.0001	7.1404	2.98	1.5966	1.0365	177.3
0.1798	0.0001	6.7991	1.00	0.8109	1.1364	174.8
0.2599	0.0002	6.2965	-1.12	0.6808	1.1913	77.2
0.3589	0.0002	5.4334	-2.36	0.6646	1.2016	-75.3
0.4879	0.0004	4.4051	4.55	0.7145	1.1373	-255.4
0.6368	0.0010	2.5597	-3.65	0.7817	1.0119	-397.1

0.7546	0.0023	1.5359	2.32	0.8435	0.8461	-441.2
0.8358	0.0052	0.7708	-0.64	0.9006	0.6520	-410.6
1.0000	1.0000	0.0053	0.00	1.0000	0.1563	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.1071	0.00	4.2517	1.0000	0.0
0.0746	0.0001	11.9800	3.11	1.5682	1.0359	178.0
0.1798	0.0002	11.3869	1.34	0.8174	1.1314	174.6
0.2599	0.0002	10.5045	-0.70	0.6976	1.1807	78.9
0.3589	0.0003	8.9249	-3.06	0.6880	1.1856	-67.3
0.4879	0.0006	7.3076	4.51	0.7368	1.1261	-237.0
0.6368	0.0014	4.3745	-3.04	0.7920	1.0257	-374.2
0.7546	0.0030	2.6642	1.68	0.8444	0.8811	-426.3
0.8358	0.0068	1.3666	-0.43	0.8986	0.6875	-405.3
1.0000	1.0000	0.0125	0.00	1.0000	0.1567	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.6156	0.00	4.3797	1.0000	0.0
0.0746	0.0002	19.4190	3.03	1.5505	1.0373	184.4
0.1798	0.0002	18.4827	1.43	0.8076	1.1324	176.1
0.2599	0.0003	17.0558	-0.09	0.7008	1.1762	76.7
0.3589	0.0005	14.2113	-3.56	0.7044	1.1712	-67.8
0.4879	0.0009	11.5917	4.10	0.7596	1.1075	-226.8
0.6368	0.0019	7.1709	-2.19	0.8046	1.0293	-354.5
0.7546	0.0040	4.4397	0.92	0.8458	0.9132	-411.8
0.8358	0.0088	2.3414	-0.18	0.8960	0.7246	-400.6
1.0000	1.0000	0.0276	0.00	1.0000	0.1543	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.8154	0.00	4.7393	1.0000	0.0
0.0746	0.0002	30.5123	2.77	1.5422	1.0402	196.2

0.1798	0.0003	29.1565	1.33	0.7854	1.1383	179.2
0.2599	0.0004	27.0090	0.67	0.6927	1.1767	71.3
0.3589	0.0007	21.9986	-3.90	0.7146	1.1581	-75.5
0.4879	0.0013	17.6823	3.41	0.7827	1.0836	-223.7
0.6368	0.0026	11.3275	-1.14	0.8191	1.0247	-337.3
0.7546	0.0052	7.1376	0.08	0.8476	0.9425	-397.4
0.8358	0.0111	3.8885	0.08	0.8932	0.7632	-396.0
1.0000	1.0000	0.0578	0.00	1.0000	0.1500	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.0737	0.00	5.3370	1.0000	0.0
0.0746	0.0003	46.6090	2.37	1.5417	1.0443	212.7
0.1798	0.0004	44.8102	1.06	0.7541	1.1483	184.0
0.2599	0.0005	41.7925	1.56	0.6759	1.1814	63.2
0.3589	0.0009	33.1874	-4.09	0.7196	1.1464	-89.6
0.4879	0.0018	26.0629	2.50	0.8061	1.0559	-226.9
0.6368	0.0036	17.3127	0.07	0.8354	1.0133	-322.2
0.7546	0.0066	11.1108	-0.81	0.8500	0.9690	-382.7
0.8358	0.0138	6.2757	0.37	0.8901	0.8032	-391.2
1.0000	1.0000	0.1159	0.00	1.0000	0.1447	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.1022	0.00	6.2058	1.0000	0.0
0.0746	0.0004	69.3943	1.86	1.5480	1.0495	233.4
0.1798	0.0004	67.2411	0.67	0.7169	1.1616	190.3
0.2599	0.0006	63.2972	2.54	0.6527	1.1894	52.8
0.3589	0.0011	48.9020	-4.17	0.7202	1.1358	-109.3
0.4879	0.0025	37.2688	1.44	0.8299	1.0256	-235.7
0.6368	0.0048	25.6896	1.41	0.8533	0.9965	-308.8
0.7546	0.0084	16.8003	-1.72	0.8530	0.9928	-367.6
0.8358	0.0169	9.8664	0.66	0.8871	0.8446	-386.0

1.0000

1.0000

0.2227

0.00

1.0000

0.1388

0.0

Tableau II.20: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau (2).

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0501	8.15903 (0.066)	1769.45 (38.1)	234.6920 (3.08)	0.34
0.1005	8.34052 (0.130)	1867.16 (75.0)	241.1579 (5.75)	0.39
0.2599	8.49427 (0.071)	1967.16 (42.3)	246.1306 (3.21)	0.38
0.3602	9.21583 (0.276)	2454.52 (179.8)	279.7342 (11.90)	0.71
0.4998	7.46127 (0.107)	1469.11 (219.2)	204.8909 (4.76)	0.73
0.7189	7.95913 (0.534)	1881.46 (306.4)	238.7823 (23.16)	2.44
0.8119	4.46261 (0.085)	468.51 (25.1)	100.9165 (3.90)	0.81
1.0000	8.87465 (0.090)	2767.22 (56.5)	262.5195 (3.18)	0.31

Tableau II.21 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 3-diméthylamino-1-propanol(1) + eau(2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.1995	0.00	0.8592	1.0000	0.0
0.0501	0.0003	1.1288	-0.97	0.8521	1.0001	-18.7
0.1005	0.0006	1.0745	-0.36	0.8628	0.9990	-37.0
0.2599	0.0020	0.8687	-0.10	0.9472	0.9778	-72.3
0.3602	0.0034	0.7398	0.56	0.9975	0.9556	-70.6
0.4998	0.0064	0.5619	-0.41	1.0291	0.9347	-45.8
0.7189	0.0153	0.3322	0.17	1.0097	0.9689	-4.5
0.8119	0.0246	0.2310	-0.06	1.0000	0.9997	-0.2
1.0000	1.0000	0.007	0.00	1.0000	0.9526	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.2838	0.00	0.9518	1.0000	0.0
0.0501	0.0004	2.1704	0.22	1.0401	0.9979	-0.0
0.1005	0.0009	2.0696	1.26	1.0929	0.9940	8.7
0.2599	0.0028	1.6884	0.85	1.1339	0.9878	57.5
0.3602	0.0046	1.4182	-1.96	1.1396	0.9855	91.9
0.4998	0.0083	1.1314	1.28	1.1628	0.9701	146.7
0.7189	0.0203	0.6510	-0.47	1.1525	0.9989	247.9
0.8119	0.0278	0.5163	0.18	1.1009	1.1672	261.0
1.0000	1.0000	0.0160	0.00	1.0000	3.7744	0.0
<i>T = 303.15 K</i>						
0.0000	0.0000	4.1478	0.00	1.0786	1.0000	0.0

0.0501	0.0005	3.9719	1.01	1.2050	0.9975	17.5
0.1005	0.0012	3.7980	2.28	1.2656	0.9937	45.4
0.2599	0.0036	3.1272	1.45	1.2408	1.0007	142.6
0.3602	0.0056	2.6069	-3.45	1.2113	1.0111	191.9
0.4998	0.0101	2.1465	2.36	1.2255	1.0006	257.0
0.7189	0.0249	1.2137	-0.87	1.2217	1.0249	380.3
0.8119	0.0318	1.0206	0.33	1.1489	1.2637	395.1
1.0000	1.0000	0.0346	0.00	1.0000	7.0513	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2219	0.00	1.2510	1.0000	0.0
0.0501	0.0007	6.9561	1.48	1.3488	0.9984	35.0
0.1005	0.0015	6.6752	2.84	1.3751	0.9970	76.3
0.2599	0.0043	5.5479	1.71	1.2709	1.0163	193.4
0.3602	0.0065	4.6130	-4.18	1.2211	1.0342	243.3
0.4998	0.0117	3.8649	2.92	1.2282	1.0275	302.8
0.7189	0.0287	2.1637	-1.08	1.2276	1.0479	418.1
0.8119	0.0366	1.8315	0.41	1.1536	1.2957	429.0
1.0000	1.0000	0.0712	0.00	1.0000	7.6355	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.1070	0.00	1.4806	1.0000	0.0
0.0501	0.0009	11.7119	1.70	1.4740	1.0003	52.9
0.1005	0.0018	11.2862	3.05	1.4263	1.0031	103.3
0.2599	0.0049	9.4688	1.69	1.2393	1.0345	217.3
0.3602	0.0073	7.8849	-4.32	1.1836	1.0554	255.7
0.4998	0.0129	6.6449	3.06	1.1863	1.0514	296.8
0.7189	0.0318	3.7059	-1.13	1.1863	1.0685	380.0
0.8119	0.0422	3.0416	0.43	1.1260	1.2766	382.3
1.0000	1.0000	0.1396	0.00	1.0000	5.5427	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.6156	0.00	1.7811	1.0000	0.0
0.0501	0.0011	19.0343	1.72	1.5834	1.0030	71.6
0.1005	0.0021	18.4285	2.99	1.4292	1.0113	127.5
0.2599	0.0052	15.6059	1.45	1.1650	1.0548	219.4
0.3602	0.0078	13.0589	-3.99	1.1144	1.0752	236.6
0.4998	0.0138	10.9668	2.85	1.1152	1.0729	248.5
0.7189	0.0341	6.1227	-1.07	1.1138	1.0872	279.7
0.8119	0.0487	4.7426	0.41	1.0763	1.2218	269.7
1.0000	1.0000	0.2627	0.00	1.0000	2.9947	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.8153	0.00	2.1688	1.0000	0.0
0.0501	0.0014	29.9641	1.58	1.6788	1.0063	91.1
0.1005	0.0024	29.1571	2.71	1.3952	1.0213	149.6
0.2599	0.0054	24.9205	1.03	1.0655	1.0768	203.4
0.3602	0.0081	21.0130	-3.28	1.0269	1.0938	191.0
0.4998	0.0144	17.4516	2.38	1.0279	1.0921	165.0
0.7189	0.0355	9.7921	-0.90	1.0238	1.1045	128.0
0.8119	0.0561	7.0204	0.35	1.0130	1.1445	102.2
1.0000	1.0000	0.4760	0.00	1.0000	1.2999	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.0737	0.00	2.6623	1.0000	0.0
0.0501	0.0016	45.8291	1.31	1.7610	1.0101	111.2
0.1005	0.0026	44.8321	2.26	1.3350	1.0326	169.9
0.2599	0.0054	38.6685	0.48	0.9548	1.1001	172.1
0.3602	0.0084	32.9293	-2.26	0.9315	1.1114	123.2
0.4998	0.0148	26.8798	1.70	0.9338	1.1093	51.9
0.7189	0.0364	15.2060	-0.66	0.9265	1.1207	-67.2
0.8119	0.0644	9.9512	0.26	0.9425	1.0554	-111.4

1.0000	1.0000	0.8328	0.00	1.0000	0.4798	0.0
--------	--------	--------	------	--------	--------	-----

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.1021	0.00	3.2828	1.0000	0.0
0.0501	0.0019	68.2833	0.93	1.8307	1.0142	131.8
0.1005	0.0027	67.1660	1.68	1.2574	1.0448	188.7
0.2599	0.0053	58.4529	-0.16	0.8426	1.1244	127.5
0.3602	0.0084	50.3645	-0.98	0.8352	1.1277	36.2
0.4998	0.0150	40.2065	0.87	0.8396	1.1246	-86.6
0.7189	0.0366	22.9894	-0.37	0.8288	1.1359	-299.4
0.8119	0.0736	13.5994	0.14	0.8696	0.9621	-364.6
1.0000	1.0000	1.4116	0.00	1.0000	0.1571	0.0

Tableau II.22: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et

écart moyen pour le lissage du système binaire *Benzylamine (1) + eau (2)*

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0512	8.10342 (0.164)	1731.18 (91.7)	231.9231 (7.37)	0.66
0.1017	8.43092 (0.170)	1924.47 (101.6)	247.1903 (7.82)	0.57
0.2526	8.54810 (0.283)	2000.84 (170.6)	252.4663 (12.75)	0.74
0.3613	8.91031 (0.333)	2266.17 (217.6)	272.4271 (15.62)	0.48
0.5009	8.76289 (0.235)	2229.77 (150.9)	269.4615 (10.83)	0.56
0.6687	8.14602 (0.285)	2110.82 (183.0)	271.1867 (13.85)	0.72
0.8391	2.59585 (0.018)	99.87 (2.7)	28.0001 (0.89)	0.86
1.0000	7.45695 (0.139)	1793.05 (72.8)	210.6362 (5.29)	0.38

Tableau II.23 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire *Benzylamine (1) + eau (2)*

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.1995	0.00	9.8495	1.0000	0.0
0.0512	0.0038	1.1815	0.47	3.0264	1.0294	198.1
0.1017	0.0036	1.1835	0.17	1.4447	1.0926	275.5
0.2526	0.0041	1.1214	-1.60	0.6522	1.2658	160.5
0.3613	0.0063	1.0264	2.18	0.6083	1.3025	-25.4
0.5009	0.0101	0.8109	-1.18	0.5780	1.3571	-287.8
0.6687	0.0182	0.5809	0.35	0.5521	1.4307	-655.9
0.8391	0.1388	0.1238	-0.06	0.7183	0.5529	-878.2
1.0000	1.0000	0.0285	0.00	1.0000	0.0050	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.2838	0.00	10.4947	1.0000	0.0
0.0512	0.0059	2.2724	1.76	4.0134	1.0241	228.4
0.1017	0.0062	2.2553	1.28	2.1165	1.0786	351.5
0.2526	0.0072	2.1358	-1.04	0.9535	1.2552	384.8
0.3613	0.0104	1.9306	0.23	0.8643	1.3070	288.4
0.5009	0.0181	1.5298	0.21	0.8563	1.3155	144.2
0.6687	0.0344	1.0517	-0.13	0.8428	1.3448	-39.6
0.8391	0.1109	0.4366	0.02	0.8982	1.0572	-197.9
1.0000	1.0000	0.0642	0.00	1.0000	0.2171	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.1478	0.00	10.2976	1.0000	0.0
0.0512	0.0075	4.1576	2.57	4.3823	1.0215	241.5
0.1017	0.0083	4.1026	1.85	2.4259	1.0718	384.1
0.2526	0.0095	3.8862	-0.69	1.0913	1.2503	476.5
0.3613	0.0136	3.4829	-0.90	0.9762	1.3089	411.4
0.5009	0.0246	2.7661	1.05	0.9919	1.2903	310.4
0.6687	0.0494	1.8306	-0.42	1.0044	1.2728	208.9
0.8391	0.1127	0.9973	0.06	0.9905	1.3268	94.5
1.0000	1.0000	0.1351	0.00	1.0000	1.0855	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2219	0.00	9.8304	1.0000	0.0
0.0512	0.0085	7.2762	3.07	4.3722	1.0205	246.6
0.1017	0.0096	7.1582	2.17	2.4664	1.0691	395.3
0.2526	0.0110	6.7878	-0.48	1.1030	1.2498	498.4
0.3613	0.0155	6.0504	-1.57	0.9797	1.3122	432.5
0.5009	0.0287	4.8136	1.56	1.0103	1.2779	331.9
0.6687	0.0609	3.0747	-0.60	1.0501	1.2156	253.6
0.8391	0.1288	1.7867	0.08	1.0219	1.3408	170.1
1.0000	1.0000	0.2678	0.00	1.0000	1.7305	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.1071	0.00	9.3239	1.0000	0.0
0.0512	0.0091	12.2385	3.33	4.1657	1.0204	247.6
0.1017	0.0103	12.0304	2.35	2.3491	1.0691	394.5
0.2526	0.0116	11.4264	-0.36	1.0389	1.2529	478.7
0.3613	0.0162	10.1566	-1.93	0.9187	1.3178	391.2
0.5009	0.0304	8.0913	1.84	0.9541	1.2757	263.3
0.6687	0.0681	5.0003	-0.70	1.0154	1.1721	168.8
0.8391	0.1557	2.7565	0.10	1.0127	1.1965	106.1
1.0000	1.0000	0.5039	0.00	1.0000	1.3946	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.6156	0.00	8.8574	1.0000	0.0
0.0512	0.0094	19.8645	3.43	3.8683	1.0210	246.2
0.1017	0.0105	19.5470	2.45	2.1516	1.0708	386.1
0.2526	0.0115	18.6044	-0.33	0.9367	1.2588	430.7
0.3613	0.0161	16.5264	-2.07	0.8257	1.3257	307.2
0.5009	0.0302	13.1787	1.96	0.8587	1.2817	131.7
0.6687	0.0711	7.8964	-0.74	0.9331	1.1400	-8.0
0.8391	0.1931	3.8535	0.11	0.9775	0.9877	-58.4
1.0000	1.0000	0.9048	0.00	1.0000	0.7194	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.8154	0.00	8.4481	1.0000	0.0
0.0512	0.0094	31.2243	3.38	3.5345	1.0220	243.2
0.1017	0.0102	30.8026	2.49	1.9198	1.0740	372.2
0.2526	0.0110	29.3894	-0.35	0.8198	1.2668	361.1
0.3613	0.0153	26.1371	-2.05	0.7209	1.3356	190.0
0.5009	0.0287	20.8566	1.93	0.7473	1.2942	-49.0
0.6687	0.0707	12.1404	-0.73	0.8271	1.1173	-257.4
0.8391	0.2412	5.0311	0.11	0.9258	0.7731	-302.8
1.0000	1.0000	1.5582	0.00	1.0000	0.2702	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.0737	0.00	8.0888	1.0000	0.0
0.0512	0.0093	47.6776	3.21	3.1904	1.0235	238.9
0.1017	0.0097	47.2088	2.47	1.6788	1.0782	353.4
0.2526	0.0102	45.1669	-0.42	0.7013	1.2765	272.5
0.3613	0.0141	40.2754	-1.87	0.6156	1.3470	44.0
0.5009	0.0262	32.1518	1.80	0.6339	1.3119	-272.6
0.6687	0.0674	18.2136	-0.68	0.7129	1.1019	-570.1

0.8391	0.3005	6.2520	0.11	0.8639	0.5810	-617.0
1.0000	1.0000	2.5850	0.00	1.0000	0.0792	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.1022	0.00	7.7630	1.0000	0.0
0.0512	0.0089	70.9114	2.95	2.8470	1.0253	233.0
0.1017	0.0090	70.5437	2.41	1.4417	1.0834	329.6
0.2526	0.0091	67.6941	-0.54	0.5881	1.2875	165.3
0.3613	0.0127	60.5981	-1.58	0.5158	1.3593	-130.3
0.5009	0.0232	48.3848	1.57	0.5260	1.3339	-537.5
0.6687	0.0621	26.7182	-0.60	0.5999	1.0924	-943.3
0.8391	0.3706	7.4884	0.11	0.7960	0.4216	-997.7
1.0000	1.0000	4.1465	0.00	1.0000	0.0188	0.0

Tableau II.24: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1,2Bis(2-aminoethoxy)ethane (1) + eau (2)

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0502	8.34008 (0.073)	1899.54 (43.8)	245.9220 (3.42)	0.35
0.1000	8.78309 (0.120)	2184.80 (76.0)	265.1988 (5.46)	0.48
0.2599	8.51186 (0.316)	2176.98 (204.1)	263.0410 (15.09)	0.99
0.4994	8.890477 (0.468)	2312.81 (268.9)	254.3890 (16.65)	0.38
0.6676	6.94119 (0.436)	1399.08 (191.6)	187.6007 (14.96)	0.54
0.8160	6.13715 (0.168)	1190.12 (70.9)	169.7664 (6.24)	0.75
1.0000	9.787956 (0.734)	3849.54 (540.6)	319.1541 (25.78)	0.53

Tableau II.25 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 1,2Bis(2-aminoethoxy)ethane (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1995	0.00	0.0010	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	1.1032	1.33	0.0064	0.9558	-697.8
0.1000	0.0000	0.9311	0.77	0.0254	0.8560	-1193.9
0.2599	0.0003	0.4610	-0.52	0.2890	0.5220	-1892.2
0.4994	0.0034	0.1852	0.26	0.7651	0.3068	-1707.4
0.6676	0.0104	0.0968	-0.13	0.9128	0.2407	-1258.0
0.8160	0.0304	0.0438	0.03	0.9877	0.1926	-737.3
1.0000	1.0000	0.0017	0.00	1.0000	0.1936	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2838	0.00	0.0011	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	2.0979	1.37	0.0077	0.9540	-704.4
0.1000	0.0000	1.7675	0.96	0.0317	0.8519	-1192.8
0.2599	0.0004	0.8818	-0.61	0.3487	0.5250	-1829.6
0.4994	0.0038	0.3859	0.31	0.8048	0.3355	-1597.0
0.6676	0.0106	0.2122	-0.15	0.9232	0.2773	-1169.3
0.8160	0.0302	0.0979	0.03	0.9922	0.2260	-682.7
1.0000	1.0000	0.0037	0.00	1.0000	0.2435	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.1478	0.00	0.0013	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	3.8077	1.47	0.0092	0.9525	-709.2
0.1000	0.0000	3.2127	1.42	0.0392	0.8486	-1188.9

0.2599	0.0005	1.6137	-0.82	0.4100	0.5302	-1767.6
0.4994	0.0042	0.7635	0.40	0.8345	0.3651	-1498.9
0.6676	0.0111	0.4330	-0.20	0.9337	0.3116	-1092.2
0.8160	0.0313	0.2016	0.04	1.0006	0.2562	-630.5
1.0000	1.0000	0.0077	0.00	1.0000	0.3140	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.2219	0.00	0.0015	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	6.6289	1.59	0.0111	0.9512	-712.3
0.1000	0.0000	5.6152	2.10	0.0479	0.8462	-1182.4
0.2599	0.0007	2.8377	-1.13	0.4717	0.5372	-1705.7
0.4994	0.0047	1.4424	0.55	0.8557	0.3956	-1411.3
0.6676	0.0119	0.8299	-0.27	0.9445	0.3432	-1024.9
0.8160	0.0334	0.3877	0.06	1.0122	0.2825	-579.9
1.0000	1.0000	0.0156	0.00	1.0000	0.4129	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.1071	0.00	0.0016	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	11.1158	1.73	0.0132	0.9501	-713.8
0.1000	0.0000	9.4728	2.93	0.0581	0.8444	-1173.4
0.2599	0.0009	4.8134	-1.49	0.5330	0.5457	-1643.7
0.4994	0.0051	2.6133	0.73	0.8695	0.4269	-1332.6
0.6676	0.0129	1.5056	-0.36	0.9554	0.3716	-965.9
0.8160	0.0364	0.7026	0.08	1.0263	0.3045	-530.8
1.0000	1.0000	0.0305	0.00	1.0000	0.5501	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.6156	0.00	0.0019	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	18.0205	1.90	0.0158	0.9492	-713.8
0.1000	0.0000	15.4749	3.90	0.0699	0.8431	-1162.3
0.2599	0.0011	7.9019	-1.90	0.5930	0.5554	-1581.6

0.4994	0.0056	4.5590	0.93	0.8770	0.4589	-1261.7
0.6676	0.0142	2.6034	-0.46	0.9664	0.3969	-914.1
0.8160	0.0406	1.2088	0.10	1.0426	0.3223	-482.8
1.0000	1.0000	0.0575	0.00	1.0000	0.7394	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.8154	0.00	0.0022	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	28.3342	2.07	0.0188	0.9485	-712.6
0.1000	0.0000	24.5503	4.96	0.0835	0.8423	-1149.1
0.2599	0.0014	12.5916	-2.34	0.6512	0.4916	-1519.2
0.4994	0.0061	7.6851	1.15	0.8792	0.4916	-1197.5
0.6676	0.0158	4.3141	-0.57	0.9773	0.4190	-868.8
0.8160	0.0458	1.9879	0.12	1.0605	0.3360	-435.9
1.0000	1.0000	0.1049	0.00	1.0000	0.9985	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.0737	0.00	0.0025	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	43.3304	2.26	0.0223	0.9478	-710.2
0.1000	0.0001	37.9205	6.09	0.0990	0.8418	-1134.1
0.2599	0.0017	19.5268	-2.79	0.7071	0.5778	-1456.6
0.4994	0.0066	12.5565	1.38	0.8771	0.5250	-1139.4
0.6676	0.0177	6.8842	-0.68	0.9880	0.4380	-829.4
0.8160	0.0522	3.1415	0.15	1.0796	0.3458	-390.2
1.0000	1.0000	0.1856	0.00	1.0000	1.3458	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.1022	0.00	0.0028	1.0000	0.0
0.0502	0.0000	64.6087	2.45	0.0263	0.9473	-706.7
0.1000	0.0001	57.1556	7.27	0.1166	0.8416	-1117.5
0.2599	0.0021	29.5385	-3.25	0.7604	0.5901	-1393.6
0.4994	0.0071	19.9390	1.62	0.8711	0.5591	-1086.9

0.6676	0.0199	10.6215	-0.79	0.9983	0.4542	-795.5
0.8160	0.0600	4.7925	0.18	1.0997	0.3520	-345.9
1.0000	1.0000	0.3194	0.00	1.0000	1.8204	0.0

Tableau II.26: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 2-[2-(Diméthylamino)éthoxy]éthanol (1) + eau (2)

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

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

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.30377 (0.083)	1858.01 (48.5)	242.8015 (3.79)	0.36
0.0499	9.04706 (0.306)	2313.22 (197.7)	274.8284 (13.71)	0.72
0.1007	8.54726 (0.125)	2000.43 (75.63)	251.1752 (5.69)	0.68
0.2583	10.03211 (0.155)	3058.85 (116.21)	320.3595 (7.09)	0.51
0.3575	10.74054 (0.258)	3707.37 (213.62)	359.1023 (11.88)	0.59
0.5011	6.18137 (0.108)	1035.02 (47.46)	173.1319 (5.02)	0.77
0.6697	6.66035 (0.424)	1228.69 (176.03)	181.7511 (14.84)	0.40
0.8144	7.98035 (0.324)	1969.99 (169.00)	235.5889 (11.16)	0.17
1.0000	8.82541 (0.146)	2741.67 (91.3)	261.3303 (5.17)	0.47

Tableau II.27 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 2-[2-(Diméthylamino)éthoxy]éthanol (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E / J.mol^{-1}$
$T = 283.15 K$						
0.0000	0.0000	1.1995	0.00	0.2021	1.0000	0.0
0.0499	0.0001	1.1234	-0.35	0.3176	0.9891	-159.2
0.1007	0.0003	1.0299	-1.11	0.4320	0.9652	-274.0
0.2583	0.0015	0.7904	-0.19	0.6557	0.8890	-462.1
0.3575	0.0028	0.6624	1.07	0.7291	0.8483	-514.8
0.5011	0.0065	0.4513	-0.85	0.8471	0.7559	-524.4
0.6697	0.0200	0.2385	0.33	1.0109	0.5884	-395.3
0.8144	0.0501	0.1213	-0.07	1.0640	0.5181	-168.4
1.0000	1.0000	0.0070	0.00	1.0000	1.3574	0.0
$T = 293.15 K$						
0.0000	0.0000	2.2838	0.00	0.1741	1.0000	0.0
0.0499	0.0001	2.1183	-1.14	0.2945	0.9873	-178.2
0.1007	0.0004	1.9736	0.20	0.4252	0.9588	-302.0
0.2583	0.0020	1.4788	0.35	0.7040	0.8686	-475.7
0.3575	0.0037	1.2193	-0.38	0.7784	0.8314	-507.5
0.5011	0.0078	0.8854	0.16	0.8605	0.7702	-501.1
0.6697	0.0211	0.4956	-0.04	0.9748	0.6439	-396.0
0.8144	0.0538	0.2498	0.01	1.0283	0.5581	-208.4
1.0000	1.0000	0.0160	0.00	1.0000	0.9316	0.0
$T = 298.15 K$						
0.0000	0.0000	3.0950	0.00	0.1719	1.0000	0.0

0.0499	0.0001	2.8630	-1.41	0.2907	0.9873	-182.9
0.1007	0.0004	2.6842	0.61	0.4222	0.9583	-310.2
0.2583	0.0022	1.9953	0.48	0.7167	0.8635	-483.2
0.3575	0.0041	1.6345	-0.76	0.7953	0.8253	-508.7
0.5011	0.0086	1.2088	0.45	0.8670	0.7733	-495.3
0.6697	0.0219	0.6957	-0.15	0.9604	0.6673	-398.4
0.8144	0.0557	0.3512	0.03	1.0120	0.5777	-228.4
1.0000	1.0000	0.0237	0.00	1.0000	0.7732	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.1478	0.00	0.1760	1.0000	0.0
0.0499	0.0001	3.8315	-1.60	0.2912	0.9878	-184.6
0.1007	0.0004	3.6109	0.88	0.4197	0.9593	-314.4
0.2583	0.0024	2.6694	0.53	0.7222	0.8614	-490.8
0.3575	0.0046	2.1748	-0.96	0.8074	0.8208	-512.7
0.5011	0.0094	1.6254	0.61	0.8734	0.7741	-493.0
0.6697	0.0228	0.9611	-0.21	0.9479	0.6877	-402.0
0.8144	0.0577	0.4873	0.04	0.9965	0.5971	-248.5
1.0000	1.0000	0.0346	0.00	1.0000	0.6428	0.0

T = 313.15

0.0000	0.0000	7.2219	0.00	0.2030	1.0000	0.0
0.0499	0.0002	6.6744	-1.78	0.3041	0.9901	-179.3
0.1007	0.0005	6.3380	1.05	0.4163	0.9654	-312.2
0.2583	.00048	4.6632	0.42	0.7141	0.8651	-506.2
0.3575	.00283	3.7684	-0.87	0.8180	0.8156	-528.0
0.5011	.00547	2.8185	0.57	0.8856	0.7700	-498.0
0.6697	.01127	1.7556	-0.20	0.9280	0.7201	-412.8
0.8144	02513	0.9057	0.04	0.9679	0.6348	-288.7
1.0000	1.0000	0.0711	0.00	1.0000	0.4467	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.1071	0.00	0.2608	1.0000	0.0
0.0499	.00020	11.2360	-1.75	0.3321	0.9939	-163.5
0.1007	.00055	10.7169	0.82	0.4150	0.9761	-296.5
0.2583	.00313	7.9046	0.06	0.6858	0.8779	-521.2
0.3575	.00637	6.3565	-0.23	0.8129	0.8151	-552.0
0.5011	.01350	4.6522	0.16	0.8969	0.7600	-514.2
0.6697	.02801	3.0444	-0.06	0.9134	0.7421	-427.7
0.8144	0.0664	1.6117	0.01	0.9421	0.6714	-329.2
1.0000	1.0000	0.1393	0.00	1.0000	0.3130	0.0

Tableau II.28: Coefficients G_j du polynôme de Redlich – Kester et écarts-type (σ) pour les systèmes binaires alcanolamines / amine + eau.

T/K	G_1	Σ	G_2	σ	G_3	σ	G_4	σ
<i>MEA + eau</i>								
283.15	-1.32339	(0.024)	0.33259	(0.032)	0.33267	(0.063)	-0.19006	(0.133)
293.15	-1.22828	(0.032)	0.40829	(0.044)	0.25771	(0.086)	-0.09742	(0.181)
303.15	-1.15456	(0.039)	0.43702	(0.054)	0.20145	(0.106)	-0.02141	(0.223)
313.15	-1.09971	(0.045)	0.42589	(0.063)	0.15972	(0.122)	0.03980	(0.254)
323.15	-1.06182	(0.049)	0.38022	(0.069)	0.12830	(0.134)	0.08772	(0.278)
333.15	-1.03953	(0.052)	0.30385	(0.075)	0.10292	(0.143)	0.12334	(0.297)
343.15	-1.03191	(0.054)	0.19952	(0.081)	0.07922	(0.152)	0.14703	(0.313)
353.15	-1.03842	(0.057)	0.06909	(0.087)	0.05267	(0.162)	0.15840	(0.331)
363.15	-1.05882	(0.061)	-0.08622	(0.095)	0.01862	(0.173)	0.15635	(0.351)
<i>4-Méthylmorpholine + eau</i>								
313.15	0.99532	(<10 ⁻³)	0.47224	(0.003)	-0.20564	(0.006)	-0.36053	(0.012)
323.15	1.10486	(0.003)	0.33800	(0.013)	-0.18734	(0.022)	-0.38578	(0.047)
333.15	1.19568	(0.005)	0.20280	(0.020)	-0.15889	(0.036)	-0.34655	(0.075)
343.15	1.12705	(0.007)	0.07614	(0.024)	-0.12378	(0.045)	-0.28242	(0.091)
353.15	1.33177	(0.008)	-0.03817	(0.027)	-0.08626	(0.050)	-0.21561	(0.101)
363.15	1.38156	(0.009)	-0.13952	(0.028)	-0.04896	(0.054)	-0.15581	(0.108)
<i>AMP + eau</i>								
293.15	-0.32708	(0.073)	-0.09084	(0.065)	0.01169	(0.168)	-0.17132	(0.319)
303.15	-0.25737	(0.049)	0.05707	(0.045)	0.23712	(0.115)	0.02375	(0.219)
313.15	-0.22532	(0.034)	0.14214	(0.032)	0.40370	(0.081)	0.14916	(0.153)
323.15	-0.22461	(0.025)	0.17368	(0.024)	0.51883	(0.062)	0.21356	(0.116)
333.15	-0.24995	(0.021)	0.15868	(0.021)	0.58682	(0.054)	0.22302	(0.100)

343.15	-0.29680	(0.019)	0.10279	(0.020)	0.61019	(0.051)	0.18184	(0.094)
353.15	-0.36109	(0.019)	0.01104	(0.021)	0.59088	(0.052)	0.09354	(0.096)
363.15	-0.43904	(0.022)	-0.11161	(0.025)	0.53140	(0.060)	-0.03819	(0.111)

N-benzylethanolamine+ eau

283.15	-0.66497	(0.058)	-0.97724	(0.061)	0.67194	(0.128)	-0.10927	(0.259)
293.15	-0.55486	(0.066)	-0.98497	(0.070)	0.46884	(0.145)	-0.87686	(0.295)
298.15	-0.51108	(0.071)	-0.97419	(0.075)	0.38922	(0.155)	-0.81446	(0.318)
303.15	-0.47358	(0.075)	-0.95554	(0.079)	0.32281	(0.164)	-0.77749	(0.336)
313.15	-0.41456	(0.079)	-0.89891	(0.083)	0.22567	(0.171)	-0.76796	(0.353)
323.15	-0.37303	(0.077)	-0.82204	(0.081)	0.17008	(0.167)	-0.82823	(0.345)
333.15	-0.34546	(0.071)	-0.72991	(0.076)	0.14958	(0.155)	-0.94296	(0.319)
343.15	-0.32912	(0.065)	-0.62617	(0.068)	0.15863	(0.141)	-1.10021	(0.288)
353.15	-0.32191	(0.060)	-0.51353	(0.064)	0.19254	(0.131)	-1.29050	(0.268)
363.15	-0.32209	(0.062)	-0.39406	(0.066)	0.24735	(0.136)	-1.50616	(0.276)

3-dimethylamino-1-propanol+ eau

283.15	-0.07768	(0.022)	0.19259	(0.022)	-0.02247	(0.047)	-0.14096	(0.088)
293.15	0.24091	(0.051)	0.36242	(0.050)	0.39851	(0.106)	0.32640	(0.199)
303.15	0.40801	(0.093)	0.40559	(0.092)	0.60643	(0.194)	0.53317	(0.366)
313.15	0.46532	(0.115)	0.35689	(0.114)	0.66308	(0.240)	0.54754	(0.455)
323.15	0.44194	(0.121)	0.24142	(0.120)	0.61051	(0.252)	0.41862	(0.478)
333.15	0.35885	(0.113)	0.07751	(0.113)	0.47817	(0.237)	0.18229	(0.449)
343.15	0.23130	(0.095)	-0.12118	(0.096)	0.28694	(0.201)	-0.13473	(0.379)
353.15	0.07056	(0.070)	-0.34445	(-0.071)	0.05187	(0.149)	-0.51233	(0.280)
363.15	-0.11493	(0.042)	-0.58458	(0.043)	-0.21608	(0.090)	-0.93512	(0.167)

Benzylamine + eau

283.15	-0.48586	(0.038)	-1.70525	(0.042)	-1.02008	(0.092)	-2.08811	(0.212)
293.15	0.23813	(0.031)	-0.85849	(0.034)	0.17363	(0.076)	-1.08062	(0.176)
303.15	0.49350	(0.045)	-0.52667	(0.050)	0.71346	(0.112)	-0.59829	(0.261)

313.15	0.51079	(0.057)	-0.47135	(0.063)	0.90615	(0.142)	-0.39719	(0.330)
323.15	0.39307	(0.063)	-0.58266	(0.072)	0.88951	(0.159)	-0.36735	(0.370)
333.15	0.19168	(0.065)	-0.80299	(0.076)	0.73429	(0.165)	-0.45229	(0.385)
343.15	-0.06672	(0.064)	-1.10027	(0.077)	0.47939	(0.163)	-0.62100	(0.379)
353.15	-0.36870	(0.061)	-1.45658	(0.076)	0.14632	(0.153)	-0.85627	(0.357)
363.15	-0.70867	(0.055)	-1.86279	(0.072)	-0.25410	(0.137)	-1.14936	(0.321)

1,2-Bis(2-aminoethoxyethane) + eau

283.15	-2.89885	(0.037)	1.83172	(0.032)	-1.35815	(0.084)	0.78355	(0.157)
293.15	-2.61869	(0.041)	1.75266	(0.036)	-1.47280	(0.094)	0.92602	(0.174)
303.15	-2.37675	(0.051)	1.65522	(0.045)	-1.53093	(0.116)	1.09423	(0.216)
313.15	-2.16633	(0.067)	1.54439	(0.058)	-1.54373	(0.152)	1.28102	(0.282)
323.15	-1.98224	(0.087)	1.42382	(0.076)	-1.52028	(0.197)	1.48103	(0.368)
333.15	-1.82037	(0.110)	1.29619	(0.097)	-1.46795	(0.251)	1.69020	(0.469)
343.15	-1.67747	(0.137)	1.16340	(0.120)	-1.39277	(0.311)	1.90533	(0.582)
353.15	-1.55097	(0.165)	1.02682	(0.145)	-1.29974	(0.375)	2.12382	(0.703)
363.15	-1.43885	(0.194)	0.88735	(0.171)	-1.19302	(0.443)	2.34357	(0.831)

2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethanol + eau

283.15	-0.89145	(0.033)	0.22290	(0.029)	0.24464	(0.069)	0.72951	(0.142)
293.15	-0.82280	(0.023)	0.21842	(0.020)	-0.08669	(0.048)	0.62022	(0.100)
298.15	-0.79969	(0.033)	0.22625	(0.029)	-0.20932	(0.069)	0.52558	(0.144)
303.15	-0.78291	(0.040)	0.23936	(0.035)	-0.30663	(0.084)	0.40830	(0.175)
313.15	-0.76563	(0.043)	0.27823	(0.037)	-0.43442	(0.090)	0.11603	(0.186)
323.15	-0.76631	(0.035)	0.33004	(0.031)	-0.48652	(0.074)	-0.23878	(0.153)

II.6. Modélisation des résultats expérimentaux

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus après le traitement des systèmes binaires à l'aide des modèles NRTL et UNIQUAC dont les descriptions ont été données dans le Chapitre I.

Les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-vapeur que nous avons obtenus ont été utilisés pour estimer les paramètres d'interaction du modèles NRTL et UNIQUAC.

Les systèmes (2-amino-2-méthyl-1-propanol + eau), (N-benzylethanolamine + eau), (3-diméthylamino-1-propanol + eau) et (1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane + eau) n'ont pu être corrélés par le modèle UNIQUAC puisque les paramètres des alcanolamines ou amines pures correspondant à ces systèmes ne sont pas disponibles.

Les paramètres d'ajustement obtenus pour les modèles NRTL et UNIQUAC sont regroupés dans les Tableaux (II.29) et (II.30) respectivement.

La comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles obtenues par les modèles NRTL et UNIQUAC est donnée graphiquement dans les Figures de (II.21) à (II.28).

Les diagrammes de phases pour tous les systèmes binaires étudiés dans cette partie sont correctement représentés dans toute la gamme de composition est compris $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ par les modèles NRTL et UNIQUAC.

Nous constatons que les isothermes P-x(y) expérimentales et celles corrélés par les deux modèles utilisés sont presque superposables dans toute la gamme de composition pour les systèmes MEA (1) + eau (2) et 2-[2-(diméthylamino)ethoxy]ethanol (1) + eau (2). En ce qui concerne les systèmes 4-méthylmorpholine (1) + eau (2) et benzylamine (1) + eau (2), les résultats calculés présentent une faible déviation par rapport aux données mesurées.

Pour le système 4-méthylmorpholine (1) + eau (2), le comportement azéotropique est correctement corrélé en utilisant le modèle NRTL avec la pression azéotropique calculée variant de 8.658 kPa ($x_{az(4\text{-méthylmorpholine})} = 0.48$) à $T = 313.15$ K et 84.792 kPa ($x_{az(4\text{-méthylmorpholine})} = 0.35$) à $T = 363.15$ K, ce qui est en bon accord avec nos valeurs expérimentales. Par contre, le comportement azéotropique corrélé à

l'aide du modèle UNIQUAC présente une déviation par rapport à nos valeurs expérimentales : La pression calculée par le modèle UNIQUAC varie entre 8.519 kPa ($x_{\text{az (4-méthylmorpholine)}} = 0.52$) à $T = 313.15$ K et 83.960 kPa ($x_{\text{az (4-méthylmorpholine)}} = 0.29$) à $T = 363.15$ K.

Tableau II.29 : Paramètres d'ajustement selon le modèle NRTL pour les huit systèmes binaires alcanolamines / amines (1) + eau (2).

Systèmes binaires	a_{12} cal.mol ⁻¹	a_{21} cal.mol ⁻¹	b_{12} cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	b_{21} cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	alpha
MEA - eau	-780.0184	213.5994			0.3
4-méthylmorpholine - eau	3494.7106	-5584.512	-8,707705	17.650869	0.3
AMP - eau	30.2644	-300.2353			0.3
N-Benzylethanolamine - eau	-1103.591	2841.7718			0.3
3-Diméthylamino-1-propanol - eau	2969.0309	-7091.436	-10.81054	24.966533	0.3
Benzylamine - eau	-931.3976	3147.9153			0.3
1,2 Bis(2-aminoethoxy)ethane - eau	-1741.545	1315.4337			0.3
2-(2-Diméthylaminoethoxy) ethanol - eau	-993.4507	922.7448			0.3

Tableau II.30 : Paramètres d'ajustement selon le modèle UNIQUAC pour les systèmes binaires alcanolamines/amines (1) - eau (2).

Systèmes binaires	a₁₂ cal.mol ⁻¹	a₂₁ cal.mol ⁻¹	b₁₂ cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	b₂₁ cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	apha
MEA - eau	-343.7101	-212.4219			0.3
4-méthylmorpholine - eau	4018.3081	-1391.001	-7.49806	2.599659	0.3
Benzylamine - eau	478.9886	-544.7263			0.3
2-(2-Diméthylaminoethoxy) ethanol - eau	-615.7457	801.8543			0.3

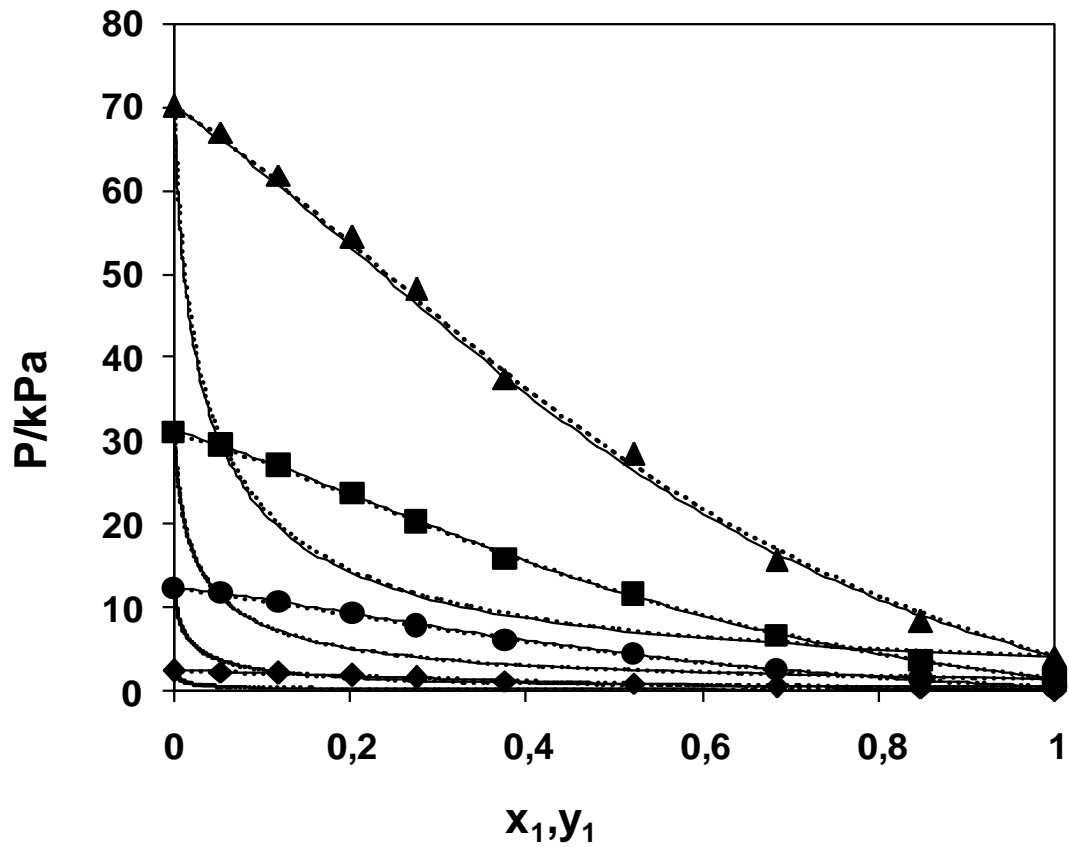


Figure II.21: Le comportement P-x (y) pour le système MEA(1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; les symboles représentent nos valeurs expérimentales ; — les valeurs calculées à l'aide du modèle NRTL ; ... les valeurs calculées à l'aide du modèle UNIQUAC.

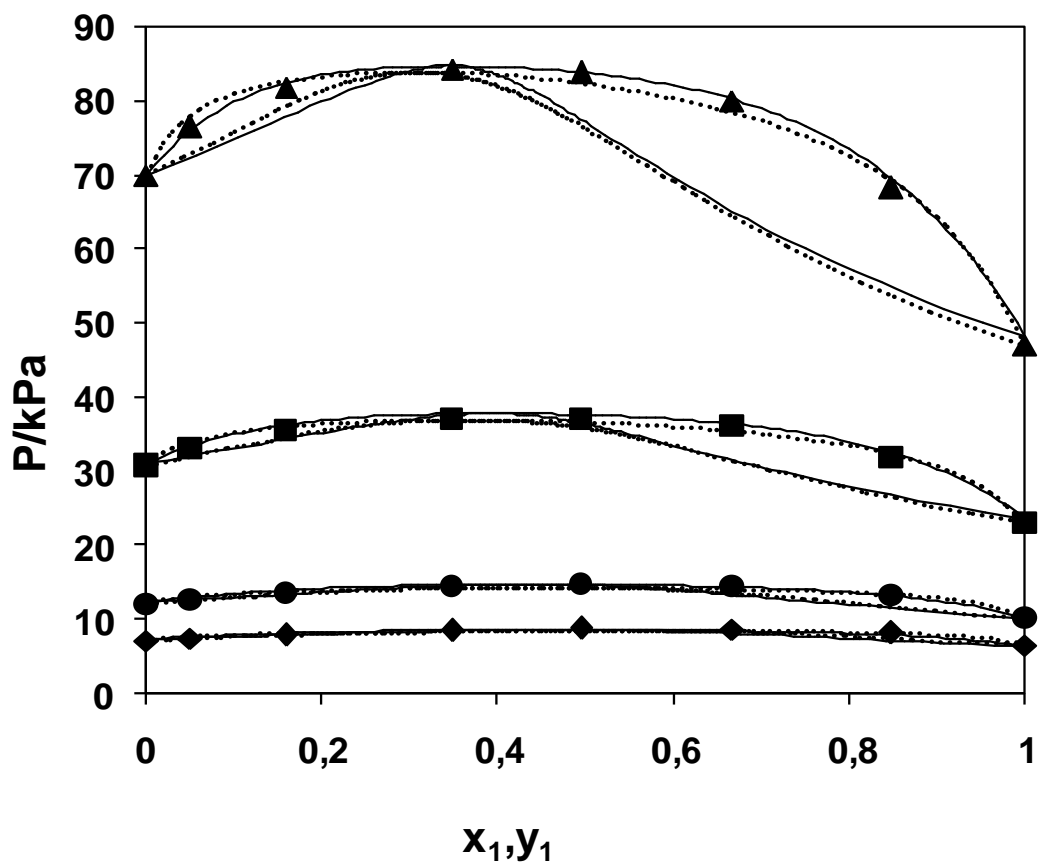


Figure II.22: Le comportement P - x (y) pour le système 4-méthylmorpholine (1) + eau (2) à différentes températures: ◆, 313.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15; ▲, 363.15 K; les symboles nos valeurs expérimentales ;— les valeurs calculées en utilisant le modèle NRTL ; ... les valeurs calculées à l'aide du modèle UNIQUAC.

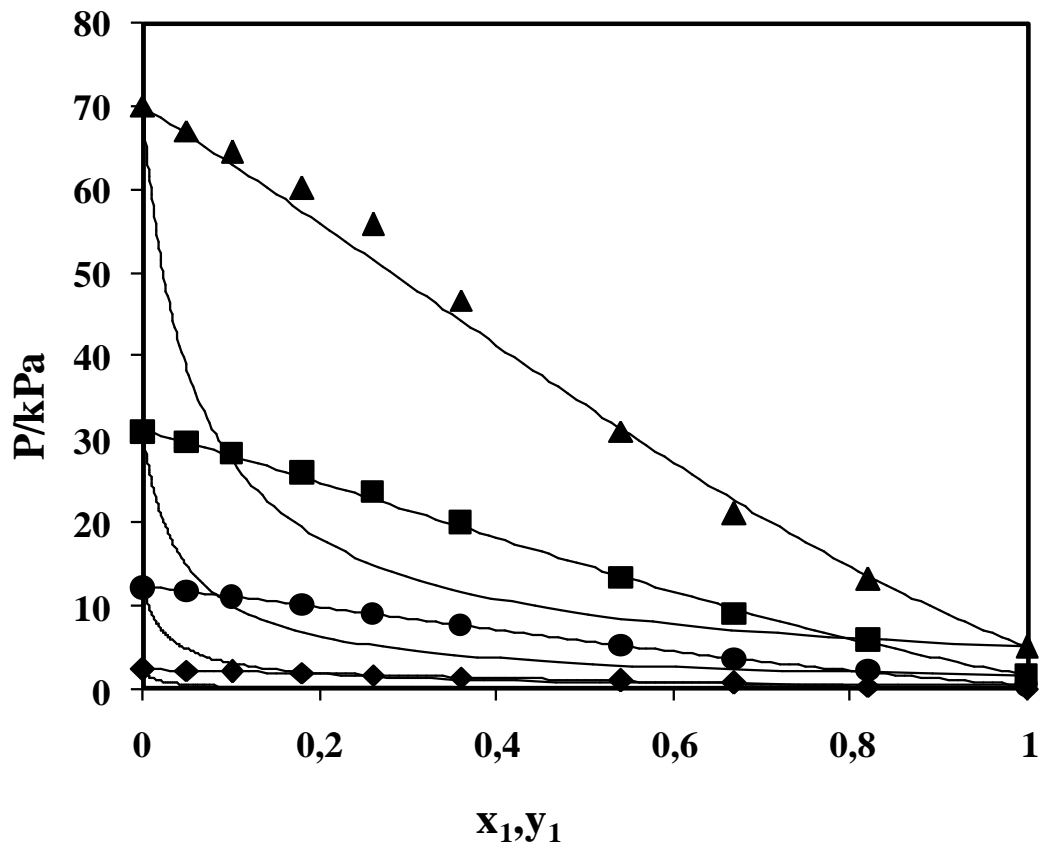


Figure II.23: Le comportement P-x (y) pour le système AMP (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; les symboles représentent nos valeurs expérimentales; — les valeurs calculées en utilisant le modèle NRTL.

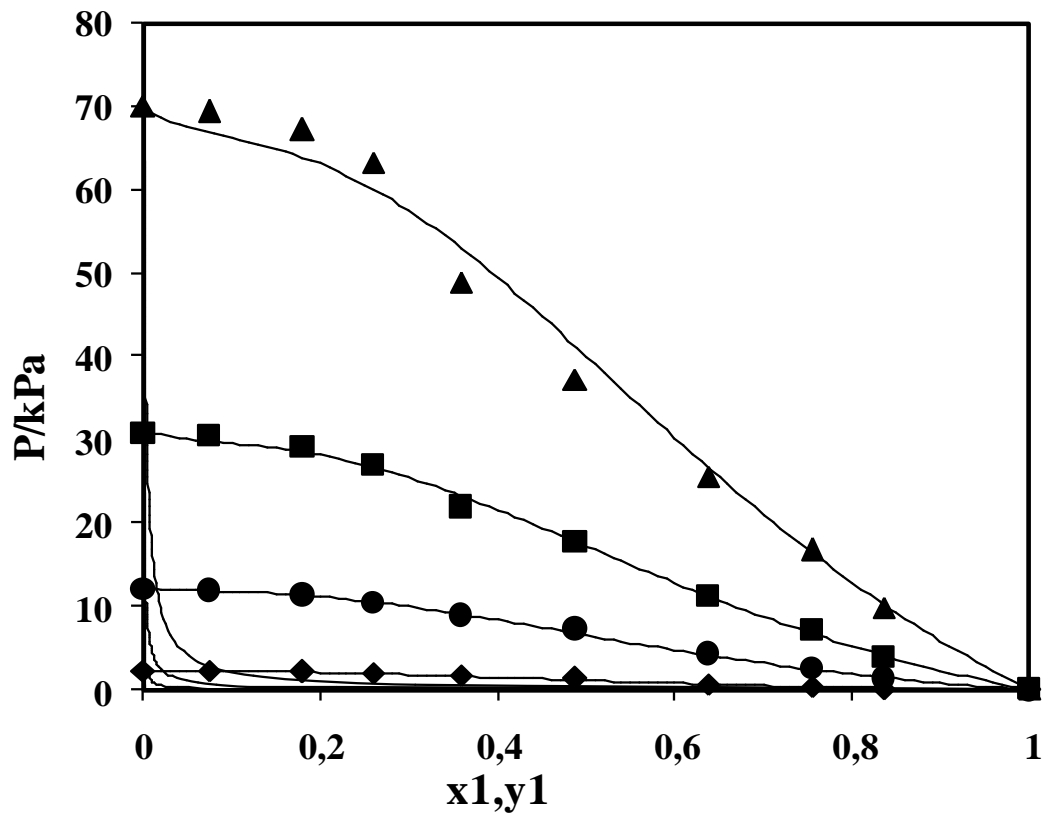


Figure II.24: Le comportement P - x (y) pour le système N-benzyloethanolamine (1) + eau (2) à différentes températures: ◆, 293.15 K; ●, 323.15 K; ■, 343.15 K; ▲, 363.15 K; les symboles représentent nos valeurs expérimentales; — les valeurs calculées en utilisant le modèle NRTL.

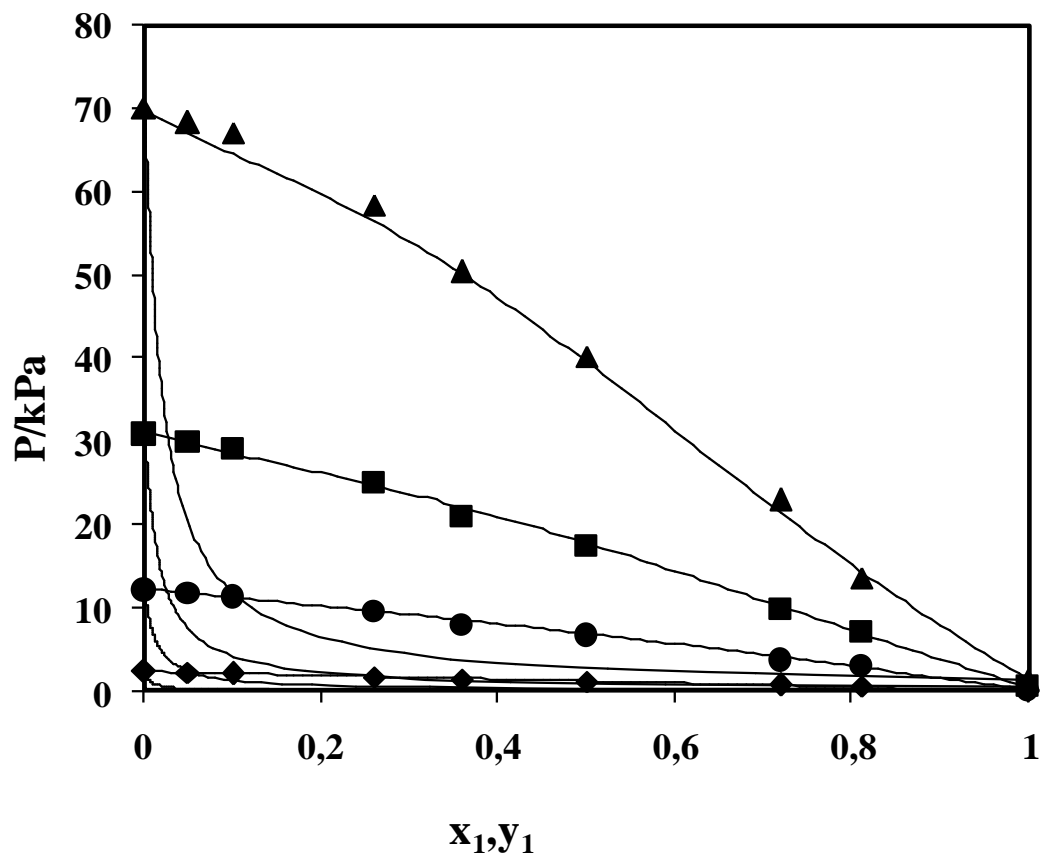


Figure II.25: Le comportement P - x (y) pour le système 3-diméthylamino-1-propanol (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; les symboles représentent nos valeurs expérimentales; — les valeurs calculées en utilisant le modèle NRTL.

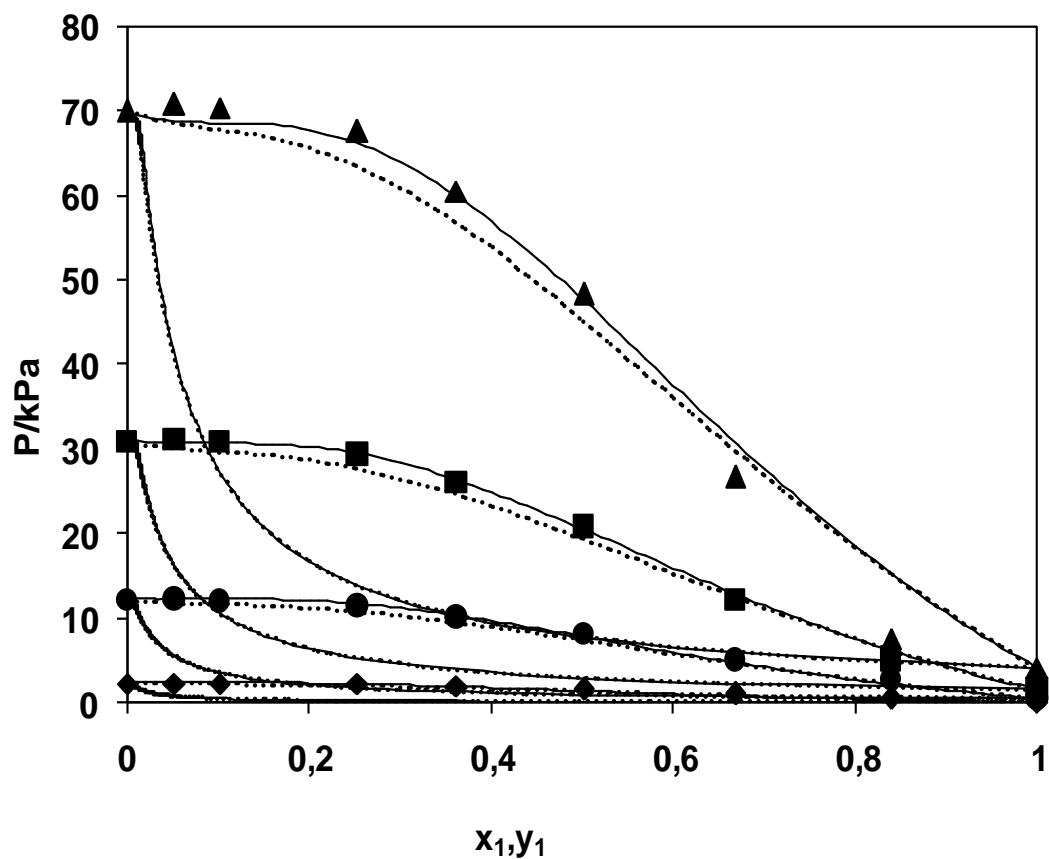


Figure II.26: Le comportement P-x (y) pour le système benzylamine (1) + eau (2) à différentes températures : \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; les symboles représentent nos valeurs expérimentales; — les valeurs calculées à l'aide du modèle ; ... les valeurs calculées à l'aide du modèle UNIQUAC.

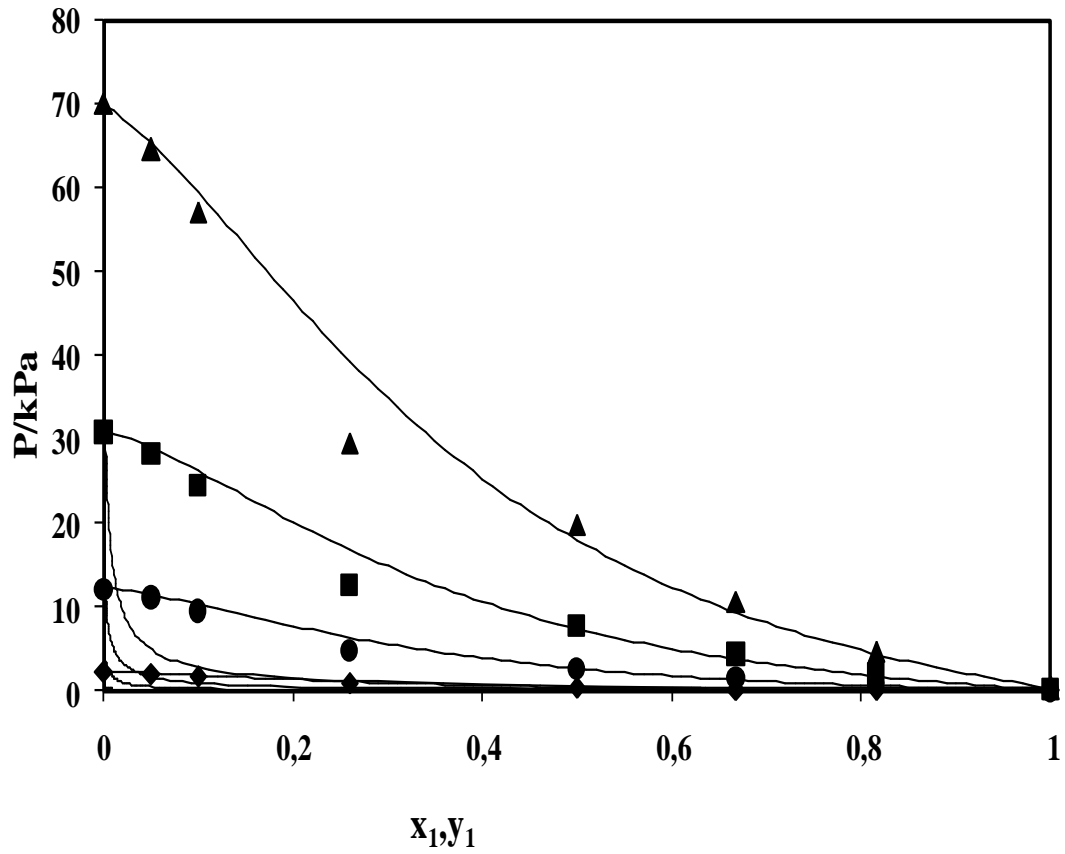


Figure II.27: Le comportement P - x (y) pour le système 1,2 Bis(2-aminoethoxy)ethane (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 293.15 K; \bullet , 323.15 K; \blacksquare , 343.15; \blacktriangle , 363.15 K; les symboles représentent nos valeurs expérimentales; — les valeurs calculées en utilisant le modèle NRTL.

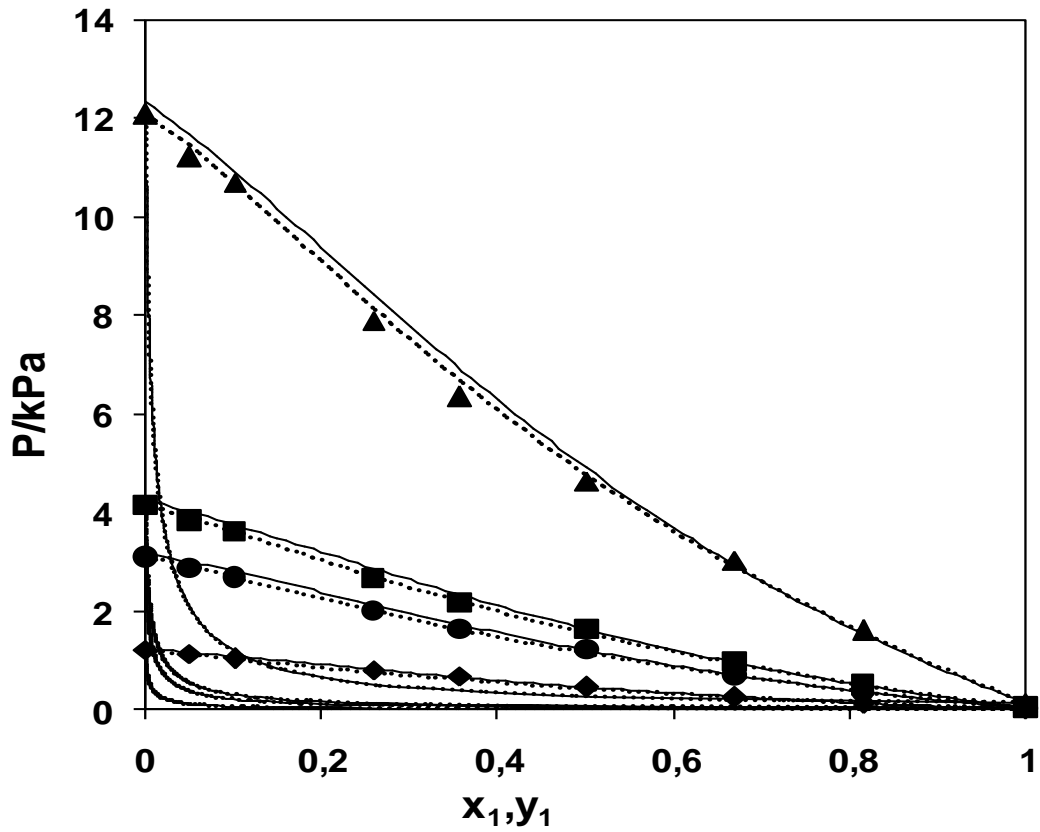


Figure II.28: Le comportement $P-x$ (y) pour le système 2-[2-(Diméthylamino)éthoxy]éthanol (1) + eau (2) à différentes températures: \blacklozenge , 283.15 K; \bullet , 298.15 K; \blacksquare , 303.15; \blacktriangle , 323.15 K; les symboles représentent nos valeurs expérimentales; — les valeurs calculées à l'aide du modèle NRTL; ... les valeurs calculées à l'aide du modèle UNIQUAC.

Barker, J. A. Determination of Activity Coefficients from total pressure measurements. *Aust. J. Chem.* **1953**, 6, (3), 207-210.

Blondel-Telouk, A. Conception et mise au point d'un dispositif statique pour la détermination de la masse molaire moyenne des coupes pétrolières par tonométrie. Etude d'équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes binaires. Thèse de Doctorat (Université Lyon I, France), **1994**; pp 1-272.

Cabani, S.; Conti, A.; Giannessi, D.; Lepori, L. Thermodynamic study of aqueous dilute solutions of organic compounds. Part 3.-Morpholines and Piperazines. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1975**, 71, 1154-1160.

Fowler, L.; Trump, N. W.; Vogler, C. E. Vapor pressure of naphthalene, new measurements between 40°C and 180°C. *J. Chem. Eng. Data.* **1968**, 13, 209-210.

Kasehgari, H.; Mokbel, I.; Viton, C.; Jose, J. *Fluid Phase Equilibria.* **1993**, 87, 133-152.

Kim, I.; Svendsen, H. F.; Borrensen, E. Ebulliometric Determination of vapor-liquid equilibria for pure water, monoethanolamine, N-methyldiethanolamine, 3-(methylamino)-propylamine, and their binary and ternary solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, 53, 2421-2531.

De Kruif, C. G.; Kuipers, T.; Van Miltenburg, J. C.; Schaake, R. C. F.; and Stevens, G. The vapour pressure of solid and liquid naphthalene. *J. Chem. Thermodynamics.* **1981**, 13, 1081-1086.

Maham, Y.; Mather, A. E.; Hepler, L. G. Excess molar enthalpies of (water + alkanolamine) systems and some thermodynamic calculations. *J. Chem. Eng. Data.* **1997**, 42, 988-992.

Mokbel, I.; Rauzy, E.; Loiseleur, H.; Berro, C.; Jose, J. *Fluid Phase Equilibria.* **1995**, 108, 103-120.

Nath, A.; and Eberhard Bender On the Thermodynamics of Associated Solutions, II. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems With one Associating Component. *Fluid Phase Equilibria*. 7, **1981**, 289-307

Nath, A.; Eberhard, A. Isothermal vapor-liquid equilibriums of binary and ternary mixtures containing alcohol, alkanolamine, and water with a new static device. *J. Chem. Eng. Data*. **1983**, 28 (4), 370-375.

N'Guimbi, J.; Kasehgari, H.; Mokbel, I.; Jose, J. *Thermochim. Acta*. **1992**, 196, 367-377.

Olson, J. D. Measurement of vapor-liquid equilibria by ebulliometry. *Fluid Phase Equilibria*. **1989**, 52, 209-218.

Pappa, G. D.; Anastasi, C.; Voutsas, E.C. *Fluid Phase Equilib*. **2006**, 243, 193-197.

Sasse, K.; Jose, J.; Merlin, J. -C. A static apparatus for measurements of low vapor pressures. Experimentale results on high moleculare-weight hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib*. **1988**, 42, 287-304.

Tochigi, K.; Akimoto, K.; Ochi, K.; Liu, F.; Kawase, Y. Isothermal vapor-liquid equilibria for water + 2-aminoethanol + dimethyl sulfoxide and its constituent three binary systems. *J. Chem. Eng. Data*. **1999**, 44 (3), 588-590.

Touhara, H.; Okazaki, S.; Okino, F.; Tanaka, H.; Ikari, K.; Nakanishi, K. Thermodynamic Properties of Aqueous Mixtures of Hydrophilic Compounds 2. Aminoethanol and Its Methyl Derivatives. *J. Chem. Thermodyn*. **1982**, 14 (2), 145-156.

Tsonopoulos, C. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J*. **1974**, 20, 263-272.

Tsonopoulos, C. Second virial coefficients of polar haloalkanes. *AIChE J*. **1975**, 21, 827-829.

Verevkin, S. P. Strain effects in phenyl-substituted methanes. Geminal interaction between phenyl and the electron-releasing substituent in benzylamines and benzyl alcohols. *J. Chem. Eng. Data*. **1999**, 44, (6), 1245.

Willingham, C. B.; Taylor, W. J.; Pignocco, J. M.; Rossini, F. J. *Res. Nat. Bur. Stand. (US)* **1945**, 35, 219.

<http://webbook.nist.gov>

Chapitre III

Equilibres liquide-vapeur des systèmes
binaires (alcools + hydrocarbures)

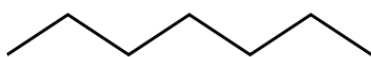
FORMULES CHIMIQUES DES COMPOSES ETUDIES



1-Butanol



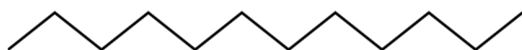
2-butanol



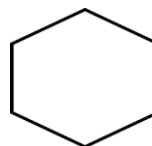
n-heptane



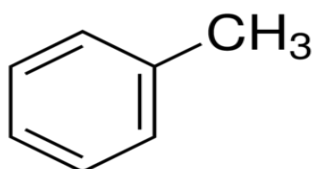
Isooctane



Dodécane



Cyclohexane



Toluène

En matière de protection de l'environnement, les nouvelles normes internationales favorisent l'utilisation de biocarburants et d'autres combustibles renouvelables dans le transport, en préconisant que les états doivent veiller pour que soit commercialisée, sur leurs marchés, une proportion minimale de biocarburants et ils considèrent pour cela le pourcentage de mélange de ce qui est biocarburants dans les essences et le gasoil.

L'industrie pétrochimique a été obligée d'effectuer un grand effort en recherche et développement de nouveaux combustibles, spécialement les essences. Outre les hydrocarbures, dans la composition des essences reformulées, interviennent une série de produits parmi lesquels on souligne les composés oxygénés, comme les éthers et les alcools. Aux nouvelles essences sans plomb reformulées, il est exigé une diminution des compositions aromatiques et oléfiniques, ainsi qu'un abaissement de la pression de vapeur. L'addition de biocarburants ainsi que des combustibles renouvelables sont également favorisés.

Pour ce faire, une essence de base est définie, à laquelle sont ajoutés les additifs oxygénés, et qui sera composée des hydrocarbures suivants : *Paraffines* : n-pentane et n-heptane. *Isoparaffines* : Isopentane et iso-octane. *Cycloparaffines* : cyclohexane. *Oléfines* : 1-héxène. *Aromatiques* : toluène et xylène. Les additifs oxygénés d'origine renouvelable seront : *Alcools* : éthanol, propanol, butanol. *Éthers* : éthyl tert butyl éther (ETBE) et tertamyl ethyl éther (TAEE).

L'étude devant comprendre des systèmes binaires et des systèmes ternaires choisis en fonction des résultats des systèmes binaires, la caractérisation thermodynamique doit être effectuée au moyen de :

1. l'obtention de données d'équilibre liquide-vapeur isotherme, enthalpie d'excès, densité et capacité calorifique isobare de mélanges binaires et ternaires d'hydrocarbure d'additifs oxygénés renouvelables. D'autres fonctions thermodynamiques résultent de ces derniers : l'énergie de Gibbs, l'entropie et le volume d'excès.

2. la détermination des paramètres d'interaction binaires des composants de l'essence à partir de données d'équilibre liquide-vapeur et enthalpie d'excès avec les modèles de comportement moléculaire (Wilson, NRTL et UNIQUAC). Vérification des paramètres d'interaction binaires avec les systèmes ternaires mesurés, Corrélation des densités des mélanges avec l'équation de Tait en fonction de la composition, température et pression. Développement du modèle mathématique prédictif pour les propriétés thermodynamiques du combustible. Comparaison du modèle développé avec des modèles prédictifs comme UNIFAC et DISQUAC.

Le présent chapitre a été développé dans le cadre d'un projet de recherche algéro-espagnol AECID/MAEC (Code:A/021662/08). Il 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 dix systèmes binaires contenant deux alcools et différents hydrocarbures ont été étudiés :

- *1-butanol + n-heptane, + isooctane, + dodécane, + cyclohexane, + toluène.*
- *2-butanol+ n-heptane, + isooctane, + dodécane, + cyclohexane, + toluène.*

A cet effet, nous avons déterminé, expérimentalement, les équilibres liquide-vapeur à $T = 313,15\text{K}$ pour les dix systèmes binaires cités précédemment. 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 réduction des données expérimentales a été réalisée en utilisant la méthode de Barker. Les systèmes binaires ont été corrélés en utilisant l'équation de Margules. Les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC ont, également, été utilisés pour le lissage de ces systèmes.

III.1. Dispositif expérimental

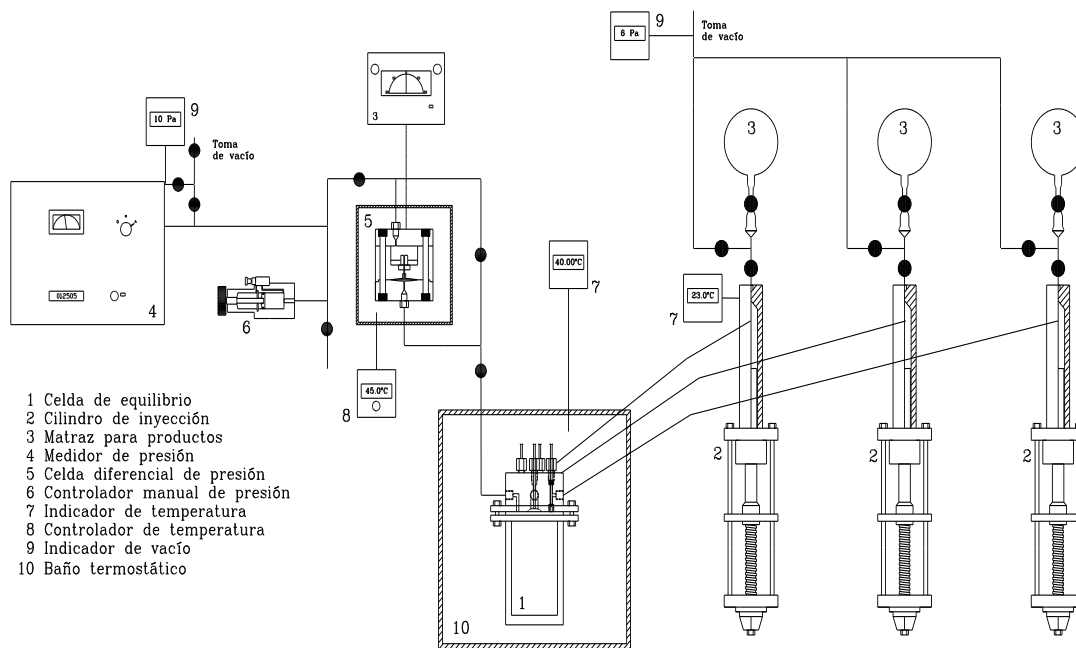
Dans cette partie, la technique utilisée pour la détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur est basée sur une méthode statique de mesure isotherme de pression totale. Le dispositif expérimental a été construit selon la conception originale de Van Ness et ses collaborateurs (Gibbs et al. (1972) et Dielsi et al. (1978)).

III.1.1. Description de la technique d'utilisation de l'appareil

L'appareil de mesure est une technique de très haute précision. L'équipement utilisé est étalonné (calibré) périodiquement, en assurant l'estimation des mesures aux normes internationales. Le schéma général des éléments de l'appareil est illustré dans la figure III.1.

La description des différents éléments de l'appareil a été effectuée en les rassemblant dans des sous systèmes qui peuvent se diviser comme suit :

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



- 1 Cellule d'équilibre
- 2 Cylindre d'injection
- 3 Ballon
- 4 Capteur de pression
- 5 Cellule différentielle de la pression
- 6 Contrôleur manuel de la pression
- 7 Indicateur de la température
- 8 Contrôleur de la température
- 9 Indicateur de vide
- 10 Bain thermo staté

Figure III.1: schéma de l'appareil de mesure d'équilibre liquide-vapeur.

III.1.2. Cellule d'équilibre

La cellule d'équilibre se compose d'une cuve en acier inoxydable d'une capacité de 180 ml, avec à l'intérieur un agitateur magnétique, qui se déplace sous l'action d'une turbine située à l'extérieur de la cellule et conduite par l'air comprimé. Le couvercle est fixe, et un joint en téflon assure l'étanchéité permettant le démontage de la cellule.

Le couvercle porte trois robinets à aiguille qui permettent l'entrée des produits à l'aide d'un système d'injection, une vanne de plateau qui relie la cellule avec le système de vide et permet l'évacuation de celui-ci, et un orifice qui relie la cellule avec le système de mesure de pression.

III.1.3. Système d'injection.

La préparation du mélange est effectuée dans la cellule de mesure en utilisant les cylindres de déplacement positif (d'injection) qui assurent l'introduction des différents volumes de produits dans la cellule. L'appareil se compose de trois cylindres de marque Ruska, modèle 2200-801, de capacités de 100 ml et gradués à des intervalles de 0,01 ml.

Les produits, préalablement dégazés, sont placés dans des ballons de 1000 ml reliés au cylindre par un système de vanne qui permet le remplissage de chacun d'entre eux. Pour procéder au remplissage, les cylindres doivent être évacués à l'avance de tous les gaz à travers le système de vide. Ces cylindres sont raccordés au système de vide supérieur; Le niveau de vide réalisé est d'environ 0,5-0,6 Pa. Une fois

les cylindres sont remplis, la pression à l'intérieur d'eux est ajustée à l'aide d'une clé dynamométrique, de sorte que la pression à l'intérieur du cylindre est la même du début jusqu'à la fin de chacune des charges successives. Le volume injecté est déterminé par différence.

Pour permettre le remplissage de la cellule, les cylindres sont reliés par un conduit de vannes à aiguille installé au sommet de la cellule. L'ouverture du clapet permet le passage du produit à la cellule.

Les cylindres d'injection sont régulièrement étalonnés au niveau du laboratoire. L'eau est utilisée comme fluide d'étalonnage.

La détermination de la masse du produit injecté dans la cellule nécessite la connaissance du volume et de la densité de celui-ci. La température du cylindre est mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine Pt100. Les cylindres ne sont pas thermostatés, mais ayant une grande inertie thermique, ils ne sont pas affectés par les changements rapides de la température dans le laboratoire. Les variations de la température ambiantes sont amorties par climatisation permanente 24 heures par jour dans le laboratoire.

III.1.4. Système de mesure de la pression.

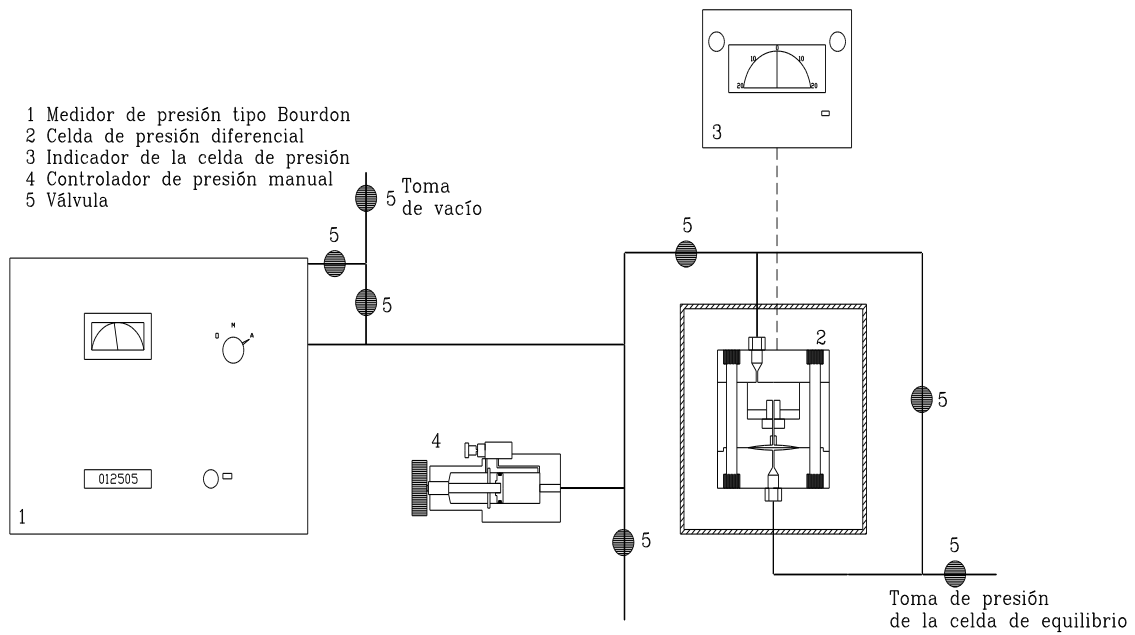
La mesure de la pression totale dans la cellule se fait indirectement pour éviter tout contact des produits avec le capteur de pression différentielle utilisé type Bourdon. Le capteur est isolé de la cellule de mesure à travers une cellule de pression différentielle. L'ensemble des capteurs du système de détermination de la pression est montré dans la Figure III.2

Pour réaliser la mesure, la vanne qui relie la cellule d'équilibre avec la cellule de la pression différentielle doit être ouverte, la pression se compense de l'autre côté de la cellule par l'introduction d'air jusqu'à l'équilibre de la cellule de pression

différentielle. Un indicateur détecte la position de la membrane dans la cellule indiquant le point où la membrane est équilibrée. Le réglage final de l'équilibre de la pression de l'air dans le compartiment de la cellule de pression différentielle avec la pression de vapeur dans l'autre compartiment est fait en utilisant un contrôleur de pression manuel.

L'un des problèmes qui se produit dans le système de mesure de pression est la condensation de la vapeur de mélange à travers la jonction de la cellule d'équilibre avec la cellule de pression différentielle, puisque dans le bain thermostaté il n'y a que la cellule d'équilibre; Le reste des éléments ayant besoin d'un nouveau système de contrôle de la température.

Le contrôle de la température du conduit et de la cellule de pression différentielle est réalisé par des bandes minces à chauffage de manière à couvrir intégralement tous les éléments, afin qu'il n'y ait pas des points froids qui entraînent la condensation de la vapeur (la température dans les bandes de chauffage doit être supérieure à la température de la cellule de mesure). La température maximale de fonctionnement de la cellule de pression différentielle est d'environ 55 °C. A partir de cette température, le zéro du capteur de pression différentielle diminue facilement. La température des bandes est réglée par l'utilisation d'une sonde en Pt100 et un contrôleur de température, la régulation est autonome dans le conduit et dans la cellule.



- 1 Capteur de la pression type Bourdon
- 2 Cellule de la pression différentielle
- 3 Indicateur de la cellule de pression
- 4 Contrôleur manuel de la pression
- 5 Vanne

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

Capteur de pression

La mesure de pression est effectuée en utilisant un capteur de pression différentiel type Bourdon. Le capteur de pression de référence est connecté au système de vide afin que l'appareil puisse mesurer la pression absolue. Le dispositif se compose de deux parties principales : la capsule de Bourdon et le capteur optique de lecture de photodétecteurs en silicium permettant l'élimination toute forme d'inertie ou de friction. La capsule est thermostatée à 49 °C pour éviter l'influence des variations de température.

Le tube de Bourdon en quartz (matériau offrant des avantages considérables) est le matériau élastique le plus parfait (sans hystérésis ou fatigue mécanique), il est résistant à la corrosion, et possède un coefficient de dilatation thermique très faible et une réponse rapide par rapport aux étalonnages primaires de pression.

Le capteur de pression différentielle est de marque Texas Instruments, modèle PPG 149 et la capsule Bourdon en quartz type 801 possède les caractéristiques suivantes :

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

La calibration du capteur est réalisée à l'aide d'un étalonnage primaire, une balance pneumatique de poids morts. Les constantes du piston du cylindre et les masses sont conformes aux normes internationales fournies par le National Institute

of Standards and Technology, NIST. La meilleure précision de la lecture est de 0,0035% ou de 0,7 Pa.

Pour utiliser le capteur de pression différentielle type Bourdon comme capteur de pression absolue, il est nécessaire de connecter un instrument de lecture de la pression de référence. 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 les suivantes :

Intervalle de mesure	200 - 0.1 kPa.
Reproductibilité	±2.5 % de lecture.
Erreur absolu de la mesure	±20 % de lecture.

Cellule de pression différentielle et l'indicateur de zéro

La cellule de pression différentielle est un capteur de pression qui est un élément à membrane, détecteur de pression, associée à un transducteur de pression. Le transducteur de pression est constitué d'un circuit magnétique, de sorte que la déformation de la membrane varie l'inductance du circuit. La cellule de pression différentielle n'est pas utilisée comme un capteur, mais sépare la cellule d'équilibre du capteur type Bourdon, de sorte que son rôle est d'indiquer que la pression dans les deux compartiments est la même. 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.

La cellule de pression différentielle est de marque Ruska, modèle 2413 -705 et l'indicateur de pression différentielle est de la marque Ruska, modèle 2416-711.

Contrôleur manuel de la pression

Pour équilibrer les pressions des deux compartiments de la cellule de pression différentielle, on utilise un contrôleur manuel de la pression de volume variable. Le contrôleur est formé d'un ensemble piston-cylindre. La pression maximale des opérations est de 7 MPa, avec un ajustement de la pression d'une précision égale à 1.75 Pa. Le contrôleur de pression est de la marque Ruska, modèle 3893 – 801.

III.1.5. Système de contrôle et mesure de la température

La cellule d'équilibre est placée dans un bain thermostaté de haute stabilité. La température du bain est contrôlée et surveillée en utilisant un contrôleur qui permet de fixer le point de réglage avec une grande précision et un thermomètre à sonde de résistance en platine Pt100.

Le bain d'eau est de la marque de Hart Scientific, modèle 6020. Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

Volume du fluide de travail	25 L
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.1.6. Système de vide

La mesure de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges à deux ou plusieurs constituants nécessite une connaissance précise de la composition du mélange. La présence d'autres composés dans l'appareil ou de gaz non condensables tels que l'air modifient les valeurs de la pression de vapeur et contaminent le mélange. Cela nécessite l'installation d'une source de vide pour évacuer l'appareil jusqu'à atteindre 0,5-0,6 Pa avant le remplissage des cylindres et de la cellule d'équilibre.

La seconde 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 avec le capteur de pression différentielle type Bourdon.

Enfin, les produits doivent être purs et bien dégazés. Le dégazage se fait par une rectification à vide, avec un reflux total, afin que les gaz soient condensés dans la tête de la colonne, d'où ils sont évacués par le système de vide.

Le montage de vide dispose de deux pompes rotatives, avec les caractéristiques suivantes :

- Pompe de vide rotative double niveau, de marque Balzers modèle DUO 004 B. dont le débit volumétrique nominal est de 4,6 m³/h, et la pression finale égale à 0.01 Pa.
- Pompe à vide rotative de double niveau de marque Edwards, modèle E2M5, avec un débit volumétrique nominal 5.6 m³/h et une pression finale de 0.025 Pa.

Les pompes peuvent être utilisés indifféremment, bien que, la pompe Balzers soit utilisée pour évacuer le système et à générer la pression de référence, tandis que la pompe Edwards est utilisée pour le dégazage des produits.

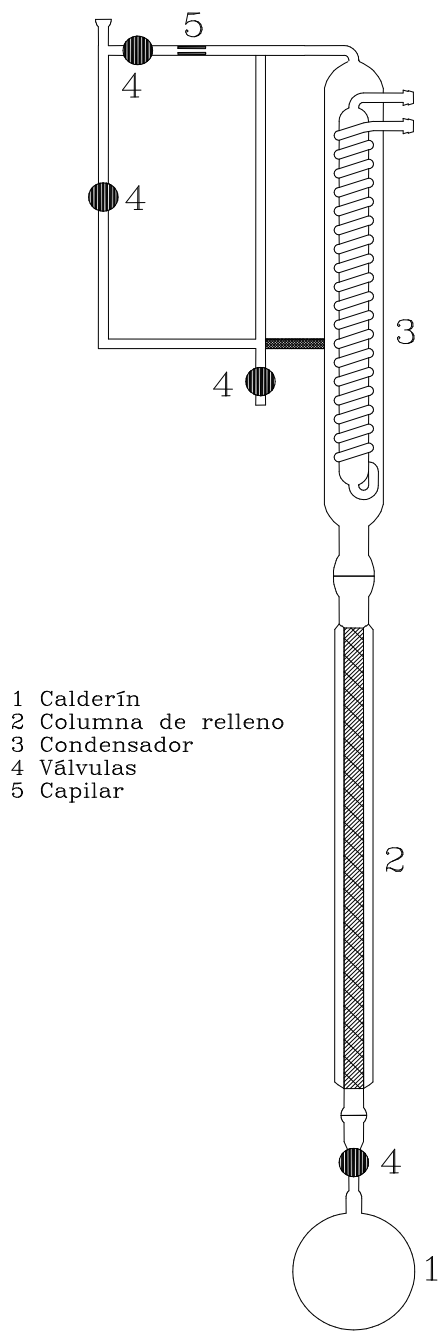
III.1.7. Processus de dégazage des composés

Parmi les sources possibles d'erreur de la méthode de mesure utilisée, il y a celles dues au dégazage incomplet des composés liquides. Il n'existe pas une méthode d'essai générale d'un dégazage complet.

La méthode de dégazage consiste en une rectification à vide avec un reflux total, de sorte qu'il y ait un enrichissement en substances volatiles dans la tête de la colonne, évacuée par la ligne de vide. La méthode est basée sur celle proposée par Van Ness et al. (1978) avec quelques modifications.

Le montage de dégazage utilisé dans ce travail est montré dans la Figure III.3, composé de trois éléments principaux: un ballon, une colonne remplie et un condenseur. Le ballon de 1000 ml est relié à la colonne par une union avec le joint.

Le mélange à dégazer est introduit dans le ballon relié à la colonne. Le ballon est situé dans un bain à ultrasons. L'utilisation des ultrasons favorise le dégazage rapide des liquides, il n'y a pas une durée bien déterminée de dégazage, mais on a constaté que 24 heures est suffisante pour les composés chimiques les plus communs. Le bain à ultrasons est de la marque Branson, modèle DTH-3210. Il possède une fréquence ultrasonique de 47 kHz et une puissance de 130 W.



- 1 Calderín
- 2 Columna de relleno
- 3 Condensador
- 4 Válvulas
- 5 Capilar

- 1 un ballon**
- 2 une colonne**
- 3 un condensateur**
- 4 une vanne**
- 5 une capillaire**

Figure III.3 : Montage de dégazage du composé liquide

III.2. Les produits chimiques utilisés

Les produits utilisés dans les mesures d'équilibre liquide-vapeur présentés dans ce chapitre sont résumés dans le tableau III.1.

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

Produit	Pureté	CAS number	Provenance
1-Butanol	99,8%	71-36-3	Fluka
2-Butanol	99,9%	78-92-2	Sigma-Aldrich
Toluène	99,93%	108-88-3	Aldrich
Isooctane	99,9%	540-84-1	Sigma-Aldrich
n-heptane	99,8%	142-82-5	Fluka
Cyclohexane	99,98%	110-82-7	Fluka
Dodécane	99,7%	112-40-3	Sigma-Aldrich

III.3. Exploitation des résultats

Les paramètres d'ajustement des différents modèles sont obtenus en réduisant les données expérimentales, en utilisant une fonction objective donnée comme suit :

$$\text{Fonction Objective} = \sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2$$

La réduction des données expérimentales a été réalisée en utilisant la méthode de Barker (1953).

La non idéalité de la phase vapeur a été modélisée à l'aide de l'équation d'état du viriel, où les seconds coefficients du viriel ont été calculés en utilisant la méthode de Hayden-O'Connell (1975).

Les systèmes binaires ont été corrélés en utilisant l'équation de Margules (1895), et les modèles de Wilson (1964), NRTL (1968) et UNIQUAC (1975) dont les descriptions ont été données dans le chapitre I. La déviation entre les données expérimentales et les résultats des corrélations est calculée par l'écart moyen quadratique *rms* (root mean square deviation) en kPa :

$$rms = \sqrt{\frac{(P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2}{n - p}}$$

où *n* est le nombre de points expérimentaux mesurés, et *p* le nombre de paramètres ajustables du modèle.

Pour tous les systèmes étudiés dans cette partie, l'exploitation des résultats expérimentaux en utilisant l'équation de Margules donne les meilleures corrélations

avec un faible écart entre nos valeurs et celles calculées par rapport aux autres modèles (Wilson, NRTL et UNIQUAC). Pour cela dans ce qui suit, nous ne présenterons que les résultats exploités à l'aide de l'équation de Margules.

III.4. Résultats et discussion

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.2 qui comprend également les valeurs des seconds coefficients du viriel (B_{ii} , B_{ij}) calculés par la méthode de Hayden et O'Connell (1975), le volume molaire (V_i^L), le volume moléculaire de van der Waals (r_i) et la surface moléculaire de van der Waals (q_i).

Tableau III.2: Comparaison de la pression de vapeur des produits purs P_i^{sat} (kPa) à $T = 313.15$ K, les valeurs mesurées présentées dans ce travail P_i^{sat} (exp), les valeurs de la littérature P_i^{sat} (lit), les volumes molaires du liquides purs (V_i^L), volume moléculaire de van der Waals (r_i), la surface (q_i) et les seconde coefficients du virial (B_{ii} , B_{ij}) calculés par la méthode de Hayden et O'Connell et al (1975), à $T = 313.15$ K utilisés pour les calculs.

Composés	1-butanol (i = 1)	2-butanol (i = 2)	Heptane (i = 3)	Isooctane (i = 4)	Dodecane (i = 5)	Cyclohexane (i = 6)	Toluène (i = 7)
P_i^{sat} (exp)/ kPa	2.502	6.058	12.326	12.986	0.059	24.629	7.877
P_i^{sat} (lit)/ kPa	2.516 ^a 2.464 ^b 2.550 ^c 2.367 ^d 2.391 ^e 2.308 ^f 2.496 ^g	6.055 ^h 6.048 ⁱ 6.017 ^j	12.323 ^k 12.355 ^l 12.331 ^m 12.335 ⁿ 12.300 ^o 12.348 ^p 12.334 ^q 12.338 ^r	12.981 ^o 12.973 ^s 12.959 ^t 12.960 ^u 12.966 ⁿ	0.059 ^v 0.053 ^t 0.054 ⁿ	24.630 ^s 24.632 ⁿ 24.630 ^p 24.625 ^w 24.635 ^x 24.652 ^k 24.626 ^y 24.639 ^z	7.875 ^{aa} 7.897 ^s 7.893 ^a 7.887 ⁿ 7.886 ^t
$V_i^L/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})^{\text{ab}}$	93	94	150	169	232	111	109
$B_{ii}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	-5179.5		-1451.5	-1508.4	-2940.2	-1163.7	-1336.5
$B_{i2}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$		-3241.8	-1424.3	-1480.3	-2864.0	-1143.7	-1311.8
$B_{i3}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	-1451.5	-1424.3	-2521.3				
$B_{i4}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	-1508.4	-1480.3		-2716			
$B_{i5}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	-2940.2	-2864.0			-16442.0		
$B_{i6}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	-1163.7	-1143.7				-1554.6	
$B_{i7}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	-1336.5	-1311.8					-2105.7
r_i	3.45 ^{ac}	3.45 ^{ac}	5.17 ^{ac}	5.85 ^{ac}	8.55 ^{ad}	3.97 ^{ac}	3.92 ^{ac}
q_i	3.05 ^{ac}	3.05 ^{ac}	4.40 ^{ac}	4.94 ^{ac}	7.09 ^{ad}	3.01 ^{ac}	2.97 ^{ac}

- ^a rapportée par Oracz et al., 1987.
- ^b calculée selon Brown et Smith, 1959.
- ^c calculée selon Geiseler et al., 1973.
- ^d calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés dans TRC- Thermodynamic Tables – Non Hydrocarbons.
- ^e calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Hiaki et al., 1996.
- ^f calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Hauschld et al., 1987.
- ^g calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Kemme et al., 1969.
- ^h rapportée par R. Vilamanam et al., 1996.
- ⁱ rapportée par Garriga et al., 2001.
- ^j rapportée par Ambrose et al., 1987.
- ^k calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés dans Negadi et al., 2007.
- ^l rapportée par Chamorro et al., 2001.
- ^m rapportée par Segovia et al., 1998.
- ⁿ calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés dans TRC. Thermodynamic Tables – Hydrocarbons.
- ^o calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Reid et al., 1987.
- ^p reportée par Montero., 1996.
- ^q rapportée par Goral., 1994.
- ^r rapportée par Lozano et al., 1997.
- ^s rapportée par Chamorro et al., 2004.
- ^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 Goral et al., 1993.
- ^v ajustement du données expérimentales (viton et al., 1996) en utilisant l'équation d'Antoine.

^w rapportée par Oracz et al., 1995.

^x rapportés par Segovia et al., 1998.

^y calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Del rio et al., 2001.

^z rapportée par Villamañan et al., 2008.

^{aa} rapportés par Villamañan et al., 2009.

^{ab} calculés à partir des propriétés rapportées par Riddick et al., 1986.

^{ac} rapportés par Prausnitz et al., 1980.

^{ad} calculés par Gmehling et al., 1982.

Les systèmes binaires étudiés présentés dans ce chapitre sont divisés en deux séries: La première concerne les mélanges (1-butanol + hydrocarbures) alors que la seconde est relative aux systèmes contenant le 2-butanol.

III.4.1. Systèmes binaires formés du 1-butanol et de différents types d'hydrocarbures

Les résultats expérimentaux et calculés pour les dix systèmes binaires étudiés dans cette partie sont regroupés dans différents tableaux et graphiques.

Les tableaux (III.3, III.6, III.9, III.12, III.15, III.19, III.22, III.25, III.28 et III.31) rassemblent les valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}), la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et la fraction molaire de phase vapeur en alcool (y_1) calculée par l'équation de Margules pour chaque système binaire étudié à $T = 313.15$ K.

Les Tableaux (III.4, III.7, III.10, III.13, III.16, III.20, III.23, III.26, III.29 et III.32) regroupent les paramètres d'ajustement de corrélation selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart quadratique moyen (rms), l'écart maximal ($\max \Delta P/kPa$) entre les pressions expérimentale et calculée, les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) pour les différents modèles.

Les Tableaux (III.5, III.8, III.11, III.14, III.17, III.21, III.24, III.27, III.30 et III.33) rassemblent les valeurs P - x - y , l'énergie d'excès de Gibbs (G^E), le potentiel chimique de chaque constituant (μ_i^E), l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules.

Les Figures (III.4, III.8, III.12, III.16, III.20, III.25, III.29, III.33, III.37 et III.41) représentent la pression de vapeur totale en fonction de la composition de la phase

liquide expérimentale (x_1) et la composition de la phase vapeur calculée (y_1) par l'équation de Margules.

La déviation entre les pressions expérimentales et corrélées par l'équation de Margules pour chaque système est donnée dans les courbes (III.5, 9, 13, 17, 21, 26, 30, 34, 38, et 42)

Les représentations des énergies d'excès de Gibbs (G^E) et des potentiels chimiques (μ_1^E), (μ_2^E) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de la fraction molaire en alcool (x_1) à $T = 313.15$ K sont indiquées dans les Figures (III.6, 10, 14, 18, 22, 27, 31, 35, 39 et 43).

Les Figures (III.7, 11, 15, 19, 23, 28, 32, 36, 40, et 44) montrent la représentation des énergies de Gibbs d'excès (G^E) et les énergies de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules à $T = 313.15$ K en fonction de x_1 .

Afin d'alléger l'écriture, nous avons rassemblé les résultats (tableaux et figures) selon le code suivant :

Binaire B01 : 1-butanol (1) + n-heptane (2)

Binaire B02 : 1-butanol (1) + iso-otane (2)

Binaire B03 : 1-butanol (1) + dodécane (2)

Binaire B04 : 1-butanol (1) + cyclohexane (2)

Binaire B05 : 1-butanol (1) + toluène (2)

Résultats pour le système binaire B01 :

1-butanol (1) + n-heptane (2) à $T = 313.15\text{K}$

Tableau III.3 : Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *1-butanol(1) + n-heptane(2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)
0.0000	0.0000	12.326	0.4964	0.1492	12.459
0.0518	0.0920	13.155	0.5436	0.1542	12.258
0.0958	0.1068	13.222	0.5504	0.1550	12.253
0.1459	0.1130	13.200	0.5934	0.1605	12.019
0.1945	0.1178	13.150	0.6003	0.1615	11.995
0.2437	0.1230	13.089	0.6507	0.1699	11.659
0.2939	0.1287	12.988	0.7004	0.1808	11.228
0.3433	0.1341	12.883	0.7509	0.1960	10.651
0.3933	0.1392	12.760	0.8011	0.2177	9.870
0.4000	0.1399	12.755	0.8513	0.2517	8.806
0.4432	0.1440	12.620	0.9017	0.3131	7.337
0.4501	0.1447	12.613	0.9519	0.4544	5.284
0.4932	0.1489	12.451	1.0000	1.0000	2.514

Tableau III.4: Paramètres d'ajustement pour le système B01 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	3.0322	0.0978	1.1059	1.3524
A_{21}	1.7366	0.4303	2.1528	0.3213
λ_{12}	5.1368			
λ_{21}	1.0421			
η_{12}	6.6336			
η_{21}	1.5430			
α			0.5139	
rms ΔP (kPa)	0.012	0.060	0.065	0.245
max ΔP (kPa)	0.016	0.130	0.138	0.414
$x_{1,az}$	0.0958	0.0958	0.0958	0.0958
P_{az}/kPa	13.206	13.106	13.112	12.833

Tableau III.5: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *1-butanol(1) + n-heptane(2)* à T = 313.15 K.

x_1	P (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	12.326	0.0000	0.00	7894.87	0.00	0.00
0.0500	13.132	0.0909	339.80	5868.07	48.84	-177.07
0.1000	13.207	0.1075	592.11	4513.16	156.43	-254.31
0.1500	13.197	0.1134	782.34	3593.99	286.16	-318.27
0.2000	13.159	0.1183	927.32	2948.33	422.07	-375.57
0.2500	13.089	0.1237	1037.68	2469.31	560.47	-426.46
0.3000	12.990	0.1294	1119.77	2090.10	703.91	-470.73
0.3500	12.871	0.1348	1177.14	1771.72	856.98	-508.61
0.4000	12.740	0.1399	1211.67	1493.38	1023.87	-540.64
0.4500	12.598	0.1447	1224.32	1245.31	1207.15	-567.38
0.5000	12.438	0.1495	1215.64	1023.60	1407.68	-589.10
0.5500	12.245	0.1549	1186.05	826.78	1625.15	-605.65
0.6000	11.996	0.1615	1135.93	653.88	1859.00	-616.38
0.6500	11.668	0.1698	1065.64	503.57	2109.47	-620.11
0.7000	11.232	0.1807	975.38	374.10	2378.38	-615.12
0.7500	10.654	0.1957	865.16	263.75	2669.38	-598.99
0.8000	9.885	0.2171	734.67	171.51	2987.30	-568.22
0.8500	8.845	0.2506	583.36	97.54	3336.36	-517.24
0.9000	7.403	0.3103	410.59	43.22	3716.90	-435.83
0.9500	5.365	0.4460	215.96	10.48	4120.27	-300.91
1.0000	2.502	1.0000	0.00	0.00	4521.60	0.00

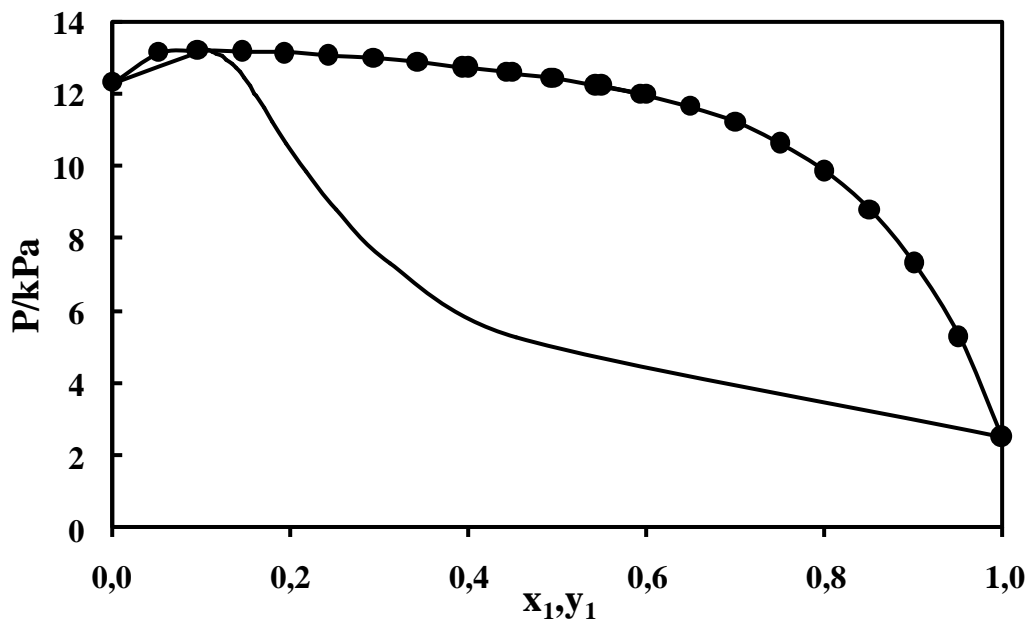


Figure III.4: La pression de vapeur totale en fonction de x_1, y_1 pour le système 1- butanol(1) + *n*-heptane(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

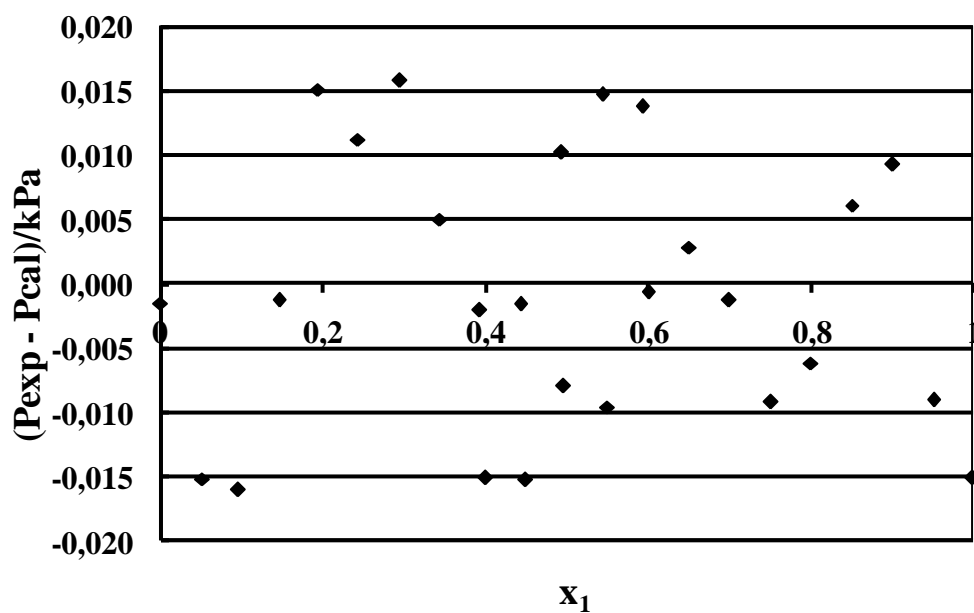


Figure III.5: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B01.

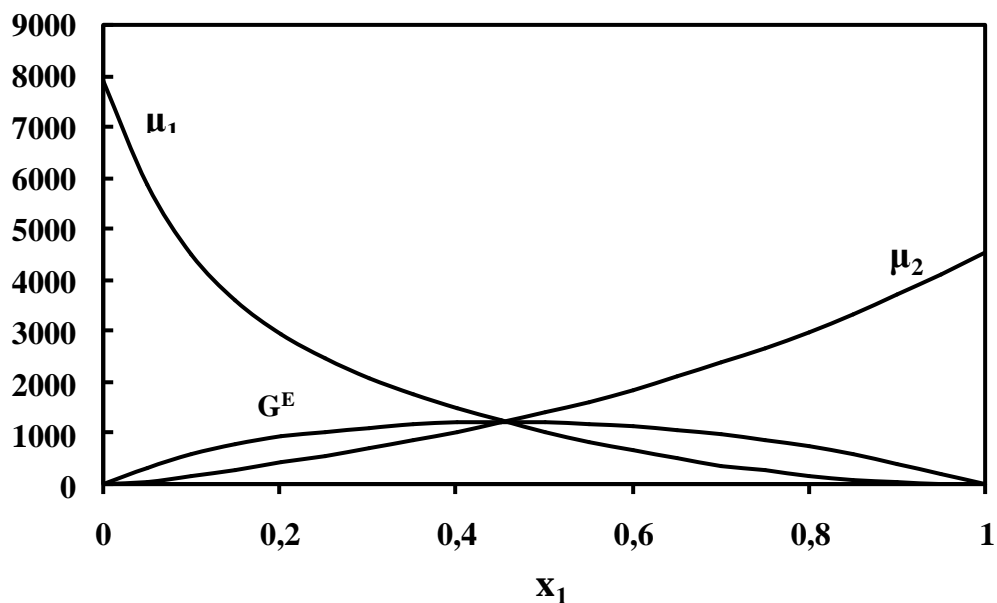


Figure III.6: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + n-heptane(2) à $T = 313.15$ K.

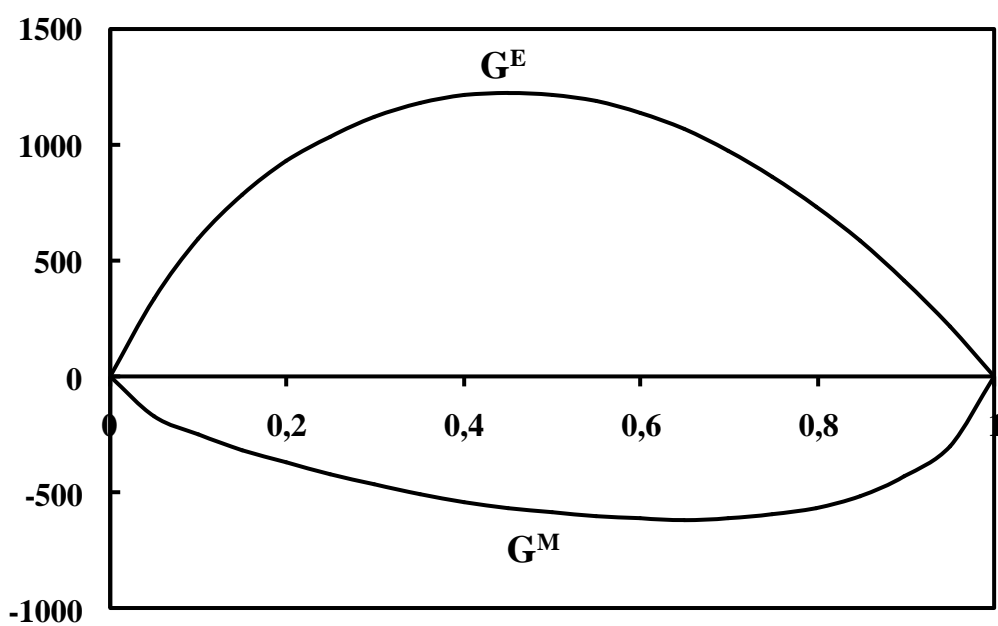


Figure III.7: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + n-heptane(2) à $T = 313.15$ K.

Résultats pour le système binaire B02 :

1-butanol (1) + isooctane (2) à $T = 313.15\text{K}$

Tableau III.6: Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *1-butanol(1) + isooctane(2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P_{exp} (kPa)	x_1	y_1	P_{exp} (kPa)
0.0000	0.0000	13.009	0.5012	0.1451	12.830
0.0509	0.0801	13.662	0.5504	0.1510	12.538
0.0981	0.0982	13.709	0.5524	0.1513	12.581
0.1495	0.1066	13.662	0.6002	0.1581	12.283
0.1993	0.1125	13.624	0.6339	0.1637	12.035
0.2497	0.1183	13.522	0.6508	0.1669	11.934
0.2992	0.1239	13.423	0.7005	0.1780	11.474
0.3499	0.1294	13.298	0.7511	0.1928	10.866
0.4003	0.1346	13.147	0.7999	0.2130	10.105
0.4007	0.1346	13.170	0.8493	0.2442	9.092
0.4501	0.1397	12.965	0.8969	0.2968	7.735
0.4510	0.1398	13.019	0.9528	0.4453	5.389
0.5008	0.1451	12.756	1.0000	1.0000	2.547

Tableau III.7: Paramètres d'ajustement pour le système B02 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1.az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A₁₂	2.8547	0.1217	1.1368	1.4120
A₂₁	1.7544	0.4280	2.0487	0.3105
λ_{12}	4.4381			
λ_{21}	0.9935			
η_{12}	5.5333			
η_{21}	0.9386			
α			0.5338	
rms ΔP (kPa)	0.023	0.080	0.050	0.265
max ΔP (kPa)	0.045	0.139	0.109	0.400
$x_{1.az}$	0.0981	0.0981	0.0981	0.0981
P_{az}/kPa	13.701	13.586	13.627	13.331

Tableau III.8: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *1-butanol (1) +isooctane (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P_{cal} (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	12.986	0.0000	0.00	7432.68	0.00	0.00
0.0500	13.638	0.0795	322.67	5621.62	43.78	-194.20
0.1000	13.700	0.0986	566.45	4386.98	141.95	-279.96
0.1500	13.677	0.1067	753.04	3529.03	263.16	-347.56
0.2000	13.622	0.1126	896.87	2910.81	393.38	-406.03
0.2500	13.538	0.1183	1007.17	2442.16	528.84	-456.97
0.3000	13.428	0.1240	1089.63	2066.55	670.94	-500.87
0.3500	13.298	0.1294	1147.56	1750.62	822.83	-538.19
0.4000	13.152	0.1346	1182.88	1476.04	987.43	-569.44
0.4500	12.988	0.1397	1196.71	1233.52	1166.59	-594.99
0.5000	12.800	0.1450	1189.77	1018.48	1361.06	-614.97
0.5500	12.572	0.1510	1162.60	828.37	1571.11	-629.10
0.6000	12.287	0.1580	1115.61	661.13	1797.33	-636.70
0.6500	11.926	0.1668	1049.03	514.62	2041.50	-636.72
0.7000	11.467	0.1778	962.87	386.74	2307.19	-627.63
0.7500	10.878	0.1925	856.82	275.85	2599.74	-607.33
0.8000	10.110	0.2130	730.20	181.39	2925.46	-572.69
0.8500	9.076	0.2448	582.06	104.25	3289.63	-518.55
0.9000	7.626	0.3017	411.33	46.68	3693.19	-435.09
0.9500	5.531	0.4328	217.26	11.45	4127.60	-299.62
1.0000	2.502	1.0000	0.00	0.00	4567.89	0.00

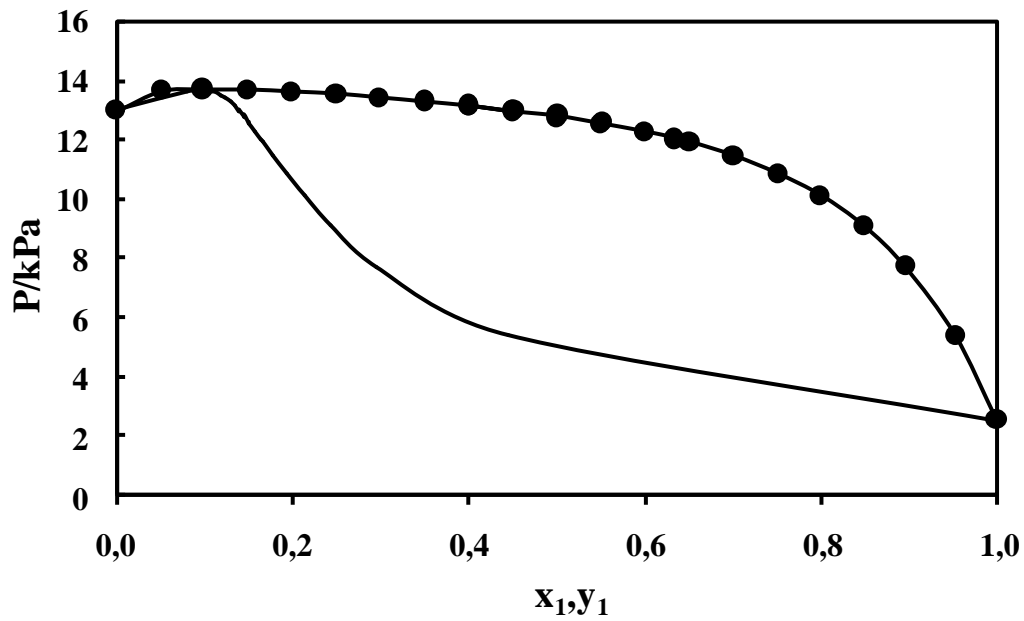


Figure III.8: La pression de vapeur totale en fonction de x_1 , y_1 pour le système *1-butanol*(1) + *isooctane*(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

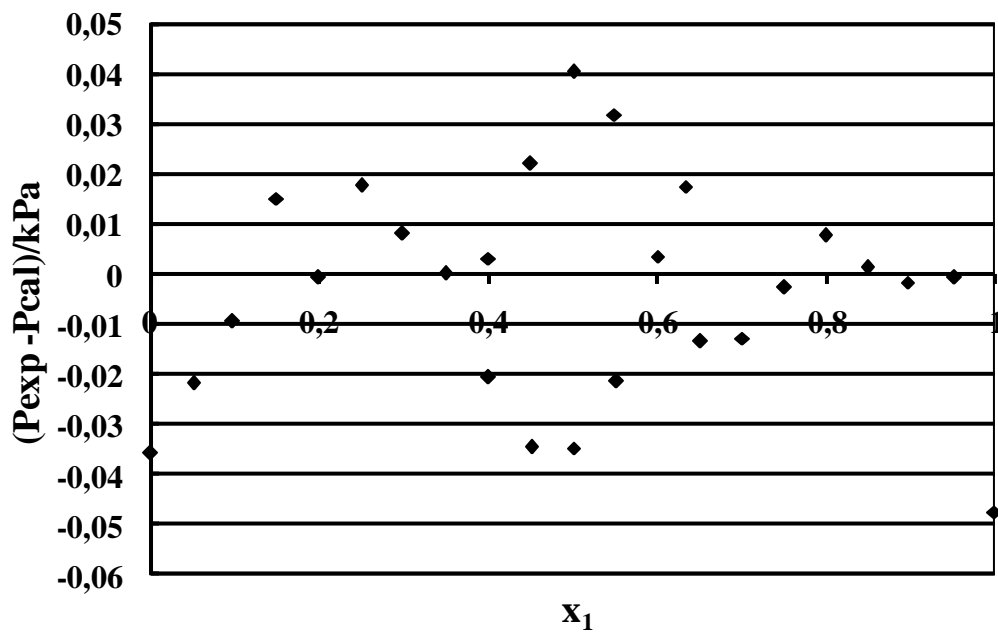


Figure III.9: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pressions expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B02.

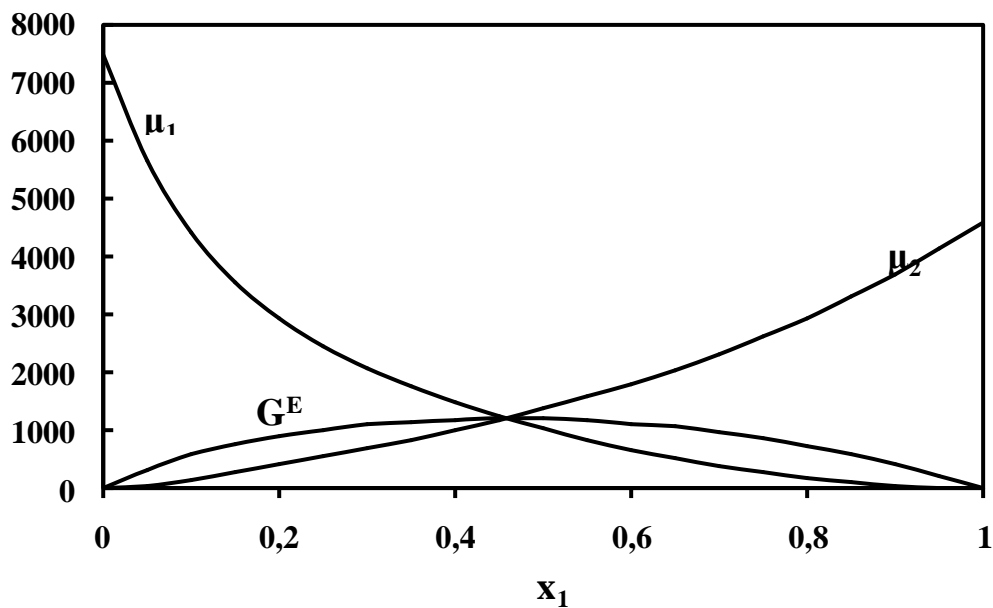


Figure III.10: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + isooctane (2) à $T = 313.15$ K.

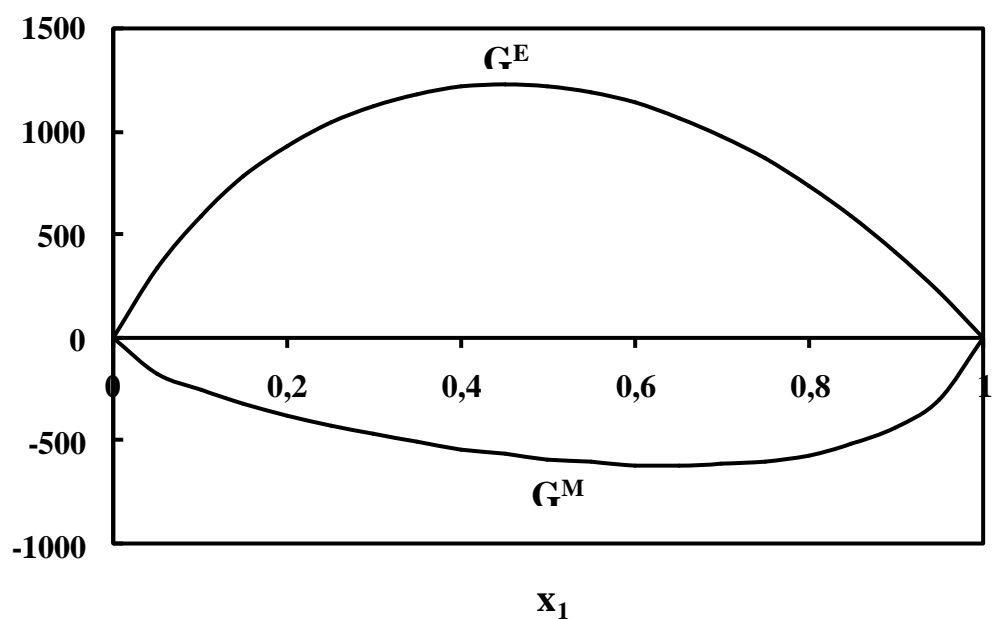


Figure III.11: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + isooctane(2) à $T = 313.15$ K.

Résultats pour le système binaire B03 :

1-butanol (1) + dodécane (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.9: Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *1-butanol(1) + dodécane(2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P_{exp} (kPa)	x_1	y_1	P_{exp} (kPa)
0.0000	0.0000	0.058	0.4995	0.9760	2.097
0.1125	0.9656	1.612	0.5298	0.9764	2.116
0.1644	0.9689	1.757	0.5504	0.9766	2.125
0.2005	0.9703	1.822	0.5803	0.9770	2.141
0.2500	0.9717	1.893	0.5998	0.9773	2.152
0.2837	0.9725	1.934	0.6310	0.9777	2.165
0.3162	0.9732	1.965	0.6828	0.9785	2.194
0.3718	0.9742	2.015	0.7346	0.9795	2.223
0.3806	0.9743	2.028	0.7861	0.9808	2.253
0.4043	0.9747	2.040	0.8388	0.9826	2.296
0.4295	0.9751	2.059	0.8926	0.9856	2.340
0.4497	0.9753	2.071	0.9503	0.9912	2.415
0.4793	0.9757	2.091	1.0000	1.0000	2.496

Tableau III.10: Paramètres d'ajustement pour le système B03 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms) et l'écart maximal (max ΔP).

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	2.7612	0.1656	1.6199	1.4224
A_{21}	2.2993	0.2367	1.8469	0.3069
λ_{12}	3.3277			
λ_{21}	1.5968			
η_{12}	3.3500			
η_{21}	1.2483			
α			0.5037	
rms ΔP (kPa)	0.002	0.016	0.008	0.065
max ΔP (kPa)	0.006	0.041	0.019	0.186

Tableau III.11: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *1-butanol (1) + dodécane (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P_{cal} (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	0.059	0.0000	0.00	7189.39	0.00	0.00
0.0500	1.186	0.9520	320.50	5734.28	35.57	-196.37
0.1000	1.560	0.9643	575.65	4675.79	120.08	-270.77
0.1500	1.724	0.9682	780.16	3890.04	231.36	-320.44
0.2000	1.822	0.9702	944.33	3288.99	358.16	-358.57
0.2500	1.893	0.9717	1075.11	2811.91	496.18	-389.03
0.3000	1.951	0.9729	1177.10	2418.32	645.15	-413.40
0.3500	1.999	0.9738	1253.17	2082.21	806.77	-432.58
0.4000	2.038	0.9746	1305.08	1787.50	983.47	-447.23
0.4500	2.071	0.9753	1333.81	1524.55	1177.75	-457.89
0.5000	2.100	0.9760	1339.86	1287.61	1392.11	-464.88
0.5500	2.126	0.9766	1323.36	1073.09	1629.23	-468.34
0.6000	2.151	0.9773	1284.14	878.52	1892.56	-468.17
0.6500	2.176	0.9780	1221.74	702.03	2186.90	-464.01
0.7000	2.202	0.9788	1135.30	542.28	2519.03	-455.20
0.7500	2.231	0.9799	1023.55	398.66	2898.21	-440.60
0.8000	2.263	0.9812	884.64	271.71	3336.40	-418.25
0.8500	2.302	0.9831	716.17	163.48	3848.05	-384.44
0.9000	2.352	0.9861	515.07	77.92	4449.44	-331.35
0.9500	2.417	0.9911	277.71	20.89	5157.31	-239.16
1.0000	2.502	1.0000	0.00	0.00	5986.70	0.00

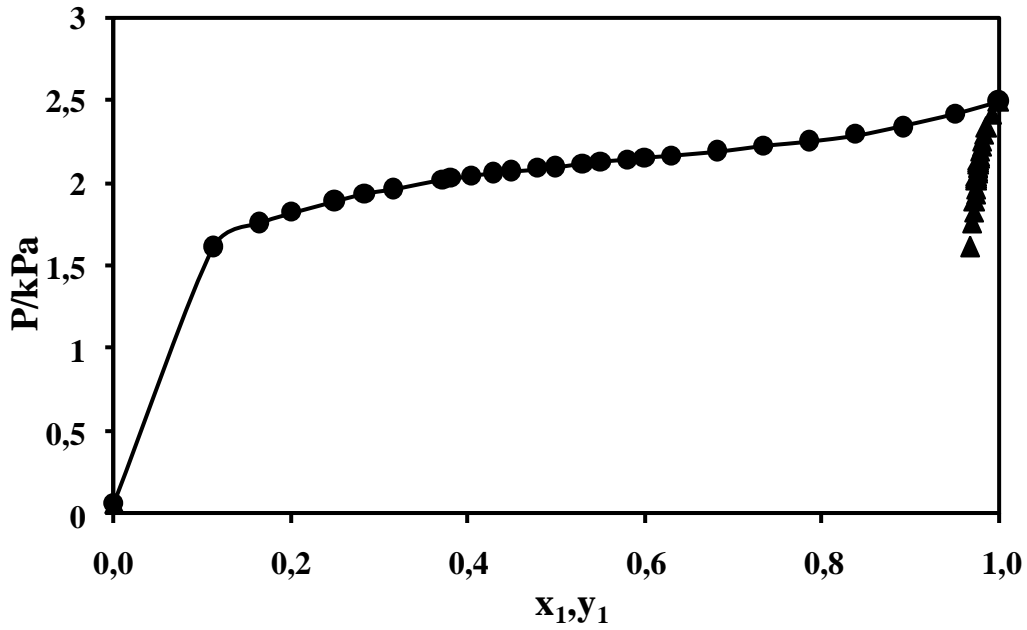


Figure III.12: La pression de vapeur totale en fonction de x_1, y_1 pour le système 1-butanol(1) + dodécane(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales; — et ▲, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

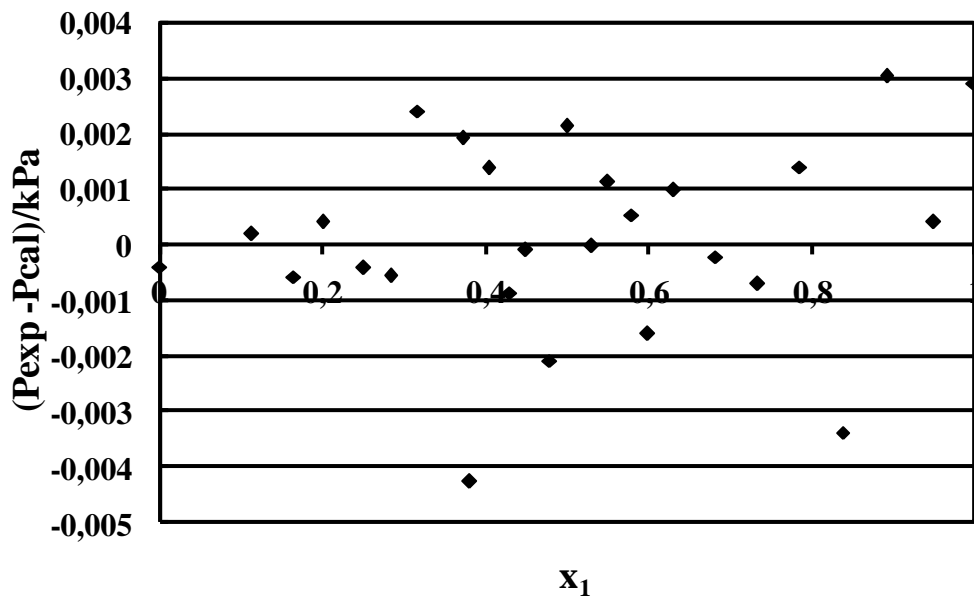


Figure III.13: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B03.

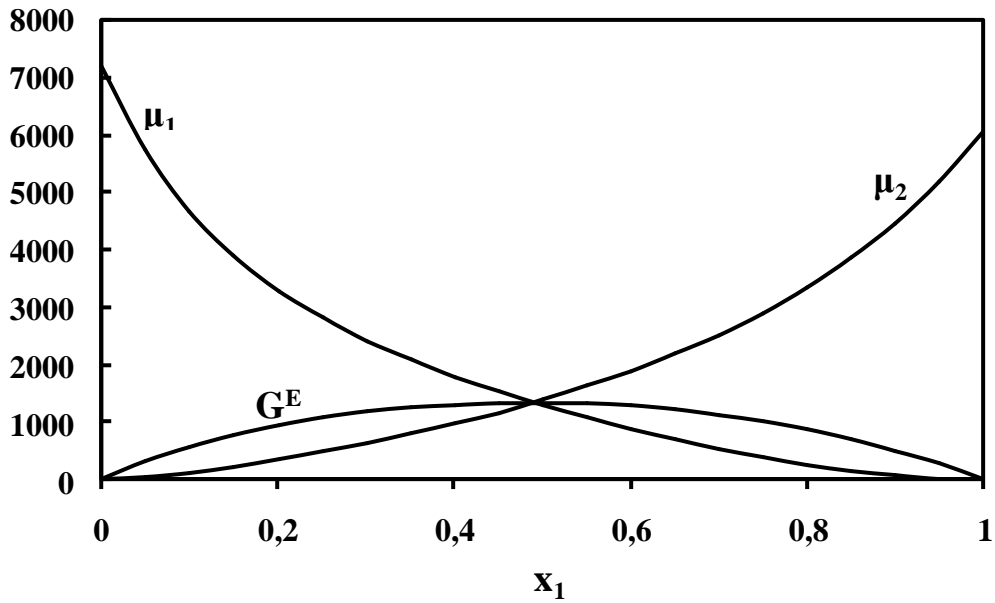


Figure III.14: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire *1-butanol*(1) + *dodécane* (2) à $T = 313.15$ K.

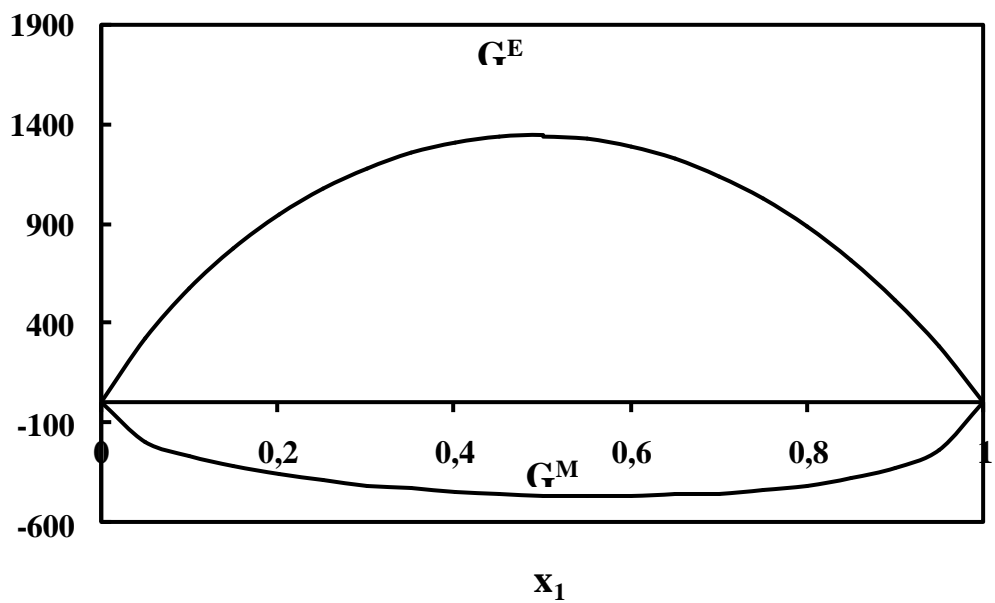


Figure III.15: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire *1-butanol*(1) + *dodécane* (2) à $T = 313.15$ K.

Résultats pour le système binaire B04 :

1-butanol (1) + cyclohexane (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.12 : Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *1-butanol(1) + cyclohexane(2)* à $T= 313.15$ K.

x_1	y_1	P_{exp} (kPa)	x_1	y_1	P_{exp} (kPa)
0.0000	0.0000	24.634	0.5014	0.0789	21.820
0.0276	0.0287	24.833	0.5493	0.0842	21.100
0.1002	0.0485	24.658	0.5497	0.0843	21.105
0.1495	0.0524	24.471	0.5991	0.0907	20.308
0.1988	0.0556	24.306	0.6002	0.0909	20.300
0.2495	0.0590	24.038	0.6484	0.0985	19.332
0.2990	0.0624	23.722	0.7006	0.1086	18.161
0.3491	0.0660	23.359	0.7504	0.1212	16.842
0.3988	0.0698	22.966	0.8001	0.1388	15.216
0.3995	0.0698	22.935	0.8513	0.1677	13.086
0.4487	0.0740	22.459	0.8972	0.2154	10.538
0.4496	0.0740	22.417	0.9533	0.3676	6.539
0.5001	0.0788	21.832	1.0000	1.0000	2.507

Tableau III.13: Paramètres d'ajustement pour le système B04 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	2.7652	0.1054	0.8881	1.2943
A_{21}	1.3108	0.6190	2.1291	0.3767
λ_{12}	4.5892			
λ_{21}	-0.0781			
η_{12}	5.6236			
η_{21}	-1.4163			
α			0.5840	
rms ΔP (kPa)	0.019	0.177	0.083	0.395
max ΔP (kPa)	0.030	0.318	0.267	0.666
$x_{1,az}$	0.0276	0.0276	0.0276	0.0276
P_{az}/kPa	24.806	24.720	24.751	24.544

Tableau III.14: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *1-butanol (1) + cyclohexane (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P_{cal} (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	24.629	0.0000	0.00	7199.64	0.00	0.00
0.0500	24.779	0.0391	308.87	5314.21	45.43	-208.00
0.1000	24.635	0.0485	536.28	4050.22	145.84	-310.13
0.1500	24.484	0.0525	705.57	3185.31	267.97	-395.04
0.2000	24.297	0.0557	832.05	2571.02	397.30	-470.84
0.2500	24.047	0.0590	925.46	2112.36	529.83	-538.68
0.3000	23.734	0.0625	991.85	1751.54	666.27	-598.65
0.3500	23.361	0.0661	1034.96	1455.28	808.63	-650.79
0.4000	22.928	0.0699	1057.16	1205.30	958.40	-695.15
0.4500	22.423	0.0741	1060.12	991.66	1116.13	-731.58
0.5000	21.827	0.0788	1045.08	808.29	1281.88	-759.65
0.5500	21.120	0.0843	1013.05	650.52	1456.13	-778.65
0.6000	20.286	0.0908	964.71	514.08	1640.66	-787.60
0.6500	19.311	0.0987	900.45	395.02	1839.09	-785.30
0.7000	18.177	0.1085	820.22	290.38	2056.53	-770.28
0.7500	16.842	0.1211	723.65	198.88	2297.94	-740.50
0.8000	15.217	0.1387	610.12	121.45	2564.81	-692.77
0.8500	13.140	0.1667	479.28	60.97	2849.70	-621.32
0.9000	10.390	0.2196	331.69	20.97	3128.13	-514.73
0.9500	6.786	0.3520	169.89	2.65	3347.55	-346.98
1.0000	2.502	1.0000	0.00	0.00	3412.81	0.00

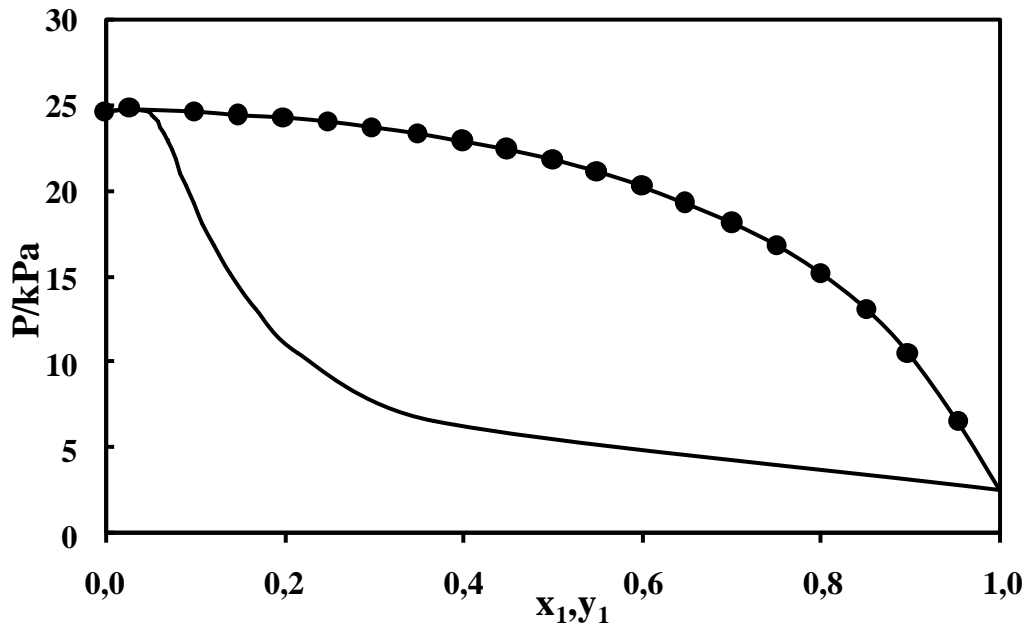


Figure III.16: La pression de vapeur totale en fonction de x_1 , y_1 pour le système 1-butanol(1) + cyclohexane(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

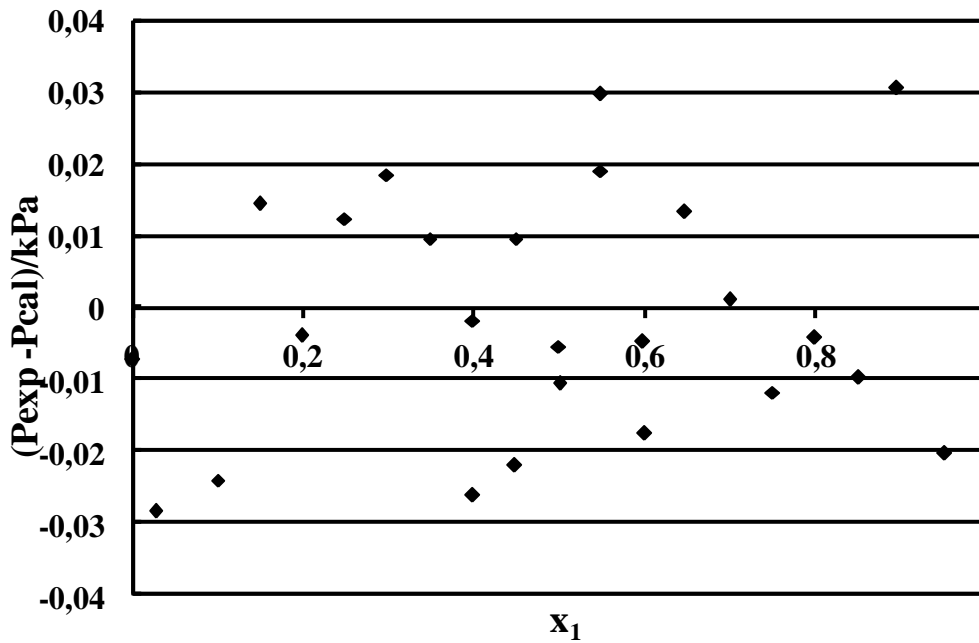


Figure III.17: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B04.

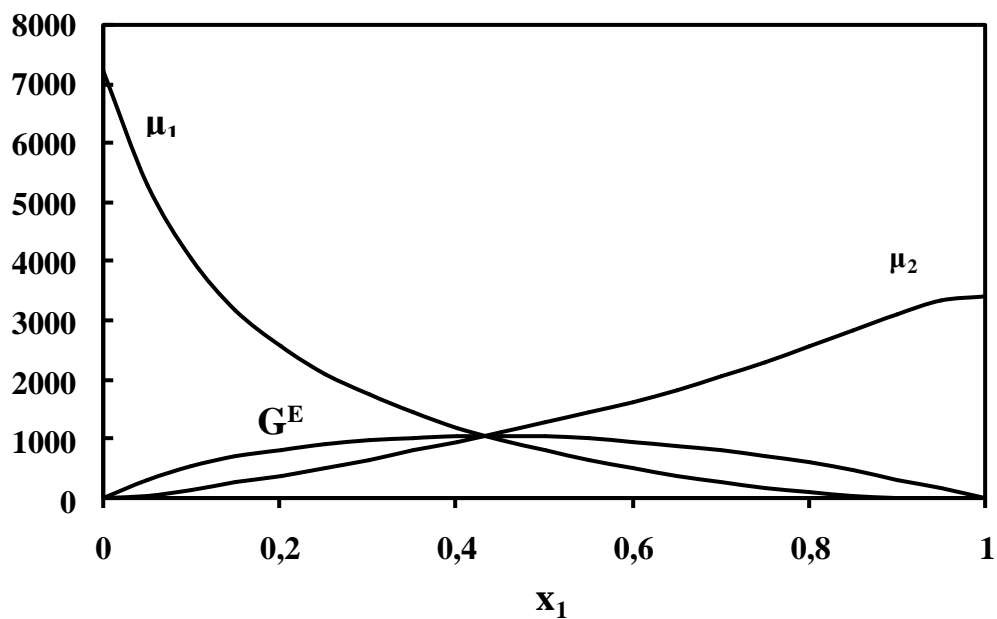


Figure III.18: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + cyclohexane (2) à $T = 313.15$ K.

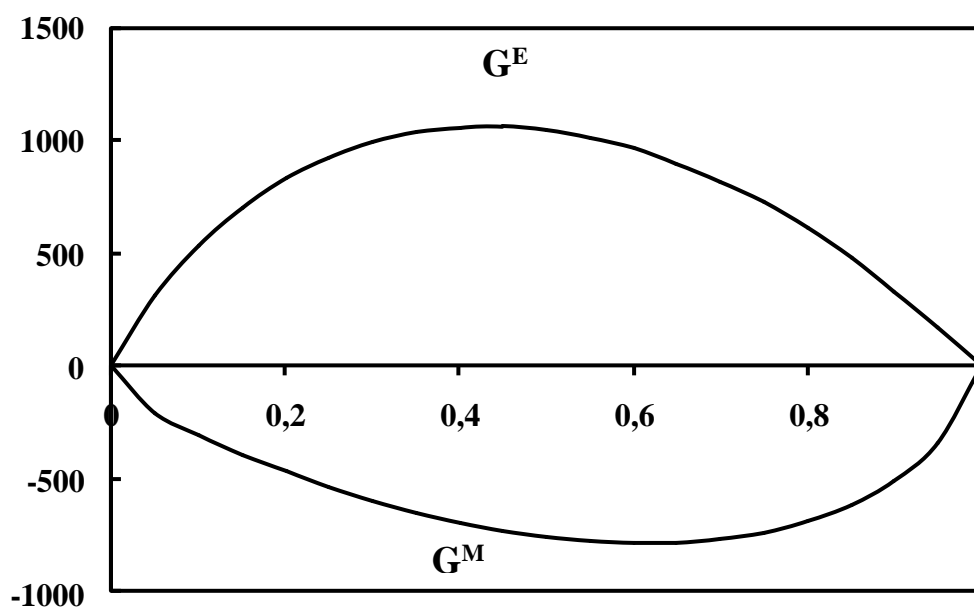


Figure III.19: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + cyclohexane (2) à $T = 313.15$ K.

Résultats pour le système binaire B05 :

1-butanol (1) + toluène (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.15: Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *1-butanol (1) + toluène (2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P_{exp} (kPa)	x_1	y_1	P_{exp} (kPa)
0.0000	0.0000	7.877	0.4991	0.2156	7.767
0.0491	0.0856	8.297	0.5487	0.2289	7.599
0.1441	0.1350	8.394	0.5494	0.2291	7.588
0.1804	0.1449	8.376	0.5987	0.2444	7.377
0.2213	0.1545	8.347	0.5993	0.2446	7.381
0.2591	0.1627	8.305	0.6497	0.2634	7.113
0.2984	0.1711	8.251	0.6983	0.2856	6.799
0.3479	0.1815	8.167	0.7493	0.3152	6.402
0.3987	0.1923	8.048	0.8435	0.4017	5.418
0.3987	0.1923	8.064	0.7988	0.3537	5.933
0.4488	0.2035	7.930	0.8935	0.4826	4.698
0.4490	0.2035	7.938	0.9491	0.6465	3.692
0.4986	0.2154	7.786	1.0000	1.0000	2.492

Tableau III.16: Paramètres d'ajustement pour le système B05 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A₁₂	2.2473	0.1658	0.7290	1.2508
A₂₁	1.2935	0.6555	1.7005	0.4344
λ_{12}	2.6830			
λ_{21}	0.6988			
η_{12}	2.7860			
η_{21}	0.7322			
α			0.6107	
rms ΔP (kPa)	0.006	0.028	0.013	0.066
max ΔP (kPa)	0.010	0.052	0.032	0.117
$x_{1,az}$	0.1441	0.1441	0.1441	0.1441
P_{az}/kPa	8.396	8.357	8.381	8.301

Tableau III.17: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *1-butanol (1) + toluène (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P_{cal} (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	7.877	0.0000	0.00	5851.26	0.00	0.00
0.0500	8.294	0.0864	257.61	4546.75	31.86	-259.26
0.1000	8.388	0.1191	456.76	3603.05	107.18	-389.65
0.1500	8.394	0.1367	610.95	2908.55	205.49	-489.65
0.2000	8.367	0.1496	729.69	2384.01	316.11	-573.21
0.2500	8.318	0.1608	819.53	1974.80	434.44	-644.62
0.3000	8.249	0.1714	884.92	1644.49	559.39	-705.58
0.3500	8.160	0.1819	928.84	1369.60	691.51	-756.91
0.4000	8.054	0.1926	953.27	1135.54	831.76	-799.04
0.4500	7.926	0.2037	959.60	933.49	980.96	-832.10
0.5000	7.774	0.2158	948.81	758.07	1139.55	-855.93
0.5500	7.592	0.2293	921.68	605.83	1307.71	-870.02
0.6000	7.373	0.2449	878.80	474.26	1485.62	-873.51
0.6500	7.109	0.2635	820.68	361.31	1673.79	-865.07
0.7000	6.787	0.2864	747.65	265.22	1873.33	-842.85
0.7500	6.397	0.3157	659.91	184.57	2085.93	-804.24
0.8000	5.920	0.3548	557.50	118.47	2313.64	-745.39
0.8500	5.331	0.4102	440.35	66.64	2558.06	-660.25
0.9000	4.597	0.4965	308.32	29.36	2819.02	-538.09
0.9500	3.671	0.6503	161.42	7.15	3092.55	-355.45
1.0000	2.502	1.0000	0.00	0.00	3367.97	0.00

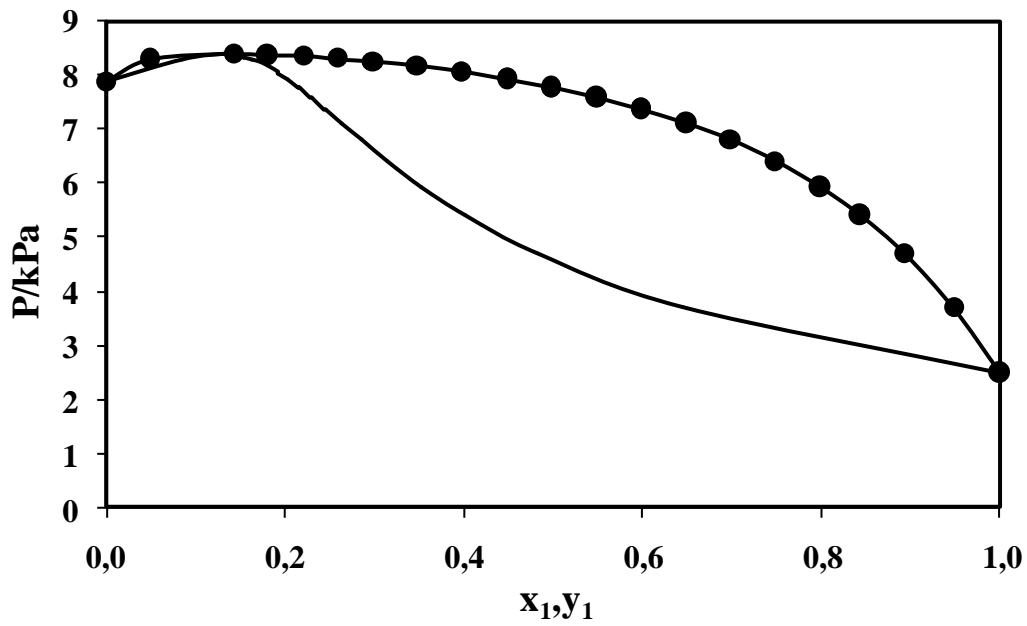


Figure 20: La pression de vapeur totale en fonction de x_1, y_1 pour le système *1-butanol(1) + toluène(2)* à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

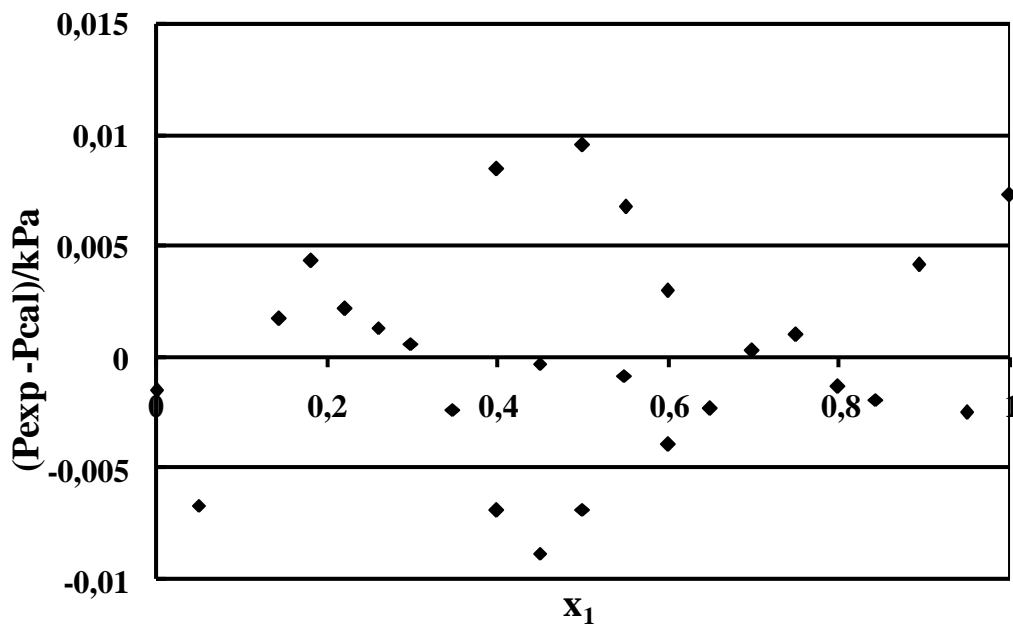


Figure III.21 : Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B05.

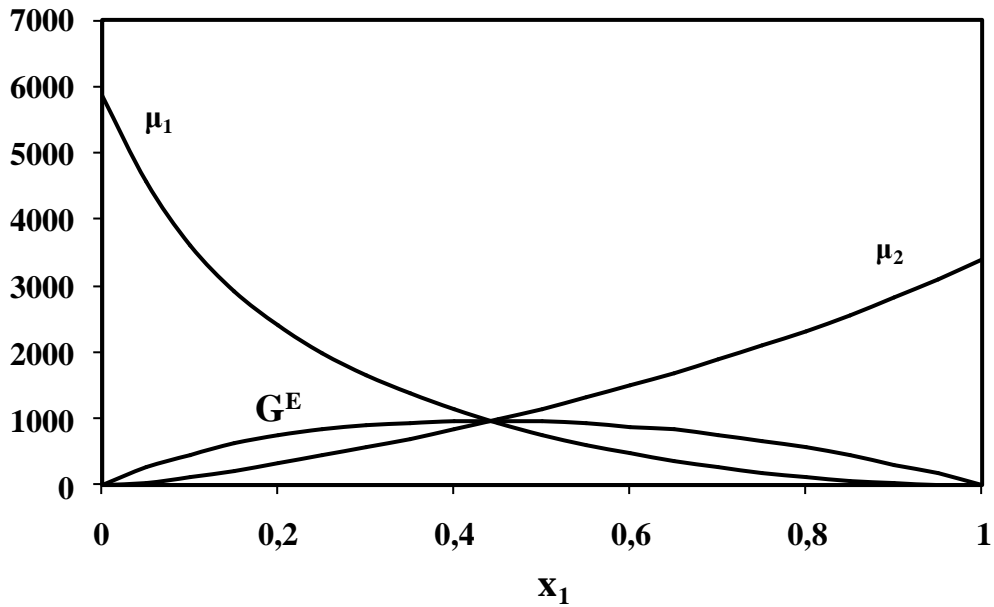


Figure III.22: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + toluène (2) à $T = 313.15$ K.

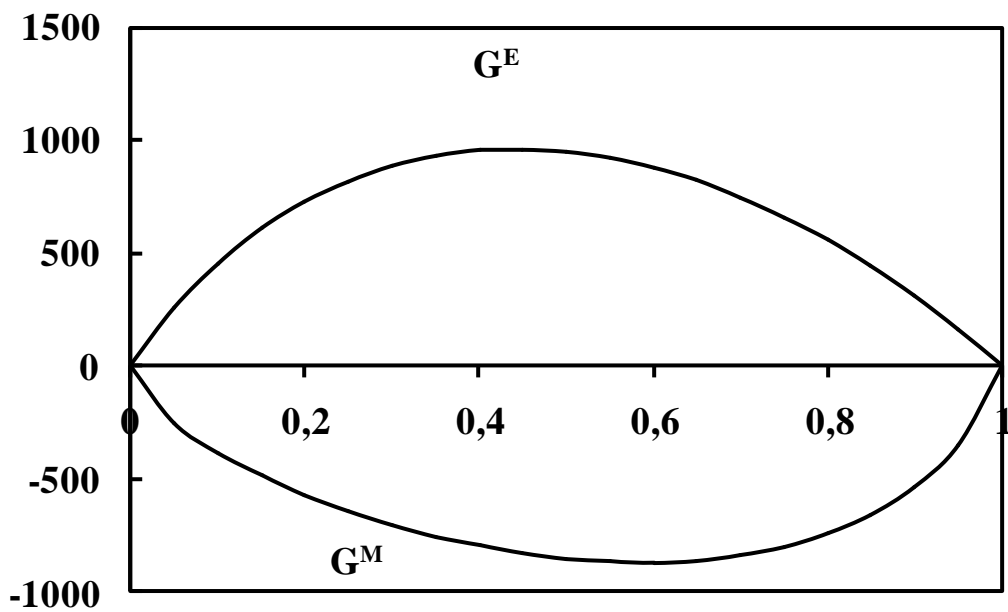


Figure III.23 : L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 1-butanol(1) + toluène (2) à $T = 313.15$ K.

Un indice de qualité des mesures expérimentales est l'écart rms entre la pression mesurée et la pression calculée par les modèles d'ajustement. Pour les cinq binaires (B01, B02, B03, B04 et B05) formés du 1-butanol avec différents types de hydrocarbures la valeur d'écart rms varie entre (0.002 et 0.4) kPa. L'équation de Margules donne les meilleures corrélations par rapport aux autres modèles comme le montre le Tableau III.18.

Tableau III.18 : Les valeurs de l'écart rms pour les systèmes B01, B02, B03, B04 et B05 obtenus par l'ajustement des résultats expérimentaux avec l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC.

	rms ΔP (kPa)			
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Binaire B01	0.012	0.060	0.065	0.245
Binaire B02	0.023	0.080	0.050	0.265
Binaire B03	0.002	0.016	0.008	0.065
Binaire B04	0.019	0.177	0.083	0.395
Binaire B05	0.006	0.028	0.013	0.066

Une autre indication de la qualité des mesures est l'écart maximal entre les pressions mesurées et calculées. Pour les cinq systèmes étudiés, dans cette première série l'écart maximal varie entre 0.006 kPa et 0.666 kPa. Les figures (III. 5, III.9, III.13, III.17 et III.21) montrent la déviation entre les pressions mesurées et les pressions calculées par l'équation de Margules. Nous pouvons constater que dans toute la gamme de composition, il y a une très bonne corrélation des résultats expérimentaux.

Les systèmes binaires 1-butanol + n-heptane, + isooctane, + cyclohexane et + toluène présentent un azéotrope comme le montrent les figures (III.4, III.8, III.16 et III.20) respectivement. Le système 1-butanol (1) + dodécane (2) présente une faible variation de la pression comprise entre 2.496 kPa (correspondant à la pression de

vapeur du 1-butanol pur) et 0.058 kPa pour la pression de vapeur de dodécane pur (voir la figure 12).

Les pressions de vapeur du système 1-butanol-toluène, obtenues dans le cadre de ce travail, sont en bon accord avec les valeurs rapportées par Oracz et al. (1987). L'écart moyen est de 0.05 kPa. En ce qui concerne les autres systèmes binaires aucune valeurs n'a été trouvée pour la comparaison.

La non idéalité des mélanges a été mise en évidence en utilisant comme critère la fonction d'énergie d'excès de Gibbs puisque cette fonction est définie comme la différence entre l'énergie de Gibbs de mélange réel et de l'énergie de Gibbs du comportement idéal.

La Figure III.24 regroupe l'évolution de l'énergie molaire d'excès avec le changement de la chaîne d'hydrocarbure en fonction de la fraction molaire x_1 en alcool à $T = 313.15$ K. Les cinq systèmes binaires étudiés : 1-butanol, + n-heptane, + isooctane, + dodécane, + cyclohexane, et + toluène présentent des déviations positives par rapport à l'idéalité. Les valeurs de G^E pour la composition en 1-butanol égale à $x_1 = 0.45$ varient avec le changement de type des hydrocarbures: 1340 J.mol^{-1} (dodécane) > 1224 J.mol^{-1} (n-heptane) > 1197 J.mol^{-1} (isooctane) > 1060 J.mol^{-1} (cyclohexane) > 960 J.mol^{-1} (toluène).

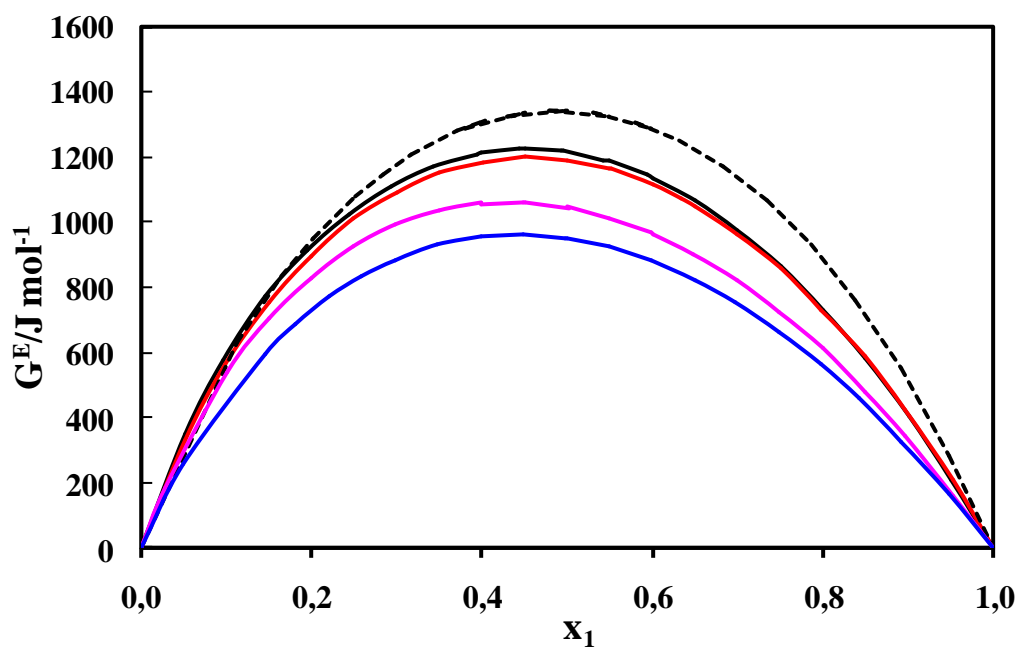


Figure III.24 : L'énergie de Gibbs d'excès calculée par l'équation de Margules en fonction de la fraction molaire de la phase liquide (x_1) pour les systèmes binaires : —, 1-butanol (1) + n-heptane (2) ; —, 1-butanol (1) + isooctane (2) ; 1-butanol (1) + dodécane (2) ; —, 1-butanol (1) + cyclohexane (2) ; —, 1-butanol (1) + toluène (2).

III.4.2. Systèmes binaires formés du 2-butanol et différents types d'hydrocarbures

Pour cette seconde série, les systèmes référencés sont nommés ainsi :

Binaire B06 : 2-butanol (1) + heptane (2)

Binaire B07 : 2-butanol (1) + iso-otane (2)

Binaire B08 : 2-butanol (1) + dodécane (2)

Binaire B09 : 2-butanol (1) + cyclohexane (2)

Binaire B010 : 2-butanol (1) + toluène (2)

Résultats pour le système binaire B06 :

2-butanol (1) + n-heptane (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.19: Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *2-butanol (1) + heptane (2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)
0.0000	0.0000	12.327	0.4999	0.3063	14.457
0.0492	0.1591	14.175	0.5500	0.3180	14.277
0.1001	0.2007	14.612	0.5498	0.3180	14.283
0.1477	0.2189	14.758	0.6001	0.3311	14.060
0.1989	0.2337	14.832	0.6004	0.3313	14.061
0.2505	0.2475	14.848	0.6502	0.3465	13.789
0.2996	0.2601	14.826	0.7005	0.3654	13.431
0.3397	0.2700	14.788	0.7571	0.3931	12.891
0.3998	0.2840	14.696	0.8004	0.4215	12.334
0.3999	0.2841	14.694	0.8505	0.4682	11.464
0.4495	0.2951	14.588	0.9003	0.5420	10.259
0.4500	0.2952	14.581	0.9501	0.6784	08.544
0.4993	0.3062	14.453	1.0000	1.0000	06.061

Tableau III.20: Paramètres d'ajustement pour le système B06 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	2.6541	0.1558	1.0956	1.3254
A_{21}	1.6683	0.4576	1.8927	0.3587
λ_{12}	4.0377			
λ_{21}	0.9459			
η_{12}	4.7641			
η_{21}	1.1760			
α			0.5705	
rms ΔP (kPa)	0.005	0.086	0.044	0.202
max ΔP (kPa)	0.008	0.263	0.139	0.560
$x_{1,az}$	0.2505	0.2505	0.2505	0.2996
P_{az} /kPa	14.8492	14.8186	14.8652	14.7366

Tableau III.21: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *2-butanol(1) + heptane(2)* à T = 313.15 K.

x_1	P (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	12.326	0.0000	0.00	6910.56	0.00	0.00
0.0500	14.181	0.1602	300.62	5247.77	40.25	-216.25
0.1000	14.620	0.2007	528.58	4106.57	131.02	-317.84
0.1500	14.768	0.2197	703.54	3310.27	243.53	-397.06
0.2000	14.832	0.2340	838.80	2736.08	364.47	-464.10
0.2500	14.849	0.2473	942.94	2301.76	490.01	-521.20
0.3000	14.828	0.2602	1021.32	1954.67	621.31	-569.18
0.3500	14.773	0.2725	1077.05	1662.98	761.54	-608.70
0.4000	14.691	0.2841	1111.88	1408.71	913.99	-640.44
0.4500	14.583	0.2952	1126.74	1182.50	1081.12	-664.96
0.5000	14.449	0.3063	1122.14	979.87	1264.40	-682.60
0.5500	14.281	0.3181	1098.36	798.67	1464.65	-693.34
0.6000	14.068	0.3311	1055.58	637.58	1682.58	-696.73
0.6500	13.793	0.3465	993.86	495.42	1919.54	-691.89
0.7000	13.435	0.3652	913.11	371.02	2177.97	-677.39
0.7500	12.964	0.3891	813.03	263.50	2461.61	-651.12
0.8000	12.336	0.4212	693.08	172.60	2774.98	-609.82
0.8500	11.477	0.4676	552.51	99.04	3122.20	-548.09
0.9000	10.273	0.5415	390.49	44.47	3504.60	-455.93
0.9500	8.544	0.6779	206.34	11.03	3917.24	-310.53
1.0000	6.058	1.0000	0.00	0.00	4343.80	0.00

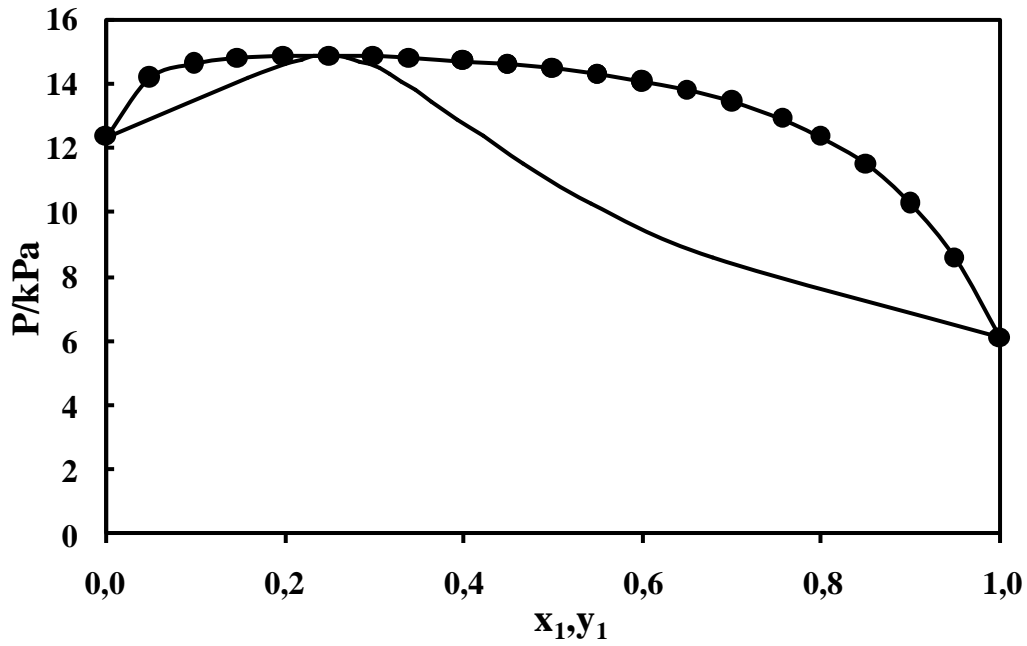


Figure III.25: La pression de vapeur totale en fonction de x_1, y_1 pour le système 2-butanol(1) + heptane(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales ; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

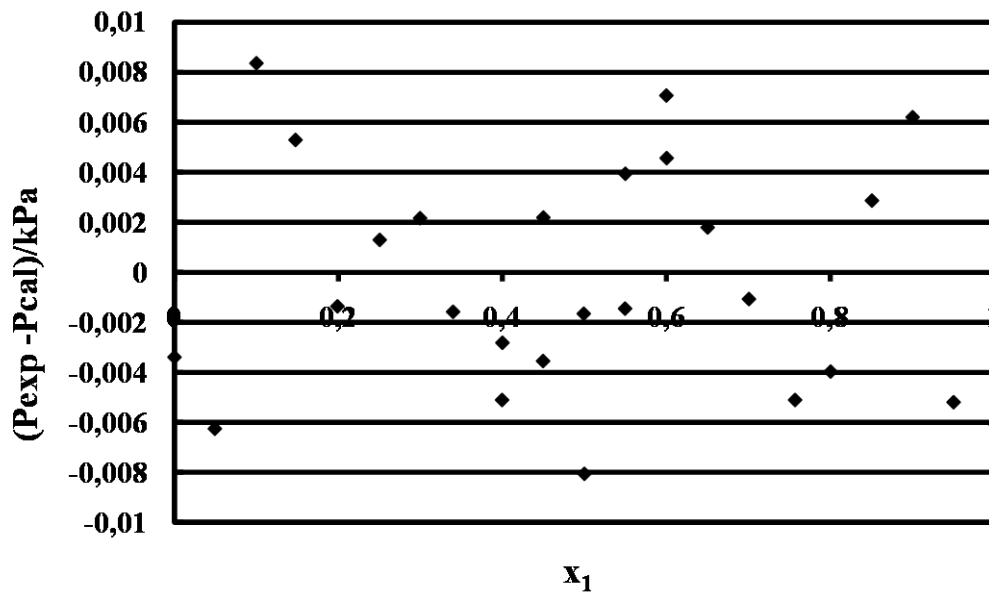


Figure III.26: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B06.

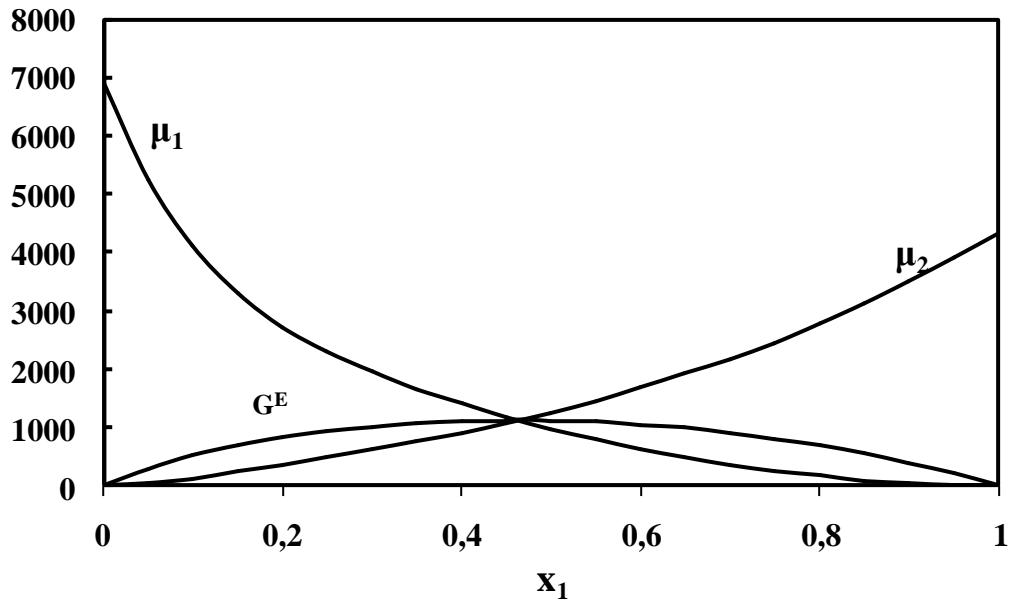


Figure III.27: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol(1) + heptane(2) à $T = 313.15$ K.

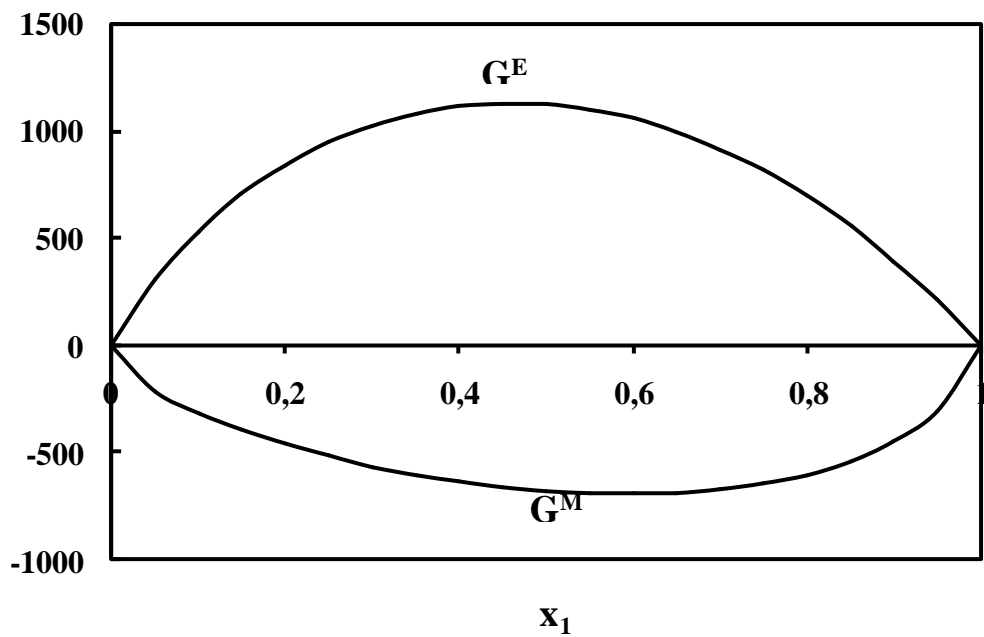


Figure III.28-: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol(1) + heptane(2) à $T = 313.15$ K.

Résultats pour le système binaire B07 :

2-butanol (1) + isoocatne (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.22 : Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *2-butanol(1) + isooctane(2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)
0.0000	0.0000	12.962	0.5003	0.2970	14.927
0.0494	0.1486	14.744	0.5497	0.3085	14.739
0.1001	0.1900	15.171	0.5506	0.3087	14.738
0.1493	0.2094	15.323	0.5954	0.3202	14.528
0.1997	0.2243	15.380	0.5997	0.3214	14.509
0.2494	0.2378	15.384	0.6519	0.3373	14.204
0.2988	0.2506	15.352	0.7006	0.3553	13.832
0.3493	0.2630	15.290	0.7506	0.3788	13.344
0.3992	0.2745	15.198	0.8007	0.4106	12.672
0.4003	0.2748	15.200	0.8508	0.4566	11.765
0.4496	0.2857	15.077	0.9002	0.5296	10.505
0.4504	0.2859	15.076	0.9507	0.6690	08.669
0.4997	0.2968	14.926	1.0000	1.0000	06.058

Tableau III.23 : Paramètres d'ajustement pour le système B07 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	2.6043	0.1670	1.1033	1.3906
A_{21}	1.6740	0.4509	1.8436	0.3372
λ_{12}	3.8907			
λ_{21}	0.9314			
η_{12}	4.5735			
η_{21}	1.1009			
α			0.5747	
rms ΔP (kPa)	0.007	0.091	0.045	0.215
max ΔP (kPa)	0.024	0.268	0.140	0.562
$x_{1,az}$	0.2494	0.2494	0.2494	0.2494
P_{az} /kPa	15.3891	15.3431	15.3997	15.2386

Tableau III.24: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *2-butanol (1) + isooctane (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	12.986	0.0000	0.00	6780.68	0.00	0.00
0.0500	14.747	0.1495	295.57	5170.58	38.99	-221.30
0.1000	15.178	0.1900	520.67	4061.94	127.20	-325.74
0.1500	15.324	0.2096	694.20	3285.12	236.97	-406.41
0.2000	15.381	0.2244	828.89	2722.27	355.55	-474.00
0.2500	15.389	0.2380	933.02	2294.46	479.21	-531.12
0.3000	15.356	0.2509	1011.71	1951.20	609.07	-578.79
0.3500	15.289	0.2632	1067.97	1661.94	748.15	-617.78
0.4000	15.194	0.2747	1103.49	1409.37	899.57	-648.82
0.4500	15.072	0.2858	1119.17	1184.48	1065.73	-672.53
0.5000	14.924	0.2969	1115.48	982.86	1248.10	-689.26
0.5500	14.741	0.3085	1092.71	802.37	1447.57	-698.99
0.6000	14.511	0.3215	1050.99	641.65	1665.00	-701.32
0.6500	14.217	0.3366	990.36	499.52	1901.92	-695.39
0.7000	13.838	0.3551	910.67	374.83	2160.98	-679.83
0.7500	13.343	0.3785	811.59	266.74	2446.13	-652.56
0.8000	12.683	0.4101	692.49	175.09	2762.12	-610.40
0.8500	11.783	0.4557	552.58	100.69	3113.29	-548.02
0.9000	10.517	0.5291	390.93	45.34	3501.27	-455.48
0.9500	8.694	0.6663	206.80	11.29	3921.56	-310.07
1.0000	6.058	1.0000	0.00	0.00	4358.57	0.00

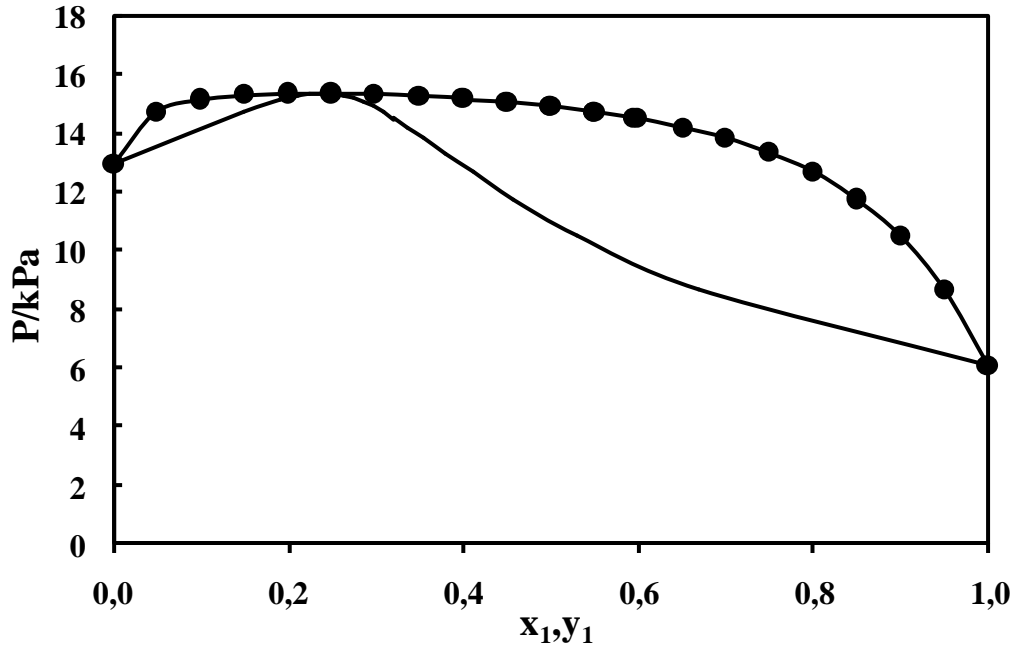


Figure III.29 : La pression de vapeur totale en fonction de x_1 , y_1 pour le système 2-butanol(1) + isooctane(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales ; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

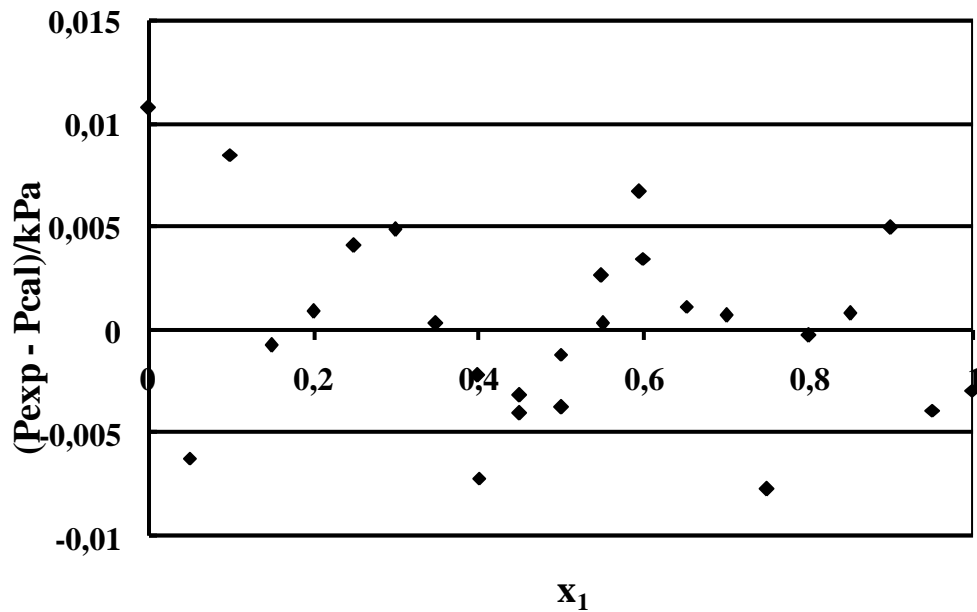


Figure III.30: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B07.

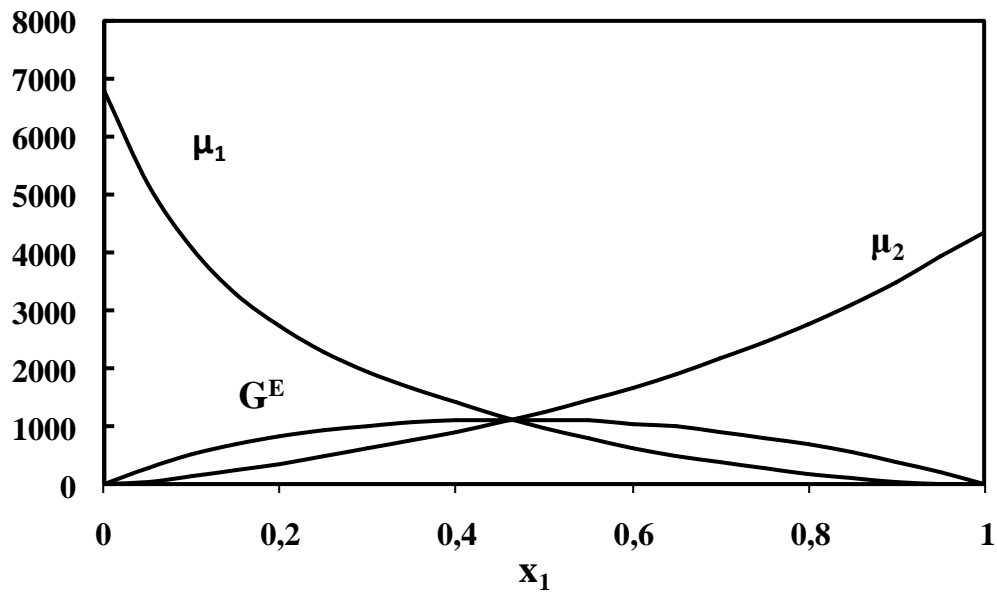


Figure III.31: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + isoctane (2) à $T = 313.15$ K.

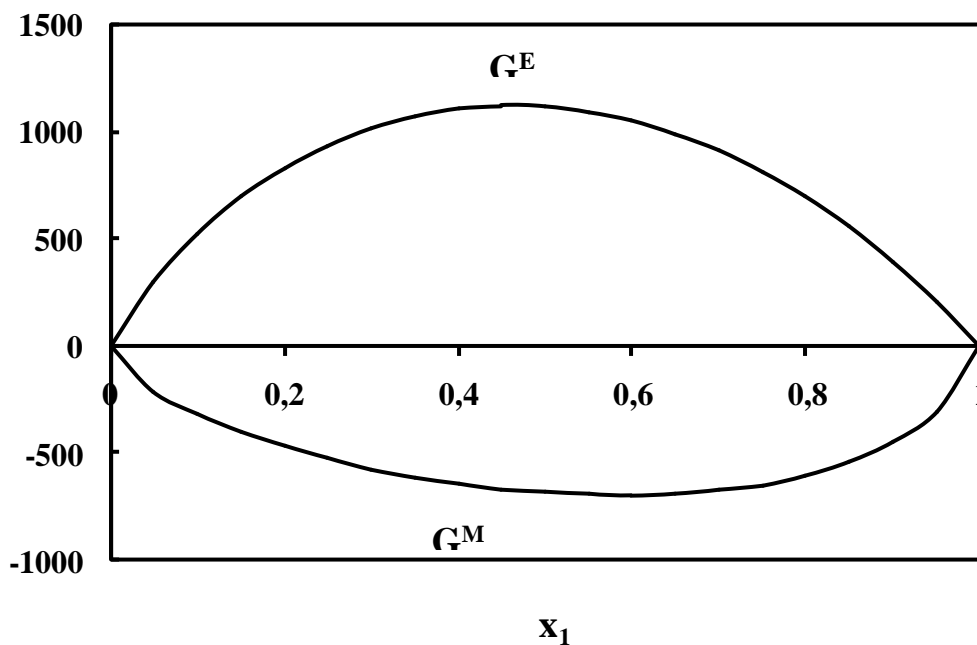


Figure III.32: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + isoctane (2) à $T = 313.15$.

Résultats pour le système binaire B08 :

2-butanol (1) + dodécane (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.25: Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *2-butanol(1) + dodécane(2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)
0.0000	0.0000	0.059	0.5008	0.9901	4.867
0.0500	0.9766	2.449	0.5494	0.9905	4.977
0.1006	0.9827	3.208	0.5551	0.9905	4.973
0.1490	0.9847	3.601	0.5996	0.9909	5.073
0.1989	0.9861	3.901	0.6008	0.9909	5.063
0.2489	0.9871	4.138	0.6504	0.9913	5.149
0.2986	0.9879	4.331	0.7009	0.9918	5.232
0.3489	0.9886	4.498	0.7504	0.9923	5.324
0.3995	0.9891	4.631	0.8008	0.9929	5.422
0.4102	0.9893	4.658	0.8508	0.9936	5.534
0.4485	0.9896	4.752	0.9003	0.9947	5.667
0.4488	0.9896	4.763	0.9505	0.9966	5.837
0.4990	0.9900	4.875	1.0000	1.0000	6.055

Tableau III.26: Paramètres d'ajustement pour le système B08 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms) et l'écart maximal (max ΔP).

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	2.6696	0.1997	1.6724	1.4469
A_{21}	2.2335	0.2818	1.8515	0.3085
λ_{12}	4.1729			
λ_{21}	1.7678			
η_{12}	5.3987			
η_{21}	1.1462			
α			0.5644	
rms ΔP (kPa)	0.010	0.103	0.039	0.218
max ΔP (kPa)	0.014	0.289	0.105	0.669

Tableau III.27: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *2-butanol (1) + dodécane (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	0.059	0.0000	0.00	6950.87	0.00	0.00
0.0500	2.439	0.9766	305.11	5381.68	37.92	-211.76
0.1000	3.217	0.9826	541.86	4310.76	123.10	-304.55
0.1500	3.611	0.9848	728.86	3560.96	229.07	-371.75
0.2000	3.897	0.9861	878.23	3012.32	344.70	-424.67
0.2500	4.134	0.9871	997.54	2587.09	467.69	-466.61
0.3000	4.335	0.9879	1091.26	2237.61	599.97	-499.24
0.3500	4.503	0.9886	1161.89	1936.55	744.77	-523.86
0.4000	4.643	0.9892	1210.75	1669.51	904.91	-541.56
0.4500	4.762	0.9896	1238.51	1429.42	1082.32	-553.19
0.5000	4.867	0.9900	1245.54	1212.79	1278.29	-559.20
0.5500	4.965	0.9905	1231.98	1017.32	1494.35	-559.72
0.6000	5.060	0.9909	1197.77	840.70	1733.37	-554.54
0.6500	5.152	0.9913	1142.51	680.34	2000.84	-543.24
0.7000	5.243	0.9918	1065.33	533.70	2305.78	-525.18
0.7500	5.333	0.9923	964.66	399.13	2661.27	-499.48
0.8000	5.424	0.9928	838.19	276.68	3084.23	-464.70
0.8500	5.526	0.9936	682.70	168.92	3594.12	-417.90
0.9000	5.652	0.9947	494.23	81.31	4210.51	-352.19
0.9500	5.822	0.9966	268.21	21.86	4948.98	-248.66
1.0000	6.058	1.0000	0.00	0.00	5815.31	0.00

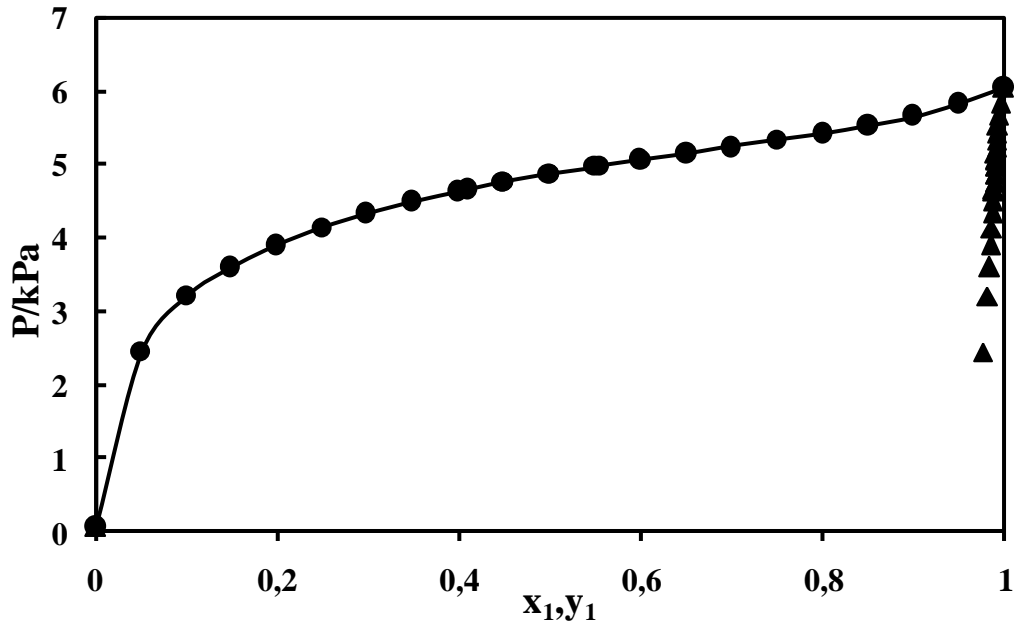


Figure III.33: La pression de vapeur totale en fonction de x_1, y_1 pour le système 2-butanol(1) + dodécane(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales ; — et ▲, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

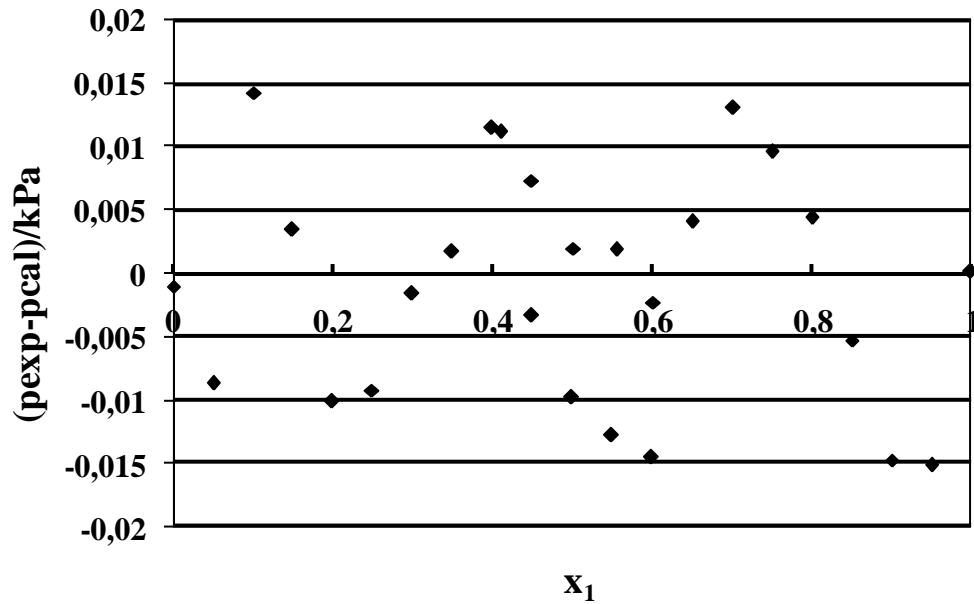


Figure III.34: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B08.

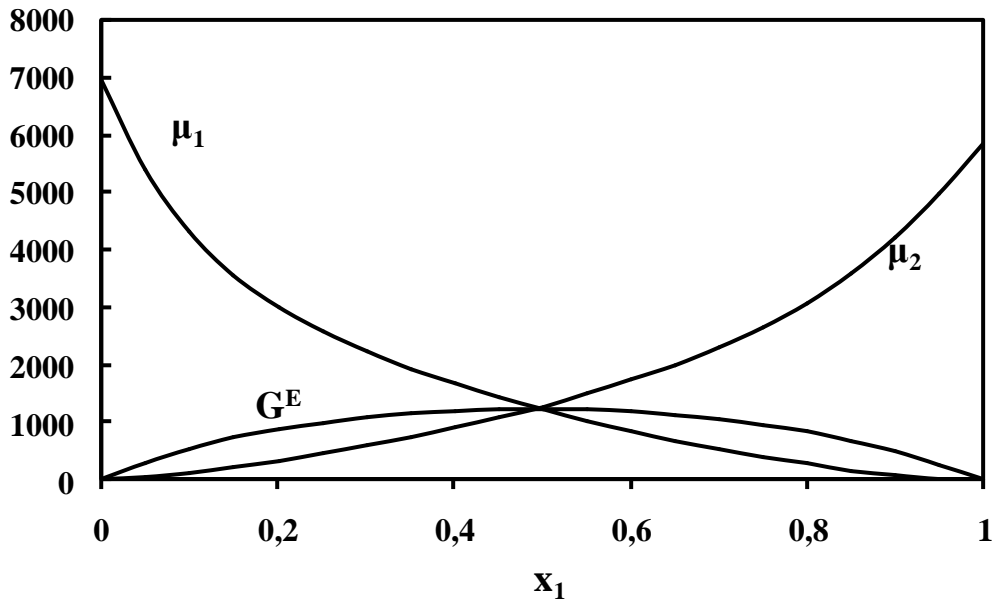


Figure III.35: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + dodécane (2) $T = 313.15$ K.

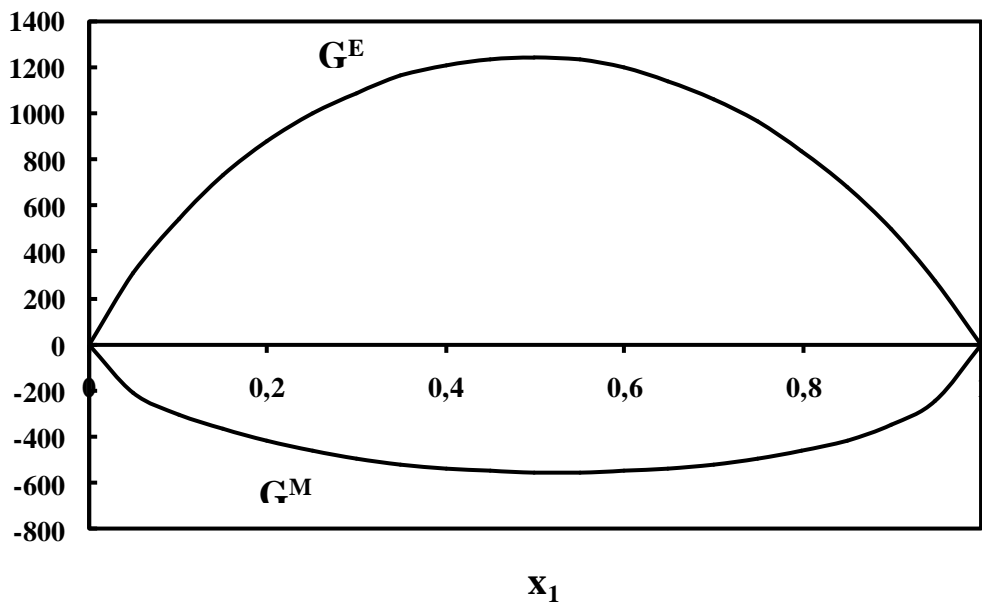


Figure III.36: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + dodécane (2) à $T = 313.15$ K.

Résultats pour le système binaire B09 :

2-butanol (1) + cyclohexane (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.28 : Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *2-butanol(1) + cyclohexane(2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)
0.0000	0.0000	24.623	0.5004	0.1741	24.093
0.0498	0.0844	26.004	0.5502	0.1837	23.537
0.0999	0.1063	26.172	0.5506	0.1838	23.537
0.1501	0.1166	26.134	0.6001	0.1951	22.862
0.2002	0.1248	26.021	0.6006	0.1952	22.862
0.2499	0.1329	25.835	0.6508	0.2093	22.028
0.3002	0.1411	25.586	0.7009	0.2270	21.001
0.3500	0.1492	25.295	0.7508	0.2503	19.716
0.4000	0.1573	24.953	0.8007	0.2826	18.105
0.4003	0.1573	24.933	0.8504	0.3305	16.089
0.4502	0.1655	24.554	0.9001	0.4102	13.498
0.4503	0.1655	24.553	0.9497	0.5665	10.221
0.5002	0.1741	24.080	1.0000	1.0000	6.057

Tableau III.29 : Paramètres d'ajustement pour le système B09 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	2.6546	0.1242	0.8316	1.2488
A_{21}	1.3713	0.5994	1.9527	0.4050
λ_{12}	4.2567			
λ_{21}	0.6122			
η_{12}	5.3261			
η_{21}	0.8543			
α			0.5718	
rms ΔP (kPa)	0.007	0.117	0.095	0.304
max ΔP (kPa)	0.009	0.224	0.182	0.535
$x_{1,az}$	0.0999	0.0999	0.0999	0.0999
P_{az} /kPa	26.1662	25.9720	26.0330	25.6780

Tableau III.30: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *2-butanol (1) + cyclohexane (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	24.629	0.0000	0.00	6911.79	0.00	0.00
0.0500	25.998	0.0845	297.86	5148.16	42.58	-219.01
0.1000	26.166	0.1063	519.16	3954.80	137.42	-327.25
0.1500	26.135	0.1166	685.44	3134.30	253.29	-415.16
0.2000	26.025	0.1248	811.08	2550.95	376.11	-491.81
0.2500	25.843	0.1329	905.31	2115.12	502.05	-558.83
0.3000	25.595	0.1411	973.82	1770.43	632.42	-616.68
0.3500	25.293	0.1492	1019.94	1483.52	770.33	-665.80
0.4000	24.945	0.1573	1045.62	1236.09	918.64	-706.69
0.4500	24.548	0.1654	1051.99	1018.93	1079.04	-739.71
0.5000	24.090	0.1741	1039.83	827.74	1251.92	-764.91
0.5500	23.542	0.1837	1009.77	660.33	1436.85	-781.93
0.6000	22.873	0.1951	962.36	515.11	1633.23	-789.95
0.6500	22.045	0.2090	898.11	390.40	1841.00	-787.64
0.7000	21.015	0.2267	817.41	284.40	2061.08	-773.10
0.7500	19.735	0.2499	720.49	195.58	2295.23	-743.66
0.8000	18.133	0.2820	607.45	123.06	2545.03	-695.44
0.8500	16.107	0.3300	478.31	66.86	2809.85	-622.29
0.9000	13.513	0.4098	333.28	27.71	3083.41	-513.13
0.9500	10.190	0.5681	173.16	6.04	3348.58	-343.71
1.0000	6.058	1.0000	0.00	0.00	3570.43	0.00

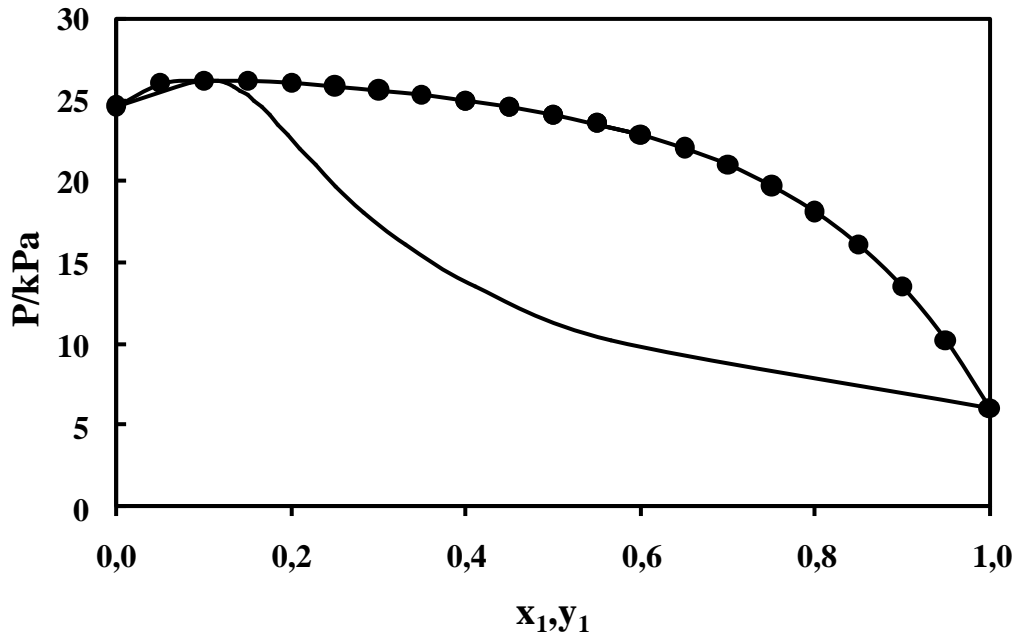


Figure III.37: La pression de vapeur totale en fonction de x_1 , y_1 pour le système 2-butanol(1) + cyclohexane(2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

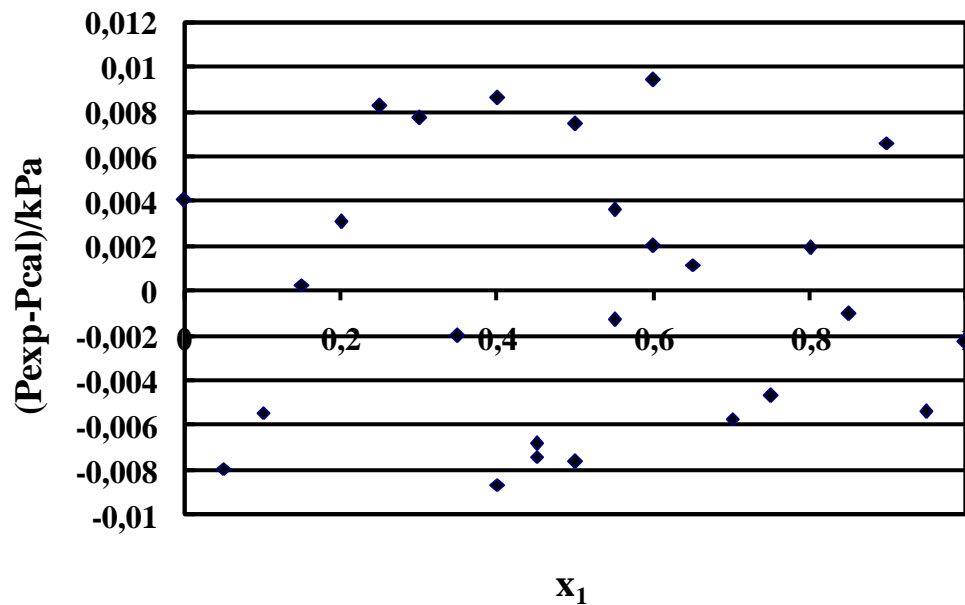


Figure III.38: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B09.

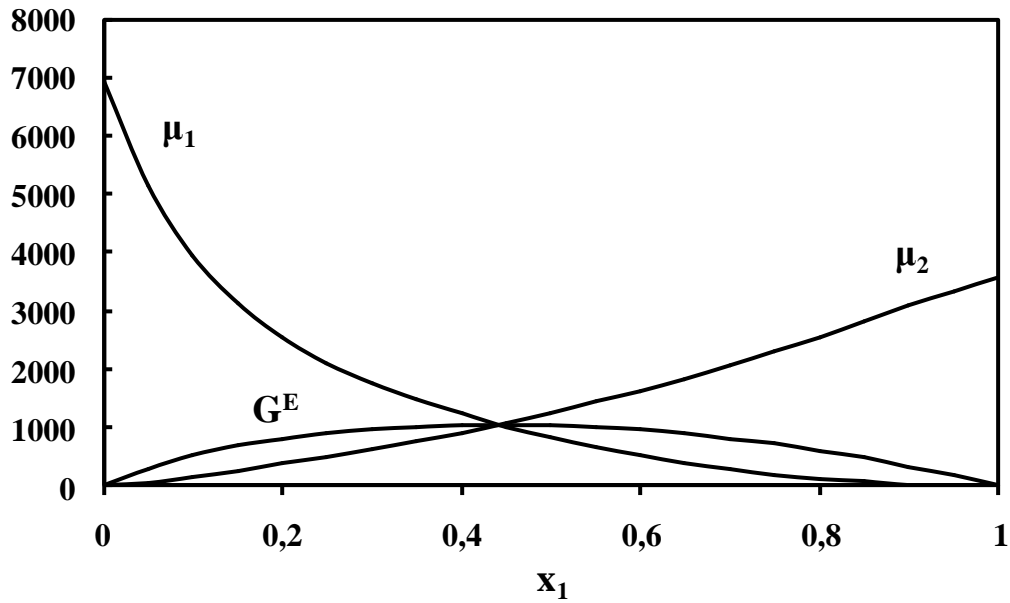


Figure III.39: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + cyclohexane (2) T = 313.15 K.

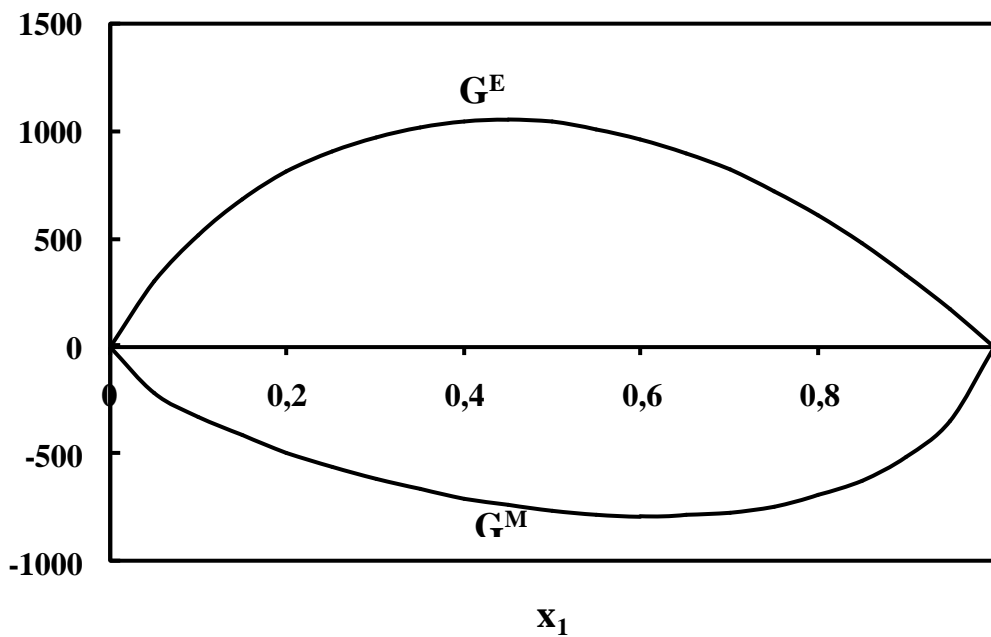


Figure III.40: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + cyclohexane (2) à T = 313.15 K.

Résultats pour le système binaire B10 :

2-butanol (1) + toluène (2) à $T = 313.15\text{K}$.

Tableau III.31: Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire *2-butanol (1) + toluène (2)* à $T = 313.15$ K.

x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)
0.0000	0.0000	7.876	0.4993	0.4220	10.028
0.0494	0.1607	8.994	0.5484	0.4420	9.937
0.0986	0.2339	9.528	0.5495	0.4424	9.948
0.1492	0.2738	9.801	0.5985	0.4631	9.839
0.1991	0.2992	9.952	0.5996	0.4635	9.843
0.2485	0.3198	10.037	0.6491	0.4864	9.705
0.2985	0.3398	10.089	0.6990	0.5129	9.526
0.3486	0.3601	10.104	0.7492	0.5450	9.290
0.3983	0.3806	10.097	0.8002	0.5848	8.980
0.3987	0.3808	10.102	0.8498	0.6324	8.592
0.4485	0.4013	10.069	0.9016	0.6964	8.072
0.4487	0.4014	10.077	0.9501	0.7867	7.399
0.4983	0.4216	10.014	1.0000	1.0000	6.060

Tableau III.32: Paramètres d'ajustement pour le système B10 selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az}/kPa) calculés par les différents modèles.

	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	1.8516	0.2851	0.4534	0.9997
A_{21}	1.7836	0.5109	0.3398	0.6173
λ_{12}	0.8365			
λ_{21}	3.1796			
η_{12}	-1.6355			
η_{21}	5.4730			
α			0.7263	
rms ΔP (kPa)	0.006	0.079	0.022	0.108
max ΔP (kPa)	0.008	0.252	0.077	0.314
$x_{1,az}$	0.3486	0.3983	0.3486	0.3983
P_{az} /kPa	10.1050	10.1220	10.1056	10.1268

Tableau III.33 : Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *2-butanol (1) + toluène (2)* à T = 313.15 K.

x_1	P (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0.0000	7.877	0.0000	0.00	4820.98	0.00	0.00
0.0500	8.999	0.1619	222.62	4096.83	18.71	-294.26
0.1000	9.546	0.2354	407.96	3416.18	73.71	-438.46
0.1500	9.809	0.2742	557.93	2827.42	157.44	-542.67
0.2000	9.948	0.2996	676.42	2344.05	259.51	-626.47
0.2500	10.032	0.3204	767.87	1958.71	370.93	-696.27
0.3000	10.082	0.3404	836.47	1653.67	486.25	-754.03
0.3500	10.105	0.3607	885.57	1408.31	604.09	-800.18
0.4000	10.102	0.3813	917.50	1203.89	726.57	-834.81
0.4500	10.073	0.4019	933.60	1026.15	857.87	-858.10
0.5000	10.019	0.4223	934.40	866.21	1002.59	-870.34
0.5500	9.943	0.4426	919.90	720.01	1164.22	-871.80
0.6000	9.840	0.4637	889.89	587.04	1344.17	-862.42
0.6500	9.703	0.4868	844.13	468.47	1541.80	-841.62
0.7000	9.522	0.5135	782.54	365.37	1755.94	-807.96
0.7500	9.284	0.5456	705.03	277.30	1988.24	-759.11
0.8000	8.976	0.5846	611.19	201.77	2248.88	-691.70
0.8500	8.590	0.6327	499.56	135.06	2565.05	-601.05
0.9000	8.098	0.6942	366.46	74.68	2992.56	-479.95
0.9500	7.397	0.7863	204.44	24.09	3631.15	-312.43
1.0000	6.058	1.0000	0.00	0.00	4643.86	0.00

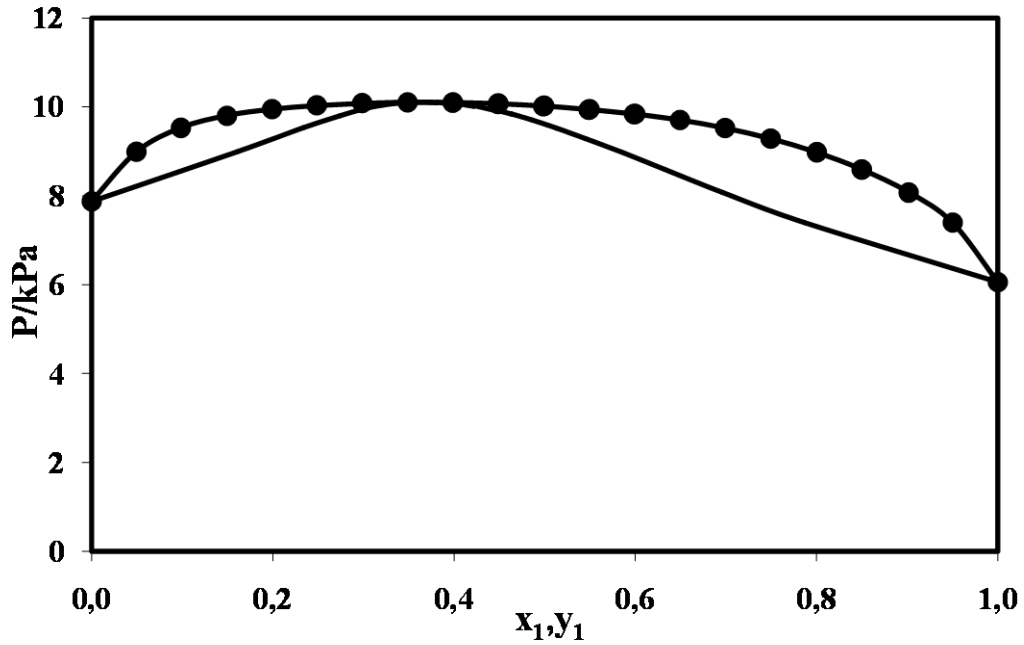


Figure III.41: La pression de vapeur totale en fonction de x_1, y_1 pour le système 2-butanol (1) + toluène (2) à $T = 313.15$ K. •, les pressions expérimentales; —, les valeurs calculées en utilisant l'équation de Margules.

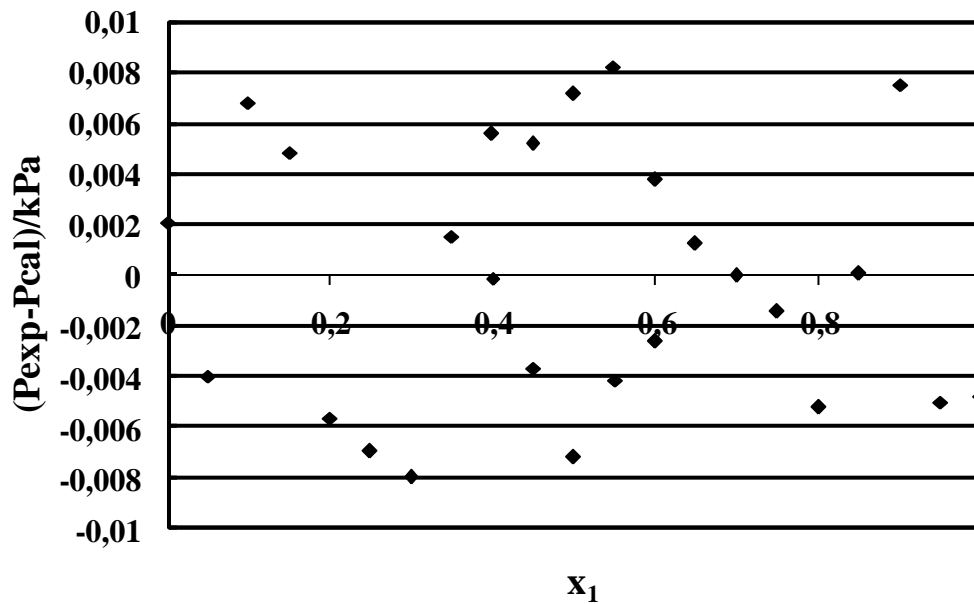


Figure III.42: Pression résiduelle ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) définie comme la différence entre les pression expérimentales et calculées comme une fonction de la composition x_1 pour le binaire B10.

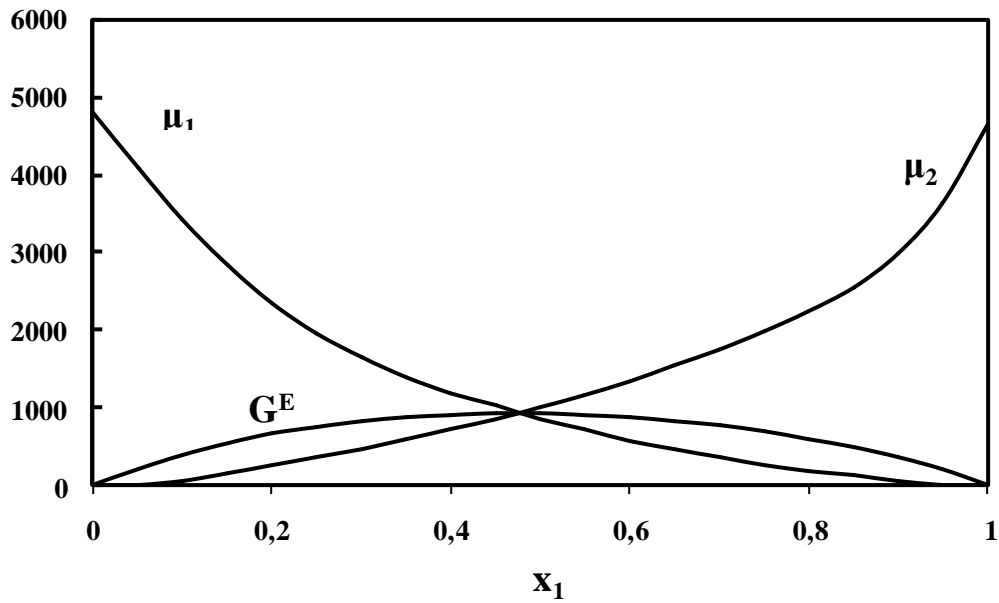


Figure III.43: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + toluène (2) $T = 313.15$ K.

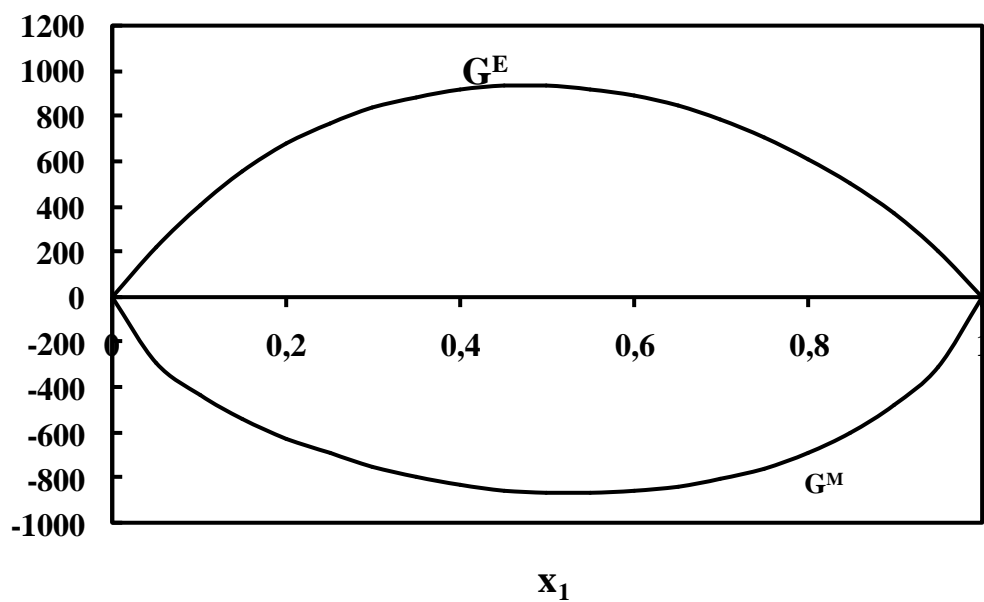


Figure III.44: L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de x_1 pour le système binaire 2-butanol (1) + toluène (2) à $T = 313.15$.

Pour cette seconde série des systèmes binaires (B06, B07, B08, B09 et B10) formés du 2-butanol avec les différents types d'hydrocarbures, le plus faible écart (rms) entre les pressions mesurée et calculée correspond à l'équation de Margules : $0.005 \leq \text{rms (kPa)} \leq 0.01$. Les autres modèles Wilson, NRTL et UNIQUAC donnent des valeurs de rms légèrement plus élevées comprises entre (0.022 et 0.304) kPa (Cf. tableau III.35).

Tableau III.34 : Valeurs de l'écart rms pour les systèmes B06, B07, B08, B09 et B10 obtenus par l'ajustement des résultats expérimentaux avec l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC.

	rms ΔP (kPa)			
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Binaire B06	0.005	0.086	0.044	0.202
Binaire B07	0.007	0.091	0.045	0.215
Binaire B08	0.010	0.103	0.039	0.218
Binaire B09	0.007	0.117	0.095	0.304
Binaire B10	0.006	0.079	0.022	0.108

L'écart maximal entre la pression mesurée et calculée par les différents modèles varie entre 0.008kPa (ajustement par l'équation de Margules) et 0.669kPa (ajustement par UNIQUAC). Les déviations entre les pressions mesurées et les pressions calculées par l'équation de Margules sont illustrées dans les figures (III.26, III.30, III.34, III.38 et III.42) qui montrent que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux corrélés à l'aide de l'équation de Margules.

Pour le système 2-butanol + cyclohexane, nos valeurs expérimentales sont en accord de 0.43% avec les pressions rapportées par Gierycz et al. (2009), dans intervalle de fraction molaire ($x_1 = 0.00$ à $x_1 = 0.26$)

Les systèmes binaires : 2-butanol + n-heptane, + isooctane, + cyclohexane et + toluène présentent un azéotrope comme le montrent les figures II.25, III.29, III.37 et III.41.

Dans un autre côté, nous avons examiné la nonidéali té des cinq mélanges en utilisant l'énergie molaire d'excès de Gibbs comme critère. La représentation de la variation de l'énergie d'excès de Gibbs avec la chaîne d'hydrocarbure en fonction de la fraction molaire en 2-butanol à $T = 313.15 \text{ K}$ est illustrée dans la figure III.45.

Les cinq systèmes étudiés comprenant le 2-butanol et les hydrocarbures présentent des écarts positifs par rapport à l'id ali t . Les valeurs équimolaires de G^E sont comprises entre 935 J. mol^{-1} (pour le toluène) et 1246 J. mol^{-1} (pour le dodécane).

Pour tous les systèmes étudiés, la fonction G^E est très symétrique sur toute la gamme de composition. La valeur maximale de G^E se situe autour de la composition équimolaire 0.45 - 0.50.

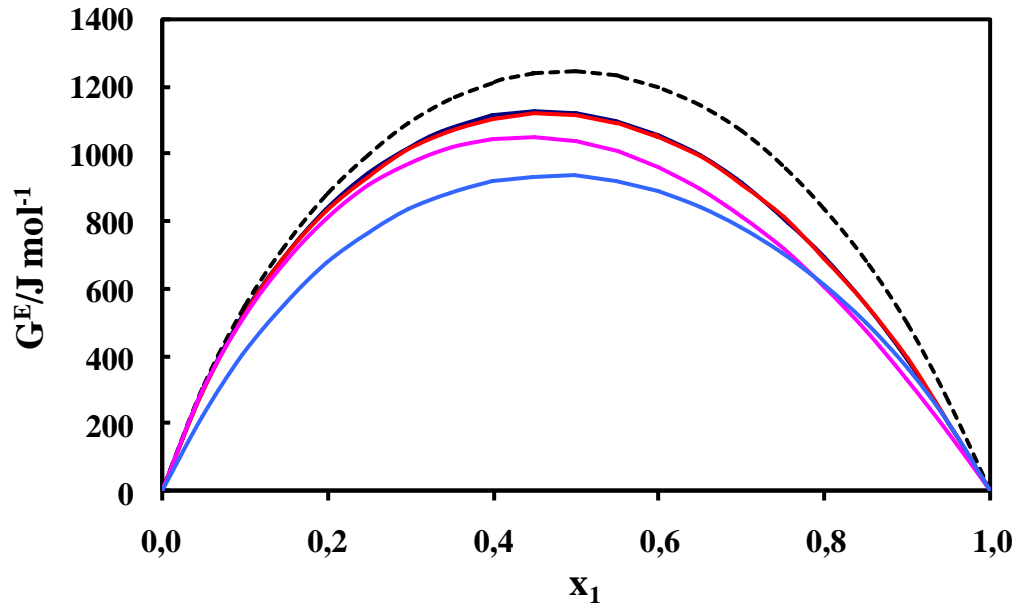


Figure III.45 : L'énergie de Gibbs d'excès calculée par l'équation de Margules en fonction de la fraction molaire de la phase liquide (x_1) pour les systèmes binaires : —, 2-butanol (1) + heptane (2) ; —, 2-butanol (1) + isooctane (2) ; ..., 2-butanol (1) + dodécane (2) ; —, 2-butanol (1) + cyclohexane (2) ; —, 2-butanol (1) + toluène (2).

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.

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.

Ambrose, D.; Ghasseer, N. B. Vapor pressures and critical temperatures of some alkanolic acids: C1 to C10. *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.

Brown, I.; 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.; Martín, M. C.; Villamañán, M. A. Thermodynamics of Octane-Enhancing Additives in Gasolines: Vapor-Liquid Equilibrium of Binary and Ternary Mixtures Containing Di-isopropyl Ether or Heptane and 1-Hexene + Cyclohexane at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* **2001**, *46*, 1574-1579.

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

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

Del Río, A.; Horstmann, S.; Renuncio, J. A.; Gmehling, J. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium and Excess Enthalpy Data for the Binary Systems Methyl tert-Butyl Ether + Cyclohexane and Ethyl tert-Butyl Ether + Cyclohexane. n-Hexane. and n-Heptane in a Temperature Range from 298.15 to 393.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* **2001**, 46, 1181–1187.

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

Garriga, Rosa ; Mart'inez, Santiago ; Pérez, Pascual ; Gracia, Mariano. Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1 propanol. *Fluid Phase Equilibria* 181, **2001**, 203–214.

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

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.

Gierycz, Paweł ; Kosowski, Andrzej ; Swietlik, Ryszard. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems Formed by Cyclohexane with Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2996–3001.

Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, F. Vapor- Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution Revision and Extension. 2. *Ind. Eng.Chem. Process Des. Dev.* **1982**, 21, 118-127.

Goral, M.; Asmanova, N. Vapour-liquid equilibria in nonpolar mixtures Part I. 2,2,4-Trimethylpentane with benzene, toluene, o-xylene, p-xylene, ethylbenzene and propylbenzene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, **1993**, 86, 201-209.

Goral, M. Vapour-liquid equilibria in non-polar mixtures. III. Binary of alkylbenzenes and n-alkanes at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **1994**, 102, 275-286.

Hauschkl, T.; Huey, I.; Wu, S.; Sandler, S. I. Vapor-Liquid Equilibrium of the mixtures 2-furaldehyde/1-butanol and 2-furaldehyde/4-methyl-2-pentanone. *J. Chem. Eng. Data* **1987**, 32, 226-229.

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.

Hiaki, T. ; Taniguchi, A. ; Tsuji, T. ; Hongo, M. Isothermal vapor-liquid equilibria of octane with 1-butanol, 2-butanol, or 2-methyl-2-propanol. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 144, 145-155.

John A, Riddick, William B, Bunger and Theodore K, Sakano. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. *Fourth edition. Volume II.*

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

Lozano, L. M.; Montero, E. A.; Martin, M. C.; Villamanan. M. A. Isothermal vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and/or substitution hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, **1997**, 133, 155-162.

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

Montero, E. J. J. Ph. D. Thesis, Department of Energy, University of Valladolid, Spain, **1996**.

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*, **1987**, 35, 253-278.

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

Prausnitz, J. M.; Anderson, T. F.; Grens, E. A.; Eckert, C. A.; Hsieh, R.; O'Connell, J. P. Computer calculations for multicomponent vapor - liquid and liquid - liquid equilibria.

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw Hill:New York. **1987**.

Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135-144.

Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. Thermodynamics of Octane-Enhancing Additives in Gasolines: Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary Mixtures Methyl tert-Butyl Ether + Heptane + Benzene and Methyl tert-Butyl Ether + Benzene + 1-Hexene at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. **1998**, *43*, 1014-1020

Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. Vapor-Liquid Equilibrium of Ternary Mixtures Containing Methyl tert-Butyl Ether and/or Substitution Hydrocarbons. Methyl tert-Butyl Ether + Heptane + Cyclohexane and Methyl tert-Butyl Ether + Cyclohexane + 1-Hexene at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. **1998**, *43*, 1021-1026.

TRC, Thermodynamique Tables - Non Hydrocarbons. Thermodynamics Research Center. The Texas A & M University. College Station. Vapor pressures.

TRC- Thermodynamique Tables - Hydrocarbons. Thermodynamiques Research Center. The Texas A & M University. College Station. Vapor pressures.

Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. A procedure for rapid degassing of liquid. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1978**, *17*, 66-67.

Villamañán, Rosa M. ; Martín, M. Carmen ; Chamorro, Ce'sar R. ; Segovia, Jose' J.. Vapor Liquid Equilibrium of Binary and Ternary Mixtures Containing Isopropyl Ether, 2-Butanol, and Benzene at T) 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, 51, 148-152.

Villamañán, R. M.; Vega-Maza, D.; Chamorro, C. R.; Villamañán, M. A.; Segovia, J. J. Thermodynamics of Fuels with a Biosynthetic Component. II. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary and Ternary Mixtures Containing Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether, 1-Hexene, and Cyclohexane at T) 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, 53, 247-251

Villamañán, R. M.; Segovia, J. J. ; Martin, M. C. ; Vega-Maza, D. ; Chamorro, C. R. ; Villamañán, 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 + toluene) at T = 313.15 K. *J. Chem. Thermodynamics.* **2009**, 41, 189-192.

Viton, C.; Chavret, M.; Behar, E.; Jose, J. ELDATA: Int. Electron. *J. Phys.Chem. Data.* **1996**, 2, 215-224.

Willingham, C. B.; Taylor, W. J.; Pignocco, J. M.; Rossini. F. J. Res. *Nat. Bur. Stand. (US)* **1945**, 35, 219.

Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127- 130.

Conclusion Générale

Le travail que nous venons de présenter entre dans le cadre de deux programmes de recherche sur les équilibres liquide-vapeur relatifs aux mélanges binaires suivants : les solutions aqueuses contenant les d'alcanolamines ou amines et les mélanges (alcools + hydrocarbures).

Ces deux programmes ont été développés dans le cadre de la coopération de notre groupe de recherche avec le Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard - Lyon 1 (France), d'une part, et le groupe THERMOCAL de l'Université de Valladolid (Espagne), d'autre part.

Dans un premier temps, nous avons déterminé expérimentalement les équilibres liquide-vapeur de huit systèmes binaires, à savoir : (*monoethanolamine + eau*), (*2-amino-2-methyl-1-propanol + eau*), (*methyl-4-morpholine + eau*), (*1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane + eau*), (*benzylamine + eau*), (*3-dimethylamino-1-propanol + eau*), (*n-benzylethanolamine + eau*) et (*2-(2-dimethylaminoethoxyethanol + eau*). Ces mélanges pouvant être utilisés pour le captage du gaz carbonique.

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC. C'est ainsi que nous avons pu montrer que ces deux méthodes permettent de représenter correctement les diagrammes $P-x(y)$ pour les systèmes binaires cités précédemment. Rappelons que les modèles NRTL et UNIQUAC sont particulièrement utiles, dans le domaine industriel, pour l'estimation des équilibres liquide-vapeur des mélanges à plusieurs constituants.

Dans une seconde étude, nous avons déterminé les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires suivants : (*1-butanol + n-heptane, + isooctane, + dodécane, + cyclohexane, + toluène*) et (*2-butanol+ n-heptane, + isootane, + dodécane, + cyclohexane, + toluène*).

Nous avons ainsi obtenu un grand nombre de données expérimentales originales. Nous avons, également, pu mettre en évidence les interactions

moléculaires existant dans les mélanges binaires alcools + hydrocarbures à l'aide de l'équation de Margules et des modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC.

Cette seconde étude nous a permis de montrer que l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC permettent de représenter mais aussi de prévoir les propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie libre molaire d'excès (G^E). Il est à signaler que l'équation de Margules, malgré sa simplicité, a permis une meilleure corrélation des données expérimentales.

Nous avons pu constater, de façon systématique, que le comportement des mélanges 1-butanol ou 2-butanol + hydrocarbures varie avec le changement de la chaîne d'hydrocarbure avec un écart positif par rapport à l'idéalité des mélanges équimolaires comme suit : G^E (hydrocarbure linéaire) > G^E (hydrocarbure ramifié) > G^E (hydrocarbure cyclique) > G^E (hydrocarbure aromatique).

En conclusion, ce travail présente un intérêt pratique puisqu'il permet de palier au manque de données d'équilibres liquide-vapeur de ces classes de composés, et un intérêt fondamental pour la corrélation des données expérimentales en utilisant divers modèles.

En effet, cette thèse nous a permis de mettre, à la disposition de la communauté scientifique, d'un grand nombre de données expérimentales originales puisqu'elle a donné lieu à cinq publications dans des journaux de spécialité.

Cependant, le présent travail ne constitue que le début d'une étude d'ensemble des mélanges de composés ayant le même intérêt, à savoir la contribution à la lutte contre la pollution et le réchauffement climatique, entamé et développé au sein du groupe de Thermodynamique du Laboratoire LATA2M de l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen en collaboration avec divers partenaires algériens ou étrangers.

Pour la suite de ce programme de recherche, nous nous proposons d'élargir notre étude expérimentale à autres techniques telles que les mesures d'enthalpies molaires d'excès (H^E), les coefficients d'activité à dilution infinie, ainsi que les propriétés thermophysiques des mélanges binaires étudiés. Une autre perspective

serait d'effectuer des mesures avec des composés ayant les mêmes fonctions mais pour des mélanges ternaires pour mettre en évidence d'autres phénomènes existant en solution.

Le présent travail a fait l'objet des publications et communications suivantes:

I - PUBLICATIONS

1- Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of (Monoethanolamine + Water) and (4-Methylmorpholine + Water) Binary Systems at Several Temperatures.

BELABBACI, A.; RAZZOUK, A.; MOKBEL, I.; JOSE, J.; NEGADI, L.

J. Chem. Eng. Data, **2009**, 54, 2312–2316.

2- Investigation of the Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Aqueous 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), N-Benzylethanolamine or 3-Dimethylamino-1-Propanol Solutions at Several Temperatures.

BELABBACI, A.; CHIAL-BABA AHMED, N.; MOKBEL, I.; NEGADI, L.

J. Chem. thermodynamics, **2010**, 42, 1158–1162.

3- Phase Equilibrium Properties of Binary Aqueous Solutions of Benzylamine, 1,2-bis(2-Aminoethoxy)ethane, or 2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethanol.

BELABBACI, A. ; MOKBEL, I. ; AIT KACI. A. ; JOSE. J. ; NEGADI. L.

J. Chem. Thermodynamics, **2011**, 43, 17–21.

4- Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 1-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K.

BELABBACI, A.; VILLAMAÑÁN, R. M.; NEGADI, L.; MARTIN, M. C.; AIT KACI, A.; VILLAMAÑÁN, M.

J. Chem. Eng. Data, **2012**, 57, 114–119.

5- Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 2-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K.

BELABBACI, A.; VILLAMAÑÁN, R. M.; NEGADI, L.; MARTIN, M. C.

J. Chem. Eng. Data **2012**, 57 (3), 982–987.

II – COMMUNICATION

1- **BELABBACI, A.**; NEGADI, A.; MOKBEL, I.; JOSE, J.; NEGADI, L.

"Investigation of the isothermal vapor-liquid equilibria of (benzylamine + water) or (methyl-4-morpholine+ water) binary mixtures using a static apparatus".

20th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, ICCT-2008

Varsovie, Pologne, 3- 8 Août, **2008**.

2- AIT KACI, A.; **BELABBACI, A.**; MOKBEL, I.; JOSE, J. NEGADI, L.

«Vapour pressure measurements of amines (2-amino-2methylpropanol, 3-dimethylamino-1-propanol, benzylamine) + water. Binary systems using a static apparatus. »

35^{ème} Edition des Journées d'Etude des Equilibres entre Phase, JEEP' 2009

Annecy, France, 1 – 3 avril **2009**.

3- **BELABBACI, A.** ; VILLAMANAN, R. M.; VILLAMANAN, M. A. ; NEGADI, L.

"Vapor-Liquid Equilibria Of Binary Mixtures Containing 1-Butanol And Hydrocarbons At 313.15 K ».

5th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry-ISHC5. Sidi Fredj, Alger (Algérie), 23-25 Mai, 2010.

4- **BELABBACI, A.** ; VILLAMANAN, R. M.; VILLAMANAN, M. A. ; NEGADI, L.

"Vapor-Liquid Equilibria Of Binary Mixtures Containing 1-Butanol And Hydrocarbons At 313.15 K".

21st International Conference on Chemical Thermodynamics. ICCT-2010. Tsukuba (Japon), 1–6 Août 2010.

5- NEGADI, L.; GHELLAI, S.; **BELABBACI, A.**; VILLAMANAN, R. M.; AIT KACI, A.; VILLAMANAN, M. A.

"Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing 1-Butanol, Iso-octane and 1-Hexene at T=313.15K"

Thermodynamics 2011, Athènes (Grèce), 31 Août – 3 Septembre 2011.

6- NEGADI, L.; **BELABBACI, A.**; VILLAMANAN, R. M.; MARTIN, M. C.; AIT KACI, A.; VILLAMANAN, M.

"Phase equilibria properties of binary systems containing 2-Butanol at T = 313.15 K"

Thermodynamics 2011, Athènes (Grèce), 31 Août – 3 Septembre 2011.

7- NEGADI, L.; GHELLAI, S.; **BELABBACI, A.**; VILLAMAÑAN, R. M.; AIT KACI, A.; VILLAMAÑAN, M.

"Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing 2-Butanol, Iso-octane and 1-Hexene at T=313.15 K"

International Conference on Energy Research and Development-ICERD5, Koweït City (Koweït), 9-11 Avril 2012.