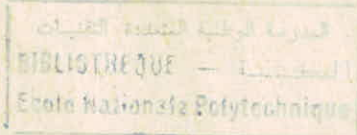


وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

1-ex



## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT :

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

Rectification d'un appareillage à régulation  
pour étude et réalisation d'un projet de fin d'études

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

PROMOTION :

Ministère d'enseignement Supérieur

École Nationale Polytechnique -

Département Génie Chimique -

Projet fin d'études.

Étudiant: Aboussoud Elhachem

Objet: Réalisation d'appareillage pour l'étude d'équilibre liquide-vapeur.



وزارة التعليم العالي  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

فرع الهندسة الكيميائية

بحث نهاية الدراسة

المطالبا: محمد أبو السعود

الموضوع: إنجاز جهاز زودج كامل لدراسة التوازن الطوري

المختصر: يهدف هذا البحث بالدراسة التجريبية للتوازن الطوري (بالإضافة لذلك بتصميم وإنجاز جهاز زودج كامل لدراسة التوازن الطوري) من أجل اختبار عمل هذا الجهاز منقوم بدراسة التوازن الطوري سائل-بخار للأشياء ماء-كحول إيثيلي، تحت الضغط الجوي العادي، ثم سنقوم بالتأكد من صحة نتائج التجربة عن طريق (إردينج-كستير) (براون-بيري) وأخيراً سنقوم بحساب التوازن بواسطة معادلات (ولون) (وفان لاار).

Summary: The present study deals with the design and operation of a recirculation adiabatic equilibrium still, and collection of isobaric liquid-vapor equilibrium data (TPxy) with this still, for the system Ethanol-water at 760 mmHg.

Experimental data are verified by Redlich-Kister and Broughton-Bearly consistency data.

Finally, data are used for analysis by Wilson and VAN LAAR models.

Resumé: Cette étude a pour but la réalisation d'un appareillage à recirculation pour l'étude de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires et de tester le fonctionnement de cet appareillage en étudiant l'équilibre liquide-vapeur, du système eau-éthanol à pression atmosphérique.

Les données expérimentales de cette étude seront vérifiées par les tests de consistances de Redlich-Kister et Broughton-Bearly ensuite utilisées pour le calcul d'équilibre liquide-vapeur par les modèles de Wilson et VAN LAAR -

A/ PARTIE THEORIQUE



	Page
I. Introduction	- 1 -
II. Nature d'équilibre	- 1 -
III. Notions générales de thermodynamique de base	- 2 -
1. Définitions	
2. Fonctions d'état	
3. Propriétés des fonctions - Equation de Gibbs Helmholtz.	- 3 -
4. Systèmes ouverts monophasés - Potentiels chimiques.	- 4 -
IV. Notions de base de thermodynamique des solutions.	- 5 -
1. Propriétés molaires partielles	
2. fugacité - Coefficient de fugacité	- 6 -
3. a. Variation des propriétés associées aux mélanges	- 7 -
b. Solution idéale	
c. Etats standards	- 8 -
d. Activité	- 9 -
e. Propriétés d'excès et coefficient d'activité.	- 10 -
V. Critère d'équilibre	- 11 -
a. Condition d'équilibre	- 12 -
b. Règle des phases.	- 13 -
VI. Règle des phases.	
VII. Equilibre liquide-vapeur. Problème fondamentale - Idealisation	- 13 -
VIII. Diagrammes de phases des systèmes miscibles.	- 15 -
IX. Calcul d'équilibre liquide-vapeur des systèmes miscibles.	- 16 -
a. Equation de Gibbs Duhem	- 16 -
b. Application	- 17 -
c. Modèles mathématiques.	- 18 -
d. Choix des modèles.	- 19 -
e. Calcul d'équilibre - Cas isotherme - Cas isobare.	- 21 -
f. Effet de température sur l'équilibre liquide-vapeur.	- 22 -
g. Coefficients d'activité à dilution infinie.	- 24 -
X. Détermination expérimentale des équilibres	- 25 -
A. techniques utilisés	
B. Types de Données (DATA) PTz et PTxy	
C. Types d'appareillages.	- 27 -

B/ PARTIE Experimentale

- Introduction	-31-
I. Description de l'appareillage	-33-
II. Mode Operatoire.	-35-52
III. Resultats - Discussion.	52-57
IV. Calcul d'equilibre par les models de wilson et VAN LAAR	58-70
V. Resultats de calcul - comparaison et discussion.	71
VI Conclusion de calculs.	72-75
VII Remarques sur l'appareillage et le mode operatoire.	76
- Conclusion Generale.	
- Annexe.	
- Bibliographie	

## -Introduction-

La conception et le fonctionnement d'un processus chimique industriel, à contact ou à étages, telle une colonne à distillation, où ont lieu des mécanismes diffusionnels, nécessitent des données d'équilibre liquide-vapeur qui soient consistantes.

Dans la pratique, peu de systèmes d'intérêt industriel ont un comportement idéal suivant la loi de Raoult, d'où la nécessité de détermination de ces données expérimentalement. Différents types d'appareillages ont été proposés, chacun présente ses avantages et ses inconvénients. Les plus utilisés sont les appareillages à recirculation, qui sont simples dans leur réalisation et leur fonctionnement.

En général, les données utilisées pour la conception d'un équipement de contact sont des données isobariques ( $T, P, xy$ ), alors que les données isothermes ( $P, T, xy$ ) sont en général recherchées pour décrire les interactions dans les solutions.

On essaiera donc de traiter avec la réalisation et le fonctionnement d'un appareil à recirculation, quelques données d'équilibre liquide-vapeur pour le système eau-éthanol à pression atmosphérique.

*PARTIE*

THEORIQUE

# A/ Notions Theoriques

## I. Introduction:

Dans la plupart des processus chimiques industriels, les melanges fluides sont separes en leur composants par des mecanismes diffusioonels, - comme la distillation, l'absorption, l'extraction ---. La vitesse avec laquelle les composants sont transferees d'une phase à une autre, depend de la deviation du systeme de son etat d'equilibre; c'est pourquoi le traitement et l'estimation de cette vitesse, necessite la connaissance des etats d'equilibre du systeme dans des conditions bien determinees experimentalement, ou à l'aide de correlations et equations que fournit la thermodynamique, reliant des proprietes speciales à la composition des phases, la temperature et la pression. [1,2]

Les problemes les plus courants dans l'industrie, impliquent des systemes liquide-vapeur ou liquide-liquide, on trouve aussi les systemes vapeur-solide liquide-solide, solide-solide qui sont moins frequents. On se limitera dans cette etude au systeme liquide-vapeur -

## II. Nature d'equilibre:

L'equilibre est une situation dans laquelle il n'y a pas de changement macroscopique en fonction du temps. Dans la thermodynamique, où l'attention est localisee sur une quantite particuliere de matiere, ceci veut dire que il n'y a pas de changement dans les proprietes de la matiere en fonction du temps. Pour cela il est necessaire d'etablir un equilibre entre tous les potentiels pouvant causer un changement. En pratique, l'equilibre est atteint si l'on ne detecte aucun changement avec le temps dans le systeme, en utilisant les instruments de mesure adequats. En technologie, l'equilibre est supposee atteint lorsque les resultats obtenus par les differentes methodes de calcul sont en bonne concordance. [2,4,6]

### III. Quelques notions thermodynamiques de base:

#### III.1: Définitions:

Un système ouvert est un système en évolution, dont la masse varie par suite d'un échange de matière <sup>et d'énergie</sup> entre le système considéré et le milieu extérieur; Un système fermé a sa masse et sa composition constantes.

Un système ouvert est défini par ses paramètres d'état. On distingue les paramètres extensifs proportionnels à la quantité de matière (masse, volume, nombre de moles...), et les paramètres intensifs: indépendants de la quantité de matière qui sert à les définir (masse volumique, fraction molaire, température, pression...). [5]

III.2: Fonctions d'état: Nous supposons connues les propriétés essentielles de la fonction d'entropie  $S$ . Le 2<sup>ème</sup> principe ou principe d'évolution permet de différencier entre processus réversibles et irréversibles.

Soit  $Q_{irr}$ : quantité de chaleur reçue par le système (de l'extérieur); et  $T$ : la température du milieu extérieur supposée constante (thermostat); pour une transformation irréversible, monotherme on a:

$$\Delta S > -\frac{Q_{irr}}{T} \quad (\text{III.2.1}) \quad (\Delta S: \text{variation d'entropie}).$$

Pour une transformation réversible, monotherme on a:

$$\Delta S = -\frac{Q_{rev}}{T} \quad (\text{III.2.2})$$

Considérons une transformation isotherme; la quantité de chaleur reçue est maximale ( $Q_{max}$ ) lorsque la transformation est réversible.

$$Q_{max} = Q_{rev} = T \cdot \Delta S \quad (\text{III.2.3})$$

d'où d'après (III.2.1 et 2):  $Q_{rev} > Q_{irr}$

D'après le premier principe = pour un état initial et final déterminés, la variation d'énergie <sup>interne</sup> est:  $\Delta U = Q + W$  ( $W$ : travail) ( $U$ : énergie interne).  
( $Q$ : chaleur).

Designons par  $\tau_{max} = -W$  le travail maximal fourni à l'extérieur par le système. Ce travail est obtenu lorsqu'il est effectué par voie réversible à température constante:

$$\tau_{max} = \tau_{rev} = -\Delta U + Q_{rev} = -\Delta U + T \cdot \Delta S.$$

D'où la notion d'énergie libre  $F$ :

$$F = U - T \cdot S ; \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S = -\tau_{max}$$



Le travail  $\tau = -w$  peut être dissocié en deux travaux, travail d'expansion  $P \cdot \Delta V$  contre les forces de pression extérieure, et travail  $\tau_e$  élémentaire disponible:

$$\text{d'où } \tau_e(\text{max}) = -\Delta U - P\Delta V + T\Delta S$$

Ceci conduit à introduire une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre  $G$ :

$$G = H - T \cdot S$$

$H$ : fonction enthalpie.

à température constante:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . [4, 5, 6]

### III.3: Propriétés des fonctions énergie libre et enthalpie libre - Equation Gibbs-Helmholtz:

On supposera  $\tau_e = 0$ ,  $\tau = P\Delta V$  et le système fermé. Il évolue réversiblement d'un état  $(U, H, S, F, G)$  à un état  $(U+dU, H+dH, \dots)$ , Nous aurons:

$$dW = -d\tau = -P dV \quad \text{et} \quad dQ = T ds.$$

Donc: 
$$dU = -P dV + T ds \quad (\text{III.3.1})$$

$$dH = dU + P dV + V dP = V dP + T ds \quad (\text{III.3.2})$$

$$dF = dU - T ds - S dT = -P dV - S dT \quad (\text{III.3.3})$$

$$dG = dH - T ds - S dT = V dP - S dT \quad (\text{III.3.4})$$

D'où en identifiant les coefficients des différentielles des deux variables conjuguées utilisées dans les relations de la forme:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

On aura:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (\text{III.3.5})$$

et 
$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (\text{III.3.6})$$

D'après  $G = H - TS$  et la relation (III.3.6) on peut écrire:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{G - H}{T}$$

ou pour une transformation isotherme et isobare:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (\text{III.3.7}) \quad \text{Equation (Gibbs-Helmholtz)}$$

d'où en dérivant par rapport à  $T$  le quotient  $G/T$ :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2}$$

et en portant dans (III.3.6):  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$

$$\text{d'où } \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (\text{III.3.8})$$

### III.4: Systèmes ouverts monophasés - Potentiels chimiques: [4,5]

Considérons maintenant un système monophasé contenant  $n$  moles de l'ensemble des constituants  $A_i$  ( $n = \sum n_i$ ). La fonction énergie interne  $U$  étant extensive, pour un système ouvert où les nombres de moles  $n_i$  sont variables, elle va dépendre également de  $n_i$

donc de la forme:  $U = f(V, S, n, \dots, n_i, \dots)$

et sa différentielle devra donc s'écrire:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i$$

La dérivée partielle, sous le signe somme ( $\sum$ ) est supposée à  $V, S$  constants,  $n_j$  tous constants sauf  $n_i$  pour lequel la variation définit cette dérivée.

Cette dérivée est par définition, le potentiel chimique  $\mu_i$  du composant  $A_i$  dans la phase unique qui forme le système:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}}$$

d'où on aura en généralisant l'expression des systèmes fermés:

$$dU = -P dV + T dS + \sum \mu_i dn_i$$

$$U = -PV + TS + \sum \mu_i n_i$$

$$F = -PV + \sum \mu_i n_i$$

$$H = TS + \sum \mu_i n_i$$

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (\text{III.4.1})$$

de même:  $dH = V dP + T dS + \sum \mu_i dn_i$

$$dF = -P dV - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

En résumé on voit que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P, S, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} \quad n_j \neq n_i$$

Si nous différencions (III.4.1) nous aurons:

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

$$\text{d'où la relation de Gibbs Duhem: } \sum n_i d\mu_i = V dP - S dT \quad (\text{III.4.2})$$

Pour une transformation infinitésimale isotherme et isobare:

$$\underline{\sum n_i d\mu_i = 0} \quad (\text{III.4.3})$$

IV. Notions de base de thermodynamique des solutions = [3, 4, 6]

IV.1: Propriétés molaires partielles: Nous avons vu dans (III.4) que le potentiel chimique  $\mu_i$  pouvait être défini en rapportant au nombre de moles  $n_i$  la dérivée de la fonction de Gibbs:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{IV.1.1})$$

Si la composition du mélange est constante, les dérivées du potentiel chimique par rapport à la température et à la pression sont données par:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n} = - \left[ \frac{\partial (nS)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (\text{IV.1.2}) \quad (\text{voir (III.3.6)})$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n} = \left[ \frac{\partial (nV)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (\text{IV.1.3}) \quad (\text{voir (III.3.5)})$$

En comparant ces trois équations, nous pouvons prévoir que les fonctions de la forme:

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial nM}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (\text{IV.1.4})$$

joueront un rôle important lors de l'examen des propriétés thermodynamiques des solutions, et concerneront tout particulièrement l'équilibre entre phases. Ces fonctions sont appelées: propriétés molaires partielles.

Écrivons (IV.1.4) en fonction des variables intensives  $M$  et  $x_i$  (fraction molaire):

$$\left[ \frac{\partial nM}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} = M \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} + n \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$\left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = 1 \quad \text{d'où} \quad \bar{M}_i = M + n \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$\text{à } T, P \text{ constants: } dM = \sum_k \left( \frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_l} dx_k$$

$k \neq i$

$l$ : signale que toutes les fractions autres que  $x_i, x_k$  sont maintenues constantes.

$$\text{d'où} \quad \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \sum_k \left( \frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_l} \left( \frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_j$$

$$x_k = \frac{n_k}{n}$$

$$\text{donc: } \left( \frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} = -\frac{n_k}{n^2} = -\frac{x_k}{n} \quad k \neq i$$

$$\text{d'où} \quad \bar{M}_i = M - \sum_k x_k \left( \frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_l \neq (k, i)} \quad (\text{IV.1.5})$$

Cette équation est plus intéressante pour le traitement des données expérimentales, vu que les compositions sont en général exprimées en fractions molaires et que l'on s'intéresse habituellement aux propriétés partielles plutôt qu'aux propriétés totales.

#### IV.2: fugacité - Coefficient de fugacité: [3.4.5,6]

L'étude thermodynamique des solutions utilise deux fonctions auxiliaires, la fugacité ( $f$ ) et le coefficient de fugacité ( $\phi$ ). Leur définition dans les 3 cas intéressants (composant pur - mélange - solution), sont tirés de l'application de l'équation (III.3.5) et en remplaçant  $v$  par son expression de coefficient d'une des équations d'état des gaz fournies par des modèles mathématiques.

On peut tirer cette définition aussi à partir d'une équation homologue à (III.3.5) pour le potentiel chimique:  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v_M$   $v_M$ : volume molaire partielle.

On aura:

(1) Pour un composant pur: 
$$\begin{cases} dG = RT d \ln f \\ \lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \\ \phi = f/p \end{cases}$$

(2) Pour un mélange: 
$$\begin{cases} dG_i = RT d \ln f_i \\ \lim_{p \rightarrow 0} f_i/p = 1 \\ \phi_i = f_i/p \end{cases} \quad (T, x \text{ constants})$$

(3) Pour composants en solution: 
$$\begin{cases} d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \\ \lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i/p = 1 \\ \hat{\phi}_i = \hat{f}_i/p \end{cases} \quad (T. \text{ constante})$$

Pour un changement hypothétique d'un état (1) parfait caractérisé par ( $G', f'=P$ ) à un état réel (2) caractérisé par ( $G, f$ ) nous pouvons écrire la variation d'enthalpie libre:  $G - G' = RT \ln f/p$  (composant pur)

$$nG - nG' = nRT \ln f - nRT \ln P.$$

En différentiant à  $T, P$  constants,  $n_j$  constants ( $j \neq i$ ) on aura:

$$\bar{G}_i - \bar{G}'_i = RT \cdot \left( \frac{\partial \ln f}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - RT \ln P.$$

De même pour un composant en solution:

$$\bar{G}_i - \bar{G}'_i = RT \ln (\hat{f}_i/x_i P) = RT \left[ \ln \hat{f}_i/x_i - \ln P \right]$$

$$\text{D'où } \ln (\hat{f}_i/x_i) = \left[ \frac{\partial n \ln f}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j}$$

Donc  $\ln \hat{f}_i/x_i$  est la propriété molaire partielle de  $\ln f$  et de même on a:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial n \ln \phi}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad \text{propriété partielle de } \ln \phi$$

Ces équations permettent d'obtenir  $\hat{f}_i$  et  $\hat{\phi}_i$  à partir des équations d'états où figurent  $f$  et  $\phi$  qui sont à leurs tour fonctions de  $T, P$ , et d'autres grandeurs comme le facteur acentrique, les propriétés critiques, --- [1,2,3]

#### IV.3: Solutions idéales. États standards. Variation des propriétés associés aux mélanges. Activité:

La corrélation et la prévision des propriétés des substances réelles sont grandement facilitées quand on dispose d'un modèle de comportement "idéal" auquel on peut comparer le comportement réel. De tels modèles doivent être simples, et doivent ~~decrire~~ décrire le comportement des substances réelles au moins dans certaines conditions limites. Ainsi le gaz parfait fournit un modèle utile au comportement pour les gaz, et représente le comportement des gaz réels à la limite lorsque  $P$  tend vers zéro. [4].

##### IV.3.1) Solutions idéales - Règle Lewis-Randall - loi d'Henry:

Ces solutions offrent un modèle de comportement approprié aux solutions non-ioniques.

À température et pression constantes on peut justifier la définition de ce modèle en représentant  $\hat{f}_i$  en fonction de  $x_i$  pour l'un des composants d'une solution binaire. Deux aspects de ce diagramme ont une signification particulière:

D'abord lorsque  $x_i \rightarrow 1$ , la courbe devient tangente à la droite d'équation:

$$\hat{f}_i = x_i f_i \quad \text{où } f_i \text{ est la fugacité du composant pur. } (x_i = 1)$$

C'est à dire:  $\lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i/x_i = f_i$  (1) [Règle de Lewis-Randall]

L'autre caractéristique importante du graphe de  $\hat{f}_i$  c'est lorsque ( $x_i \rightarrow 0$ ) ici la courbe peut être assimilée à une droite de pente finie ( $k_i$ )

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \hat{f}_i/x_i = k_i \quad (2) \quad \text{[Loi d'Henry]}$$

$k_i$ : pente de la tangente limite: appelée constante d'Henry.

Les équations (1) et (2) montrent qu'une telle relation caractérise les composants des solutions réelles, aux bornes de l'intervalle de composition.

Une solution idéale obéit à une extension de comportement limite : c'est une solution pour laquelle la fugacité de chaque composant est directement proportionnelle à sa fraction molaire pour tout l'intervalle de composition à  $T, P$  constants quelconques. [3,4,12]

$$\hat{f}_i^{\text{id}} = x_i f_i^{\circ} \quad (T, P \text{ constants})$$

$f_i^{\circ}$  facteur de proportionnalité.

IV.3.2) Etats standards: [1,3,4,5].

Le facteur de proportionnalité  $f_i^{\circ}$  est appelé fugacité de l'état standard (fugacité standard pour  $i$ ).

Lorsque  $x_i = 1$  alors  $\hat{f}_i^{\text{id}} = f_i^{\circ}$

L'état standard pour le composant  $i$  en solution est un état de substance pure, aux conditions  $T, P$  de la solution.

Les seuls choix d'état standard qui sont d'ordinaire relevés utiles sont fondés soit sur la règle de Lewis Randall (L.R.) soit sur la loi d'Henry (L.H.)

- D'après (L.R.):  $f_i^{\circ}$  est la fugacité de  $i$  pur tel qu'il existe dans les mêmes conditions de  $T, P$  de la solution et dans le même état physique (liquide ou gaz). Cet état est utilisé pour les composants qui restent stables, dans le même état physique que la solution à  $T, P$  constants.

- D'après (L.H.): Pour une phase instable il faut recourir à l'extrapolation de la courbe pour déterminer  $f_i^{\circ}$  (L.R.) soit recourir à un état standard fondé sur la loi d'Henry (L.H.):  $f_i^{\circ}(\text{L.H.}) = k_i$  c'est la fugacité de  $i$  pur dans un état hypothétique à  $T, P$  de la solution. Pour déterminer  $f_i^{\circ}(\text{L.H.})$  il nous faut des données effectives sur la solution spécifique de  $i$ .

On utilise (L.H.) lorsque les espèces en solution liquide ont une solubilité limitée et ne se présentent pas sous le même état purs en solution (gaz ou solides dissous dans des liquides).

Enfin, étant donné  $f_i^{\circ}$  en fonction de  $T, P$  et la relation:

$$dG_i = RT d \ln f_i^{\circ}$$

On nous pouvons alors calculer les autres propriétés standards  $V_i^{\circ}, H_i^{\circ}, S_i^{\circ}$

#### IV.3.3) Variation des propriétés associées au mélange: [3, 4, 12]

En décrivant les propriétés des solutions, on rencontre souvent les changements des propriétés associées au mélange. On désigne ces fonctions par  $\Delta M$  définie par la différence de toute propriété réelle molaire ou massique,  $M$  d'une solution et la moyenne pondérée des propriétés standards molaires ou massiques correspondantes des composants en solution:  $\Delta M = M - \sum x_i M_i^\circ$

Exemple: changement de volume:  $\Delta V = V - \sum x_i V_i^\circ$

#### IV.3.4) Activité: [3, 4, 6, 12]

Les valeurs numériques de  $M$ , donc de  $\Delta M$  dépendent du choix d'un état standard.

D'après  $M = \sum x_i \bar{M}_i$  on peut écrire:

$$\Delta M = \sum x_i (\bar{M}_i - M_i^\circ)$$

Pour la fonction de Gibbs:  $\Delta G = \sum x_i (\bar{G}_i - G_i^\circ)$

D'après la définition de la fugacité:  $\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ)$

$$\text{d'où: } \frac{\Delta G}{RT} = \sum x_i \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ)$$

De même on obtient les autres changements de propriétés associées au mélange:

$$\frac{P\Delta V}{RT} = \sum x_i \left[ \frac{\partial \ln \hat{f}_i/f_i^\circ}{\partial \ln P} \right]_{T, x}$$

$$\frac{\Delta H}{RT} = - \sum x_i \left[ \frac{\partial \ln \hat{f}_i/f_i^\circ}{\partial \ln T} \right]_{P, x}$$

$$\frac{\Delta S}{R} = - \sum x_i \ln \hat{f}_i/f_i^\circ - \sum x_i \left[ \frac{\partial \ln \hat{f}_i/f_i^\circ}{\partial \ln T} \right]_{P, x}$$

Ces équations montrent que ces changements sont liés à  $\hat{f}_i$  et  $f_i^\circ$  et à leur dérivées par rapport à  $T$  et  $P$ .

Le rapport  $\hat{f}_i/f_i^\circ$  joue un rôle important dans la thermodynamique des solutions, il est appelé - activité - notée  $\hat{a}_i$

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i/f_i^\circ$$

- Pour un composant  $i$  à son état standard ( $\hat{f}_i = f_i^\circ$ ):  $\hat{a}_i = 1$

- Pour une solution idéale:  $\hat{a}_i^{id} = \frac{\hat{f}_i^{id}}{f_i^\circ} = \frac{x_i f_i^\circ}{f_i^\circ} = x_i$

- On a aussi pour une solution idéale:  $\Delta H^{id} = 0$   
 $\Delta V^{id} = 0$

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = -\frac{\Delta S^{id}}{R} = \sum x_i \ln x_i$$

#### IV.3.5) Propriétés d'excès - Coefficients d'activité:

Une propriété d'excès est la différence entre telle propriété effective d'un mélange et la propriété correspondante de la solution idéale dans les mêmes conditions de températures, de pression et de composition. [3, 4, 12]

Nous posons donc:  $M^E = M - M^{id}$  ( $E$ : excés.,  $id$ : idéal.)  
 ou  $\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id}$

Les  $M^E$  sont des fonctions propres, nous pouvons établir:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R}$$

$$V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x}; \quad S^E = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x}; \quad \frac{H^E}{RT} = -T \left[ \frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$$

Étant donné  $\Delta V^{id} = \Delta H^{id} = 0$ , on aura:  $M^E = (\Delta M^E) = \Delta M$  pour le volume et l'enthalpie.

Cependant  $\Delta S^{id} \neq 0$  et  $\Delta G^{id} \neq 0$  donc:  $\Delta M^E \neq \Delta M$ .

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \frac{\Delta G^{id}}{RT}$$

$$G^E = \frac{\Delta G^E}{RT} = \sum x_i \ln \hat{f}_i / f_i^\circ - \sum x_i \ln x_i$$

$$G^E/RT = \sum x_i \ln(\hat{f}_i / x_i f_i^\circ)$$

donc on aura une nouvelle fonction  $\gamma_i$  appelée coefficient d'activité définie comme suit:  $\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \hat{f}_i / x_i f_i^\circ$  (IV.3.5.1)

cette grandeur exprime l'écart entre l'activité et la fraction molaire.

On aura d'autre part:  $\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i$  (IV.3.5.2)

$$\frac{H^E}{RT} = - \sum x_i \left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln T} \right]_{P,x}$$

$$S^E/R = - \sum x_i \ln \gamma_i - \sum x_i \left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln T} \right]_{P,x}$$

Pour une solution idéale:  $\gamma_i^{id} = f_i^{id} / x_i f_i^\circ = \frac{x_i f_i^\circ}{f_i^\circ x_i} = 1$

L'équation (IV.3.5.2) suggère que  $(\ln \gamma_i)$  est liée à  $(G^E/RT)$  en tant que

propriété molaire partielle:  $\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (n G^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$



Les fonctions d'excès fournissent les mesures numériques les plus sensibles des propriétés de solutions en relation avec les propriétés de composants purs dans leur état standards. Comme les variables expérimentales les plus avantageuses et les plus accessibles sont la température  $T$ , la pression  $P$ , et la composition, la représentation la plus concise s'effectue à l'aide de la fonction d'excès de Gibbs  $G^E$  en fonction de  $T, P, x$  car ce sont les variables canoniques de la fonction de Gibbs. Les équations  $G^E = f(T, P, x)$  sont tirées soit de l'expérience, soit d'une théorie moléculaire. Elles jouent un rôle analogue à celui des équations thermiques d'état pour la thermodynamique des systèmes  $PVT$  à un seul composant. On recourt en général, à des équations empiriques qu'on traitera ultérieurement. [1,4]

### V Critère d'équilibre :

Soit un système fermé, dont la température et la pression sont uniformes, contenant un nombre de phases arbitraire, de compositions uniformes. Nous admettons que le système évolue réversiblement avec le milieu extérieur. La variation d'entropie du milieu sera :

$$dS_{\text{milieu}} = - \frac{\delta Q}{T} \quad (\delta Q \text{ se réfère au système})$$

La seconde loi exige :  $dS^t + dS_{\text{milieu}} \geq 0$  ( $t$ : propriété globale du système pris dans sa totalité)

$$dS^t \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{V.1})$$

D'autre part : la première loi :  $dU^t = \delta Q - \delta W$   
où  $\delta W = P dV^t$   $P$ : pression du système.

donc :  $dU^t = \delta Q - P dV^t$  (V.2)

(V.1) et (V.2) donnent :  $dU^t - T dS^t + P dV^t \leq 0$  (V.3)

d'où  $(dU^t)_{S^t, V^t} \leq 0$  (V.4)

$(dS^t)_{U^t, V^t} \geq 0$  (V.5)

L'équation (V.5) est le cas d'un système fermé -

Pour un processus à  $T, P$  constants, on peut écrire (V.3) sous la forme :

$$(dU^t)_{T, P} + d(PV^t)_{T, P} - d(TS^t)_{T, P} \leq 0$$

ou  $d(U^t + PV^t - S^t T)_{T, P} \leq 0$

Or d'après la définition de l'énergie de Gibbs :

$$G^t = H^t - ST = U^t + PV^t - S^t T$$

et on aura : 
$$\underline{dG_{T,P}^t} \leq 0 \quad (\text{V.6})$$

Donc tout processus irréversible à  $T, P$  constants se déroule de manière à faire décroître la fonction de Gibbs pour l'ensemble du système - Que cette fonction décroisse pour tous les changements vers l'équilibre d'un système à  $T, P$  constants implique aussitôt que l'état d'équilibre pour  $T, P$  constants données correspond au minimum de la fonction. [2,4]. A l'équilibre, l'égalité (V.6) est vérifiée, signifiant que des variations différentielles peuvent se produire dans le système à  $T, P$  constantes, sans entraîner de variation de  $G$ . Par suite, un critère d'équilibre est fourni par l'équation :

$$\underline{(dG^t)_{T,P} = 0} \quad (\text{V.7})$$

Considérons deux phases en équilibre dans un système fermé. Chaque phase est séparément considérée comme système ouvert, donc on peut écrire d'après la définition dans (III.4.) pour chacune des phases  $\alpha, \beta$  :

$$d(nG)^\alpha = - (nS)^\alpha dT + (nV)^\alpha dP + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$d(nG)^\beta = - (nS)^\beta dT + (nV)^\beta dP + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Pour l'ensemble du système :

$$dG^t = \sum_{p=1}^{\Pi} d(n^p G^p) = 0$$

ou 
$$d(G^t)_{T,P} = \sum_i^m \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^m \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

}  $\Pi$  : nombre de phases  
 $m$  : nombre de composants.

Le système est clos et sans réaction chimique, le nombre de moles reste constant.

$$dn_i^\beta = - dn_i^\alpha$$

d'où 
$$\sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Les  $dn_i^\alpha$  sont indépendants et arbitraires, l'équation sera satisfaite pour :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

et on peut généraliser pour  $\Pi$  phases :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\Pi \quad (\text{V.8}) \quad (i=1 \dots m)$$

Cette équation est l'équation pratique pour le calcul d'équilibre entre phases à  $T, P$  uniformes. [2].

D'après la définition de fugacité (IV.2) et du potentiel chimique (IV.1.1) et en posant:  $\bar{G}_i = \mu_i$  on aura:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i = d\mu_i$$

En intégrant:

$$\mu_i^P(\text{final}) - \mu_i^P(\text{initial}) = RT \ln \left[ \hat{f}_i^P(\text{final}) / \hat{f}_i^P(\text{initial}) \right]$$

En supposant:  $\mu_i^P(\text{initial}) = \mu_i^\pi$   
 $\hat{f}_i^P(\text{initial}) = \hat{f}_i^\pi$

On aura:  $\mu_i^P = \mu_i^\pi + RT \ln \hat{f}_i^P / \hat{f}_i^\pi \quad (P = 1 \dots (\pi - 1))$

d'après (V.8):  $\mu_i^\alpha = \mu_i^P = \dots = \mu_i^{\pi-1}$

on aura:

$$\ln \hat{f}_i^\alpha / \hat{f}_i^\pi = \ln \hat{f}_i^P / \hat{f}_i^\pi = \dots = \ln \hat{f}_i^{\pi-1} / \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1 \dots m)$$

d'où  $\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^P = \dots = \hat{f}_i^{\pi-1}} \quad (V.9) \quad (i = 1 \dots m)$

L'équation (V.9) est la forme la plus avantageuse du critère d'équilibre - [2,4,6]

## VI. Règle des phases:

Les variables intensives caractérisant un système à  $\pi$  phases et  $N$  composants indépendants sont: la température  $T$ , la pression  $P$ , et  $(N-1)$  fractions molaires, donc au total  $2 + (N-1)\pi$  variables.

D'après (V.8) et (V.9) on peut écrire  $(\pi-1)(N)$  égalités indépendantes reliant  $2 + (N-1)(\pi)$  variables, le degré de liberté  $F$  de ce système à l'équilibre est:

$$F = 2 + (N-1)\pi - (\pi-1)N = 2 - \pi + N \quad (\text{Règle des phases}).$$

Donc il y a  $F$  variables indépendantes qui déterminent totalement le système en équilibre.

## VII. Équilibre liquide-vapeur - Problème fondamental - Idéalisation:

La base thermodynamique pour le calcul d'équilibre entre phases dans les systèmes PVT, est fournie par l'équation (V.9)

D'après la règle des phases il y a  $2 - \pi + m$  degré de liberté.

Les variables intensives sont:  $T, P$ ,  $(m-1)$  fractions liquide et  $(m-1)$  fractions vapeur.

Donc au total  $2m$  variables.

Le degré de liberté du système est:  $F = 2 - 2 + m = m$

donc la moitié des variables seulement sont indépendantes. En fixant  $m$  variables les  $m$  autres variables peuvent être déterminées par résolution

des  $m$  équations:  $f_i^v = f_i^l \quad \begin{matrix} v: \text{vapeur} \\ l: \text{liquide} \\ i = 1 \dots m. \end{matrix}$

En phase vapeur:  $\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i y_i P$

$y_i$ : fraction de  $i$  dans le mélange vapeur

$P$ : pression totale

En phase liquide:  $\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^\circ$

$x_i$ : fraction de  $i$  dans le mélange liquide.

d'où:  $\boxed{y_i \hat{\phi}_i P = \gamma_i x_i f_i^\circ}$  (VII.1)

Pour des solutions non électrolytiques:  $f_i^\circ$  est choisie comme la fugacité du liquide pur  $i$  à la température et à la pression du système. ( $x_i \rightarrow 1, \gamma_i \rightarrow 1$ )  
La fugacité de liquide pur  $i$  est donnée par:

$$f_i^l(x_i=1, T, P) = P_i^\circ(T) \phi_i^s(T) \exp \int_{P_i^\circ}^P \frac{V_i^l(T, P)}{RT} dP$$

$P_i^\circ$ : pression de vapeur de  $i$  à la température  $T$

$\phi_i^s$ : coefficient d'activité à la saturation (pour liquides non associés et  $T < T_c$  on a:  $\phi_i^s = 1$ )

$V_i^l$ : volume molaire du liquide.

Le terme en exponentiel est le facteur de Poynting [1, 3, 4]:

On aura d'après (VII.1):

$$\underline{y_i P = \gamma_i x_i P_i^\circ \bar{F}_i} \quad (\text{VII.2})$$

où  $\bar{F}_i = \frac{\phi_i^s}{\hat{\phi}_i} \exp \int_{P_i^\circ}^P \frac{V_i^l}{RT} dP$

- Idealisation (simplifications): [1, 2, 3, 4]

a- Le volume molaire liquide est indépendant de  $P$ , il est égal à  $V_i^{\text{sat}}$

b- Le volume molaire liquide est négligeable ou ( $P \approx P_i^{\text{sat}}$ )

$$\int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{V_i^l}{RT} dP \approx \frac{V_i^{\text{sat}}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}}) = 0$$

donc à faible pression  $\bar{F}_i \approx 1$  et  $\hat{\phi}_i = 1$

c- La phase vapeur est un mélange ou solution idéale:  $\hat{\phi}_i = \phi_i$

d- La phase vapeur est un mélange de gaz parfaits:  $\hat{\phi}_i = 1$

e- La phase liquide est une solution idéale:  $\gamma_i = 1$

Donc la relation (VII.2) se réduit à:

$$\underline{y_i P = x_i \gamma_i P_i^\circ} \quad (\text{d'après (b et d)})$$

ou  $\underline{y_i P = x_i P_i^\circ}$  (d'après (b, d, e)) Loi de Raoult

### Remarque:

- Le terme "faible pression" dépend de la composition et de la température  $T$
- Pour des mélanges liquides non polaires à  $T > T_{eb}$  du composant le moins volatil, "faible" signifie inférieure à quelques atmosphères.
  - Pour des mélanges d'acides carboxyliques fortement associatifs  $\phi_i \neq 1$  pour  $P < P_{atm}$
  - mélanges de composants de volatilités très différentes (decane-nthane à 25°C):  $\phi$  du plus léger  $\approx 1$  alors que  $\phi$  du lourd  $\ll 1$  à des pressions 10-20 atm. [1, 26, 28, 35]

La loi de Raoult représente le comportement le plus simple: La courbe  $P-x$  est une droite passant par l'origine. ( $P_i-x$ ) est aussi une droite. La plupart des systèmes manifestent soit des écarts positifs, soit des écarts négatifs: Les courbes sont au dessus ou au dessous des droites de Raoult respectivement. On signale aussi les systèmes qui présentent un minimum ou maxima appelés azeotropes, dus aux  $\gamma_i$  qui prennent des valeurs très petites ou très grandes de l'unité. [3, 4].

### VIII. Diagrammes de phases des systèmes miscibles:

Pour un système binaire le degré de liberté ou variance est:  $F = 2 + 2 - \Pi = 4 - \Pi$

Il faut au maximum 3 variables intensives indépendantes pour déterminer l'équilibre à une seule phase ( $\Pi = 1$ ). Soit  $P, T, x$  ces variables:

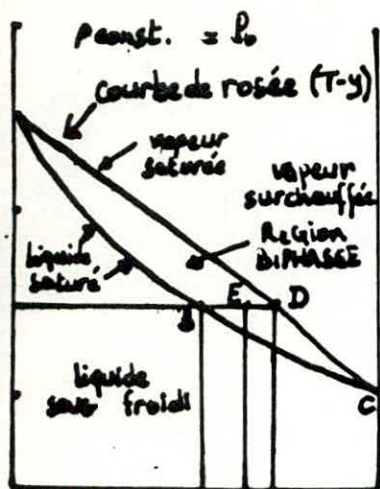
- Tous les états d'équilibre sont représentés dans un espace tridimensionnel  $P-T-x$
- Les états à 2 phases sont des surfaces.
- Les états à 3 phases sont des courbes gauches.

On obtient des diagrammes de phases bidimensionnels en coupant ces surfaces ou courbes gauches par des plans de pression  $P_0$  ou de températures  $T_0$  constantes, donnant ainsi des diagrammes  $P-x$  et  $T-x$ . Des figures (VIII.1 à VIII.10) donnent les allures les plus répandues.

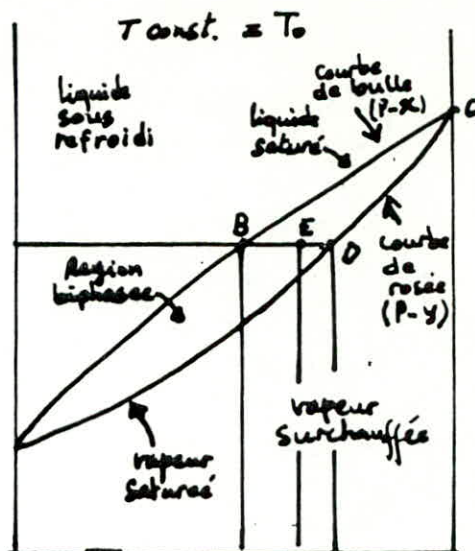
- (1) Système idéal suit la loi de Raoult. (Cyclohexane-Toluène)
- (2) Écart négatif. ( $CCl_4$  - tétrahydrofurane)
- (3) Minimum au point  $x=y$  ou azeotropie ( $CCl_3H$  - tétrahydrofurane)
- (4) Écart positif (furan- $CCl_4$ )
- (5) Azeotropie maximum (éthanol-toluène)

Dans la figure (1.a): on a le diagramme  $T-x$  à  $P_0$  donnée.

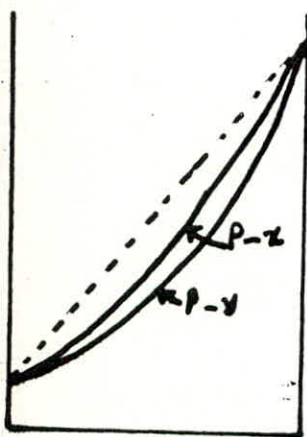
Dans la figure (1.b): on a le diagramme  $P-x$  à  $T_0$  donnée.



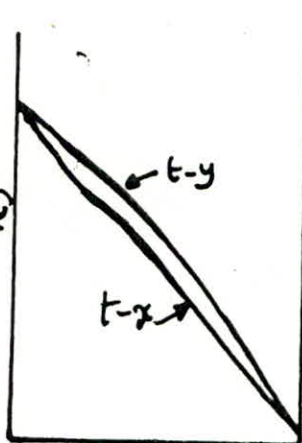
(1). a



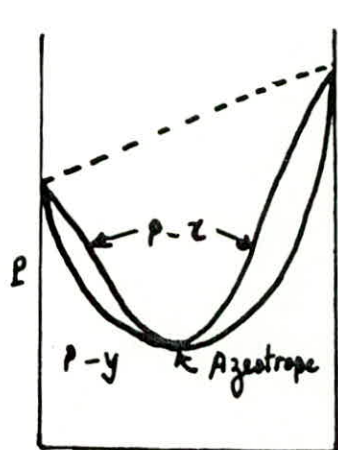
(1). b



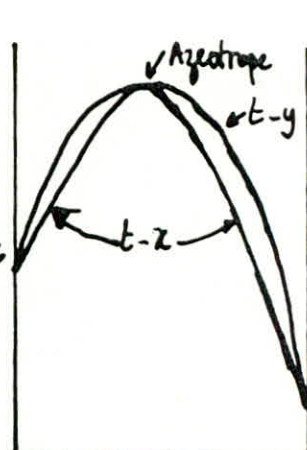
x, y  
(2)



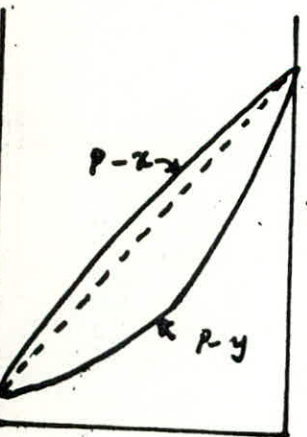
x, y  
(2)



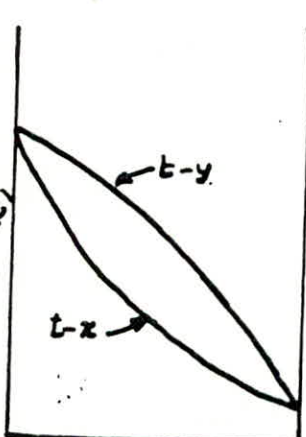
x, y  
(3)



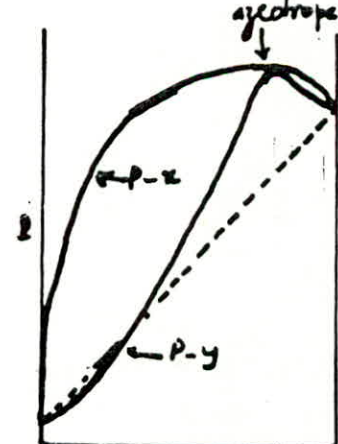
x, y  
(3)



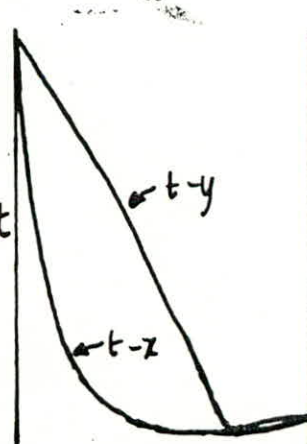
x, y  
(4)



x, y  
(4)



x, y  
(5)



x, y  
(5)

fig VIII Diagrammes des phases de différents systèmes miscibles.

Dans les 2 figures :

- (ABC) représente le liquide saturé (courbe de bulle), (ADC) vapeur saturée (courbe rosée).
- (ABC) et (ADC) convergent vers les axes T, P et se rencontrent aux valeurs de saturation des composants purs. (T ébullition, P de vapeurs saturantes)
- La région au dessous de (ABC) (fig (1.a)) correspond au liquide sous refroidi.
- La région au dessus de (ADC) (fig (1.b)) correspond aux états de vapeur surchauffée.
- La région entre (ABC) et (ADC) est la région biphasée (liquide-vapeur); tout mélange (E) donc les coordonnées déterminent un point dans cette région se partagera spontanément en une phase liquide (B) et une phase vapeur (D) sur même horizontale.

D'autres types de diagrammes peuvent être prévus comme :

- Le diagramme  $\psi - x$  qui est indépendant de la température et qui est exploitable pour les calculs par la méthode de CARRE-THIELE.
- Le diagramme P-T et qui permet surtout la détermination des propriétés critiques.

## IX: Calcul des équilibres liquide-vapeur des systèmes miscibles:

### IX.a) Équation de Gibbs-Duhem:

Soit une fonction extensive d'une phase homogène.  $\psi = f(T, P, x)$ :

$$d\psi = \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$

$$\text{Soit } \bar{\psi}_i = \left( \frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$\text{Donc } d\psi = \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left( \frac{\partial \psi}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \bar{\psi}_i dn_i$$

$$(d\psi)_{T, P} = \left( \sum \bar{\psi}_i dn_i \right)_{T, P} \quad (\text{IX.a.1})$$

$$\text{D'après Euler: } \psi = \bar{\psi}_A n_A + \bar{\psi}_B n_B + \dots = \sum_i \bar{\psi}_i n_i$$

$$\text{et } (d\psi)_{T, P} = \left( \sum \bar{\psi}_i dn_i \right)_{T, P} + \left( \sum d\bar{\psi}_i n_i \right)_{T, P} \quad (\text{IX.a.2})$$

d'après (IX.a.1) et (IX.a.2) on obtient :

$$\sum \bar{\psi}_i dn_i = \sum \bar{\psi}_i dn_i + \sum n_i d\bar{\psi}_i$$

$$\text{d'où } \left( \sum n_i d\bar{\psi}_i \right)_{T, P} = 0 \quad \text{Équation de Gibbs-Duhem.}$$

En regardant  $n$  comme variable principale on peut l'écrire sous cette forme:

$$\sum n_i \left( \frac{\partial \bar{\psi}_i}{\partial n_i} \right)_{T,P} = 0$$

ou en divisant par  $n$ :

$$\sum x_i \left( \frac{\partial \bar{\psi}_i}{\partial x_i} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{IX.3.3})$$

En cas de deux phases en équilibre cette relation n'est pas applicable car d'après la règle des phases l'équilibre ne peut être maintenu à  $T, P$  constantes en variant seulement la composition, c'est pourquoi les expressions de la forme (IX.3.3) ne peuvent s'appliquer, cependant Lbl et Dodge [Chem. Eng. Sci., 2, 120, 1953] ont tirés la relation exacte à  $T, P$  variable ou inversement et ceci en utilisant comme fonction extensive le coefficient d'activité  $\gamma_i$ . [10]

Pour un mélange binaire on aura:

$$\boxed{x_1 \left( \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left( \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0} \quad (\text{IX.3.4})$$

IX.b): Application de l'équation de Gibbs-Duhem:

L'équation (IX.3.4) a des applications importantes:

1. Ayant des données expérimentales de  $\gamma_1$  en fonction de  $x_1$ , on peut intégrer (IX.3.4) et calculer  $\gamma_2$  en fonction de  $x_2$ .
2. Ayant des données expérimentales de  $\gamma_1, \gamma_2$  en fonction de  $x$ , on peut vérifier la consistence des données au moyen de l'équation (IX.3.4)
3. Si on a des données de  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  on peut intégrer (IX.3.4) et obtenir une équation reliant  $\gamma_1, \gamma_2, x$ .

Ces équations contiennent peu de paramètres qui peuvent être déterminées d'après les données. C'est cette application de l'équation de Gibbs-Duhem qui est utilisée en Génie Chimique. [1, 10].

En pratique, l'utilité de l'équation (IX.3.4) est réalisée à travers le concept de l'énergie d'excès de Gibbs  $G^E$ . [1].

D'après (IX.3.5.2):  $G^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$ .

$$\text{d'où } RT \ln \gamma_1 = \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} \quad (\text{IX.b.1})$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} \quad (\text{IX.b.2})$$



## IX. C: Modelisation des equilibres:

Differents models proposent diverses representations de l'energie d'excès Gibbs en fonction de la composition à temperature constante pour des melanges liquides non-ideaux.

Ces models semipredictifs ont tous besoin d'un certain nombre de données experimentales en se basant sur la thermodynamique classique ou moleculaire, et en respectant les deux conditions d'equilibre:

1) Une energie de Gibbs minimale.

2) Egalité des fugacités de chaque constituant dans chaque phase.

Il ya 3 types de models:

- models reliant  $\gamma$  à  $G^E$

- Equations d'etats.

- Methodes de contribution des groupes.

Nous nous interesserons au premier type qui est le plus utilise' et le plus proche du comportement reel. [10, 12]

Le tableau I. donne quelques models. [1].

\* Les models VANLAAR et Margules permettent de decire les systemes binaires. Ces equations contiennent chacune deux parametres fonctions de T et obtenus à partir de données experimentales. Ils sont limités aux systemes binaires et il vaut mieux utiliser VANLAAR.

\* Le model Wilson semi theorique, fonde sur le concept de composition locale s'applique aux melanges reels, n'exige que deux parametres ajustables par systeme binaire.

L'ecart des  $\Lambda_{ij}$  par rapport à l'unité fournit une indication

sur l'idealité:

$\Lambda_{ij} = 1$	(idéale); $G^E = 0$
$\Lambda_{ij} < 1$	(ecart positif); $G^E > 0$
$\Lambda_{ij} > 1$	(ecart negatif); $G^E < 0$

Mais ce model n'est pas utilisable pour les melanges non miscibles ni les melanges qui representent des extremum de  $\gamma_i$ .

\* Le model NRTL (non random two liquids): même concept que Wilson s'applique aux equilibres liquide-liquide, mais exige 3 parametres.

\* Le model UNIQUAC: est basé sur la thermodynamique statistique.

La composition est considerée locale, dependant de l'environnement de la molecule:

Table I. Models pour  $G^E$  et coefficients d'activité résultants de ces modèles -

Nom	$G^E$	Paramètres binaires	$\ln \gamma_1$ et $\ln \gamma_2$
Two-suffix Margules	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT \ln \gamma_1 = Ax_1^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_2^2$
Three-suffix Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_1^2 - 4Bx_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_2^2$
Van'	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2})^2$ $RT \ln \gamma_2 = B(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1})^2$
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2})$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2})$
Four-suffix Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A, B, C	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_1^2 - A(B + 4C)x_2^2 + 2Cx_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B - 4C)x_1^2 + 12Cx_1^3$

NRTL

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$$

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}; \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12}; \ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21}$$

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ji}$$

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

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

UNIQUAC

$$g^E = g^E(\text{combinatoire}) + g^E(\text{résiduelle})$$

$$\frac{g^E(C)}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2})$$

$$\frac{g^E(R)}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{z r_1 + z r_2}; \theta_i = \frac{x_i q_i}{z q_1 + z q_2}$$

$$\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT}; \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$$

$r_i, q_i$  (pour composants purs)  
 $z$ : nombre de coordination = 10

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \phi_j (l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left( \frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$$

$i=1; j=2$  ou  $i=2$  et  $j=1$   
 $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_j - 1)$   
 $l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_i - 1)$   
 $\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ji}$

$G^E$  est la somme de deux énergies

$$G_M^E = G_M^C + G_M^R$$

C: combinatoire

R: résiduelle.

$q_i$  et  $r_i$ : des paramètres structuraux déterminés d'après les angles et longueur de molécule.

$\tau_{ij}$ : paramètres d'interaction. [10, 12]

(UNIQUAC = Universal Quasi Chemical)

Les équations (IX.3.5.2), (IX.b.1) et (IX.b.2) permettent l'interpolation et l'extrapolation avec des données limitées. Pour cela il faut:

- Adopter un modèle mathématique de  $G^E$  en fonction de  $x_1$ .
- Fixer les valeurs des constantes numériques.
- Calculer les  $\tau_{ij}$  au moyen de (IX.b.1) (IX.b.2)

Le nombre de constantes pour un système binaire est deux ou trois en pratique. Plus le nombre de constantes est grand, plus la représentation des données est meilleure mais en même temps le nombre de points expérimentaux nécessaires à la détermination des constantes sera plus grand. [1, 10].

#### IX.d) Choix du modèle mathématique:

- Si l'écart par rapport à l'idéalité n'est pas très grand, toutes les équations contenant plus de deux ou deux paramètres donnent des résultats satisfaisants, mais les anciennes équations (VAN LAAR, Margules) sont plus simples à manipuler que les nouvelles (Wilson, NRTL, UNIQUAC) - l'équation (two suffix) à 1 seul paramètre est applicable seulement si les composants du mélange sont de même nature chimique et de même taille moléculaire.
- Si l'écart par rapport à l'idéalité est trop important (ex: solutions alcools - Hydrocarbures) la Wilson est la plus utilisée ou qu'elle a moins de paramètres que NRTL et UNIQUAC.
- L'avantage de UNIQUAC sur NRTL est qu'elle a deux paramètres au lieu de 3, elle ne dépend pas beaucoup de la température, elle est applicable pour les solutions de petites ou grandes molécules (polymères) mais elle est plus compliquée mathématiquement.

De nombreuses simplifications ont été portées pour ces modèles afin de réduire le nombre de paramètres par des approximations physiques:

Simplifications: En général les simplifications sont faites sur VANLAAR, WILSON, NRTL et UNIQUAC en réduisant le nombre de paramètres par des

Approximations physiques:

- VANLAAR: On peut la réduire à une équation à 1 paramètre pour des mélanges fluides non polaires, en remplaçant la constante  $A/B$  par le rapport des volumes molaires liquides:  $V_1^L/V_2^L$ .

- Wilson: On note:  $\lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(\frac{-\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right)$  les paramètres de Wilson

$V_i^L$ : vol. mol. liquid.

$\lambda_{ij}$ : paramètre énergétique caractérisant les interactions (i-j)

Les simplifications qu'on peut porter ici, est d'admettre que:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \text{ et } \lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{vi} - RT)$$

$\beta$ : facteur de proportionnalité

$\Delta H_{vi}$ : enthalpie de vaporisation de i pur à température donnée T.

Pour  $\beta$  donné l'équation devient à 1 seul paramètre.

En général on admet:  $\beta = 2/z$   $z$ : nombre de coordination ( $z=10$  cas idéal)

Tassios admet qu'en général:  $\beta = 1$ . [1, 29, 30]

- NRTL: En utilisant les mêmes arguments, Bruin et Prausnitz [33] ont pu montrer que c'était possible de réduire le nombre des paramètres ajustables de NRTL en émettant des hypothèses sur  $\alpha_{12}$  et en substituant le paramètre  $g_{ij}$  dans NRTL comme  $\lambda_{ij}$  dans la Wilson.

- UNIQUAC: La seule simplification proposée par ABRAMS et PRAUSNITZ [37] est d'écrire:

$$u_{11} = -\frac{\Delta u_1}{q_1} \text{ et } u_{22} = -\frac{\Delta u_2}{q_2}$$

$$\text{et que: } u_{12} = u_{21} = (u_{11} u_{22})^{1/2} (1 - c_{12})$$

$$\text{où } \Delta u_i = \Delta H_{vi} - RT$$

Le seul paramètre ajustable est:  $c_{12}$ .

Pour les mélanges polaires on admet que:  $c_{12} \approx 0.5$ . [1, 29, 30, 32, 33]

## IX.e) Calcul d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires:

IX.e.1: Cas isotherme: à température constante  $T$ , on essaie de construire les diagrammes  $y$  en fonction de  $x$  et  $P$  en fonction de  $x$ .

On admet aux faibles pressions que:  $f_i = 1$  dans l'équation (VII.2)

Les étapes sont les suivantes:

1. Trouver les tensions de vapeur  $P_1^0$  et  $P_2^0$  à la température  $T$  expérimentalement ou en calculant par des modèles empiriques tels (Clapeyron, Antoine, Redlich...).
2. On suppose qu'on a peu de points expérimentaux valables pour  $T$ : supposons avoir 5 valeurs, donc 5 valeurs de  $x_i$  correspondant à 5 valeurs expérimentales de  $y_i$  et  $P$ .

Pour chacun de ces points on calcule  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  à l'aide des équations

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^0} \quad \text{et} \quad \gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_2^0}$$

3. Pour chacun de ces points on calcule l'énergie d'excess  $G^E$  d'après  $G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$  où  $\gamma_1, \gamma_2$  sont calculés dans (2.)
4. On choisit un modèle du tableau I donnant  $G^E$  et on calcule les constantes de ce modèle de façon à minimiser la déviation entre  $G^E$  du modèle et celle calculée dans (3.) (méthode des moindres carrés).
5. Calculer  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  pour différentes valeurs de  $x$  au moyen des équations (IX.b.1) et (IX.b.2) ou bien directement des équations données dans le tableau pour différents modèles.

6. Pour chaque  $x_1$ : calculer  $y_1$  et  $P$  en résolvant les équations:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^0 \gamma_1}{P} \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{x_2 P_2^0 \gamma_2}{P}; \text{ combinées aux bilans:}$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad \text{et} \quad y_2 = 1 - y_1, \text{ les } \gamma_i \text{ sont calculés d'après (5.) et}$$

$$\text{on obtient ainsi } y = f(x) \quad \text{et} \quad P = f(x). \quad [1, 2]$$

## IX.e.2: Cas isobarique:

À une pression constante  $P$ , on construit deux diagrammes:

$$y = f(x) \quad \text{et} \quad T = f(x)$$

À pression faible:  $f_i = 1$ . Les étapes sont les suivantes:

1. Trouver les pressions de vapeurs  $P_1^0$  et  $P_2^0$  en fonction de  $T$  comme dans le cas isotherme à l'aide d'équations empiriques.
2. On suppose qu'on a des points expérimentaux valables à  $P$ , donc pour  $x_1$  on a  $y_1, T, P$  et  $x_2$ .

- Pour chaque point on calcule  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  comme dans le cas isotherme (2) où  $P_1^0$  et  $P_2^0$  sont évaluées à la température expérimentale de chaque point.
3. Pour chacun des points calculer  $G^E$  à l'aide de:  $G^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$  à  $T$  donnée (expérimentale).
  4. Choisir un modèle et trouver les constantes par les moindres carrés.
  5. Trouver les fonctions de  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  en fonction de  $x$  (eq. (I.b.1 et I.b.2))
  6. Choisir des valeurs de  $x_1$  de 0 à 1 et résoudre par itération (méthode essais et erreurs (try and error)) simultanément les équations  $y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^0(T)}{P}$  par rapport aux deux inconnues  $y_1$  et  $T$ :

Pour chaque  $x_1$  : - On suppose une température  $T$ .  
 - On calcule  $y_1$  et  $y_2$  pour cette température  
 - On vérifie si  $y_1 + y_2 = 1$ . Si oui on admet  $T$ , sinon on répète le calcul pour une autre  $T$  supposée.

Donc pour  $P$  fixé et  $x$  données, on trouve les valeurs d'équilibre  $y$  et  $T$ .  
 On peut faire le calcul autrement, pour  $P$  fixé et  $T$  données on calcule les valeurs d'équilibre  $y$  et  $x$  (en vérifiant les bilans  $y_1 + y_2 = 1$  et  $x_1 + x_2 = 1$ ).  
 Le calcul d'équilibre liquide-vapeur demande beaucoup de données, et nécessite l'application de méthodes numériques parfois compliquées, c'est pourquoi on recourt en général à la programmation sur ordinateur. [34].

Les valeurs obtenues par le calcul dépendent du modèle choisi donc des constantes qui dépendent à leur tour des valeurs expérimentales.

### III.f) Effet de température sur l'équilibre liquide-vapeur:

L'effet de température sur la fonction d'excès de Gibbs  $G^E$  est relié à  $S^E$  l'entropie d'excès. En général il y a une ou deux approximations qu'on peut faire sur  $S^E$ :

On a :  $G^E = h^E - T S^E$  ( $h^E$ : enthalpie d'excès.)

### 1- Cas d'une solution athermale:

Cette approximation implique:  $G^E = -TS^E$

Ce qui veut dire que les composants se melangent à T donnée sans changement d'enthalpie ( $h^E = 0$ )

Donc à une composition donnée  $\ln \gamma_i$  est independante de T et  $G^E/RT$  independant de T. [1, 6, 10]

### 2. Cas d'une solution reguliere:

On suppose:  $G^E = h^E$  ou  $S^E = 0$

Donc à une composition donnée  $\ln \gamma_i$  varie en fonction de  $1/T$  et  $G^E$  est independante de T. [1, 6, 10].

Ces deux approximations sont des cas extremes; En pratique, pour un domaine de temperature limitee, l'effet de celle-ci sur les coefficients d'activite  $\gamma_i$  peut être exprime par une equation empirique de la forme:

$$(\ln \gamma_i)_{x_i \text{ const}} = C + d/T \quad (\text{B.f.1})$$

C, d: constantes dependant de la composition.

La thermodynamique relie l'effet de temperature sur  $\gamma_i$  à l'enthalpie molaire partielle  $\bar{h}_i$  par une formule analogue a celle de Van't Hoff =

$$\left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right]_{x, P} = \frac{\bar{h}_i - h_i^0}{R}$$

où  $h_i^0$  est l'enthalpie de liquide pur i à T, P du systeme.

L'effet de temperature sur le calcul d'equilibre se trouve en premier lieu dans les pressions de vapeurs des composants purs ou fugacités des composants liquides purs.

Alors que les coefficients d'activite dependent de T et de x, mais leur dependance de T est negligeable devant celle des pressions de vapeur des composants purs liquides. En melange ideal, une augmentation de temperature de 10°C, fait augmenter les pressions de vapeur saturantes d'un facteur 1,5 à 2 fois (loi de Clapeyron, Antoine, [1], [4], [5]...), mais ne fait changer  $\gamma_i$  que d'un pourcentage faible. [1]

Donc pour un domaine restreint de temperature, on peut negliger l'effet de temperature sur  $G^E$  pendant le calcul d'equilibre liquide vapeur.

### Ex. 9) Coefficient d'activité à dilution infinie:

Les coefficients d'activité à dilution infinie sont particulièrement utiles pour le calcul des paramètres ou constantes dans l'expression de l'énergie d'excs de Gibbs :

Exemple: VANLAAR: on a:  $G^E = A x_1 x_2 (x_1 A/B + x_2)^{-1}$

d'où  $RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + A/B \frac{x_1}{x_2}\right)^{-2}$

$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + B/A \frac{x_2}{x_1}\right)^{-2}$

à la limite :

$x_1 \rightarrow 0$  ou  $x_2 \rightarrow 0$

$\lim_{x_1 \rightarrow 0} RT \ln \gamma_1 = RT \ln \gamma_1^\infty = A$

$\lim_{x_2 \rightarrow 0} RT \ln \gamma_2 = RT \ln \gamma_2^\infty = B$

donc ayant les  $\gamma^\infty$  on peut tirer les constantes.

De même pour un autre modèle à 2 ou 3 paramètres mais dans ce cas on utilise une méthode indépendante pour le calcul du 3<sup>em</sup> paramètre.

Récemment des méthodes expérimentales relativement simples ont été développées pour la détermination rapide des  $\gamma^\infty$ , basées sur la CPG et l'ébulliométrie. [21, 22, 23, 29, 24, 25, 8, 14, 15, 17, 20]

Schreiber et Eckert [30] ont montré que si l'on pouvait établir une relation entre  $\gamma_1^\infty$  et  $\gamma_2^\infty$  expérimentalement ou par une corrélation, il serait possible alors de prévoir l'équilibre liquide sur tout le domaine de composition. [1]

Pour des liquides totalement miscibles, l'équation de Wilson est applicable. Les paramètres  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  peuvent être déterminés par résolution du système de deux équations symétriques :

$$\begin{cases} \ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} + 1 \\ \ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} - \Lambda_{12} + 1 \end{cases}$$

Pierrotti et Deal, Derr [27] ont présenté une corrélation pour le calcul de  $\gamma^\infty$  des systèmes binaires, elle est utilisée pour prévoir  $\gamma^\infty$  de l'eau, des hydrocarbures, composants organiques idéaux (esters, alcools, aldéhydes, cétones...) dans le domaine de température [25 - 100°C]. Aussi des équations et des tables pertinentes ont été publiées par Treybal. [1, 31]



## X: Détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur:

### X.A: Techniques utilisées:

Il existe deux techniques principales pour l'étude des équilibres liquide-vapeur:

#### X.A.1: Technique de distillation:

Elle consiste à alimenter par un mélange de composition fixe à débit constant un appareil représentant un ou plusieurs plateaux théoriques, et tirer les phases vapeur et liquide résultantes en continu. Ceci nécessite un contrôle strict des débits, pression et des quantités considérables de mélange.

Pour régler ces problèmes on recourt à la recirculation, c'est à dire on travaille à reflux total jusqu'à l'obtention du régime permanent aux conditions voulues, ensuite on procède aux prélèvements des échantillons des deux phases pour analyse. Cette technique est applicable pour un large domaine de température et de pression, mais ordinairement  $P$  varie de 50 mmHg à quelques atmosphères. Les tailles des charges sont modérées (50-500 ml), le régime permanent est établi au bout de  $\frac{1}{2}$  heure à 1 heure. [8]

X.A.2: Technique d'équilibre: Elle consiste à établir l'équilibre liquide-vapeur dans une enceinte thermostatée et prélever des échantillons d'une ou des deux phases pour analyse, et mesurer la pression. Cette technique est moins utilisée que la technique de distillation, elle est adaptée aux mesures à température constante mais l'appareil est en général très simple. Elle nécessite aussi la purification et un dégazage très poussés de l'appareillage, surtout aux faibles pressions, ce qui n'est pas toujours facile. Son mode opératoire est direct: il consiste à observer  $T, P$  après l'équilibre, ensuite prélever des échantillons et analyser ou bien obtenir par bilans et équations d'état les compositions des deux phases. [8].

### XI.B: Mesures (types de données) $P-T-x$ et $P-T-x-y$ : [13, 14, 15]

Il existe deux sortes de données que l'on peut obtenir:

XI.B.1:  $P-T-x$ : ces données sont obtenues en mesurant la pression totale et la température du système avec une charge de composition connue.

Les mesures  $P-T-x$  peuvent être effectuées dans des appareils très simples, elles ne nécessitent pas de prélèvement ni analyse et ainsi on évite les erreurs de celle-ci.

Pour ces mesures, les systèmes sont clos, la composition de la charge est déterminée par pesée. On utilise un bilan de masse pour déterminer la composition du liquide. Cependant la PTx a ces inconvénients:

- (a) Un dégazage complet est nécessaire.
- (b) On ne peut contrôler facilement si l'équilibre est atteint.
- (c) Les compositions du liquide et vapeur dépendent du modèle utilisé pour le calcul par bilan.
- (d) L'équation d'état utilisée doit prévoir la densité de vapeur correctement afin d'établir un bilan massique correct.
- (e) Un contrôle de T et P est nécessaire.
- (f) On ne prend pas en compte les interactions dans la phase vapeur pendant l'établissement du bilan.
- (g) Les impuretés et les gaz inertes jouent un grand rôle et peuvent introduire des erreurs non pris en compte par le bilan.

II.B.2: P-T-x-y: sont obtenues en mesurant P, T, et la composition des phases liquide (x) et vapeur (y). Parmi ces avantages on cite:

- Elle ne nécessite pas un contrôle de T° pour les mesures isothermes, la T° est contrôlée par la pression.
- Des mesures directes sont effectuées pour obtenir P, T, x, y, ce qui permet le calcul direct des coefficients d'activités et d'autres propriétés.
- On évite les erreurs introduites par les bilans de masse.
- L'équilibre peut être vérifié par l'invariante de T ou P ou même des compositions de phases.
- L'équilibre obtenu ne nécessite pas une grande précision de la mesure de T, surtout lorsqu'on veut tracer les diagrammes  $y=f(x)$ ,  $\gamma=f(x)$  ou  $\alpha$  (volatilité relative) =  $f(x)$  déterminés par PTxy et qui sont peu influencés par T.
- Les erreurs dues aux impuretés dans la PTxy peuvent être évitées en utilisant une technique d'analyse adéquate et une purification préliminaire des produits.
- La PTxy est indépendante du modèle utilisé, les compositions sont déterminées directement et on peut vérifier ces données et les exploiter en utilisant les modèles.

- Les mesures PTxy permettent de suivre le comportement réel dans les deux phases, prenant en compte: les interactions, l'homogénéité, ainsi que d'autres phénomènes qui ne sont pas pris en compte par les bilans dans la PTx.
- Dans la PTxy le degasage du système avant chaque mesure n'est pas nécessaire, ce qui facilite le mode opératoire -
- Enfin les données PTxy sont en général obtenues par des appareils à recirculation facilitant les prélèvements des échantillons des deux phases ce qui n'est pas autant facile dans des appareils utilisant la technique d'équilibre comme la méthode à la bombe et les appareils statiques (voir C.1 et C.3)

## XI.C. Différents types d'appareillages d'étude d'équilibre liquide-vapeur:

On distingue cinq classes d'appareils mais qui utilisent soit la technique de distillation soit la technique d'équilibre:

### C.1: Méthode à la bombe et appareillages statiques:

L'appareillage comporte un chauffage électrique permettant de maintenir une température constante, un agitateur et des prises d'échantillons.

L'équilibre est atteint quand la pression ne varie plus. La précision des résultats est bonne tant que l'une des phases n'est pas trop faible mais la méthode ne permet pas l'exploration de tout le domaine d'équilibre - [7, 11]

D'autres appareils ont été développés en se basant sur le même principe et sur la même technique [7, 11, 14, 35]

Parmi les avantages on cite: la simplicité de l'équipement - les charges sont de petite taille - contacte intime des phases avec l'agitation.

Parmi les inconvénients: - les gaz inertes ou les contaminants très volatils ne permettent pas une mesure de P exacte, il est nécessaire de chauffer et évacuer l'enceinte avant de charger - il faut minimiser les lignes d'échantillonnage afin de ne pas perturber le système - le prélèvement d'un volume de vapeur perturbe l'équilibre et fait chuter la pression, créant une phase liquide de composition différente de l'équilibre - On obtient en général avec ce type d'appareils des données PTx qui ont peu d'avantages (voir XI.B) car les PTxy sont moins faciles à obtenir et l'appareil devient compliqué à concevoir et à contrôler - L'agitation est nécessaire dans ces appareils - le temps du régime permanent est long - (2h en moyenne)

C.2: Appareils dynamique: L'appareil consiste en une enceinte à distiller connectée à un condenseur et un receveur. On prélève un échantillon de vapeur condensée et de liquide de l'enceinte pour déterminer leur compositions, l'appareil fonctionne en continu sous pression ou sous vide. Cependant ils nécessitent un stock important de mélange de sorte que cette méthode est plus pratiquée en unités pilotes qu'en laboratoire - Ces appareils nécessitent aussi un contrôle strict et continu des débits et de la pression et de la température en même temps, ce qui ne facilite pas l'étude sans régulation de deux facteurs d'équilibre au moins. [7, 11]

C.3 Ébulliométrie - Points de rosée: Le problème se résume à l'étude d'équilibre liquide-vapeur correspondant à une phase vapeur nulle. Pour cela il suffit de reprendre le principe de l'appareil à recirculation (voir C.4) et l'adapter à fonctionner avec une quantité de vapeur très faible. On aboutit ainsi à l'ébulliomètre. [4]

Quant au points de rosée, l'appareil est un système cylindre-piston réalisé par du mercure (Hg) qu'on peut refouler sous pression à  $T$  constante. Au fur et à mesure qu'on introduit du mercure dans la cellule on note le volume résiduel de vapeur  $V$ . Le tracé  $P-V$  présente alors une discontinuité au moment où le condensat apparaît (point rosée) [7, 8]. L'ébulliomètre est utilisé dans des conditions spéciales pour déterminer des propriétés tels que  $\gamma^\infty$  ou même déterminer la pression de façon indirecte, il ne peut être utilisé pour l'étude d'équilibre dans un large domaine. [7, 8, 11, 14, 15, 16, 20, 21]

Les points de rosée a ces avantages pour la détermination des conditions critiques sans analyse et donne des données du volume spécifique des mélanges aux pressions élevées. [7, 8, 11]. Cependant on ne peut l'utiliser pour une température au dessous du point de congélation de Hg - Les produits doivent être très purs - Ça nécessite beaucoup d'expérience afin de définir complètement et exactement les phases en équilibre sur tout le domaine de composition liquide et vapeur.

C.4: Appareils à recirculation: Ce sont les appareils les plus répandus. Il existe deux types de recirculation {  
[7, 9, 11, 13, 14, 18, 19, 20] } - recirculation de vapeur.  
- recirculation de vapeur condensée (distillation continue)

Dans le premier type on fait circuler la vapeur à travers un système et on la ramène à un contact répété avec le liquide jusqu'à ce qu'aucun changement ne soit détecté. Ces appareils nécessitent: une grande étanchéité - les quantités de vapeur et de liquide doivent rester constantes durant la circulation. Il faut éviter aussi les pertes de charges (pression), l'entraînement, la condensation et les pertes pendant les prélèvements de la phase vapeur, ce qui complique l'appareillage nécessitant une pompe, un réservoir de détente, des vannes régulatrices, le vide -- etc --. Ce type a été utilisé particulièrement aux basses températures.

Dans le deuxième type qui est le plus intéressant, consiste en un bouilleur pour générer la vapeur qui sera condensée et recyclée encore une fois au bouilleur jusqu'à obtenir le régime permanent (équilibre) caractérisé par l'invariance de  $T^\circ$  ou  $P$ , et on procède aux prélèvements de liquide et du condensat pour l'analyse et la détermination des compositions des deux phases. Parmi les avantages on cite:

- 1) La simplicité de l'appareillage: il peut être conçu uniquement de verre.
- 2) On obtient l'équilibre en un temps très court par rapport aux appareillages statiques ou dynamiques (30-45 mn)
- 3) L'agitation n'est pas nécessaire ou que la recirculation joue ce rôle.
- 4) Il n'est pas nécessaire de contrôler tout les paramètres.
- 5) Ces appareils sont économiques du point de vue charge utilisée (50-300 ml)
- 6) Ils peuvent être utilisés sous pression ou sous vide.
- 7) On obtient avec ces appareils des données  $(TP_{xy})$  ou  $(PT_{xy})$  facilement et directement et qui sont plus avantageuses que les données  $PT_x$  ou  $TP_x$  qu'on obtient en général dans les appareils statiques.
- 8) Les prélèvements dans ces appareillages sont très simples et ne demandent pas une grande précaution - comme dans les appareils statiques car on prélève des échantillons liquides dans les deux cas (liquide et condensat)
- 9) Pour refaire ou effectuer une autre mesure on change seulement deux paramètres ( $T$  ou  $P$  et composition) sans nécessité de vidange total et de dégazage complet du système (cas des appareils statiques)

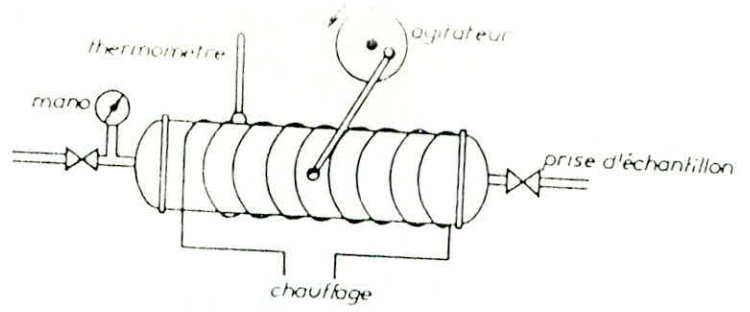
10) Les prélèvements et analyses sont directes et affectent très peu l'équilibre, les pertes sont négligeables - alors que dans les appareils statiques les mesures et analyses directes d'échantillons sont difficiles et on passe en général par la pesée de l'enceinte, ou la solubilité dans un liquide ou une méthode d'analyse indirecte -

11) Ce type d'appareillage est utilisé dans un large domaine de  $T$  de pression et quelque soit la nature ou le nombre de composants (pourvu que le nombre d'étages théoriques de distillation soit suffisant) [10].

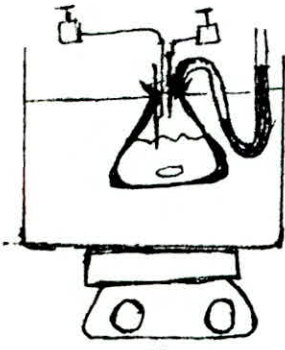
Il y a peu de problèmes rencontrés: comme l'entraînement, la condensation, le surchauffage mais qui sont facilement surmontables, et facilement détectables. [8, 11, 19, 20]

Ces avantages nous ont emmenés à la réalisation d'un appareillage à recirculation, et qui sera décrit dans la partie expérimentale.

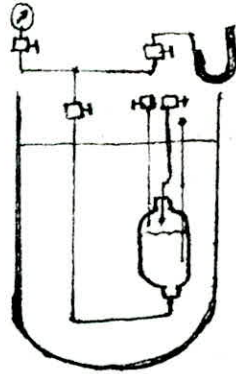
Les figures de 1 à 15 montrent différents types d'appareillages réalisés -



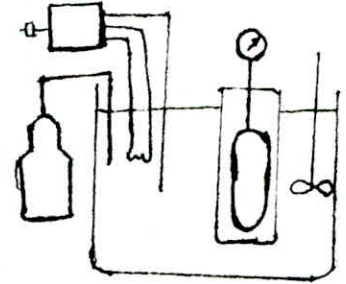
methode  
à  
labombe [7,11]



[17]

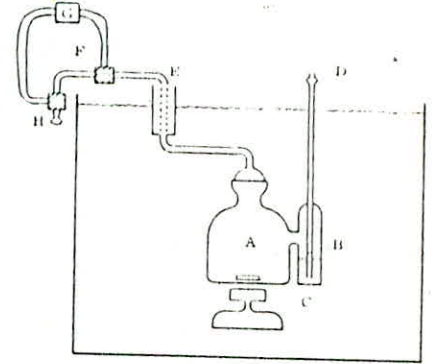


[14,16]

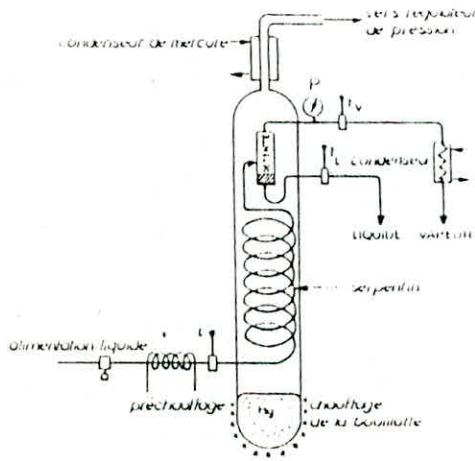


[14]

Appareils statiques

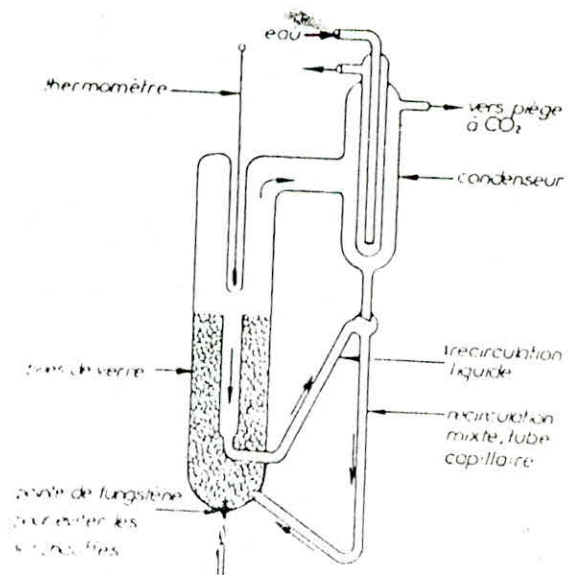
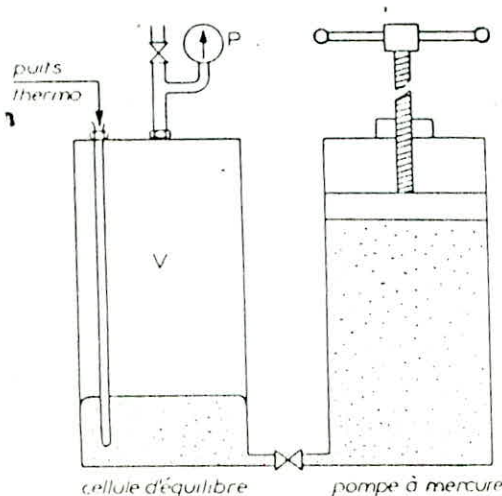


[10]



[7,11]  
Appareil dynamique (en continu)

cellule  
de  
détermination  
de points  
de rosée  
[7,11]



ebulliometre  
[7,11]

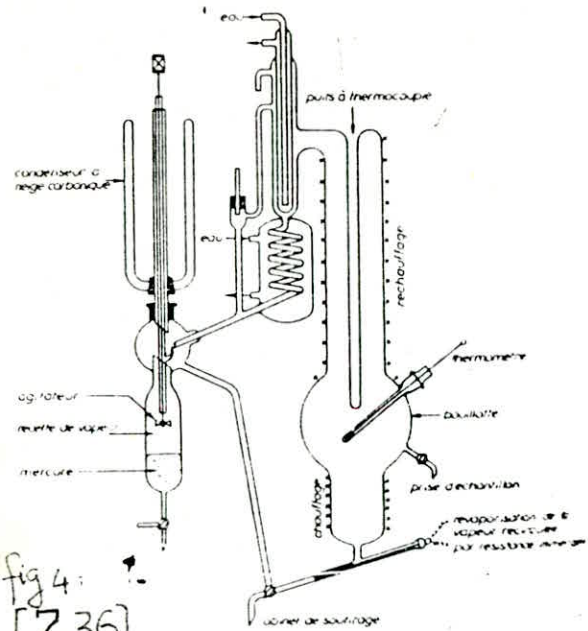


fig 4:  
[7,36]

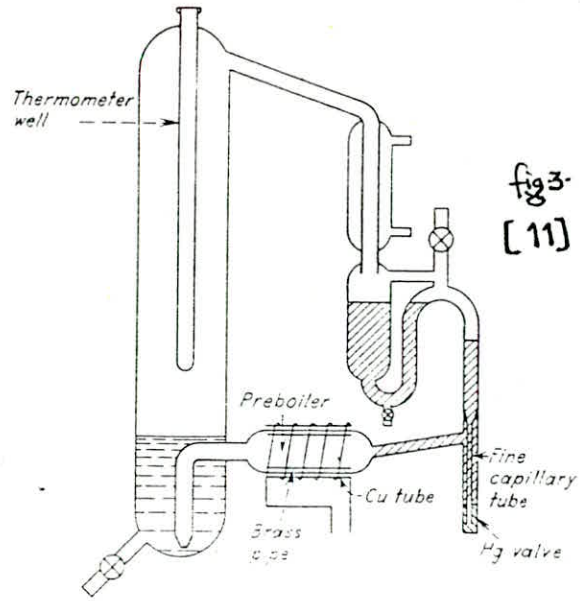


fig 3  
[11]

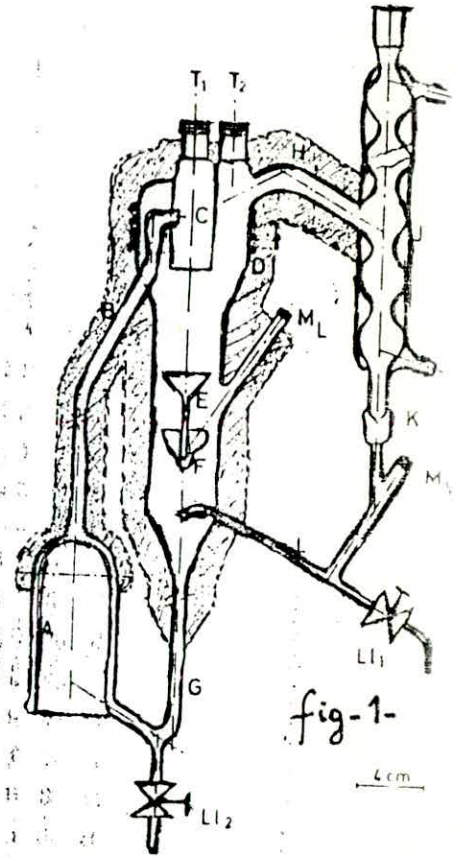
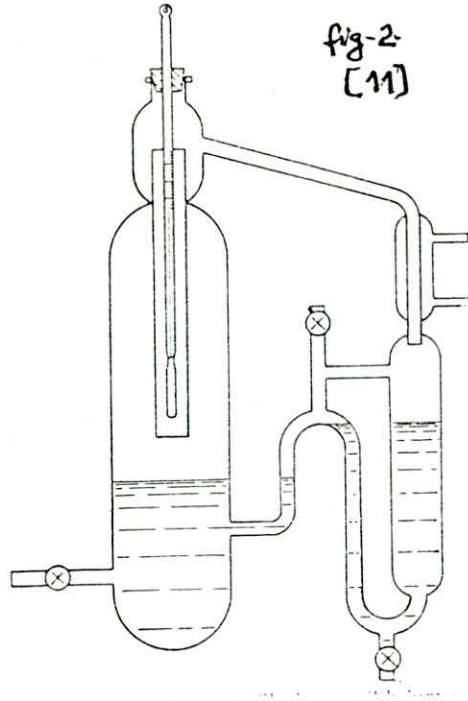


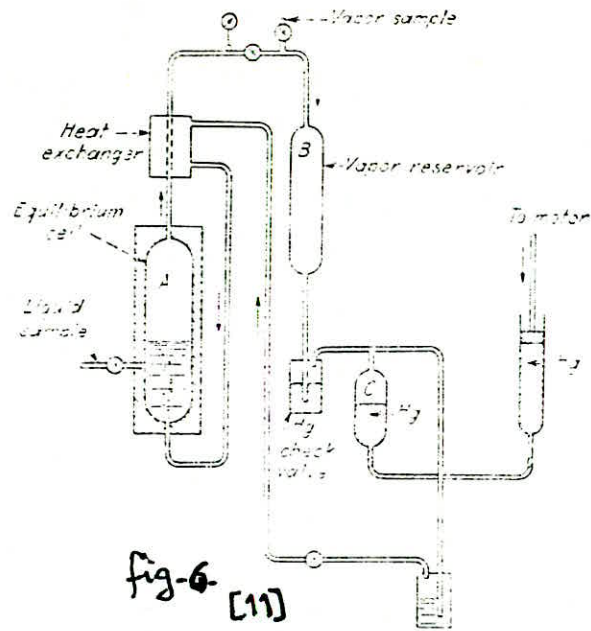
fig-1-

4 cm

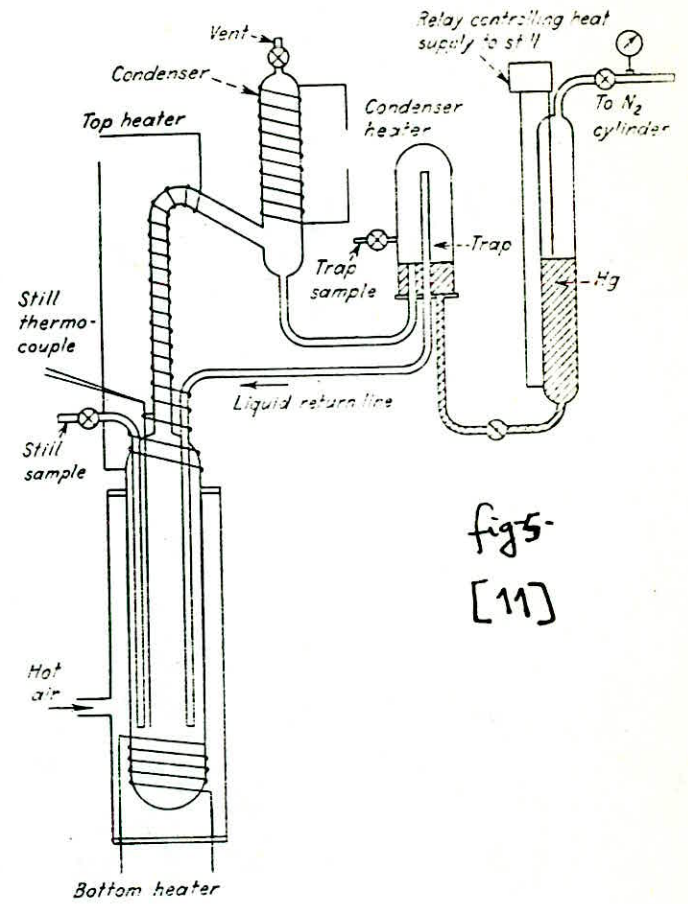
[13,36]

fig 1,2,3,4: Appareils à recirculation de condensat





Appareils à recirculation de vapeur



Appareil à recirculation à haute pression

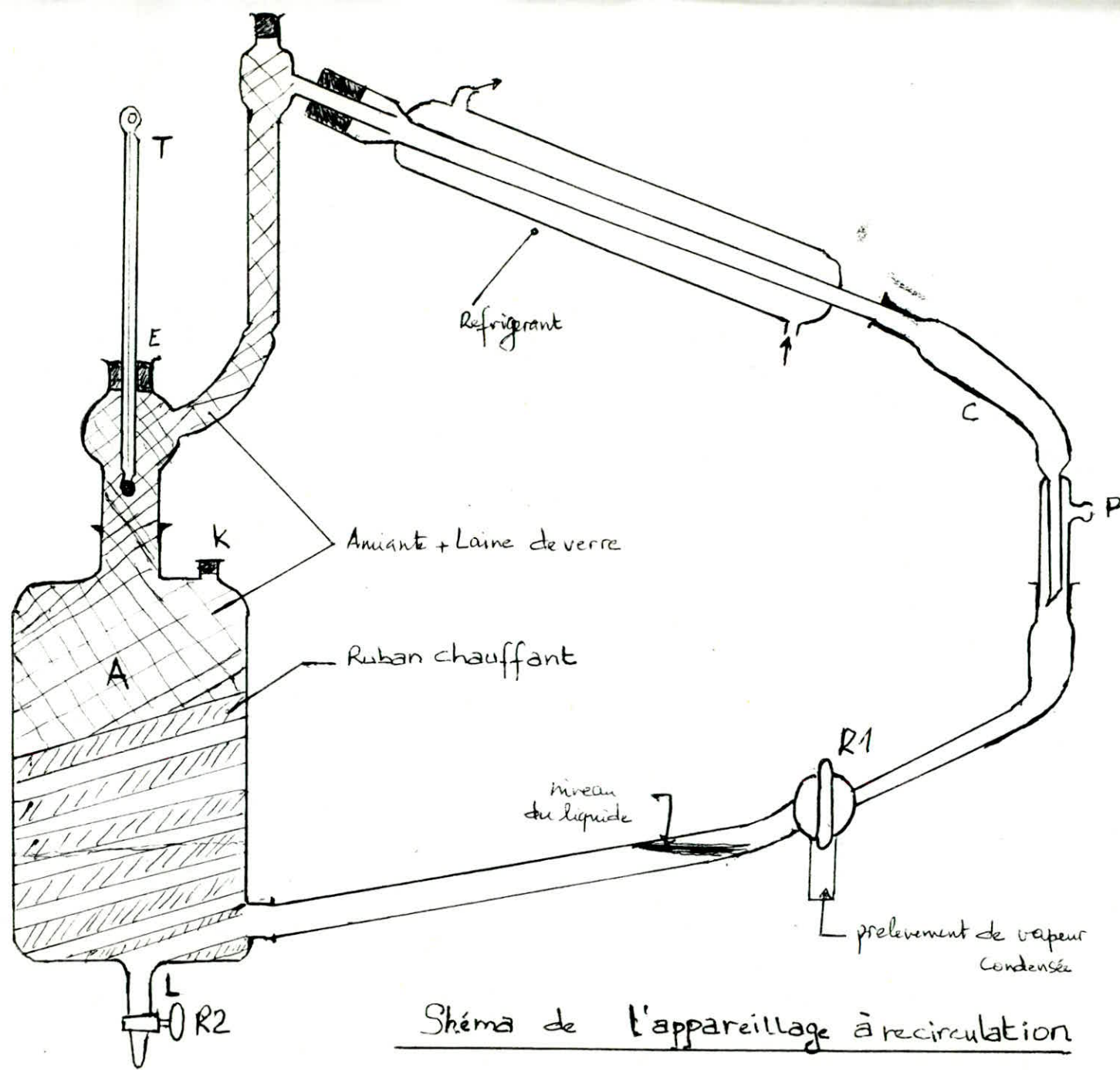
**PARTIE  
EXPERIMENTALE**

## Introduction

Cette partie a pour objet la description de l'appareillage à recirculation réalisé, et son mode opératoire. Ensuite on procède aux essais dans cet appareillage, pour l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-vapeur du système (eau-éthanol) à pression atmosphérique. Ces données seront vérifiées par les tests de consistence de Redlich-Kister et de Broughton-Bearby, pour déterminer l'essai le plus consistant et tracer son diagramme  $T-x-y$  et  $x-y$ . Les modèles de Wilson et VAN LAAR seront utilisés pour l'analyse de ces données expérimentales. Enfin on citera les avantages et problèmes rencontrés et les améliorations qu'on peut porter pour réduire les erreurs.

## I. Description de l'appareillage:

- L'appareillage réalisé est du type à recirculation de vapeur condensée. Il est composé de :
- 1- Flacon (A) de capacité 1000 ml, à 2 tubulures hautes et deux tubulures basses. Le flacon sert comme rebouilleur de la solution à étudier.  
La tubulure haute (K) sert pour l'alimentation.  
La tubulure basse (L) sert pour le prélèvement de la phase liquide.
  - 2- Le conduit (B) est une colonne à distiller de vigreux (pour éviter l'entraînement des gouttes de liquides par la vapeur) sert à dégager la vapeur pour la conduire jusqu'au condenseur.
  - 3- Un réfrigérant Liebig (C) pour faciliter l'écoulement du condensat et le recirculer jusqu'au fond du flacon (A).
  - 4- Le robinet (R1) est un robinet en T servant pour les prélèvements du condensat.  
Le robinet (R2) est un robinet à passage direct pour le prélèvement d'échantillon de liquide en équilibre avec la vapeur.
  - 5- La température est mesurée à l'aide du thermomètre à mercure (T) placée en (E) permettant la mesure de la température de la vapeur et placé de façon que sa bulbe soit en bon contact avec la région d'équilibre et que l'on puisse lire aisément les graduations sans perturbation et sans confusion. La température de la phase liquide n'est pas lue à cause du surchauffage du liquide.
  - 6- Le moyen de chauffage est un ruban chauffant, branché à un rototransformateur donnant des tensions de 0 à 220 volts. Chaque graduation sur le rototransfo donne un % du voltage maximal (220V) et par suite de cela une certaine quantité de chaleur est dégagée de la résistance dans le ruban, et transmise à la solution dans le flacon (A). Le ruban est enroulé uniformément autour de (A). Afin d'éviter les pertes de chaleur et la condensation de vapeur dans (B), on calorifuge celle-ci par de l'amiante et de la laine de verre.
  - 7- Pour maintenir la pression atmosphérique dans l'appareil, l'ouverture (P) dans la corde (qui est une allonge à distiller sous vide) est laissée en contact de l'air atmosphérique, dont la pression est lue à l'aide d'un baromètre dans le laboratoire.



8- Les analyses seront effectuées à l'aide d'un réfractomètre du type ATAGO-3T à thermomètre digital, à température ambiante.

II. Mode Operatoire: Le mode opératoire exigé par cet appareillage est simple, et on peut travailler par deux méthodes:

- soit en augmentant la température
- soit en diminuant la température -

a/ Par diminution de température:

- On prépare une solution d'éthanol-eau (quantité optimale = 250 ml) à 20% en volume d'éthanol technique. (l'eau est une eau distillée commerciale)
- On met la charge dans le flacon (A) par la tubulure (K)
- On bouche toutes les tubulures par des bouchons en liège.
- On alimente le réfrigérant par l'eau de robinet -
- On branche le rototransformateur -
- On l'ajuste de façon à obtenir un reflux constant:  $3/2$  ml/min (30 gouttes/min), comptés du bout de la conduite (C), ce qui correspond à une tension 40% (88 volts)
- On laisse le système fonctionner et la vapeur recirculer pendant 30-40 min jusqu'à ce que le régime permanent soit obtenu (caractérisé par l'invariance de la température lue sur le thermomètre).
- On lit la température - On prélève des échantillons de liquide et de condensat au moyen des robinets (R1) et (R2) respectivement dans des tubes à essais refroidis par de la glace (on prend 1 ml environ de chaque phase) -
- On mesure les indices de réfraction des deux échantillons, après avoir étalonné le réfractomètre à l'eau distillée -
- On prélève encore 20 ml de la solution dans le flacon (A) et on les remplace par 20 ml d'éthanol pur. Ensuite on diminue le chauffage par réglage du rototransfo (en diminuant le % de tension) de façon à garder le même reflux. On procède de la même façon que précédemment pour obtenir de nouvelles valeurs de la température et des compositions des deux phases -

b/ Par augmentation de température:

- la même charge optimale : 250 ml.  
une solution concentrée à 96% vol d'éthanol.
- On ajuste le rototransfo à une tension 27% (60 volts) ce qui correspond à un reflux 8-10 ml/min.
- On laisse le système jusqu'à l'obtention du régime permanent au bout de 50-60 min
- On procède au prélèvement et à l'analyse et on lit la température.
- On prélève 15 ml de la solution et on ajoute 15 ml d'eau distillée, puis on augmente la chauffe graduellement de façon à garder même reflux et on refait le même travail

Remarques:

- 1) Le premier mode opératoire a certains avantages sur le deuxième:
    - Le régime permanent est atteint rapidement
    - Il évite les perturbations et les erreurs dues au surchauffage pendant l'augmentation de  $T^{\circ}$ .
    - Les pertes de chaleur sont diminuées par augmentation de la concentration d'alcool.
- mais le démarrage dans le premier mode prend plus de temps que dans le deuxième.

### III. Résultats:

#### III.1: Courbes d'étalonnage:

a. courbe d'étalonnage du rototransformateur: à chaque % correspond une température on utilise comme solution de l'eau distillée:

% V <sub>rot</sub>	27	30	35	38	40
T° (°C)	79	83	88,5	92,5	95.

b. Courbe d'étalonnage du refractometre:  $n_D^{20} = f(\% \text{ mol d'ethanol})$

Propriétés des substances pures:

	Poids	t° <sub>eb</sub>	$n_D^{25}$	$d_4^{20}$
Eau	18,00	100	1,3348	0,997
Ethanol	46,07	78,4	1,3594	0,789.

Afin d'obtenir les compositions des phases en équilibre à partir de l'analyse des échantillons par refractométrie nous avons établi une courbe d'étalonnage  $n_D^{20} = f(\% \text{ mol d'ethanol})$

Les indices de refraction ont été mesurés à T° ambiante, ensuite convertis à 20°C par la formule:

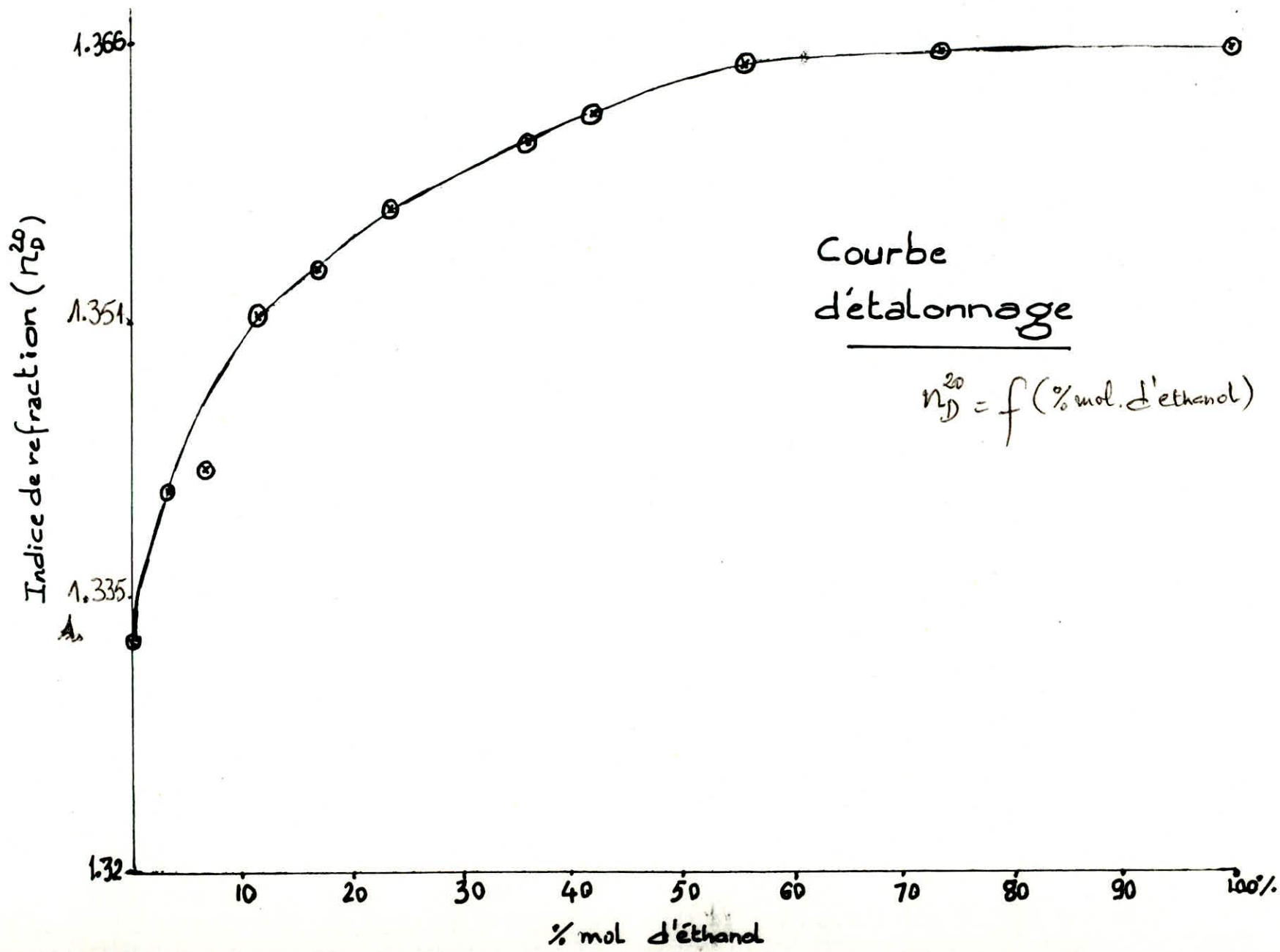
$$n_D^t = n_D^{t'} + 4 \cdot 10^{-4} (t' - t)$$

Le refractometre est du type ATAGO-3T à thermometre digital. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

V(ml) d'ethanol	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
V(ml) eau	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
% mol ethanol	3,33	7,19	11,72	17,13	23,66	35,97	41,97	55,36.
$n_D^{20}$	1,3410	1,3423	1,3510	1,3534	1,3568	1,3603	1,3620	1,3648
V(ml) ethanol	0,9	1,0						
V(ml) eau	0,1	0,0						
% mol ethanol	73,62	100						
$n_D^{20}$	1,3654	1,3656.						

$$n_D^{20}(\text{eau}) = 1,3341$$





### III.2: Résultats obtenus:

Pour vérifier le fonctionnement de l'appareillage, on a effectué deux essais avec le système binaire (eau-éthanol) à pression atmosphérique.

Le tableau I - donne les résultats expérimentaux du premier essai pour l'intervalle de  $T^\circ$  de 79 à 95 °C selon le premier mode opératoire. Les analyses ont été effectuées à l'aide du réfractomètre ATAGO 3T puis on convertit les indices de refraction à la température 20°C par la formule précédente.

Le tableau II donne les valeurs du deuxième essai pour une intervalle de température (79,5 à 98°C) selon le deuxième mode opératoire.

On présente dans les tableaux : la température, les indices de refraction  $n_D^{20}$  pour les phases analysés, et les compositions des phases interpolées d'après la courbe d'étalonnage.

Le tableau III montre les résultats obtenus par R.N. PAUL [35] obtenus avec l'appareil d'Othmer modifié [20, 35, 36, 37]

Les tableaux I-a et II-a donnent les coefficients d'activité calculés par la formule :  $\gamma_i = \frac{y_i P_{tot}}{x_i P_i^\circ}$

où  $P_i^\circ$  est la pression de vapeur de  $i$  pur calculée à la température donnée par l'équation d'Antoine

$$\ln P_i (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(K)+C}$$

Les constantes A, B, C pour les deux composants sont tirées de la référence [1].

Tableau I: (Essai n° 1)

T (°C)	$n_D^{20}$ (liq)	$n_D^{20}$ (vap)	x % mol (liq)	y % mol (vap)
79	1.3651	1.3655	62.5	76.50
80.5	1.3624	1.3651	<del>42.56</del>	62.50
82.5	1.3568	1.3645	23.25	54.50
84	1.3553	1.3650	20.50	58.00
86.5	1.3523	1.3637	13.25	49.75
87	1.3546	1.3651	19.25	57.50
87.5	1.3548	1.3630	19.50	46.00
89	1.3493	1.3620	10.33	42.25
92	1.3534	1.3605	16.30	36.30
95	1.3422	1.3562	3.75	22.50

Resultats experimentaux du systeme eau-Ethanol à 760 mmHg.  
Essai n° 1:

Tableau II: (Essai n° 2)

T (°C)	$n_D^{20}(\text{liq})$	$n_D^{20}(\text{vap})$	$x$ % mol (liq)	$y$ % mol (vap)
79.5	1.3648	1.3654	56.75	63.5
80.2	1.3646	1.3651	55.36	58.5
82	1.3642	1.3645	53.2	55.00
84	1.3591	1.3613	34.5	37.5
88	1.3556	1.3558	21.00	21.66
89.5	1.3568	1.3570	23.66	23.75
90.5	1.3520	1.3538	13.75	17.65
91.0	1.3514	1.3538	12.55	17.65
94.5	1.3412	1.3530	5.95	13.75
98	1.3418	1.3492	3.25	10.00

RESULTATS experimentaux du systeme eau-Ethanol à 760 mmHg

Essai n° 2

Tableau III :

$T(^{\circ}C)$	$X_{ETH}$ % mol	$Y_{ETH}$ % mol	$\gamma_1$	$\gamma_2$
79.2	58.25	69.02	1.147	1.636.
80.65	40.25	60.85	1.383	1.360
82.25	26.10	55.89	1.844	1.163
83.51	18.63	51.71	2.275	1.104
86.1	10.51	45.52	3.189	1.023
90.45	6.41	36.9	3.629	1.398
92.2	4.39	29.01	3.939	1.047
96.1	1.5	14.25	4.963	1.026

Resultats experimentaux obtenus par R.N. PAUL [14]  
dans l'appareil d'Othmer modifie pour le systeme eau-Ethanol à 760 mmHg

Tableau 3.a:

$T(^{\circ}C)$	$x_{eth}$ % mol	$y_{eth}$ % mol	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E/RT$
79	62.5	76.5	1.19936	1.404	.2410
80.5	42.66	62.5	1.3534	1.3791	.3134
82.5	23.25	54.5	2.0034	1.1537	.2713
84	20.5	58	2.2826	.9687369	.1439
86.5	13.25	49.75	2.7550	.96306	.101628
87	19.25	57.5	2.1509	.8582	0.024
87.5	19.5	46	1.6671	1.0729	.1563
89	10.33	42.25	2.7333	.972371	0.0787
92	16.3	36.3	1.333	1.0256	0.068
95	3.75	22.5	3.2232	.97053	0.0151

Resultats experimentaux du systeme eau-ethanol à 760 mmHg

- Essai n°1 - Les Constantes d'Antoine sont :

	A	B	C
Ethanol	18.3036	3816.44	-46.13
Eau	18.9119	3838.98	-41.68

Tableau 4.2:

T(°C)	$x_{eth}$ % mol	$y_{eth}$ % mol	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E/RT$
79.5	56.75	63.5	1.075	1.8533	0.30788
80.2	55.63	58.5	0.9829	1.9964	0.2972
82	53.2	55	0.9008	1.90904	0.24705
84	34.5	37.5	0.87693	1.7497	0.3211
88	21	21.66	0.715421	1.55578	0.2788
89.5	23.66	23.75	0.6585	1.4795	0.20024
90.5	13.75	17.65	0.81166	1.3615	0.2375
91	12.55	17.65	0.8731	1.3177	0.2242
94.5	5.95	13.75	1.2638	1.12596	0.1255
98	3.25	10	1.486	1.00496	0.017673

Resultats experimentaux du systeme eau ethanol à 760 mmHg

- ESSAI N°2 -

	A	B	C
Ethanol	18.3036	3816.44	-46.13
Eau	18.9119	3838.98	-41.68

### III. Comparaison (étude de la consistence des résultats):

#### III.1: Tests de consistence:

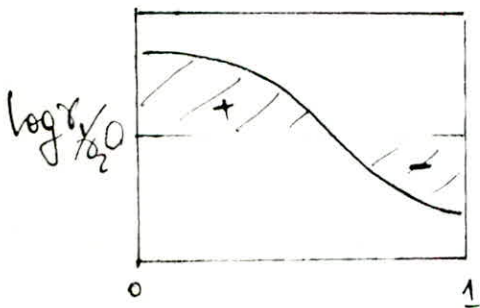
Les tests de consistence dérivent de relations thermodynamiques des systèmes binaires. d'après la relation de Gibbs-Duhem:

$$\left[ \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} / \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right]_{T,P} = - \frac{x_2}{x_1}$$

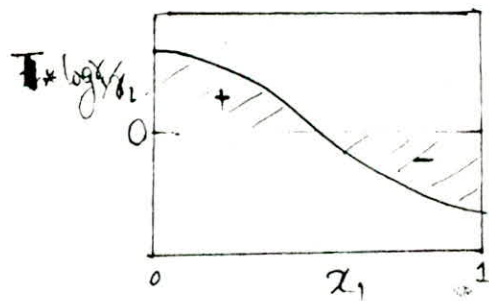
Ceci montre que le rapport des pentes des courbes ( $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ ) =  $f(x_1)$  est proportionnel au rapport des fractions molaires pour chaque composition. Ceci nous donne donc un test de consistence thermodynamique des données expérimentales.

REDLIECH et Kister ont proposé de tracer:  $\log \gamma_1/\gamma_2$  en fonction de  $x_1$  et déterminer les aires au dessus et au dessous de la courbe limitée par la ligne  $\log \gamma_1/\gamma_2 = 0$  et étendue jusqu'à  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 1$ . Si les aires sont égales, les données sont consistantes.

Broughton et Bearly recommandent le même test mais avec la fonction  $(T * \log \gamma_1/\gamma_2) = f(x_1)$  qui ils admettent indépendante de la température.



Test de Redlich-Kister



Test de Broughton-Bearly.

#### III.2 Résultats des tests:

Les tableaux 3-b et 4-b ainsi que les figures 1 et 2 illustrent les tests de consistence thermodynamiques déjà cités.

Les deux tests montrent bien que les données de la première série d'essai sont les plus consistantes. Les aires au dessus et au dessous de  $\ln \gamma_1/\gamma_2 = 0$  ou  $T * \ln \gamma_1/\gamma_2 = 0$  sont presque égales (-20.7 et +22.2), alors que dans la 2<sup>ème</sup> série elle sont de (-21,5 et +2,45). Donc c'est le premier essai qui sera pris en considération pour le tracé de T-x-y et x-y et pour le calcul par les modèles.



La figure 3-a montre l'allure du diagramme T-x-y.

On signale également que la fonction d'excès de Gibbs est calculée pour la phase liquide par l'équation:

$$G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

La figure 3-b montre l'allure de la courbe  $\gamma = f(x)$ .

Tableau 3.b :

T (°C)	X <sub>eth</sub> (% mol)	Y <sub>eth</sub> (% mol)	Log $\gamma_1/\gamma_2$	t * log $\gamma_1/\gamma_2$
79	62.5	76.5	-0.1579	-12.472
80.5	42.66	62.5	-0.01886	-1.5179
82.5	23.25	54.5	0.5518	45.53
84	20.5	58	0.8571	71.994
86.5	13.25	49.75	1.0510	90.92
87	19.25	57.5	0.9187	79.93
87.5	19.5	46	0.4407	38.562
89	10.33	42.25	1.0336	91.986
92	16.30	36.3	0.2622	24.12
95	3.75	22.5	1.200	114.03

Valeurs pour les tests de consistance de l'essai N°1.

Tableau 4.b:

T(°)	$x_{eth}$ % mol	$y_{eth}$ % mol	$\log x_1/x_2$	$t * \log x_1/x_2$
70.5	56.75	63.5	-0.54463	-43.298
80.2	55.63	58.5	-0.7086	-56.83
82	53.2	55	-0.7510	-61.58
84	34.5	37.5	-0.69077	-58.02
88	21	21.66	-0.7768	-68.36
89.5	23.66	23.75	-0.8095	-72.45
90.5	13.75	17.65	-0.5173	-46.81
91	12.55	17.65	-0.4116	-37.45
94.5	5.95	13.75	0.1155	10.917
98	3.25	10	0.39141	38.358

Valeurs pour les tests de consistance de l'essai n°2.

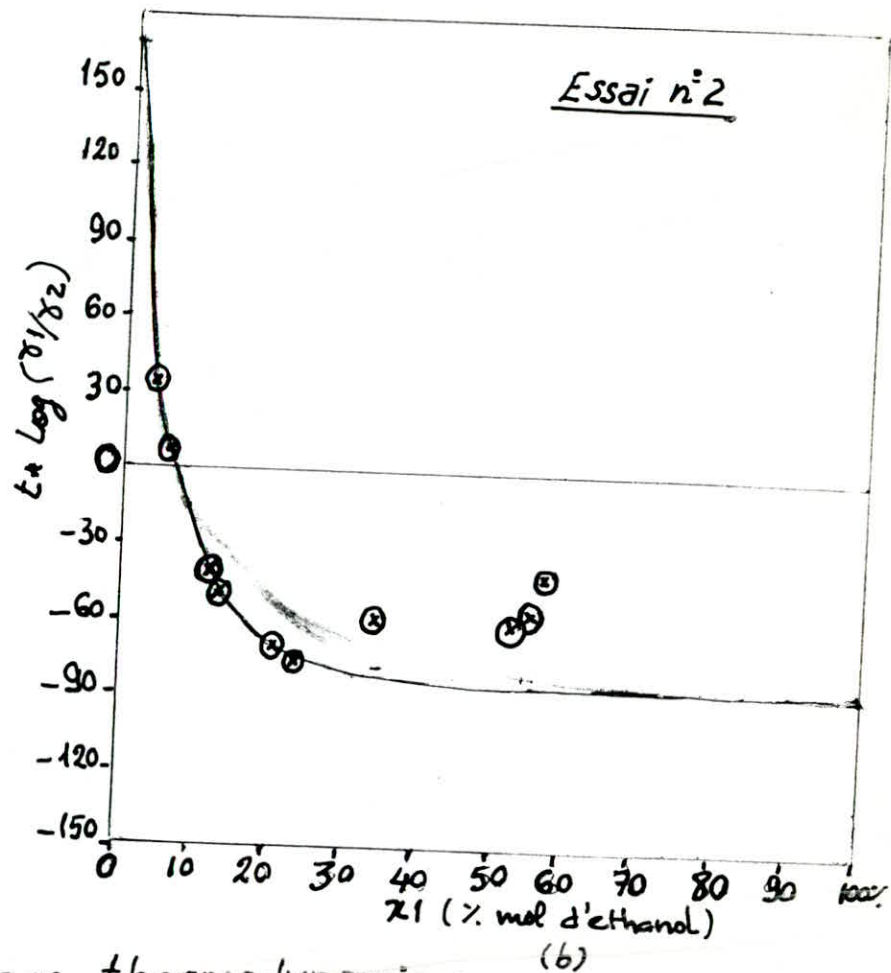
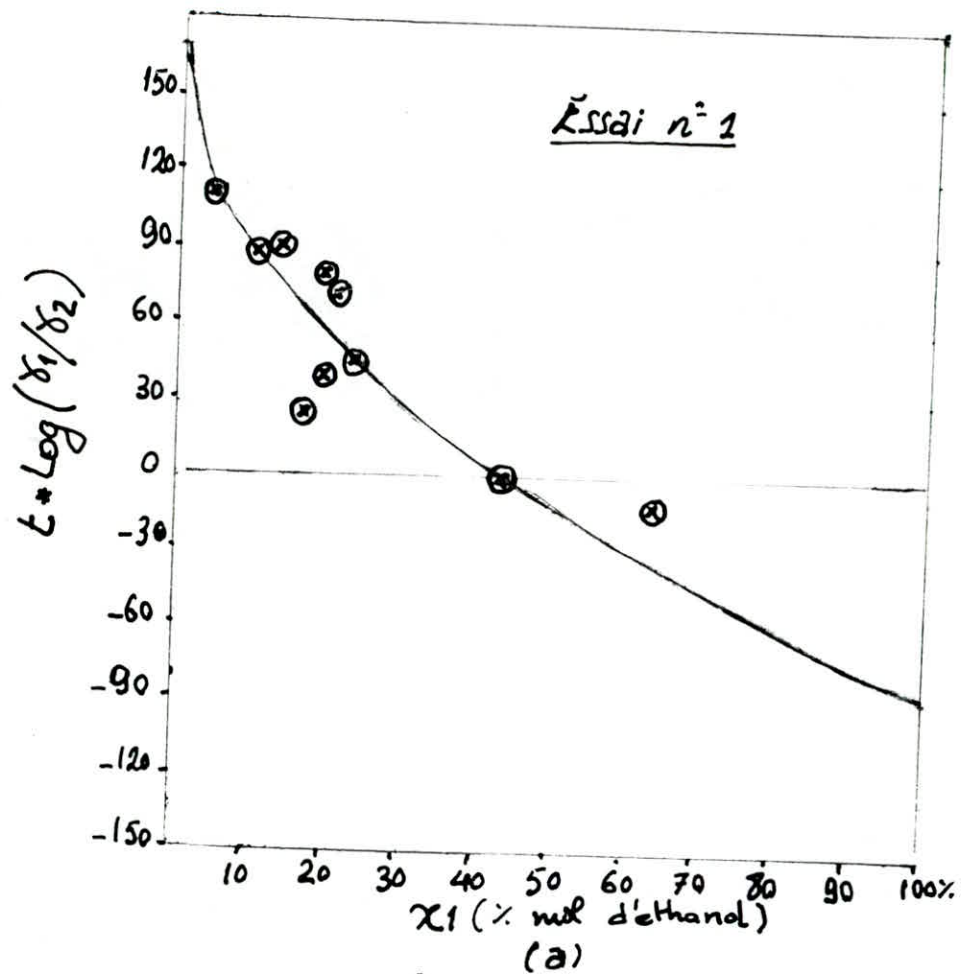


fig 2

Tests de consistence thermodynamique

de Broughton et Bearly

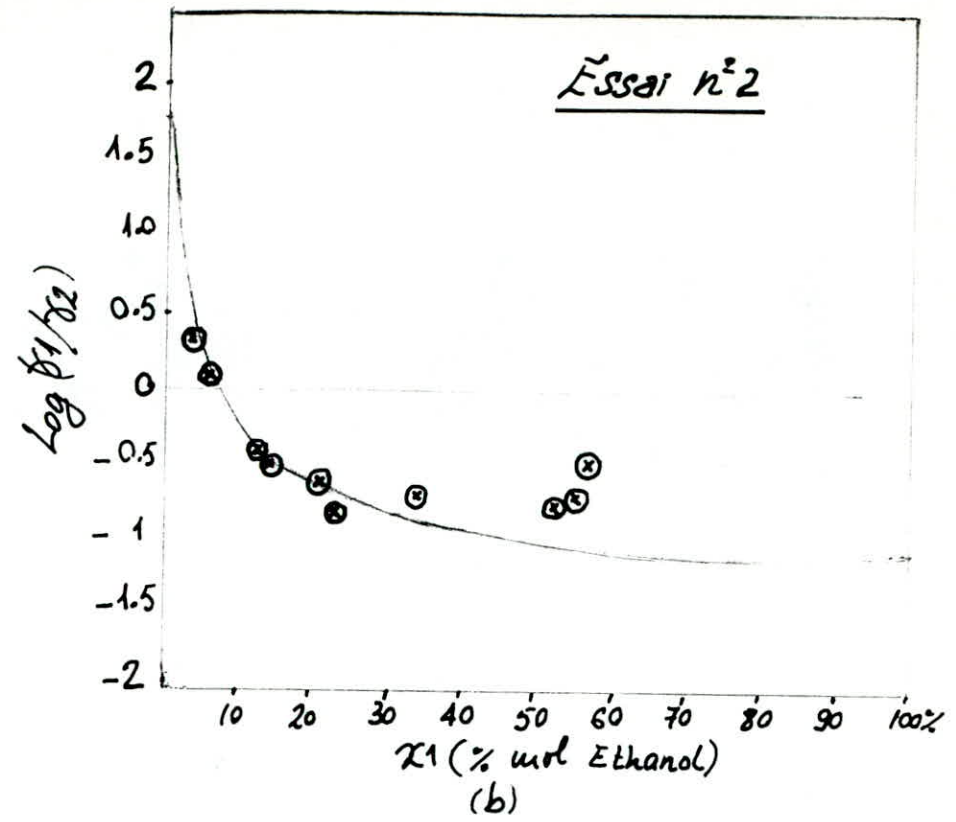
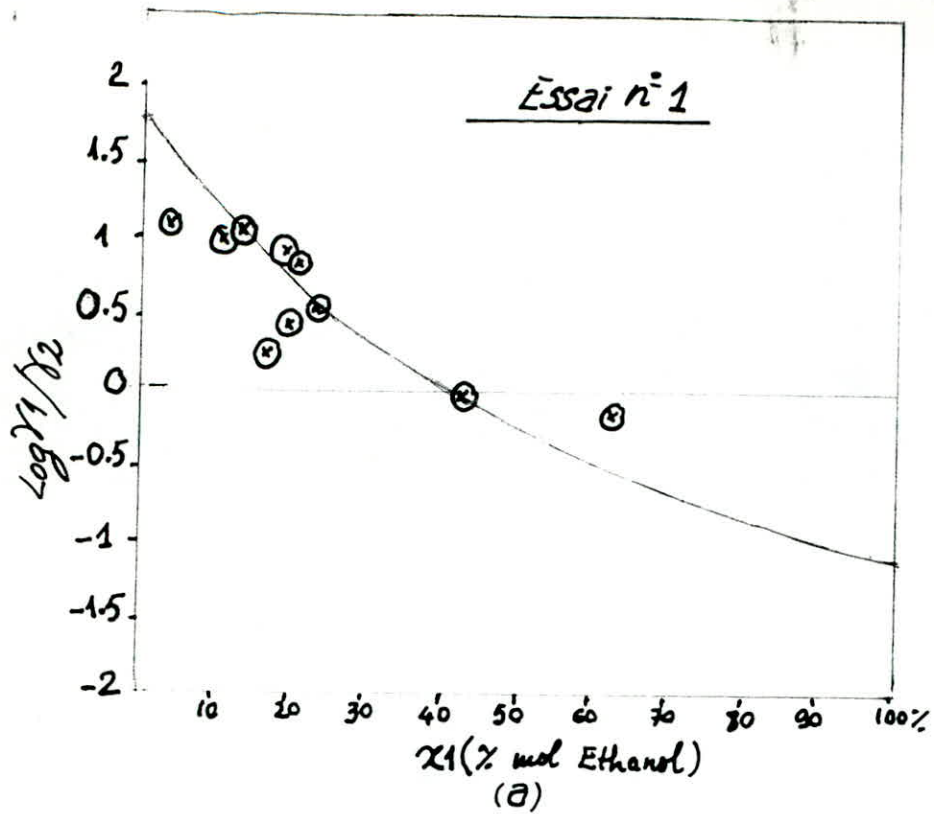


fig 1: Tests de consistence thermodynamique  
de Redlich-Kister

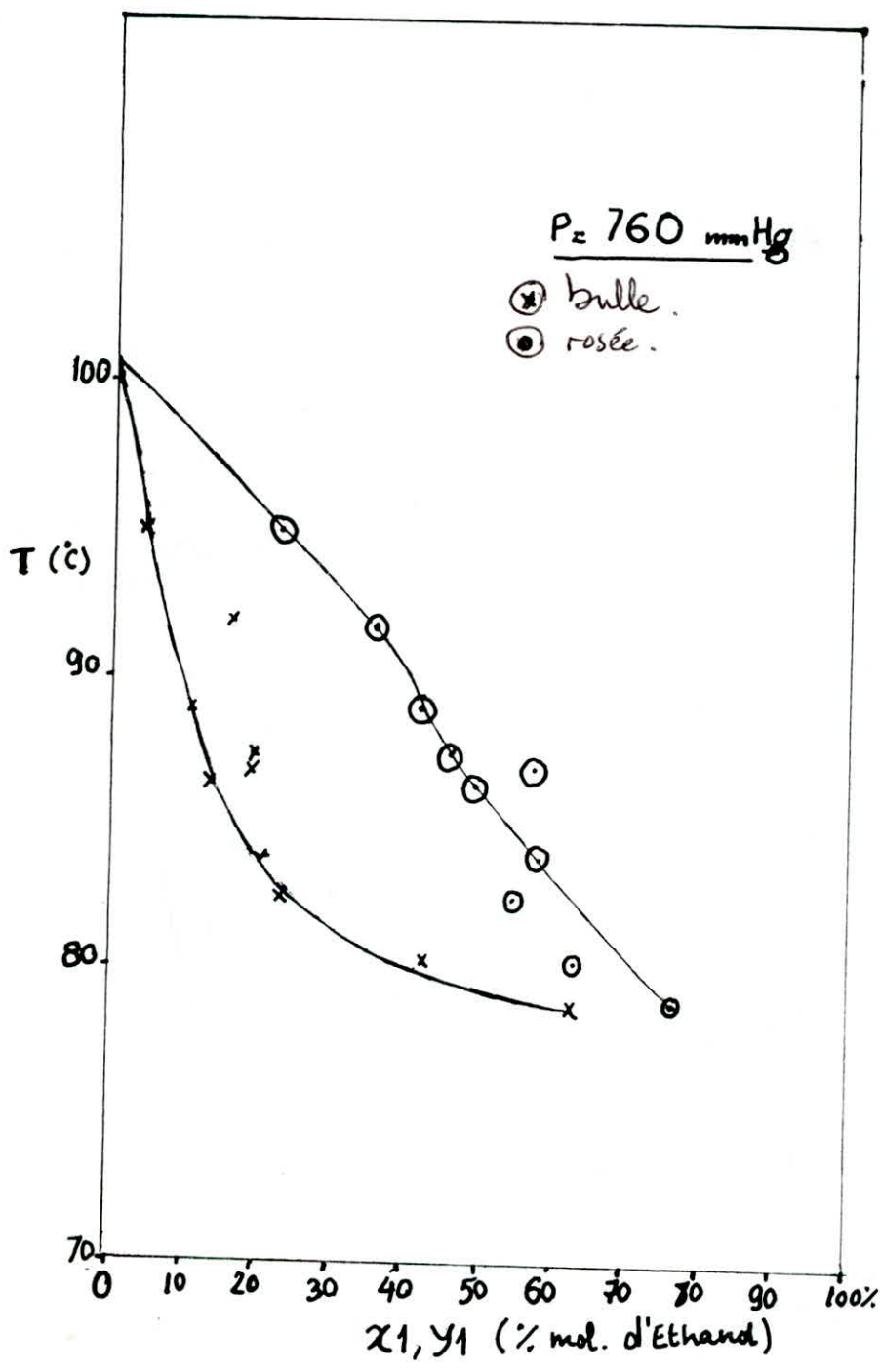


fig 3.2 Diagramme d'équilibre T-x-y expérimental  
du système eau-éthanol à 760 mmHg.

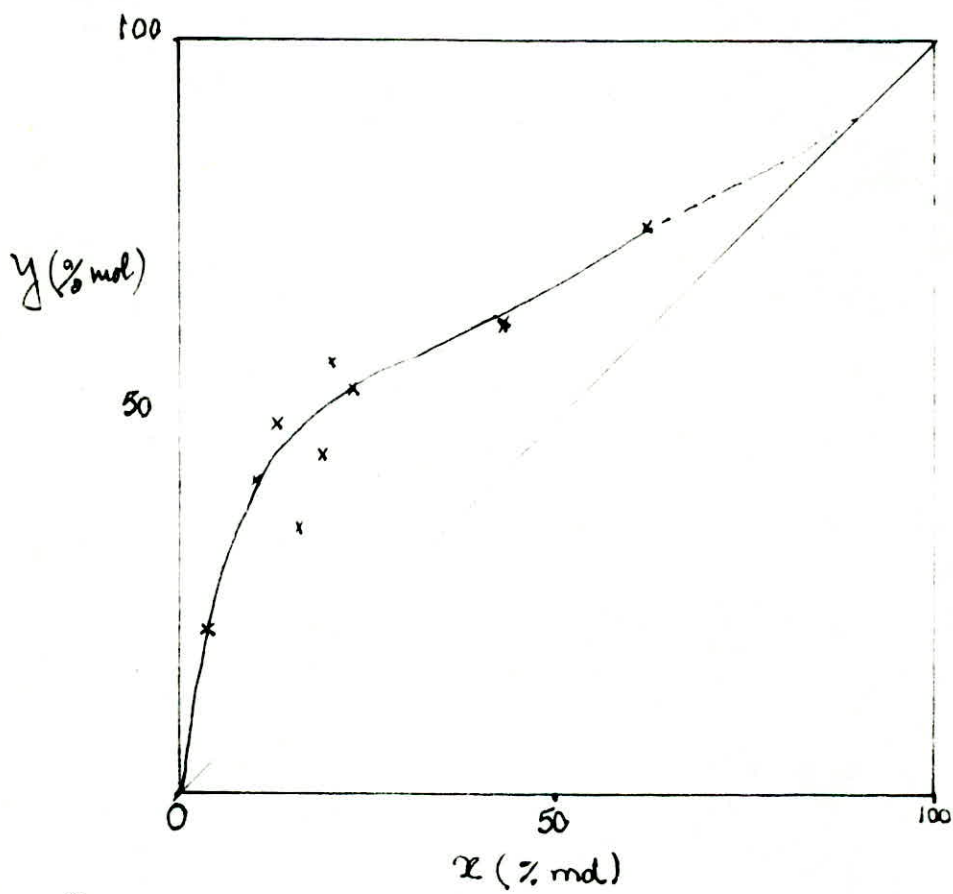


fig 3-b: Courbe  $y = f(x)$  expérimentale  
du système eau-éthanol à 760 mmHg

### III.3. Discussion des résultats expérimentaux :

- Les données des tableaux I et II ainsi que les tests de consistance, montrent bien que le mode opératoire (1) avec diminution de  $T^\circ$  est plus correct que le mode opératoire (2) avec augmentation de  $T^\circ$ , cela est dû au fait que le mode opératoire (2) risque le surchauffage, les pertes de chaleur et le problème de gradient de concentration plus que dans (1).
- Ceci est confirmé encore en comparant  $\gamma$  avec quelques valeurs obtenus par R.N PAUL dans l'appareil d'Othmer, montrant un accord de l'ordre de grandeur avec l'essai (1) plutôt qu'avec (2) mais une telle comparaison n'est pas aussi significative, vu que l'appareil, le mode opératoire ainsi que les produits utilisés ne sont pas les mêmes.
- Les valeurs des coefficients d'activité dans l'essai le plus consistant (1) ne sont pas aussi régulières et parfois non significatives, surtout lorsque l'on sait que le système présente une azéotropie positive ( $T_{\min}$ ) et que les  $\gamma_i$  doivent être  $> 1$  quelque soit la composition. Ceci est dû au fait que l'expression:  $\gamma_i = \frac{y_i P_{\text{tot}}}{x_i P_i^\circ}$  n'est pas très rigoureuse à l'application pour ce système, dont les deux composants sont polaires et qu'il peut y avoir des liaisons associatives inter ou intramoléculaires dans la phase vapeur et qui ne sont pas pris en considération par la formule de  $\gamma_i$  valable pour une phase vapeur idéale ( $\phi_i = 1$ )
- Les valeurs de  $G^E/RT$  sont des valeurs calculées par:  
$$G^E/RT = (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$
 et sont influencés par les mêmes écarts et erreurs sur  $\gamma_i$  et  $x_i$ ; cependant on peut voir que  $G^E/RT$  présente un maximum qui nous aide à confirmer que le système présente une azéotropie. Nous utiliserons les valeurs de  $G^E/RT$  pendant le calcul d'équilibre par le modèle de VAN LAAR.
- Le diagramme ( $T-x-\gamma$ ) pour le 1<sup>er</sup> essai donne la bonne allure en comparant avec la littérature, surtout pour les valeurs de  $x$ , qui montrent bien que peu de points sont erronés. De même pour la courbe  $\gamma = f(x)$  qui a une bonne allure aussi.



- Les diagrammes montrent aussi que le système présente un azéotrope entre (80-90% mol d'éthanol), car on voit que les courbes se rapprochent rapidement ( $x$  tend vers  $y$ ) et la courbe de bulle tend à former un plateau, lorsque la température est inférieure à 80,5°C montrant qu'il y a un grand écart par rapport à loi de Raoult dû aux volatilités relatives très différentes de l'unité. Cet écart est positif, donc une température minimale et on aura alors:

$$T_{\text{azéotrope}} < 78,4^\circ\text{C} \text{ (T}^\circ\text{ d'ébullition d'éthanol)}$$

$$T_{\text{azéotrope}} < 80^\circ\text{C}$$

L'extrapolation de  $y = f(x)$  jusqu'à  $y = x$  donne  $x_{\text{az}} \approx 88\% - 90\%$ . Nous n'avons pas pu déterminer exactement cet azéotrope à cause de plusieurs facteurs (défaillances dans l'appareil, produits non purs, éléments de mesure de T...) que nous détaillerons plus tard.

#### IV: Calcul d'équilibre liquide-vapeur du système eau-éthanol:

Nous allons procéder au calcul par les modèles de Wilson et VAN LAAR. On estimera les paramètres de Wilson par les coefficients à dilution infinie. Les paramètres de VAN LAAR seront calculés par la méthode des moindres carrés.

Le calcul sera effectué soit en admettant une composition de liquide et en cherchant la température et la composition de vapeur en équilibre, soit en admettant une température et on calcule les compositions des phases; les organigrammes de calcul par les deux méthodes sont donnés dans les pages suivantes.

#### IV.A: Calcul par le modèle de Wilson:

##### IV.A.1 Estimation des paramètres de Wilson par les coefficients d'activité à dilution infinie:

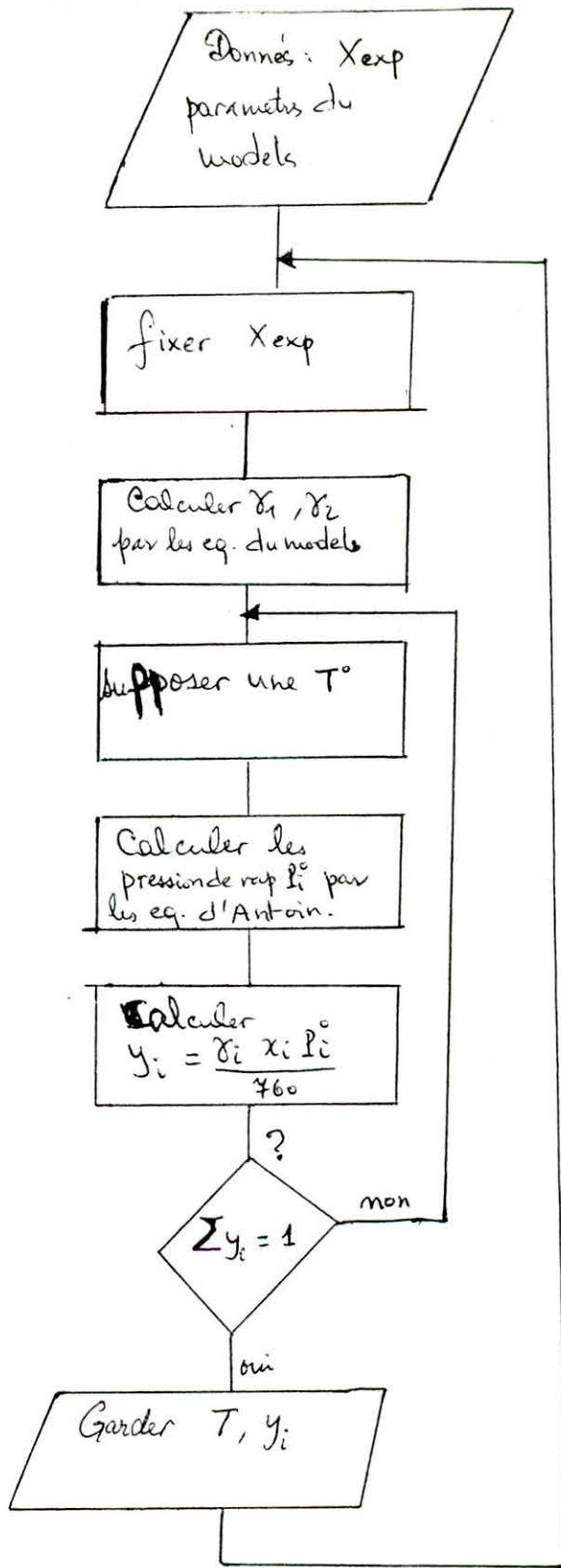
IV.A.1.1. Calcul des coefficients d'activité à dilution infinie:  $\gamma_1^\infty$  et  $\gamma_2^\infty$  seront estimés par l'équation empirique de Graybal [1,31]

$$\log \gamma_{i0}^\infty = \alpha + \varepsilon N_1 + \frac{\zeta}{N_1} + \frac{\theta}{N_2}$$

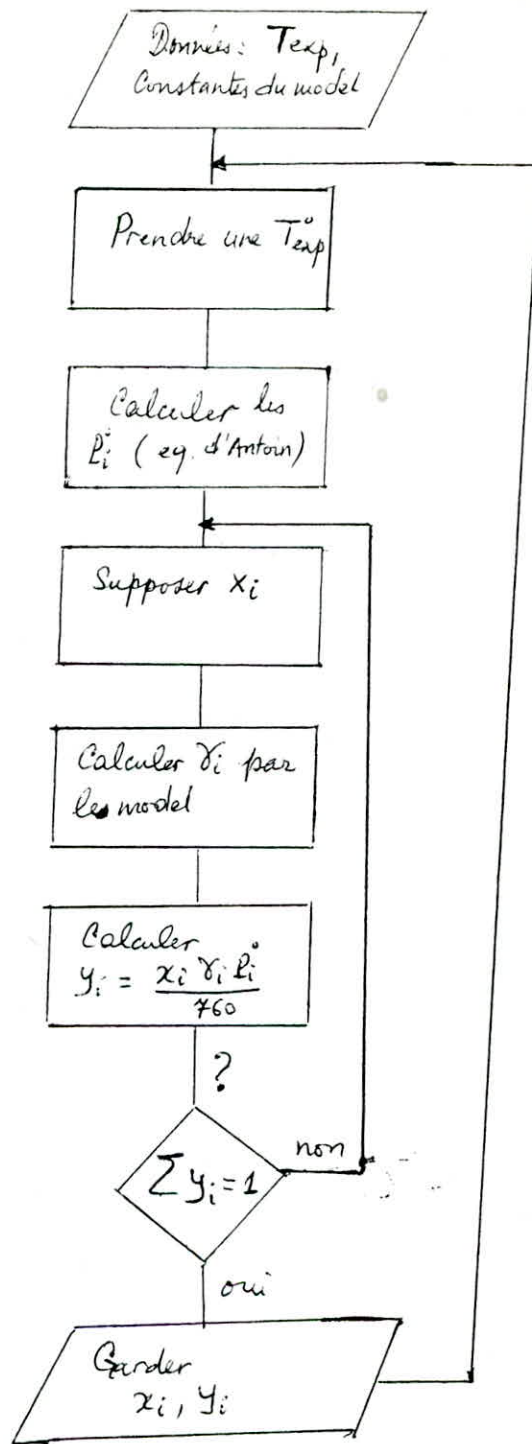
(1): soluté ; (2): solvant

$\alpha, \zeta, \varepsilon, \theta$ : constantes empiriques dépendant du système

$N_2, N_1$ : nombre total de carbones dans (2) (solvant) et (1) (soluté)



Organigramme de calcul de T-y pour une composition de bulle donnée.



Organigramme de calcul de x-y pour une température (T<sub>exp</sub>) donnée.

Pour une solution eau (1) dans l'éthanol (2)

$$\text{On a: } \alpha = 0,617; \quad \varepsilon = 0; \quad \zeta = 0; \quad \theta = -0,28; \quad N_2 = 2$$

$$\log \gamma^{\infty}(\text{eau}) = 0,617 - \frac{0,28}{2} = 0,477$$

$$\text{d'où } \gamma^{\infty}(\text{eau}) = 3,0$$

Pour une solution éthanol (1) dans l'eau (2)

$$\alpha = 0,42; \quad \varepsilon = 0,517; \quad \zeta = 0,23; \quad N_1 = 2; \quad \theta = 0$$

$$\log \gamma^{\infty}(\text{éthanol}) = -0,42 + (0,517) \cdot 2 + \frac{0,23}{2} = 0,729$$

$$\text{d'où } \gamma^{\infty}(\text{éthanol}) = 5,357$$

IV. A.1.2: Calcul des paramètres de Wilson:

$$\text{Par définition: } \gamma_1^{\infty} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1; \quad \gamma_2^{\infty} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2$$

Donc en appliquant ces définitions dans les équations de Wilson on

$$\text{obtiendra: } \ln \gamma_1^{\infty} = -\ln \Lambda_{12} + \Lambda_{21} + 1 \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2^{\infty} = -\ln \Lambda_{21} + \Lambda_{12} + 1 \quad (2)$$

où  $\Lambda_{12}$ ,  $\Lambda_{21}$  sont les paramètres de Wilson:

$$\gamma_1^{\infty} = \gamma^{\infty}(\text{éthanol}) = 5,357$$

$$\gamma_2^{\infty} = \gamma^{\infty}(\text{eau}) = 3,000$$

$$\text{D'après (1): } \Lambda_{21} = -\ln(\Lambda_{12} \cdot \gamma_1^{\infty}) + 1 \quad (3)$$

En remplaçant (3) dans (2):

$$\ln \gamma_2^{\infty} = -\ln(1 - \ln \Lambda_{12} \gamma_1^{\infty}) - \Lambda_{12} + 1 \quad (4)$$

Pour tirer  $\Lambda_{12}$  on procède par essais: on suppose  $\Lambda_{12}$  et on vérifie (4) ( $\gamma_1^{\infty}$ ,  $\gamma_2^{\infty}$  étant connus).  $\Lambda_{21}$  se calcule d'après (3).

Le programme de calcul est représenté dans l'annexe.

$$\text{On trouve: } \Lambda_{12} = 0,2505 \text{ et } \Lambda_{21} = 0,70589$$

#### IV.A.2: Calcul de la température d'équilibre:

Nous procédons suivant l'organigramme (1). Le tableau (5-a) présente les résultats de calcul et les résultats expérimentaux pour compositions de liquide  $x$  données. Le programme de calcul est présenté dans l'annexe.

#### IV.A.3: Calcul des compositions d'équilibre:

En suivant la démarche de l'organigramme (2), on établit le tableau (5-b) présentant les compositions de phases expérimentales et calculées (bulle et rosée) pour les températures données.

#### IV.B) Calcul par le modèle de VAN LAAR:

La méthode de calcul par les moindres carrés consiste à :

Partant d'une donnée expérimentale, on choisit d'abord les variables indépendantes et les variables liées. Pour l'équilibre liquide-vapeur binaire: on a 4 variables mesurables:  $x, y, T, P$ . On choisit deux des variables mesurées comme variables indépendantes soit  $x, T$  et on compare aux valeurs mesurées des autres variables ( $y$  ou  $P$  ou les deux) celles calculées à partir d'un jeu de paramètres du modèle. Le choix des variables indépendantes permet les calculs à la technique expérimentale utilisée. Les paramètres sont notés  $c_i$  ( $i=1 \dots p$ ), les variables indépendantes  $X_k$  et les variables liées  $Y_L$ . Si  $J$  est le nombre d'expériences de même type pour lesquels  $Y_L$  a été mesurée, celle-ci sera désignée par:  $Y_{Lj}^{EXP}$  ( $j=1 \dots J$ )

Chaque  $Y_{Lj}^{EXP}$  on fait correspondre la valeur calculée à l'aide du modèle notée  $Y_{Lj}^C$  ( $C=c_1 \dots c_p$ ), et l'écart entre  $Y_{Lj}^{EXP}$  et  $Y_{Lj}^C$  valeurs mesurée et calculée.

On forme la fonction  $\phi$  à minimiser, en sommant les carrés des écarts:

$$\phi = \sum (Y_{Lj}^C - Y_{Lj}^{EXP})^2$$

Les valeurs des paramètres qui donnent à  $\phi$  sa valeur minimale satisfont l'équation:  $\left(\frac{d\phi}{dc_i}\right)_{c_j \neq i} = 0$   $i=1 \dots p$ .

L'équation de VAN LAAR est donnée par:

$$G^E = A x_1 x_2 \left(\frac{A}{B} x_1 + x_2\right)^{-1}$$

en divisant par  $RT$ :  $G^E/RT = A' x_1 x_2 \left(\frac{A'}{B'} x_1 + x_2\right)^{-1}$   $\begin{cases} A' = A/RT \\ B' = B/RT \end{cases}$

d'où  $\frac{x_1 x_2}{G^E/RT} = \frac{x_1}{B'} + \frac{x_2}{A'} = \alpha x_1 + \beta x_2$  avec:  $\alpha = \frac{1}{B'}$ ;  $\beta = \frac{1}{A'}$

En prenant comme variables liées:  $\frac{x_1 x_2}{G^E/RT}$  on formera la fonction auxiliaire  $\phi$

$$\phi = \sum (\alpha x_1 + \beta x_2 - \left(\frac{x_1 x_2}{G^E/RT}\right)_{exp})^2$$

d'où  $\phi$  minimale implique:

$$\frac{d\phi}{dx} = \sum (\alpha x_1 + \beta x_2 - \left(\frac{x_1 x_2}{G^E/RT}\right)_{exp}) x_1 = 0$$

$$\frac{d\phi}{d\beta} = \sum (\alpha x_1 + \beta x_2 - \left(\frac{x_1 x_2}{G^E/RT}\right)_{exp}) x_2 = 0$$

qu'on peut écrire sous la forme: (\*)

$$\begin{cases} \alpha \sum x_1^2 + \beta \sum x_2 x_1 - \sum \frac{x_1^2 x_2}{G^E/RT} = 0 \\ \alpha \sum x_1 x_2 + \beta \sum x_2^2 - \sum \frac{x_2^2 x_1}{G^E/RT} = 0 \end{cases}$$

En choisissant quelques points:

$x_{exp}$ % mol	62.5	42.66	23.25	20.5	10.33	3.75
$(G^E/RT)_{exp}$	0.241	0.3133	0.2713	0.144	0.068	0.0151

Donc on aura:

$$\sum_{i=1}^6 x_i^2 = 0.68074 \quad ; \quad \sum x_2^2 = \sum (1-x_1)^2 = 3.421$$

$$\sum x_1 x_2 = 0.949$$

$$\sum \frac{x_1^2 x_2}{G^E/RT} = 1.5365 \quad ; \quad \sum \frac{x_2^2 x_1}{G^E/RT} = 5.5655$$

d'où en résolvant le système (\*) on obtient:  $\alpha = 0.01816$   
 $\beta = 1.6319$

Et enfin:  $A' = A/RT = \frac{1}{\beta} = 4.61277$   
 $B' = B/RT = \frac{1}{\alpha} = 55.069.$

## V. Résultats de calcul

### 1. Calcul de T et y:

Les résultats de calcul par les modèles Wilson et VANLAAR à composition de boue donnée sont illustrés dans les tableaux (5-a) et (6-a) - Les programmes de calcul sont dans l'annexe. Les tableaux donnent:  $T^{\circ}$  expérimentale,  $T^{\circ}$  calculée par itération,  $x$  et  $y$  expérimentales et  $y$  calculée par la formule:  $y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{\circ}}{P}$  où  $P_i^{\circ}$  est calculée par l'équation d'Antoine:

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C}$$

$\gamma_i$  sont calculées par les équations de Wilson:

$$\ln \gamma_i = - \ln (x_i + \lambda_{ij} x_j) + x_j \left( \frac{\lambda_{ij}}{x_i + \lambda_{ij} x_j} - \frac{\lambda_{ji}}{\lambda_{ji} x_j + x_i} \right)$$

et de VANLAAR:

$$\ln \gamma_1 = A' \left( 1 + \frac{x_1}{x_2} \frac{A'}{B'} \right)^{-2}$$
$$\ln \gamma_2 = B' \left( 1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{B'}{A'} \right)^{-2}$$

### 2. Calcul de $x$ , $y$ :

Les résultats de calcul par les modèles  $\bar{\omega}$ .  $T^{\circ}$  expérimentale donnée sont donnés dans les tableaux (5-b) et (6-b) donnant  $T_{exp}$ ,  $x$  calculée par itération,  $x_{exp}$  et  $y$  expérimentale et calculée.

Les figures (4-a), (5-a) montrent les allures des diagrammes T-x-y pour  $x, y$  calculés par les deux modèles.

Les figures (4-b), (5-b) montrent les allures des courbes  $y = f(x)$  pour les deux modèles.

Tableau: 5-2

$T_{exp}$ (°C)	$T_{calc}$ (°C)	$X_{exp}^{(Ethanol)}$ (% mol)	$Y_{exp}^{(Eth)}$ (% mol)	$Y_{calc}^{(Eth)}$ (% mol)	$\gamma_1$ calc.	$\gamma_2$ calc.
79	78.1	62.5	76.50	77.75	1.2682	1.5382
80.5	79.1	42.66	62.50	69.27	1.5847	1.1974
82.5	83.15	23.25	54.50	57.46	2.0600	1.0513
84	84.1	20.5	58.00	54.73	2.1457	1.0394
86.5	87.45	13.25	49.75	44.91	2.3998	1.0160
87	84.6	19.25	57.50	53.38	2.1865	1.0345
87.5	84.5	19.5	46.00	53.66	2.1782	1.0355
89	89.3	10.33	42.25	39.31	2.5153	1.0096
92	85.9	16.3	36.3	49.68	2.2876	1.0245
95	95.1	3.75	22.5	19.67	2.8078	1.0013

Resultats de calcul de la  $T^\circ$  et composition de ~~Bulle~~ rosée  
par le model de wilson:

parametres de wilson:  $\Lambda_{12} = 0.70589$   
 $\Lambda_{21} = 0.2505$



Tableau 6.2:

Temp (°C)	T <sub>calc.</sub> (°C)	X <sub>exp</sub> % mol	Y <sub>exp</sub> % mol	T <sub>calc.</sub> % mol	$\gamma_1$ calc	$\gamma_2$ calc
79	77	62.5	76.5	79,40	1,805179	1,0184
80.5	77.5	42.66	62.5	74,94	1,8271	1,0037
82.5	85.2	23.25	54.5	55,44	1,8379	1,0006
84	86.5	20.50	58.00	51,38	1,8391	1,0004
86.5	90.4	13.25	49.75	38,45	1,8395	1,00038
87	87.1	19.25	57.5	49,36	1,8417	1,000159
87.5	87.00	19.5	46.00	49,81	1,8394	1,000398
89	92.2	10.33	42.25	32,03	1,8426	1,0009
92	88.7	16.30	36.30	44,39	1,840659	1,000258
95	96.8	3.75	22.5	13,72	1,844559	1,00001

Resultats de calcul de la T° et composition à composition de bulle donnée par le model de VANLAAR.

Les parametres de VANLAAR sont:

$$A' = A/RT = 0.61277$$

$$B' = B/RT = 55.069$$

Tableau 5-b

Temp (°C)	$X_{exp}^{(Eth)}$ %. mol	$X_{calc.}^{(Eth)}$ %. mol	$Y_{exp}^{(Eth)}$ %. mol	$Y_{calc.}^{(Eth)}$ %. mol	$\gamma_{1 calc.}$	$\gamma_{2 calc.}$
79	62.5	56.80	76.5	77.99	1.3455	1.4008
80.5	42.66	41.20	62.5	71.98	1.6138	1.1808
82.5	23.25	30.00	54.5	65.68	1.8711	1.09105
84	20.5	24.40	58	61.27	2.0257	1.0578
86.5	13.25	17.60	49.75	53.78	2.24218	1.0293
87	19.25	16.60	57.5	52.49	2.2770	1.02504
87.5	19.5	15.60	46	51.05	2.3126	1.02187
89	10.33	12.80	42.25	46.29	2.41709	1.01516
92	16.3	8.40	36.3	36.43	2.5962	1.0059
95	3.75	5.00	22.5	25.58	2.74846	1.00227

Resultats de calcul des courbes de bulle et de rosée

par le model de wilson: parametres de wilson

$$\Lambda_{12} = 0.70589$$

$$\Lambda_{21} = 0.2505$$

Tableau C-b

T(°C)	$x_{\text{exp}}$ $x_{\text{mol}}$	$x_{\text{calc}}$	$y_{\text{exp}}$	$y_{\text{cal}}$	$\gamma_1 \text{ calc}$	$\gamma_2 \text{ calc}$
79	62.50	42.40	76.5	79.07	1.8273	1.003
80.5	42.66	38.00	62.5	75.29	1.830332	1.00253
82.5	23.25	32.8	54.5	70.36	1.8333	1.0016
84	20.50	29.00	58.00	65.97	1.8353	1.0011
86.5	13.25	23.40	49.75	58.61	1.8379	1.0006
87	19.25	22.40	57.5	57.18	1.8383	1.00056
87.5	19.50	21.40	46.00	55.68	1.8387	1.0005
89	10.33	18.40	42.25	50.66	1.83989	1.0003
92	16.30	13.00	36.30	40.00	1.84179	1.00015
95	3.75	8.40	22.5	28.82	1.8432	1.00005

Resultats de calcul des compositions de bulle et de rosée par

Le model VAN LAAR:

$$A' = A/RT = 0.61277$$

$$B' = B/RT = 55.0694$$

Tableau 5-C

T	$x_{ETH}^{(exp)}$ (% mol)	$y_{ETH}^{(exp)}$ (% mol)	$(G^E/RT)_{exp}$	$(G^E/RT)_{calc.}$
79	62.5	76.5	0.241	0.3100
80.5	42.66	62.5	0.3134	0.2997
82.5	23.25	54.5	0.2713	0.2064
84	20.50	58.00	0.144	0.1870
86.5	13.25	49.75	0.1240	0.1297
87	19.25	57.5	0.0240	0.1780
87.5	19.5	46	0.1587	0.1798
89	10.33	42.25	0.0787	0.104
92	16.3	36.3	0.068	0.155
95	3.75	22.5	0.0151	0.04

Calcul de l'énergie d'excs de Gibbs par le model de Wilson:

$$\Lambda_{12} = 0.70589$$

$$\Lambda_{21} = 0.2505$$

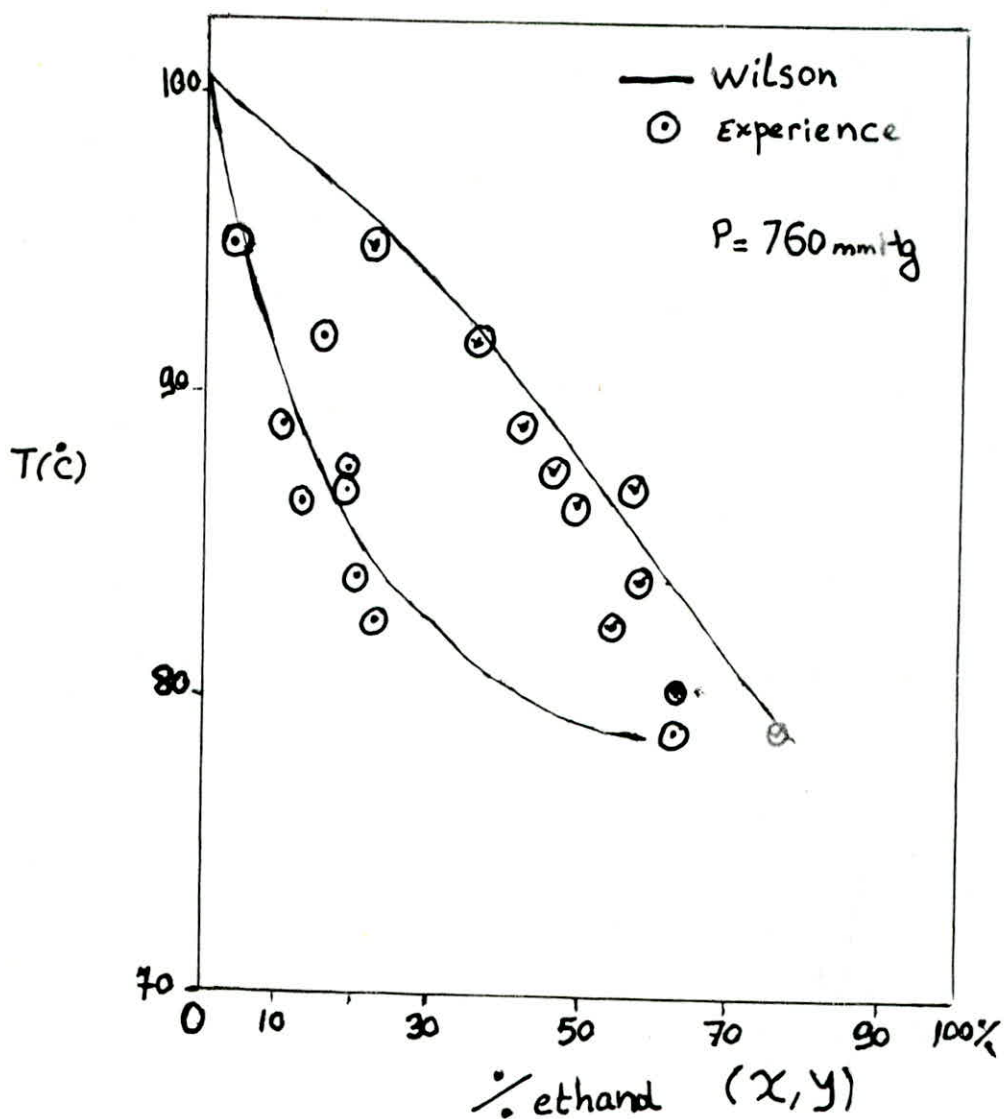
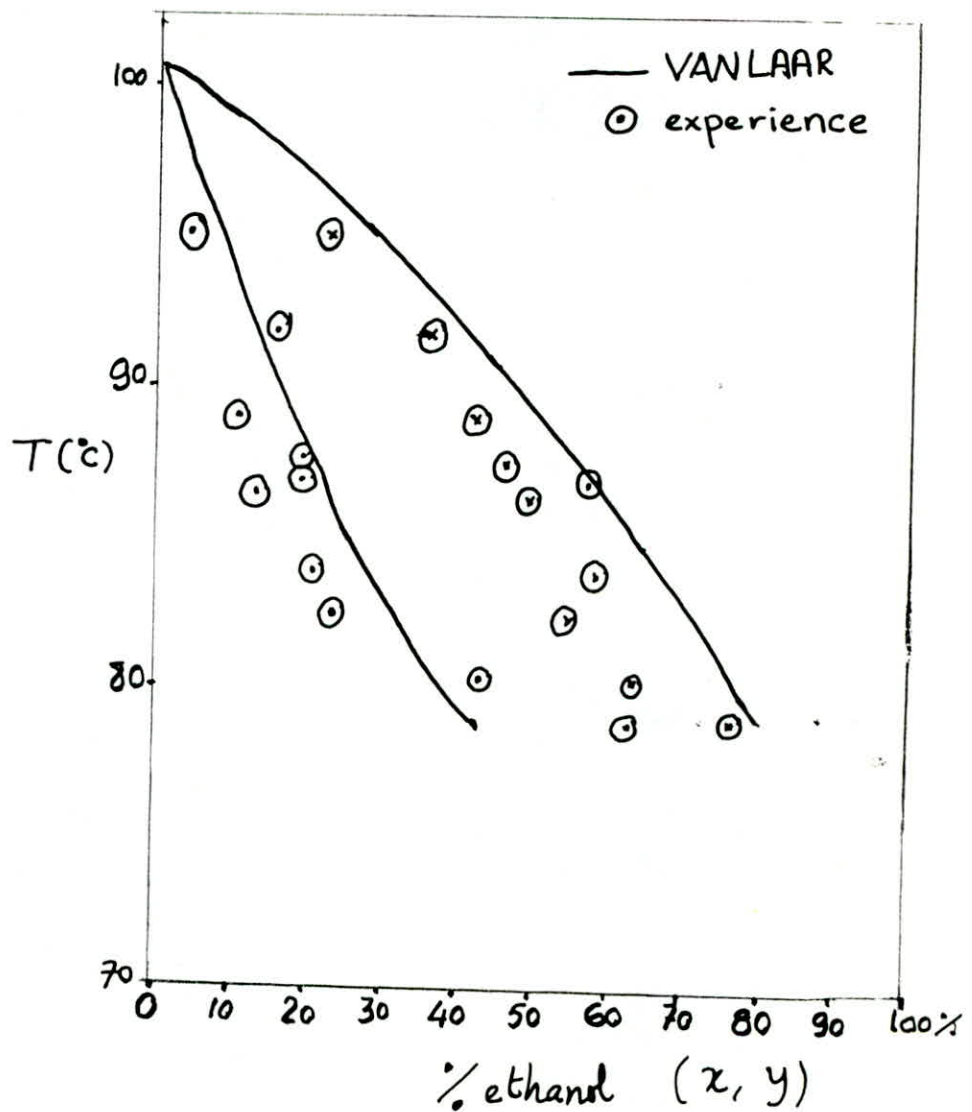


fig 4-a Courbe T-composition expérimentale et  
 théorique calculée d'après le modèle de Wilson  
 du système éthanol-eau à 760 mmHg.



- fig 5-a Diagramme T-x-y experimental et calculé  
 d'après le model VANLAAR du systeme

eau- ethanol à 760 mmHg  
 parametres de VANLAAR  $A' = \frac{A}{RT} = 0.61277$   
 $B' = \frac{B}{RT} = 55.069$

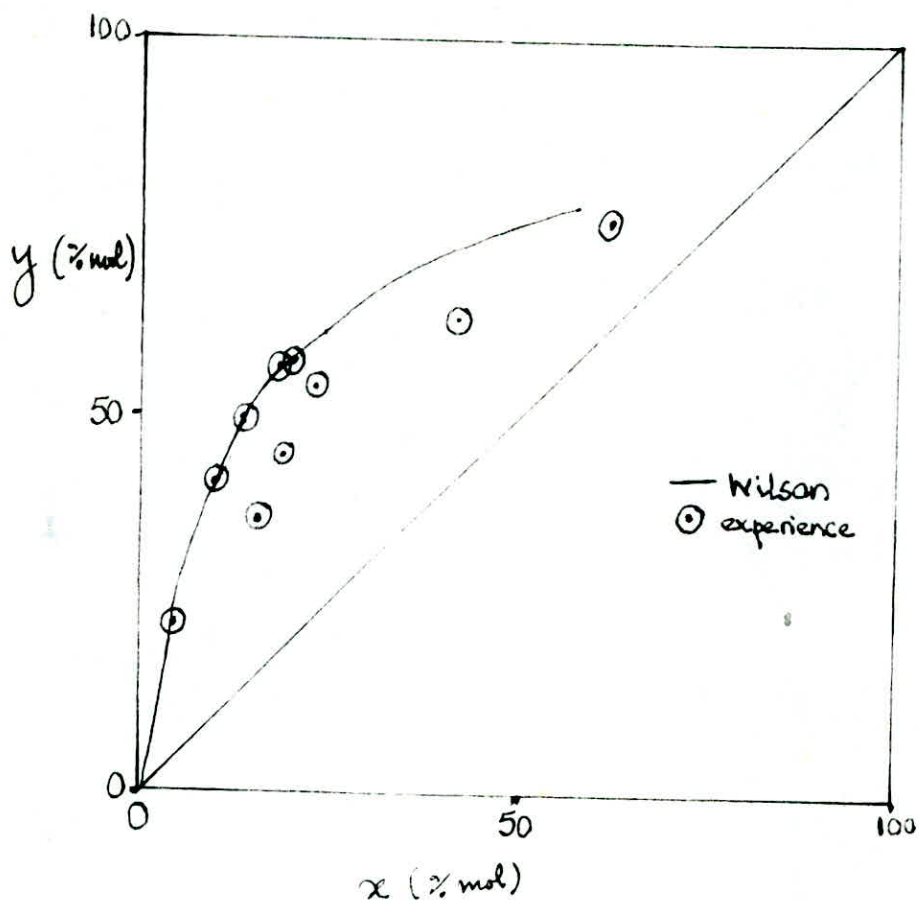


fig 4-b Courbe  $y = f(x)$  calculée par le modèle de Wilson et expérimentale.

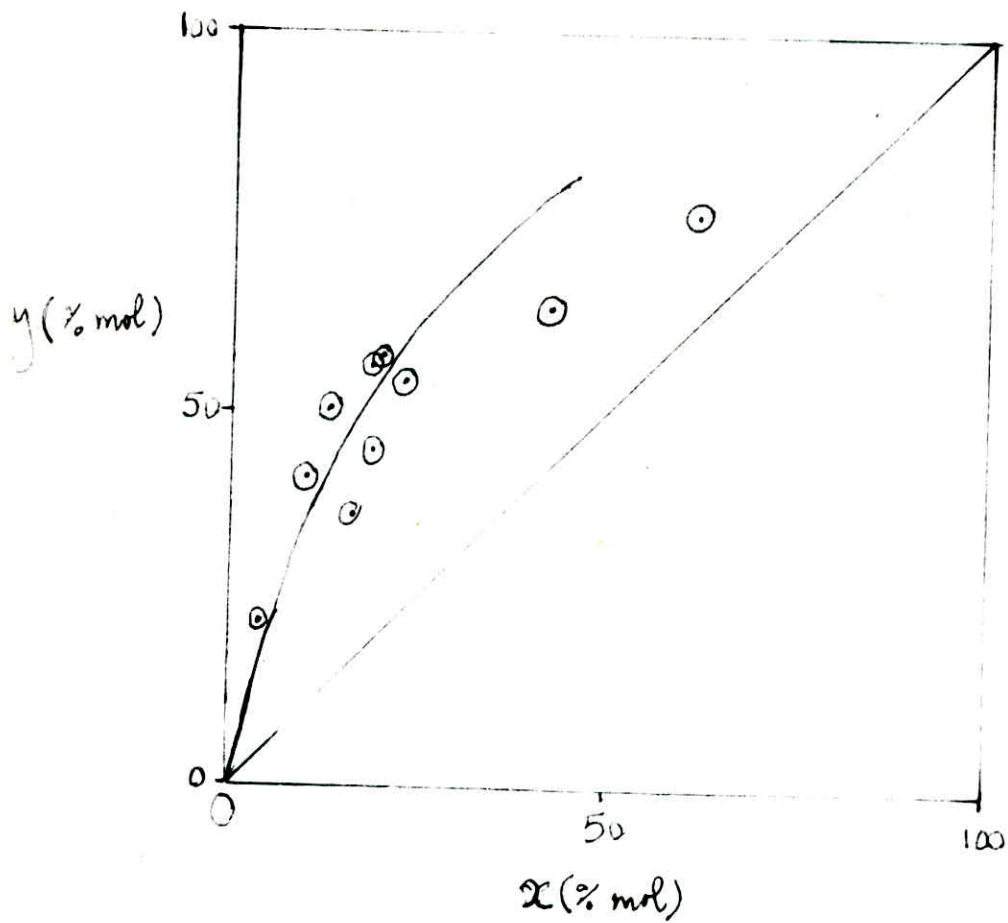


fig 5-b: Courbe  $y = f(x)$  expérimentale\*  
 et calculée par le modèle de YANLAHR.



## Discussion des résultats de calcul.

On voit d'après les résultats obtenus par le modèle de Wilson à  $\alpha$  donnée des valeurs satisfaisantes: pour la température l'écart entre la valeur expérimentale et calculée varie entre (0.1 et 1°C) pour la plupart des valeurs de  $\alpha$ . De même l'écart entre ( $y$ ) expérimentale et calculée varie entre 1% et 20% au maximum, ce qui représente des écarts peu importants vu les conditions de travail et quelques facteurs comme:

- les erreurs de manipulation (pertes, erreurs de lecture, ...)
- les erreurs d'analyse (étalonnage, erreurs de mesure et d'interpolation...)
- la méthode de calcul des paramètres  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  par les coefficients d'activité à dilution infinie, d'après une équation empirique indépendante des données expérimentales obtenues et basé sur des corps purs.
- la dépendance des coefficients d'activité avec la température n'est pas prise en compte pendant les itérations: pour  $\alpha$  donnée  $\gamma_i$  est fixé.
- Les paramètres  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  peuvent dépendre aussi légèrement de la température alors que dans nos calculs nous les avons supposé constants. Pour résoudre le problème sans compliquer les calculs, on peut prévoir un troisième paramètre dans le modèle prenant compte de cette dépendance de la température, et on essaiera de le déterminer avec les deux paramètres originaux  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$ , en combinant la méthode des moindres carrés avec la méthode de Newton pour la résolution des systèmes non linéaires.

Les résultats obtenus à  $T$  expérimentale donnée sont aussi satisfaisants: l'écart entre les valeurs de  $\alpha$  exp,  $\alpha$  calculé,  $y$  exp et  $y$  calculé varie entre (4 à 22%) pour  $\alpha$  et entre (0,6 et 30%) pour  $y$ , ce qui représente de bons résultats vu les facteurs précédents en plus des défaillances de l'appareillage qu'on citera ultérieurement.

Les valeurs de  $\gamma_i$  expérimentaux et calculés d'après le modèle sont en bonne concordance, mais les écarts observés sont essentiellement dus à la supposition d'une phase vapeur idéale pendant le calcul des  $\gamma_i$  expérimentaux. Cette même hypothèse est un des facteurs qui limitent aussi la concordance pendant le calcul à  $\alpha$  donnée ou à  $T$  donnée,

Il faudrait utiliser l'équation:  $y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^s}{P_{\text{tot}} \phi_i}$

où  $\phi_i$  est le coefficient de fugacité qu'on peut calculer en utilisant une équation d'état ou un modèle mathématique en fonction de la pression, de la température ou des propriétés critiques.

D'autre part les valeurs de  $\gamma_i$  (Wilson) supérieures à l'unité confirment l'existence de l'azéotropie (minimum de  $T$ ); de même pour les valeurs de  $G^E/RT$  calculés d'après le modèle de Wilson montrent que l'azéotropie existe à une température inférieure à  $79^\circ\text{C}$  car on a  $G^E/RT$  maximale à  $79^\circ\text{C}$ , ce qui est conforme avec l'expérience.

Les allures des diagrammes  $T-x-y$  et  $y-x$  (figures 4-a et 4-b) montrent bien que l'allure des courbes obtenues par calcul et celle obtenue par expérience sont en bonne concordance, même s'il y avait peu de points expérimentaux qui soient sur la courbe calculée. Elles montrent aussi l'écart positif et l'existence de l'azéotropie, qui en extrapolant  $(y-x)$  à  $y=x$  se localise au point

$$x_{az} = y_{az} = 87\%.$$

Enfin, notre conclusion est que le modèle de Wilson s'accorde avec les données expérimentales, donc le concept de concentration locale est vérifié, c'est à dire que l'entourage de la molécule influence l'équilibre et que la concentration n'est pas uniforme.

Les résultats obtenus par le modèle de VANLAAR sont au moins satisfaisants que ceux obtenus par le modèle de Wilson, les écarts obtenus pour le calcul à  $x$  donné sont de (0.1 à 4°C) pour la température et de 2% à 35% pour  $y$ .

Pour le calcul à température donnée, les écarts sont de 8% à 55% pour  $x$  et plus satisfaisants pour  $y$  (1 à 25%).

L'explication est dû en plus des facteurs cités précédemment aux deux facteurs suivants :

1- Le choix des points pendant le calcul par la méthode des moindres carrés est très important, vu que l'on peut choisir des points peu consistants ou même erronés. Jusqu'à présent aucun auteur n'a pu donner un critère général de choix des points et on se contente en général de tâtonnement ou d'un choix des points où la solution est diluée, comme le propose (SHERWOOD [13]), mais cela n'est pas vérifié pour tout les systèmes. Tracer les points  $(\ln \frac{P}{RT})$  et les passer par une droite et déterminer l'ordonnée à l'origine et la pente pour déterminer les constantes n'est pas très efficace et peut même donner des valeurs erronées, mais cela peut simplifier le travail.

2- La supposition que les paramètres  $A=A/RT$  et  $B=B/RT$  sont indépendantes de température, n'est pas vérifiée et les écarts laissent à supposer que les paramètres sont fonction complexe de la température. La supposition d'une phase vapeur idéale affecte aussi négativement les résultats ou la nature polaire des deux composants s'associant en phase vapeur. Les figures (5-a) et (5-b) montrent l'éloignement de l'expérience par rapport au modèle qui représente presque un système idéal au lieu d'un système à écart positif.

Le calcul par le modèle de VANLAAR sera plus rigoureux en introduisant un troisième paramètre prenant compte de la dépendance de  $A, B$  avec la température.

Le modèle de VANLAAR est basé sur l'uniformité de concentration et l'écart observé avec l'expérience montre que ce concept n'est pas vérifié pour ce système.

## VI Conclusion:

En conclusion de cette partie de calcul par les modèles, il faut signaler que la concordance des données expérimentales avec les données obtenues par le calcul est une condition suffisante pour admettre que les données expérimentales sont consistantes, mais elle n'est pas nécessaire. La condition nécessaire et suffisante est la concordance avec l'équation de Gibbs-Duhem ou bien la vérification des tests de consistances découlants de cette équation (Tests de Redlich-Kister, Broughton-Beady, Young---).  
Donc les données expérimentales servent à la détermination des paramètres des modèles, alors que les modèles ne peuvent être utilisés qu'avec prudence pour l'interpolation, l'extrapolation limitée ou bien pour l'obtention de données dans d'autres conditions (autre pression) ou pour des systèmes peu stables, où l'étude expérimentale est difficile. Pour notre système eau-éthanol à 760 mmHg le modèle de Wilson est le meilleur à utiliser car il est simple à 2 paramètres et on observe des écarts peu importants.

## VII Remarques sur l'appareillage et le mode opératoire:

A. Appareillage: L'appareillage réalisé est caractérisé par sa simplicité du point de vue construction et fonctionnement. En effet il est constitué seulement de verrerie très simple, d'allonges, coudes, bouchons en liège et en caoutchouc, il est aussi stable pendant le fonctionnement et l'étanchéité est réalisée facilement par des bouchons et des raccords interchangeables.

Cependant on ~~est~~ cite quelques inconvénients et problèmes:

1) Les pertes de chaleur dans l'espace de dégagement de vapeur surtout que les deux composants sont de volatilités relatives très différentes de l'unité. La condensation provoque l'appauvrissement de la phase vapeur du composant le moins volatil (eau).

De la même manière le transfert de chaleur à l'espace de dégagement de vapeur, doit être minimal pour éviter le surchauffage et l'évaporation de gouttelettes de liquide qui peuvent être entraînées avec la vapeur, causant ainsi une phase vapeur riche de composants "lourd". Cette partie de l'appareillage doit donc être bien isolée de l'environnement et des autres parties de l'appareil qui sont à une température différente.

Pour cela on fait calorifuger l'appareillage avec de l'amiante et de la laine de verre en couche épaisse, soit une meilleure solution en utilisant une couverture vidée (vacuum jacket) ( $P \leq 50 \text{ mmHg}$ ) éliminant ainsi même les pertes par rayonnement, on peut aussi recourir à l'utilisation d'une source de chaleur en dehors de l'isolation maintenue approximativement à la température d'équilibre. Cette partie de l'appareillage doit être d'un volume optimal afin d'éviter les pertes de chaleur et de pression, et en même temps éviter l'entraînement des gouttes de liquide.

2) La création de points "chauds" sur les murs de l'appareil en contact avec le chauffage, ou bien de points "froids" en contact avec la phase vapeur, provoque l'augmentation d'une évaporation ou condensation locale, ce qui entraîne à la création de deux phases de compositions différentes de celles de l'équilibre.

3) La vapeur condensée recirculée est de composition et température différentes de la composition et température du liquide du rebouilleur. Il y aura un problème de gradients de concentration et de température dus au mélangeage non parfait du condensat et du liquide et peut être la formation de zones stagnantes. Si d'autre part cette vapeur condensée se réévapore dans le rebouilleur avant d'être complètement mélangée de liquide, on aura une vapeur de composition différente de celle de l'équilibre. Malgré que ce problème n'a pas été souvent rencontré dans notre appareillage vu que le condensat parcourt une conduite assez longue et se mélange progressivement avec le liquide de la conduite qui est presque à la température et la composition du liquide de rebouilleur et que la recirculation est à débit assez suffisant pour provoquer l'agitation, on peut résoudre et éliminer complètement ces problèmes en utilisant un prebouilleur pour réévaporer le condensat complètement avant son retour au rebouilleur pour se mélanger avec la vapeur générée par ébullition. Cependant elle ne doit pas être surchauffée, afin de ne pas provoquer une évaporation supplémentaire. On peut aussi utiliser un agitateur fournissant une agitation modérée ne perturbant pas l'équilibre ou bien un thermosiphon comme dans l'appareil d'Othmer [15].

B/ Mode Opérateur : ce mode opératoire est aussi caractérisé par sa simplicité, il n'est pas destructif (on ne change pas toute la solution), la régulation n'est pas compliquée, les erreurs ne sont pas difficiles à corriger et ne sont pas graves, les données obtenues sont reproductibles, on peut travailler sur l'isotherme ou l'isobare facilement ou même combiner pendant une seule manipulation, les quantités de matière utilisées sont modérées mais dépendent du système étudié, de même pour les quantités prélevées et ajoutées. Les prélèvements et analyses sont faciles à effectuer sans perturbation de l'équilibre, ni dégazage, ni pesée ou bilan car elles sont obtenues directement. Cependant on cite quelques difficultés et les solutions pour résoudre les problèmes rencontrés :

- 1) Il est difficile d'obtenir la température et le taux de reflux exactes en jouant sur le rototransformateur, car cela dépend du liquide dans le rebouilleur et qui a une capacité calorifique variable selon sa composition; la chaleur transférée au liquide peut provoquer le surchauffage du liquide et on n'obtiendra pas les vraies compositions d'équilibre.
- 2) Les essais ont été effectués à la pression atmosphérique, sans un instrument de régulation, sachant qu'elle peut varier. Ceci entraînera des erreurs pendant les essais et les calculs même si elles ne sont pas considérables.
- 3) La mesure de température a été effectuée à l'aide d'un thermomètre à mercure gradué en degrés, ce qui ne permettait pas de la mesurer exactement surtout quand les variations sont très petites ne dépassant pas (0,2 à 0,5°C) et que la stabilité est difficile à détecter. Il faudrait donc utiliser une sonde ou des thermomètres à résistance à affichage digital. Il est difficile aussi de maintenir l'instrument de mesure à une position assez adéquate pour qu'il soit en contact intime avec la région où le liquide et la vapeur sont en équilibre, les pertes de chaleur de vapeur ou le surchauffage du liquide ne permettent pas d'obtenir la température exacte. On pourra donc utiliser deux instruments de mesure de température placés dans deux régions différentes mais proches, et on pourra lire la température d'équilibre exacte lorsque la différence entre les deux lectures est minimale (inférieure ou égale à l'erreur de mesure).

#### 4) Produits utilisés :

L'éthanol utilisé pendant les essais n'a pas subi une purification préliminaire, son indice de réfraction ( $n_D^{25} = 1,3660$ ) montre qu'il n'est pas pur. Les contaminants et les impuretés provoquent un abaissement de la tension de vapeur, conduisant à des résultats parfois erronés. De même les impuretés dans l'appareillage ne peuvent être complètement éliminées. Il faudrait prévoir un traitement préliminaire des produits : une technique d'analyse pour détecter et identifier les impuretés comme la CPG, et une technique pour les éliminer (distillation atmosphérique ou sous vide, cristallisation, ...). Il faudrait aussi purifier l'appareillage par lavage intense à l'eau distillée à chaud et avec la solution à étudier.

5) Méthode de prélèvement et d'analyse :

- Il peut y avoir pendant les prélèvements des pertes, malgré que l'on ait refroidi le receveur d'échantillon, ou bien dans les lignes de connection dans lesquels peuvent rester des traces de l'échantillon précédent ou des impuretés, c'est pourquoi il faudrait plusieurs échantillons (2 à 4) afin d'éliminer cette source d'erreur, ceci n'affectera pas l'équilibre car les échantillons prélevés sont de petites tailles (1 ml au maximum).

La technique d'analyse utilisée est certes simple et rapide, cependant elle souffre de certains inconvénients comme l'étalonnage du réfractomètre, les erreurs de lecture à l'œil nu, la variation de température (la formule de conversion  $(n_D^t = n_D^{20} + 0,0004(t-20))$  n'étant pas très exacte).

D'autre part la courbe d'étalonnage présente pour ce binaire un palier ce qui rend la lecture des % mol pour des  $n_D^{20}$  très proches difficile et conduisant à des erreurs de (5 à 10% parfois), mais ceci peut être évité pour d'autres binaires. On pourra aussi utiliser un bain pour garder la température sur le réfractomètre à 20°C.

Enfin nous avons cité quelques avantages de l'appareillage réalisé, et qu'on a détaillé dans la partie théorique (X.C.4), et quelques problèmes rencontrés ainsi que les solutions qui peuvent être adoptées pour améliorer le rendement des opérations et éliminer la plupart des erreurs et phénomènes qui peuvent nous introduire dans l'erreur et nous fournir des données peu consistantes.



## Conclusion Generale

L'étude des équilibres thermodynamiques s'avère d'une importance certaine dans les opérations du Génie Chimique. Parmi les différents types d'équilibres, nous nous sommes intéressés aux équilibres liquide-vapeur et nous avons pris comme système le binaire eau-éthanol, qui entre dans la distillation lors de la synthèse de l'éthanol, dans la récupération des solvants par distillation extractive et dans d'autres processus chimiques des différentes industries pétrochimiques, pharmaceutique, cosmétique, ...etc..

Dans le but d'enrichir les manipulations de thermodynamique, il paraissait opportun de développer et de réaliser un appareil de mesures. Notre intérêt s'est focalisé sur l'appareil à recirculation vu les nombreux avantages qu'il présente. On rencontre aussi quelques problèmes mais qui sont en général surmontables.

De même la méthode d'analyse par réfractométrie qui n'est pas efficace pour tous les systèmes. On pourra faire appel à d'autres techniques telle que la CPG, la densimétrie, la neutralisation ou analyse volumétrique pour les systèmes qui contiennent un acide, l'alcoométrie pour les systèmes contenant un alcool ....etc..

Enfin, il serait intéressant de réaliser un autre appareil de type statique, et de comparer les résultats obtenus avec les deux appareils, ou bien d'étudier avec cet appareil l'isotherme d'un binaire, en choisissant un régulateur de pression adéquat.

## ANNEXE

```
5 'calcul des parametres de van laar par les moindres carrees
10 DIM X(10),T(10),Y(10),GE(10),PV1(10),PV2(10)
20 FOR I=1 TO 6
30 READ T(I),X(I),Y(I)
40 NEXT I
50 FOR I=1 TO 6
65 PV1(I)=EXP(18.9119-3803.98/(T(I)+273-41.68))
PV2(I)=EXP(18.3036-3816.44/(T(I)+273-46.13))
70 LET GAMA1=Y(I)*760/(X(I)*PV1(I))
90 LET GAMA2=(100-Y(I))*760/((100-X(I))*PV2(I))
100 LET GE(I)=((X(I)*LOG(GAMA1)/(100-X(I))*LOG(GAMA2)))/100
101 S=S+((X(I)^2)*(100-X(I))/GE(I)*1000000)+S2=S2+(X(I)*((100-X(I))^2))*(GE(I)*1000000) :PRINT GE(I)
110 H=H+((X(I)/100)^2):K=K+(X(I)*(100-X(I))/10000):J=J+((100-X(I))/100)^2:NEXT I
121 D=(H*J)-(K^2):LPRINT H,K,J,S2
122 B=D/((S*J)-(K*S2)):A=D/(H+J-(S*K))
124 LPRINT "a=";A,"b=";B
130 DATA 80.5,42.66,62.5,95,3.75,23.25,78,62.5,76.5,89,10.33,42.36,81.5,23.25,64.5,84,20.5,58
5 ' van laar vie data
10 DIM X(10),T(10)
20 INPUT A:INPUT B
30 FOR I=1 TO 10:READ T(I),X(I):NEXT I
40 LPRINT "t", "x", "gv1", "gv2", "ge/rt"
50 FOR I=1 TO 10
60 X(I)=X(I)/100
70 GEV=A*X(I)*(1-X(I))/(X(I)*(A/B)+1-X(I))
80 GV1=EXP(A*((1+(A/B)*(X(I)/(1-X(I))))^-2))
90 GV2=EXP(B*((1+(B/A)*(1-X(I))/X(I))))^-2))
100 LPRINT T(I),X(I),GV1,GV2,GEV:NEXT I
110 LPRINT"
120 FOR I=1 TO 10:FOR XV=.8 TO .01 STEP -.002
130 TV=T(I):GV1=EXP(A*(1+(A/B)*(XV/(1-XV))))^-2)
150 GV2=EXP(B*((1+(B/A)*(1-XV)/XV))^-2)
170 PV1=EXP(18.9119-3803.98/(TV+273-41.68))
190 PV2=EXP(18.3036-3816.44/(TV+273-46.13))
200 Y1=XV*GV1*PV1/760
220 Y2=(1-XV)*GV2*PV2/760
230 IF (Y1+Y2)<=1.05 AND(Y1+Y2)>=.99 THEN GOTO 250
240 NEXT XV
250 LPRINT T(I);XV,X(I);Y1,GV1;GV2
260 NEXT I
270 DATA 79,62.5,80.5,42.66,82.5,23.25,84.0,20.50,85.5,13.25,87,19.25,87.5,19.5,89,10.33,92,16.3,95,3.75
```

Pour le calcul à compositions x données on fait:

```
120 FOR I=1 To 10: FOR TV = 78 To 100 STEP 0.1
```

```
130 XV = X(I):
```

```
⋮
```

```
240 NEXT TV
```

```
⋮
```

```

5 'calcul des parametres de wilson
10 CFI1=5.357:CFI2=3
20 INPUT WL12
30 Y=-LOG(1-LOG(CFI1*WL12))+1-WL12
40 Z=ABS(Y-LOG(CFI2))
50 IF Z<= .001 THEN GOTO 90
60 PRINT "WL12", "Z"
70 LPRINT WL12, Z
80 GOTO 20
90 WL21=-LOG(WL12*CFI1)+1
100 LPRINT "WL12=";WL12
110 LPRINT "WL21=";WL21

```

```

WL12= .2505
WL21= .7058923

```

```

5 'CALCUL DE L'EQUILIBRE par le model de wilson
10 DIM X(10),T(10),Y(10),PV1(10),PV2(10)
15 WL21=.2505:WL12=.7058923
20 FOR I=1 TO 10
30 READ T(I),X(I)
40 NEXT I:FOR I=1 TO 10 :READ Y(I):NEXT I
50 LPRINT " (T)", " GAMAWL1", " GAMAWL2", " GeWL/RT)"
200 FOR I=1 TO 10
201 X(I)=X(I)/100
205 GEWL=-X(I)*LOG(X(I)+WL12*(1-X(I)))-(1-X(I))*LOG(1-X(I)+WL21*X(I))
210 LET GAMAWL1=EXP((1-X(I))*(WL12/(X(I)+WL12*(1-X(I)))-WL21/(WL21*X(I)+1-X(I)))-
LOG(X(I)+WL12*(1-X(I))))
220 LET GAMAWL2=EXP(-(X(I))*(WL12/(X(I)+WL12*(1-X(I)))-WL21/(WL21*X(I)+1-X(I)))-
LOG(X(I)*WL21+(1-X(I))))
221 LPRINT T(I),GAMAWL1,GAMAWL2,GEWL :NEXT I:LPRINT "-----"
"
222 LPRINT "Tcal.":" T(EXP)":" X(I)":" Y1(CAL.)":" Y(EXP)":"
GAMWL1":" GAMWL2"
223 FOR I=1 TO 10
224 FOR TW=78 TO 100 STEP .05:LET GAMAWL1=EXP((1-X(I))*(WL12/(X(I)+WL12*(1-X(I)))-
WL21/(WL21*X(I)+1-X(I)))-LOG(X(I)+WL12*(1-X(I))))
225 LET GAMAWL2=EXP(-(X(I))*(WL12/(X(I)+WL12*(1-X(I)))-WL21/(WL21*X(I)+1-X(I)))-
LOG(X(I)*WL21+(1-X(I))))
227 PV1=EXP(18.9119-3803.98/(TW+273-41.68)):PV2=EXP(18.3036-3816.44/(TW+273-46.13))
228 Y1=X(I)*GAMAWL1*PV1/760:Y2=(1-X(I))*PV2*GAMAWL2/760
229 IF (Y1+Y2)<=1.05 AND (Y1+Y2)>=.999 THEN GOTO 233
232 NEXT TW
233 Y(I)=Y(I)/100:LPRINT TW:" ";T(I),X(I),Y1,Y(I),GAMAWL1:" ";GAMAWL2
234 NEXT I
250 DATA 79.0,62.50,80.5,42.66,82.5,23.25,84,20.50,86.5,13.25,87,19.25,87.5,19.50,89.0,10.33,92,16.30,95.0,3.75
260 DATA 76.5,62.5,54.5,58.0,49.75,57.5,46,42.25,36.3,22.5

```

REMARQUE: Pour le calcul à températures données on fait -  
 224:FOR XW = 0.8 TO 0.01 STEP - 0.002  
 TW = T(I) et changer tout X(I) en XW  
 232 NEXT XW

## Bibliographic:

- [1] Reid, Sherwood, Prausnitz "Properties of gases and liquids" 3<sup>rd</sup> ed. N.Y. McGrawhill (1977)
- [2] Smith, J.M. "Introduction to chemical Engineering thermodynamics" 4<sup>th</sup> ed N.Y. (1987)
- [3] VIDAL J. "Thermodynamique appliquée au raffinage et genie Chimique" T1 et T2. PARIS, IFP (1973)
- [4] ABBOTT, M. VANNESS J. "Therie et applications de La thermodynamique" McGraw Hill. Auckland (1982)
- [5] Garric M. "Chimie Generale" 3<sup>rd</sup> ed. Dunod universite' (1983)
- [6] Weber H.C. Meissner (H.P) "Notes on thermodynamic" Institute of technology - Massachusetts (1955)
- [7] Wirthier P. "Pétrole raffinage et genie Chimique" Technip. PARIS (1965)
- [8] Perry H. "Distillation" Interscience vol 1 N.Y. (1965)
- [9] Bouron A. "Calcul et disposition des appareils de distillation" Librairie Polytechnique (1959)
- [10] Perry .H. "Chemical Engineer's Handbook" 5<sup>th</sup> ed Mc G. H. NY (1989)
- [11] Robinson, C.S. Gilliland, E.R. "Elements of fractional distillation" 4<sup>th</sup> ed Mc G. H. (N.Y.) (1967)
- [11] Van Winkle M. "Distillation" N.Y. Mc G. H. (1967)
- [12] "Techniques de l'ingenieur" [J. 1026 - J. 1028] (1989)
- [13] Journal of Chemical Eng. DATA. vol 31 (1986), 4, 279-283, 539-542
- [14] AIChE symp. series n° 256 vol 83 (1987) 1-5, 68, 80-81, 93, 96.
- [15] AIChE .J. (1980), 26, 872.
- [16] Journal of Chem. Eng. DATA. (1987), 32, 374-377.
- [17] Journal of Chem. Eng. DATA (1984), 29, 156.
- [18] J. Appl. Chem. (1969), 19, 89.
- [19] Collect. Czechoslov. Chem. Commun, 28, 1249-1255. (1963)
- [20] Canadian J. of Chem. vol 47, (1969), 540-542.

- [21] Eckers C.A., B.A. Newman, G.L. Nicolaidis; AIChE Meet, Los Angeles,  
Nov (1975)
- [22] Lo. T.C., H.H. Beiber. J. Chem Eng DATA 7, 327. (1962)
- [23] Nulle, H.H. Chem Eng Prog, 65: 47. (1969)
- [24] Young, C.L. Chromatog. Rev; 10: 129. (1968)
- [25] Yodovich, A.R., AIChE. J. 17: 1152 (1971)
- [26] Met, T. Coll Czech. Chem Commun, 37: 366. (1972)
- [27] Prausnitz, J.M. "Molecular Thermody. of fluid phase equilibria  
Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1969)
- [28] Smith, J. H.C. VAN Nessel. "Introd. to chem. Eng. thermo."  
3<sup>rd</sup> McGraw Hill. N.Y. (1975).
- [29]: Wong K-F, C.A. Eckert. Ind. Eng. Chem. Fundam. 10: 20 (1971)
- [30] Shreiber, L.B., C.A. Eckert. Ind Chem. Eng Process. Rev, 8: 413 (1969)
- [31]. Treyball, R-E "liq. Extraction" 2<sup>nd</sup> ed. (1963).  
Englewood Cliffs (N.J).
- [32]. Borwin S. J.M Prausnitz: Ind. Chem Process Rev 10: 562 (1971)
- [33] Hiramma. M. K. Homma: Ind Eng Chem process rev 14: 221 (1975)
- [34] Prausnitz J.M, C.A Eckert, R. Vorge, J.P O'Connell.  
"Computer Calculations for multicomp. VLE"  
Englewood Cliffs N.Y. (1967)
- [35] Journal of Chem. Eng DATA, vol 21, n<sup>o</sup> 2 (1976)
- [36] Hala, E. Pick, J. Fried, V. Vilim. "Vap+liq Eq."  
2<sup>nd</sup> ed. Pergamon: Oxford U.K (1967).  
288-300, 305-306,
- [37] AIChE J, 21, 116 (1975)
- [38] T, Morisue. K, NODA, K, ISHIDA J. Chem Eng JAPAN,  
vol 6, n<sup>o</sup> 4 (1973) 355-357