

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT de GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE LIQUIDE.
ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE: CYCLOHEXANE-N.HEPTANE-ANILINE
A DIFFERENTES TEMPERATURES

Proposé par :
Mr. Y. BOUMGHAR

Etudié par :
Melle. Zeïneb ACHOUR

Dirigé par :
Mr. Y. BOUMGHAR

PROMOTION : Juin 1989



ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT de GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE LIQUIDE.
ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE: CYCLOHEXANE-N. HEPTANE-ANILINE
A DIFFERENTES TEMPERATURES

Proposé par :
Mr. Y. BOUMGHAR

Etudié par :
Melle. Zeïneb ACHOUR

Dirigé par :
Mr. Y. BOUMGHAR

PROMOTION : Juin 1989

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROMOTEUR: Mr. BOUMGHAR

وزارة التعليم العالي

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

دائرة: الهندسة الكيميائية

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموجه:

Elève-Ingénieur:

ACHOUR Zeïneb

الطالبة المهندسة: عاشور زينب

الموضوع: مساهمة في دراسة التوازنات: سائل بسائل.
دراسة الجملية الثلاثية: هبتان - سكلوهكزان -
النيلين في مختلف درجات الحرارة.
الملخص: هذا البحث يهدف أولا إلى إيجاد منحنيات
الانحلال و مستقيمات التوازن المتوقعة عليها في مختلف
درجات الحرارة للجملية الثلاثية: هبتان -
سكلوهكزان - أنيلين. ثانيا، إلى المقارنة بين
كميات هذه الأقسام الثلاثة المستنتجة عمليا،
والمستخلصة باستعمال نظرية "يونيكواك" بطريقة
آلة الكمبيوتر.

TITRE: Contribution à l'étude des équilibres liquide-liquide. Etude du ternaire cyclohexane, n-Heptane, aniline à différentes températures.

RESUME: Le but de ce travail est la détermination des courbes de solubilité et des droites de conjugaison à différentes températures, du système ternaire:

cyclohexane-n-Heptane-aniline.

Dans une deuxième phase, il s'agit de comparer les compositions des extraits et des raffinats obtenus expérimentalement avec celles calculées par la méthode UNIQUAC, en s'aidant de l'ordinateur.

SUJECT: Contribution at the study of liquid-liquid equilibrium. Study of the ternary system: cyclohexan - Heptan-anilin at different temperatures.

Abstract: This work has for object to determine experimentaly the binodal curves and the tielines to different temperatures for the ternary system: cyclohexan- n.heptan-aniline .

In other order, we are going to compare the results for the composition in the extracts and raffinates, which are obtaining experimentaly with those calculated by the model "UNIQUAC" using the computer.

A mes parents

à ma mère qui a toujours été là.

A mes soeurs, Kenza et Tanit

A Kheïra

A Tounès, mon amie

A Meriem

et à tous ceux que j'aime.

Remerciements



Je remercie Monsieur Y. BOUMGHAR pour l'attention constante et l'aide qu'il a portées à mon travail

Je remercie Monsieur Le Professeur GUERMOUCHE pour les conseils précieux qu'il m'a prodigués et pour m'avoir autorisée à travailler dans son laboratoire

Je remercie Monsieur Le Professeur AIT KACI et les chercheurs du Laboratoire de Thermodynamique des solutions pour m'avoir accueillie dans leur structure de recherche où j'ai pu réaliser mes mesures de densité de mélanges

Je remercie les membres du Jury, Monsieur Le Professeur BELABBES, Madame MEZIANI et Monsieur BENIDDIR pour avoir accepté de participer à l'appréciation de cette recherche.

Je voudrais remercier Zouhir BENSETITI, étudiant de recherche, pour son aide et ses encouragements pendant l'élaboration de ce mémoire.

Je voudrais, tout particulièrement, remercier mon père, pour son attention vigilante à ma formation et pour l'exemple qu'il m'a donnée de rigueur et d'exigence scientifiques.

PLAN

I-INTRODUCTION

(X)

II-PARTIE THEORIQUE

- + II.1-Notions thermodynamiques de base
 - x II.1.1-Etat de référence
 - x II.1.2-Grandeur molaire:totale ou partielle
 - x II.1.3-Potentiel Chimique
 - x II.1.4-Grandeur de mélange-grandeur d'excès
 - x II.1.5-Relation d'Euler
 - x II.1.6-Relation de Gibbs-Duhem
 - x II.1.7-Fugacité d'un constituant i
 - x II.1.8-Coefficient de fugacité
 - x II.1.9-Activité d'un constituant
 - x II.1.10-Coefficient d'activité d'un constituant
 - x II.1.11-Convention symétrique et assymétrique du coefficient d'activité
 - x II.1.12-Lois de Henry et de Raoult.

- x II.2-Théorie des équilibres liquide-liquide
 - x II.2.1-Condition d'équilibre entre phases
 - x II.2.2-Condition d'équilibre liquide-liquide
 - x II.2.2.1-Condition d'équilibre
 - x II.2.2.2-Calcul de la fugacité en phase liquide
 - x II.2.3-Relation de Gibbs-Duhem appliquée aux coefficients d'activité
 - + II.2.4-Enthalpie libre d'excès et coefficients d'activité

- II.3-Etude et représentation de ternaires liquide-liquide
 - II.3.1-Différents types de systèmes ternaires
 - II.3.1.1-Ternaire du Type I
 - II.3.1.2-Ternaire du Type II
 - II.3.1.3-Ternaire du type III
 - II.3.1.4-Ternaire du Type IV

II.3.2-Représentation graphique des systèmes ternaires

II.3.2.1-Diagramme triangulaire

II.3.2.2-Droites de conjugaison

II.3.2.3-Courbe de distribution, courbe de sélectivité

II.4-Modélisation des équilibres

II.4.1-Modèles des coefficients d'activité à partir de
l'enthalpie d'excès

II.4.2-Modèle UNIQUAC

III-PARTIE EXPERIMENTALE

III.1-Système ternaire cyclohexane-n.Heptane-aniline

III.1.1-Choix du système

III.1.2-Travaux antérieurs sur le système

III.1.3-Propriétés des constituants

III.1.3.1-Le n.Heptane

III.1.3.2-Le cyclohexane

III.1.3.3-L'aniline

III.2-Courbes expérimentales

III.2.1-Détermination des isothermes de miscibilité

III.2.1.1-Principe

III.2.1.2-Mode opératoire

III.2.1.3-Densités des constituants purs aux différentes températures considérées

III.2.1.4-Résultats, calculs et représentations graphiques des courbes de solubilité aux quatre températures

III.2.1.5-Interprétation des résultats obtenus pour les courbes de solubilité

III.2.2-Densités des mélanges

III.2.2.1-Appareillage

III.2.2.2-Etalonnage de la cellule

III.2.2.3-Principe de mesure

- III.2.2.4-Calcul de la densité à partir de la période d'oscillation de la cellule
- III.2.2.5-Mesure des périodes d'oscillation de la cellule pour les différents mélanges ternaires saturés
- III.2.2.6-Calculs des constantes "k", calculs des densités des mélanges ternaires saturés et représentations graphiques
- III.2.2.7-Interprétation des résultats de densité
- III.2.3-Indice de réfraction des mélanges
 - III.2.3.1-Mode opératoire
 - III.2.3.2-Résultats expérimentaux et courbes d'étalonnage
 - III.2.3.3-Interprétation des résultats d'indice de réfraction

III.3-Chromatographie

- III.3.1-Introduction
- III.3.2-Détermination des droites de conjugaison à partir de l'analyse chromatographique
 - III.3.2.1-Principe
 - III.3.2.2-Mode opératoire
 - III.3.2.3-Caractéristiques du chromatographe et conditions opératoires
 - III.3.2.4-Etalonnage de chaque constituant
 - III.3.2.5-Analyse des constituants pur
 - III.3.2.6-Compositions des mélanges initiaux ternaires avant décantation
 - III.3.2.7-Chromatogrammes des échantillons extraits et raffinés analysés
 - III.3.2.8-Calculs des pourcentages massiques et représentations graphiques des droites de conjugaison
 - III.3.2.9-Interprétation des résultats obtenus par chromatographie et comparaison avec la méthode du trouble.

IV-PARTIE CALCUL-APPLICATION DU MODELE UNIQUAC AU SYSTEME
CYCLOHEXANE-N.HEPTANE-ANILINE

IV.1-Introduction

IV.2-Application du modèle UNIQUAC

IV.3-Présentation du programme et de la méthode de calcul

IV.3.1-Programme "ELIPS"

IV.3.2-Sous-programme "LILIK"

IV.3.3-Sous-programme "GAMMA"

IV.4-Données à introduire pour le calcul

IV.5-Compositions des mélanges initiaux à 25°C,40°C et 50°C

IV.6-Résultats obtenus par le calcul informatique

IV.7-Comparaison des résultats obtenus par le calcul et par
la méthode utilisant la chromatographie

V-CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

I-INTRODUCTION

La connaissance des conditions d'équilibre de phase est d'une grande importance, tant du point de vue théorique qu'expérimental, dans le domaine du génie chimique.

La plupart des process de séparation et de désign requièrent une exacte connaissance des conditions d'équilibre entre phases.

Parmi ces équilibres, les équilibres liquide-liquide jouent un grand rôle dans les domaines d'extraction. Dans cet ordre d'idées, nous avons mené une étude sur un ternaire: Aniline-Cyclohexane-Heptane.

Cette étude, à plusieurs volets, consistera en la détermination des courbes de miscibilité à différentes températures (25,40,50 et 60), ainsi que la mesure de certaines propriétés du mélange telles que la densité et l'indice de réfraction.

Dans un deuxième temps, nous tracerons les droites de conjugaison et ce, en faisant appel à la chromatographie en phase gazeuse.

Enfin, et dans un souci de comparaison, un programme informatique se basant sur le modèle UNIQUAC sera adapté à nos besoins.

PARTIE
THEORIQUE

La thermodynamique ne s'applique qu'aux phases en équilibre. Le critère thermodynamique qui permet d'avoir un équilibre entre les phases s'exprime en fonction de propriétés particulières qu'il est nécessaire de définir.

Avant d'introduire ces notions de base, il convient de définir l'état de référence d'un constituant.

II.1.1- Etat de référence

Le choix d'un état de référence d'un constituant est important car il nous permet d'étudier son comportement en mélange et l'influence qu'exercent sur ses propriétés l'effet de dilution et d'environnement [1]. Cet état peut être choisi de façon arbitraire à la seule condition que sa température soit identique à celle du mélange.

Nous pouvons citer quelques exemples d'état de référence.

Dans le cas d'un constituant en phase vapeur, l'état de référence du constituant sera le corps pur, à l'état gazeux, à la pression et à la température du mélange.

Dans le cas d'un constituant en phase liquide, pour le solvant, l'état de référence sera le corps pur, à l'état liquide, à la pression et à la température du mélange. Pour le soluté, l'état de référence sera le soluté à dilution infinie dans le solvant et à la pression et à la température du mélange.

Pour l'état de référence du soluté, les propriétés dépendent de la température, de la pression et de la nature du solvant.

Cette convention de référence pour le solvant et le soluté est dite convention asymétrique [1].

Toujours dans le cas de la phase liquide, si aucun des constituants ne joue de rôle particulier, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de distinction entre le solvant et le soluté, nous choisirons comme convention de référence de chaque constituant du mélange, la convention symétrique. L'état de référence pour chaque constituant sera le corps pur à l'état liquide à la pression et à la température du mélange [1].

Remarque:

La pression de référence peut être nulle, infinie ou égale à la tension de vapeur du corps pur.

II.1.2 - Grandeur molaire totale ou partielle

Les systèmes que nous étudions sont, le plus souvent, des mélanges répartis entre plusieurs phases.

Il est donc essentiel de faire apparaître la contribution de chaque constituant aux propriétés de la solution. Ces propriétés en mélange diffèrent en général des propriétés du corps pur, à cause de la dilution et d'une modification des interactions moléculaires [2]

L'état d'une solution peut être décrit par plusieurs variables (température, pression, le nombre de moles de chaque espèce du mélange...). Les fonctions thermodynamiques (l'énergie interne (U), l'enthalpie libre (G) l'entropie (S), l'enthalpie (H)...) de ces variables sont des ^{de Gibbs} grandeurs extensives (grandeurs qui ne dépendent que de la quantité de matière: masse, volume...)

soit Z une grandeur extensive.

Nous définissons une grandeur molaire de Z qui peut être soit totale, soit partielle

$$z = \frac{Z}{\sum n_i} \quad \text{à } (P, T, x_1, \dots, x_{i-1}) \quad (1)$$

z - grandeur molaire totale de Z

Z - grandeur extensive

n_i - nombre de moles du constituant i

x_i - fraction molaire du constituant i

P - pression du mélange

T - température du mélange

$$z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (2)$$

- grandeur molaire partielle de Z

II.1.3 - Potentiel chimique

Le potentiel chimique noté μ_i est la grandeur molaire partielle relative à la grandeur thermodynamique extensive (G) ou enthalpie libre de Gibbs [3]

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_{j \neq i}} = g_i \quad (3)$$

- μ_i - potentiel chimique du constituant i
- G - enthalpie libre de Gibbs
- n_i - nombre de moles du constituant i
- T - température du mélange
- P - pression du mélange
- g_i - enthalpie libre molaire partielle du constituant i dans le mélange ou encore - grandeur spécifique molaire partielle relative à (G).

Le potentiel chimique peut être considéré comme le facteur de tension qui règle les variations de compositions. [2]

La notion de potentiel chimique est essentielle, elle permet d'évaluer la "force" qui pousse la matière à passer d'une phase à une autre [3].

II.1.4-Grandeur de mélange-grandeur d'excès

Le potentiel chimique μ_i de chacun des constituants i dans un mélange, de même que toute grandeur spécifique (z_i) d'une grandeur extensive (Z), se décompose en une somme de plusieurs termes:

- un terme relatif au constituant pur que l'on notera z_i^1 ;
- un terme de mélange que l'on notera z_i^m [3].

Ainsi, nous aurons:

$$z_i = z_i^1 + z_i^m$$

d'où

$$z_i^m = z_i - z_i^1 \quad (4)$$

- z_i^m - terme de mélange du constituant i
- z_i - grandeur molaire partielle du constituant i
- z_i^1 - terme relatif au constituant pur i

Ainsi, une grandeur de mélange d'un constituant i est exprimée par la différence entre une grandeur molaire du constituant i du mélange et une grandeur molaire correspondant au constituant i pur [3]

Exemple:

Dans le cas du potentiel chimique d'un constituant i d'un mélange, il a été démontré que:

$$\mu_i^m = g_i^m = RT \ln a_i \quad (5)$$

μ_i^m - potentiel chimique de mélange du constituant i

Le terme de mélange ou grandeur spécifique de mélange z_i^m , peut être à nouveau décomposé en deux termes:

- le terme correspondant au cas hypothétique où la solution serait idéale;
- le terme d'excès [3].

Nous aurons ainsi

$$z_i^m = z_i^{m.id} + z_i^{exc}$$

en remplaçant par l'équation (4) nous aurons

$$z_i = z_i^1 + z_i^{m.id} + z_i^{exc} \quad (6)$$

z_i - grandeur molaire partielle du constituant i

z_i^1 - grandeur molaire partielle du constituant i pur

$z_i^{m.id}$ - grandeur molaire partielle du constituant i dans le mélange supposé idéal

z_i^{exc} - grandeur molaire partielle d'excès du constituant i

Prenons comme exemple l'enthalpie libre molaire partielle d'excès d'un constituant i .

Il a été démontré que:

$$g_i^{exc} = RT \ln \delta_i \quad (7)$$

g_i^{exc} - enthalpie libre molaire partielle d'excès du constituant i

R - constante des gaz parfaits

T - température du mélange

δ_i - coefficient d'activité du constituant i

Remarque: entre les grandeurs molaires (de mélange ou non), il existe deux relations importantes: la relation d'Euler et celle de Gibbs-Duhem.

II.1.5-Relation d'Euler

La relation d'Euler découle d'une propriété mathématique de la grandeur extensive (Z) de chacun des constituants i qui lie les grandeurs spécifiques à la grandeur extensive totale Z

Si (Z) est une grandeur extensive, elle est homogène par rapport au nombre de moles et vérifie, de ce fait, l'identité d'Euler [3]

$$Z = \sum_i^n n_i z_i \quad (8)$$

Z - grandeur totale extensive

n_i - nombre de moles du constituant i

z_i - grandeur molaire partielle du constituant i dans le mélange

II.1.6-Relation de Gibbs-Duhem

La relation de Gibbs-Duhem s'obtient en écrivant l'égalité de la différentielle de la grandeur totale extensive $Z = Z(P, T, n_1, n_2, \dots, n_n)$ et de la différentielle de (Z) exprimée par la relation d'Euler et en [3] fixant la température et la pression

La relation de G. // ^{Duhem} s'exprime donc par l'équation suivante

$$\sum_i^n n_i dz_i = 0 \quad (9)$$

n_i - nombre de mole du constituant i

z_i - grandeur molaire partielle du constituant i

ou encore

$$\sum_i^n x_i dz_i = 0 \quad (10)$$

x_i - fraction molaire ou titre molaire du constituant i

z_i - grandeur molaire partielle du constituant i

Cette équation est exprimée à pression et température constantes.

Cette relation nous montre que les grandeurs spécifiques (z_i) ne sont pas indépendantes. Nous devons, par exemple, en tenir compte dans les expressions des potentiels chimiques des solutions.

II.1.7-Fugacité d'un constituant i

Par définition, l'activité absolue s'exprime par la relation suivante

$$\lambda_i = \exp (g_i / RT) \quad (11)$$

λ_i -activité absolue du constituant i

g_i -enthalpie libre molaire partielle du constituant i

Comme il est difficile d'obtenir un état absolu, nous définissons la fugacité relative f_i par rapport à une activité absolue λ_i° du corps i supposé gaz parfait dans les conditions standard (pression égale à 1 atmosphère)

$$f_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^\circ} \quad (12)$$

f_i -fugacité relative du constituant i

λ_i -activité absolue du constituant i

λ_i° -activité absolue du constituant i supposé gaz parfait dans les conditions standard.

II.1.8-Coefficient de fugacité

Le coefficient de fugacité noté ϕ_i d'un constituant i est défini comme étant le rapport entre la fugacité du constituant i en phase vapeur et sa pression partielle [1,4]

$$\phi_i = \frac{f_i^v(T, P, y_i)}{P y_i} \quad (13)$$

ϕ_i -coefficient de fugacité du constituant i en phase vapeur

f_i^v -fugacité du constituant i en phase vapeur

P -pression totale du mélange

T -température du mélange

y_i -fraction molaire ou titre molaire du constituant i dans la vapeur.

Le coefficient de fugacité concerne la phase vapeur.

Les équations d'état nous donnent la relation entre la fugacité d'un constituant en phase vapeur et les propriétés de ces phases [1]

Nous utilisons l'équation d'état du Viriel tronquée du second terme, lorsque nous sommes à basse pression ou pression modérée

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} + \dots \quad (14)$$

- Z -facteur de compressibilité
- V -volume molaire
- P -pression totale
- R -constante des gaz parfaits
- T -température
- B -second coefficient du Viriel

Dans le cas d'un système à n constituants, nous avons:

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (15)$$

avec

- y_i -fraction molaire du constituant i dans la vapeur
- B_{ij} -second coefficient du viriel relatif aux interactions binaires

Le second coefficient de viriel (B) est obtenu à partir de corrélations.
-corrélation de PITZER [5] pour les composés non polaires (où interviennent les propriétés critiques et le facteur acentrique du corps).

-corrélation d'O'CONNEL et PRAUSNITZ [6] pour les composés polaires.
Cette corrélation fait intervenir le moment dipolaire et un paramètre d'association [1].

Pour calculer le coefficient de fugacité, il a été démontré la relation suivante

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B \right] \cdot P/RT \quad (16)$$

- ϕ_i -coefficient de fugacité du constituant i en phase vapeur
- B_{ij} -second coefficient du viriel relatif à l'interaction binaire i-j

B -second coefficient du viriel relatif au mélange des n constituants
y_i -fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur

II.1.9-Activité d'un constituant

Nous définissons l'activité d'un constituant i comme étant le rapport de la fugacité du constituant i dans le mélange, à la température et à la pression du mélange, et de la fugacité à l'état de référence [7]

$$a_i = \frac{f_i(T,P)}{f_i(\text{ref})} \quad (17)$$

f_i -fugacité du constituant i à la température et à la pression du mélange
f_i(ref) -fugacité dans l'état de référence du constituant i.

Des équations (11) et (12), découle l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle

$$g_i = g_i(\text{ref}) + RT \ln a_i \quad (18)$$

g_i -enthalpie libre molaire partielle
g_i(ref) -enthalpie libre molaire partielle à l'état de référence
R -constante des gaz parfaits
T -température du mélange
a_i -activité du constituant i

Remarque: A pression et température constantes, le choix de l'état de référence peut porter sur le corps pur stable ou sur le corps pur dans le même état que la solution, ou bien, sur le corps dans un état de dilution infinie.

II.1.10- Coefficient d'activité d'un constituant

Le coefficient d'activité d'un constituant i noté **γ_i** est défini comme étant le rapport de l'activité a_i à la fraction molaire x_i du constituant i dans la phase liquide. Ce coefficient permet d'évaluer les déviations par rapport à l'idéalité [1,7]

$$\delta_i = a_i / x_i \quad (19)$$

δ_i - coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide

a_i - activité du constituant i

x_i - fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

En utilisant les équations (11) et (12), nous démontrons que:

$$\delta_i = f_{i(T,P,x_i)} / (x_i \cdot f_{i(P,T,x_i)}^r) \quad (20)$$

f_i - fugacité du constituant i dans le mélange à la température et à la pression du mélange

f_i^r - fugacité du constituant i dans le mélange dans un état de référence à température et pression du mélange.

II.1.11-Convention symétrique et assymétrique du coefficient d'activité

Normaliser le coefficient d'activité revient à spécifier l'état standard pour lequel le coefficient d'activité est égal à 1. [1,4]

Pour les constituants condensables (les liquides), nous écrivons:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \delta_i = 1 \quad \text{quand} \quad x_i \rightarrow 1 \quad (21)$$

Cette normalisation correspond à la convention symétrique.

Dans le cas où la solution contient des constituants non condensables, l'équation (21) n'est pas applicable pour un constituant pur. Et dans ce cas-là, nous utilisons la normalisation assymétrique, qui s'énonce comme suit

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \delta_i = 1 \quad (22)$$

Ces normalisations découlent des lois d'Henry et de Raoult rapportées aux états de référence.

II.1.12-Lois de Henry et de Raoult

Une des formes d'écriture de la loi d'Henry peut être

l'expression suivante:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \delta_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} (a_i / x_i) = 1 \quad (23)$$

δ_i -coefficient d'activité du constituant i

a_i -activité du constituant i

x_i -fraction molaire du constituant i

1 -nombre fini différent de zéro.

La loi de Raoult se déduit de la loi de Henry par la relation de Gibbs, équation (10). La relation de Gibbs-Duhem, appliquée à l'enthalpie libre d'excès donnerait la relation suivante :

$$\sum x_i d \ln \delta_i = 0 \quad \text{à } T, P \text{ constantes.}$$

La loi de Raoult peut s'énoncer de la façon suivante:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \delta_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} (a_i / x_i) = 1 \quad (24)$$

II.2- THEORIE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

II.2.1-Condition d'équilibre entre phases

Avant de développer l'équilibre liquide-liquide, nous allons définir brièvement la condition d'équilibre d'un système hétérogène quelconque, à l'intérieur duquel, plusieurs constituants se répartissent entre plusieurs phases.

La condition nécessaire pour atteindre l'équilibre est exprimée par le critère fondamental de J.W.Gibbs [4]

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (25)$$

G-Enthalpie libre de Gibbs ou enthalpie libre totale du système.

A partir de cette loi, la condition d'équilibre peut être exprimée par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant i du système dans chacune des phases, à température et pression identiques.

Pour définir la condition d'équilibre entre phases, on préférera la fugacité au potentiel chimique. Cette notion a été introduite par G.N.Lewis [1,3,4]. Par définition, la fugacité d'un gaz réel exprime l'écart entre son enthalpie libre et l'enthalpie du gaz supposé parfait à l'état standard, pour une mole [1]. Nous avons donc

$$g_{(T,P)} - g^*_{(T,1)} = RT \ln f \quad (29)$$

g -enthalpie libre du gaz réel à une température T et sous une pression P

g^* -enthalpie libre du gaz parfait à la même température T et sous une pression d'une atmosphère.

Compte tenu de cette définition, pour tout constituant i d'un mélange, nous pouvons écrire à température constante

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (30)$$

μ_i -potentiel chimique du constituant i

f_i -fugacité du constituant i

Nous pouvons donc caractériser un équilibre par l'égalité des fugacités de chaque constituant i dans chacune des phases.

II.2.2- Condition d'équilibre liquide liquide

II.2.2.1-Condition d'équilibre

Dans le cas d'un mélange liquide hétérogène à deux phases I et II, à N constituants, l'expression de l'enthalpie libre totale est la suivante [8]

$$n_T G = n^I G^I(n_1^I, n_2^I, \dots) + n^{II} G^{II}(n_1^{II}, n_2^{II}, \dots) \quad (31)$$

n_T - nombre de moles total du mélange

G - enthalpie libre totale du mélange

n_i^I, n_i^{II} - nombre de moles respectifs du constituant i dans les phases I et II

G^I, G^{II} - enthalpies libres molaires respectives correspondant à (n_I) moles dans la phase (I) et (n_{II}) moles dans la phase (II)

A l'équilibre, nous devons vérifier l'équation de Gibbs (équation (25)). Ce critère est nécessaire mais n'est pas suffisant. Comme nous l'avons vu, l'équilibre est déterminé par l'égalité des fugacités de chaque constituant i dans chacune des phases

$$(f_i^L)^I = (f_i^L)^{II} \quad i=1, \dots, N \quad (32)$$

$(f_i^L)^I$ - fugacité du constituant i dans la phase liquide I

$(f_i^L)^{II}$ - fugacité du constituant i dans la phase liquide II.

Les équations (25) et (32) sont la base de l'étude des équilibres liquide-liquide.

La fugacité en phase liquide est reliée au coefficient d'activité. Le coefficient d'activité d'un constituant i en phase liquide est défini par l'équation (20). Si l'état standard de fugacité dans chacune des phases en équilibre est le même, l'équation (32) devient

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (33)$$

$(\gamma_i x_i)^I$ - activité du constituant i dans la phase I

$(\gamma_i x_i)^{II}$ - activité du constituant dans la phase II

L'équation (33) est la clé des calculs d'équilibre liquide-liquide [9] .

II.2.2.2- Calcul de la fugacité en phase liquide

Les calculs de fugacité en phase liquide se font à partir des coefficients d'activité.

Pour les mélanges liquides, à pression modérée, les conditions du mélange sont généralement loin des conditions critiques et les coefficients d'activité sont indépendants de la pression [4] . A pression modérée, l'effet de pression sur les phases liquides est négligeable.

Pour obtenir des coefficients d'activité indépendants de la pression, on considère la pression de l'état standard égale à la pression nulle, et on ramène la fugacité liquide du constituant i dans le mélange à la pression nulle [22]

Nous aurons donc

$$\gamma_i(T, x_i) = \frac{f_i^{L*}(T, x_i)}{x_i f_i^{oL*}(T)} \quad (34)$$

γ_i - coefficient d'activité du constituant i

f_i^{L*} - fugacité du constituant i dans le mélange liquide, ramenée à pression nulle

f_i^{oL*} - fugacité de référence à pression nulle du constituant i .

Remarque - Dans l'équation (34) l'état de référence est le liquide pur i à la température T , sous pression nulle.

Nous allons voir comment passer de la fugacité du constituant i dans le mélange liquide sous une pression P , à sa fugacité dans le mélange ramenée à pression nulle. Pour cela, nous avons la relation thermodynamique suivante [22]

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \cdot \exp \int_0^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad (35)$$

f_i^L - fugacité du constituant i dans le mélange à une pression P .

f_i^{L*} - fugacité du constituant i dans le mélange, ramenée à pression nulle.

\bar{V}_i^L - volume molaire partiel du constituant i dans le mélange liquide.

Il est important de retrouver cette équation..

Pour un corps pur, nous savons qu'à l'équilibre liquide-vapeur, nous avons [1]

$$f^{VS} = f^{LS} = f^S$$

f^{VS} - fugacité du constituant dans la vapeur saturée

f^{LS} - fugacité du constituant dans le liquide saturé

f^S - fugacité à saturation.

Pour la phase vapeur à température constante

$$dg = v^v dP = RT d \ln f^v$$

g - énergie libre molaire du constituant pur

v^v - volume molaire du constituant pur

f^v - fugacité du constituant dans la phase vapeur.

$$dg^* = v^* dP = RT d \ln P$$

g^* - énergie libre molaire du constituant supposé gaz parfait

v^* - volume molaire du constituant supposé gaz parfait

De ces deux équations, nous déduisons

$$(v^v - v^*) dP = RT d \ln \left(\frac{f^v}{P} \right)$$

En intégrant entre $P=0$ et P , nous aurons

$$f^v = P \cdot \exp \left[\int_0^P \frac{v^v - v^*}{RT} dP \right]$$

A l'équilibre liquide-vapeur, nous aurons donc:

$$f^{LS} = f^{VS} = f^S = P^S \cdot \exp \left[\int_0^{P^S} \frac{v^v - v^*}{RT} dP \right]$$

P^S - pression de vapeur saturante du corps pur.

Si la pression est supérieure à la pression de vapeur saturante du corps pur, il n'y a plus d'équilibre entre le liquide et la vapeur [1]
 Nous pouvons écrire pour la phase liquide à température constante

$$(d \ln f^L)_T = \frac{v^L dP}{RT}$$

f^L - fugacité du constituant dans la phase liquide

v^L - volume molaire liquide du constituant

En intégrant, nous aurons

$$\int_{f^S}^{f^L} (d \ln f^L)_T = \int_{P^S}^P \frac{v^L}{RT} dP.$$

d'où

$$f^L / f^S = \exp \int_{P^S}^P \frac{v^L}{RT} dP$$

Dans le cas d'un constituant i en mélange liquide, nous pourrions écrire

$$f_i^L / f_i^S = \exp \int_{P^S}^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP$$

f_i^L - fugacité du constituant i dans le mélange liquide

f_i^S - fugacité du constituant i à saturation dans le mélange liquide

\bar{v}_i^L - volume molaire partiel du constituant i dans le mélange liquide

Pour les liquides, nous rapportons la fugacité (f_i^S) à la pression nulle ($P^S = 0$), donc

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \cdot \exp \int_0^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP$$

Le terme $\exp \int_0^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP$ est appelé "correction de Poyinting" [1].

Dans le cas des mélanges liquides, à pression modérée, le volume molaire partiel \bar{v}_i^L d'un constituant i peut être considéré égal à son volume molaire v_i^L .

Le volume molaire est calculé en utilisant une équation d'état du mélange liquide idéal [1,5,22]

$$V = \sum N_i v_i^{OL}(\tau) \quad (36)$$

v_i^{OL} -volume molaire du constituant i liquide à saturation. Ce volume est donné par la littérature.

Le choix de cette équation d'état est dû au fait que le volume d'un mélange liquide à pression modérée dépend très peu de la pression et que le changement de volume dans le mélange est très faible [22]

Nous aurons donc

$$f_i^L(\tau, P, x_i) = f_i^{L*}(\tau, x_i) \cdot \exp\left(\frac{v_i^{OL}}{RT} \cdot P\right) \quad (37)$$

Déterminons à présent la fugacité de référence à pression nulle du constituant i du mélange $f_i^{OL*}(\tau)$.

A l'équilibre liquide vapeur, pour le constituant i , nous avons

$$f_i^{LS} = f_i^{VS} \quad (38)$$

L'équation (13) nous donne l'expression du coefficient de fugacité du constituant i en phase vapeur

D'autre part, d'après l'équation (37), nous avons l'expression de la fugacité en phase liquide.

A saturation, nous avons donc

$$\phi_i^S(\tau, P_i^S) \cdot P_i^S \cdot y_i = f_i^{OL*}(\tau) \cdot \exp\left(\frac{v_i^{OL} P_i^S}{RT}\right)$$

or:

$$P_i^S \cdot y_i = P_i^S$$

donc

$$f_i^{OL*}(\tau) = \phi_i^S(\tau, P_i^S) \cdot P_i^S(\tau) \cdot \exp\left(-\frac{v_i^{OL} P_i^S}{RT}\right) \quad (39)$$

ϕ_i^s - coefficient de fugacité du constituant i à saturation

P_i^s - pression de saturation du constituant i à la température T

Le coefficient de fugacité ϕ_i^s est calculé par une équation analogue à l'équation du viriel (22)

$$\ln \phi_i^s = \frac{P_i^s B_{ii}}{RT} \quad (40)$$

B_{ii} - second coefficient du Viriel d'interaction ii.

L'expression du coefficient d'activité sera donc

$$\gamma_i = \frac{F_i^L}{x_i P_i^s \cdot \exp\left(\frac{B_{ii} P_i^s + V_i^{OL}(P - P_i^s)}{RT}\right)} \quad (41)$$

Les coefficients d'activité γ_i de chaque constituant du mélange sont reliés par l'équation de Gibbs-Duhem.

II.2.3-Relation de Gibbs-Duhem, appliquée aux coefficients d'activité

D'après la relation de Gibbs, pour un constituant i d'un mélange

$$\mu_i = \mu_i^r + RT \ln(F_i / F_i^r) \quad (42)$$

μ_i^r - potentiel chimique de référence du constituant i

μ_i - potentiel chimique du constituant i

F_i - fugacité du constituant i

F_i^r - fugacité de référence du constituant i

Nous savons que l'activité a_i peut s'exprimer sous la forme suivante:

$$a_i = \frac{F_i(T, P)}{F_i^r(T, P)} \quad (43)$$

En appliquant cette expression dans l'équation (42), nous aurons alors:

$$\mu_i = \mu_i^r + RT \ln a_i \quad (43)$$

D'autre part, d'après la relation de Gibbs

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (44)$$

G -enthalpie libre totale du mélange.

n_i -nombre de moles du constituant i dans le mélange

μ_i -potentiel chimique du constituant i

qui s'écrira sous sa forme différentielle:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i \quad (45)$$

La relation de Gibbs peut être aussi formulée de la manière suivante:

$$dG = v dP - s dT \quad (46)$$

A température et pression constantes:

$$dG=0$$

L'application de ce résultat à l'équation (45) donnerait:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

D'après l'équation (18) et (19), nous aurons donc

$$\sum_i n_i RT d \ln \delta_i + \sum_i n_i RT d \ln x_i = 0$$

d'où

$$\sum_i \frac{n_i}{n} RT d \ln \delta_i + \sum_i \frac{n_i}{n} RT d \ln x_i = 0$$

d'où

$$\sum_i x_i RT d \ln \delta_i + \sum_i x_i RT d \ln x_i = 0$$

d'où

$$\sum_i x_i d \ln \delta_i + d(\sum_i x_i) = 0$$

d'où

$$\sum_i x_i d \ln \delta_i = 0 \quad i=1, \dots, N \quad (47)$$

x_i -fraction molaire du constituant i dans le mélange

δ_i -coefficient d'activité de i .

II.2.4-Enthalpie libre d'excès et coefficients d'activité

Nous avons

$$\mu_i^{\text{exc}} = \left(\frac{\partial g^{\text{exc}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (48)$$

μ_i^{exc} - potentiel chimique d'excès du constituant i dans le mélange

g_i^{exc} - enthalpie libre d'excès du mélange

n_i - nombre de moles du constituant i du mélange.

D'après la définition d'une grandeur d'excès équation (6), nous pouvons écrire

$$\mu_i^{\text{exc}} = \mu_i - \mu_i^{\text{id}}. \quad (49)$$

μ_i^{exc} - potentiel chimique d'excès du constituant i dans le mélange

μ_i - potentiel chimique du constituant (i) dans le mélange

μ_i^{id} - potentiel chimique du constituant i dans le mélange supposé idéal.

Or, d'après l'équation (43)

$$\mu_i = \mu_i^{\text{pur}} + RT \ln a_i$$

à l'état idéal ; $\delta_i = 1$

d'où

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^{\text{pur}} + RT \ln x_i$$

En remplaçant μ_i et μ_i^{id} par leurs valeurs dans l'équation (49), nous obtiendrons

$$\mu_i^{\text{exc}} = RT \ln \left(\frac{a_i}{x_i} \right) = g_i^{\text{exc}}$$

or

$$g^{\text{exc}} = \sum x_i g_i^{\text{exc}}$$

Nous aurons alors

$$g^{\text{exc}} = RT \sum x_i \ln \delta_i \quad (50)$$

II.3-ETUDE ET REPRESENTATION DE TERNAIRES LIQUIDE-LIQUIDE

L'immiscibilité en phase liquide est un fait d'observation courante. Il est important de pouvoir faire l'étude de l'équilibre liquide liquide qui en résulte.

Cette étude d'équilibre est fondamentale pour l'opération d'extraction [2,12]

L'un des intérêts pourrait être l'étude des équilibres ternaires. Les systèmes ternaires sont classés en plusieurs types que nous définirons brièvement.

X II.3.1-Différents types de systèmes ternaires

II.3.1.1-Ternaire de Type I

Sont considérés comme ternaires du type I, les systèmes dont l'une des trois paires binaires est partiellement miscible [24]

Nous pouvons citer, comme exemple, le système ternaire composé de toluène, d'eau et d'éthanol, à une température de 20°C.

II.3.1.2-Ternaire de Type II

Dans le type II, deux paires binaires sont partiellement miscibles [24]

Nous pouvons citer comme exemple de ce type, le système:

n.heptane-Aniline-méthyl-cyclohexane à 25°C.

Remarque: pour un même système, par diminution de température, nous pouvons passer d'un type I à un type II

II.3.1.3-Ternaire de Type III

Dans ce type, les trois paires binaires liquides sont partiellement miscibles.

Ces systèmes sont relativement peu fréquents et ne présentent pas d'utilité particulière en extraction.

II.3.1.4-Ternaire de Type IV

Dans ce cas de système, il y a formation de phases solides qui peuvent être complexes dans le nombre d'équilibres qui peut exister.

Comme exemple, nous pouvons citer le système ternaire suivant:

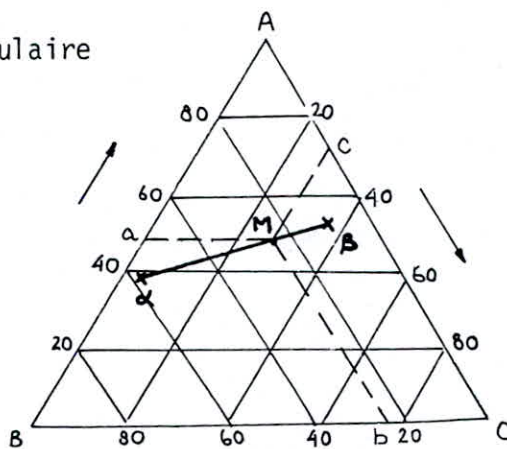
éthylène-glycol-laurylalcool-nitrométhane.

II.3.2-Représentation graphique des systèmes ternaires

II.3.2.1-Diagramme triangulaire

A température donnée, les équilibres liquide-liquide sont généralement représentés à l'aide de diagramme triangulaire. Nous considérons un triangle équilatéral et la représentation de l'équilibre liquide-liquide ternaire repose sur les propriétés de ces triangles [2,3]

Fig.a-Diagramme triangulaire



Chaque sommet du triangle équilatéral représente un des trois constituants du ternaire, à l'état pur.

Chaque côté représente un mélange binaire.

Un mélange ternaire est représenté par un point à l'intérieur du triangle (le point M par exemple).

Si X est le pourcentage en poids, d'après la figure 1, la composition du mélange représenté par le point M sera

$$X_A = \overline{Ba} \quad \text{en constituant (A)}$$

$$X_B = \overline{Cb} \quad \text{en constituant (B)}$$

$$X_C = \overline{Ac} \quad \text{en constituant (C)}$$

Si nous considérons, par exemple, le côté BC, tout point de ce côté représente des compositions telles que $X_A=0$, et toute parallèle à ce côté représente une composition donnée en A, X_A constante [3]

Cette représentation possède deux propriétés importantes et souvent utilisées:

- les points situés sur une droite passant par l'un des sommets correspondent à un rapport constant entre les deux autres constituants;
- les quantités relatives de deux phases α et β dans un mélange initial représenté par le point M, situé sur le segment $\alpha\beta$ sont données par le rapport des longueurs des segments $M\alpha$ et $M\beta$.

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{M\beta}{M\alpha}$$

où α, β -quantités relatives des 2 phases α et β

Dans le cas de l'extraction: le constituant A sera le soluté qui est le constituant de la charge le plus soluble dans le solvant.

Le constituant C sera le diluant qui est le deuxième constituant de la charge

Le constituant B sera le solvant: il permet d'extraire le soluté de la charge [2]

La mise en contact du solvant B et de la charge formée du soluté A et du diluant C, constitue le mélange M.

Au bout d'un certain temps (très proche de l'équilibre), le mélange initial M se scinde en deux phases:

-la phase extrait E, notée β (voir figure a.). Cette phase est riche en solvant B.

-la phase raffinat R, notée α (voir figure a.). Cette phase est riche en diluant.

L'ensemble des points représentatifs des phases saturées (extraits et raffinats), constitue la courbe de solubilité du système ternaire étudiée à une température fixée. Cette courbe peut être constituée d'une seule branche (ternaire du Type I) ou de deux branches (ternaire du Type II)

Figure b.-Diagramme triangulaire d'un système du Type I

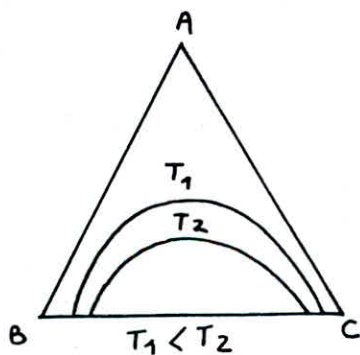
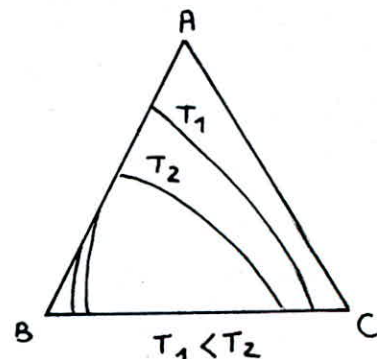


Figure c.-Diagramme triangulaire d'un système du Type II

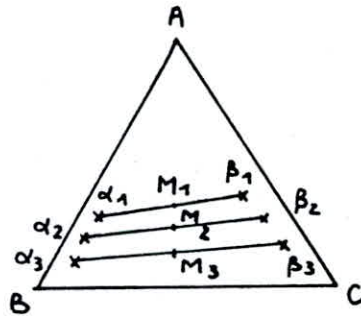


A l'intérieur de la courbe de solubilité, nous avons deux phases. A l'extérieur, nous avons une seule phase.

En diminuant la température, la zone de miscibilité diminue et la "cloche" augmente. De plus, le degré de séparation dans le cadre de l'extraction augmente avec la diminution de la température.

II.3.2.2-Droites de conjugaison

Figure 4-représentation des droites de conjugaison



Si nous considérons plusieurs mélanges ternaires représentés par les points (M_1, M_2, M_3, \dots): à l'équilibre, chacun de ces mélanges se sépare en deux phases ($(\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2), (\alpha_3, \beta_3), \dots$) de compositions bien déterminées en chacun des trois constituants. Les points $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ représentent chacune des phases à l'équilibre.

Les segments de droites ($\alpha_1\beta_1, \alpha_2\beta_2, \alpha_3\beta_3, \dots$) constituent les droites de conjugaison.

Une droite de conjugaison relie deux phases en équilibre (α, β) d'un mélange initial M.

Remarque- Dans le cas d'un ternaire de Type I, nous définirons le point critique, qui est le point où l'extrait et le raffinat tendent l'un vers l'autre. Ce point est un point invariant où nous avons deux couches identiques de même densité, et où nous ne distinguons aucune des phases. Ce point est défini à une température et à une pression fixée [24]

II.3.2.3-Courbe de distribution, courbe de sélectivité

A partir de la courbe de solubilité et des droites de conjugaison; nous pouvons obtenir les courbes de distribution et de sélectivité. Celles-ci nous renseignent sur l'efficacité de notre extraction.

La courbe de distribution permet la représentation de la teneur en soluté de l'extrait Y_A en fonction de la teneur en soluté du raffinat X_A , et donne le coefficient de partage défini par le rapport : $Y_A / X_A \dots$

La courbe de sélectivité permet la représentation de Y'_A en fonction de X'_A , avec

$$Y'_A = \frac{Y_A}{Y_A + Y_C}$$

et

$$X'_A = \frac{X_A}{X_A + X_C}$$

Y_C -teneur en diluant (C) de l'extrait

X_C -teneur en diluant (C) du raffinat.

La courbe de sélectivité permet de définir la sélectivité qui est égale au rapport Y'_A / X'_A pour qu'il y ait bonne séparation, la sélectivité doit être supérieure à 1 [2,24].

II-4-MODELISATION DES EQUILIBRES

L'étude des équilibres présente une grande importance dans les opérations de séparation.

Différentes méthodes de calcul des équilibres liquide vapeur et liquide liquide ont été élaborées ces dernières années. Ces méthodes reposent sur des modèles basés sur la thermodynamique classique ou moléculaire. Pour le calcul des équilibres liquide liquide, nous retiendrons les deux conditions obligatoires:

- l'énergie de Gibbs du mélange doit être minimale;
- l'égalité des activités de chaque constituant i dans chacune des phases.

Cette dernière relation est valable lorsque le même état de référence est choisi pour les deux phases [4]

Nous voyons donc que le calcul des équilibres liquide-liquide implique la détermination des coefficients d'activité dans chacune des phases.

Pour mener le calcul, nous devons avoir:

- un modèle donnant le coefficient d'activité ;
- une méthode pour calculer les compositions des équilibres liquide-liquide en utilisant le modèle choisi.

Les modèles de détermination des coefficients d'activité sont de trois types:

- 1-Les modèles reliant les coefficients d'activité à l'enthalpie libre d'excès;
- 2-Les équations d'état;
- 3-Les méthodes de contribution de groupe [8]

Nous développerons uniquement le premier type.

II.4.1-Modèles des coefficients d'activité à partir de l'enthalpie d'excès

Les coefficients d'activité sont donnés par l'équation de Gibbs Duhem (47) Ils doivent respecter l'équation de Gibbs-Duhem. Pour vérifier cette équation, nous les déterminons par dérivation partielle de l'enthalpie libre d'excès du mélange, au moyen de la relation suivante [22]

$$RT \ln \sigma_i = \left(\frac{\partial n_T g^{EXC}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = g^{EXC} + \sum_j \left(\frac{\partial g^{EXC}}{\partial x_i} - \frac{\partial g^{EXC}}{\partial x_j} \right) \quad (51)$$

g^{EXC} -enthalpie libre d'excès totale du mélange

n_i -nombre de moles du constituant i

n_T -nombre de moles total du mélange

Le problème revient donc à avoir une expression de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la composition et de la température.

La prédiction des équilibres dépendra du choix de l'expression de l'enthalpie libre d'excès [8]. Plusieurs auteurs ont développé des expressions de l'enthalpie libre d'excès. Nous pouvons citer deux grandes séries d'équations: -d'une part la série d'équations à usage restreint regroupant les équations suivantes:

Les équations de MARGULES établies en 1895 et reprises en 1969 par Joy et Kyle [9], et Newshan et Vahdart en 1977 [10].

L'équation de VAN LAAR établie par Van Laar en 1910 [11], et reprise par Joy et Kyle en 1969 [9].

L'équation de REDLICH-KISTER établie en 1948 [12], reprise par Ragaini et Baldini en 1973 [13] et Ragaini et collaborateurs en 1978 [11].

L'équation de Black, établie en 1959 [15] et reprise par Guffey et Whehe en 1972 [16].

Ces équations ont été utilisées pour corréler les données d'équilibre liquide-liquide et ont souvent donné de bons résultats.

Seulement ces équations ne peuvent pas être utilisées pour l'extrapolation des concentrations au delà du domaine des données et pour la prédiction des équilibres ternaires à partir des données binaires [8].

-et d'autre part, la série d'équations basées sur la notion de composition locale introduite par G.M.WILSON en 1964. Cette notion repose sur le fait, qu'au niveau microscopique, un mélange liquide n'est pas homogène. La composition en un point du mélange n'est pas forcément la même qu'en un autre point [1]. Les molécules dans le mélange, sont réparties de façon non aléatoire. Ces équations permettent d'obtenir de meilleurs résultats sur les équilibres et permettent de prédire les équilibres ternaires à partir des données binaires. Ces équations sont les suivantes:

L'équation de WILSON établie en 1964 et étudiée et reprise par différents auteurs, dont Czelej en 1982 [23], qui a transformé cette équation sous forme polynomiale. Cette transformation serait intéressante à étudier car nous pouvons l'appliquer à d'autres expressions de l'énergie libre de Gibbs.

L'équation NRTL (Non Random Two Liquids) établie par Renon en 1966 [22], reprise par Renon et Prausnitz en 1968 [18], Faenger et Bittrich en 1974 [19], Varhegyi et Eon en 1977 [20] ...

L'équation UNIFAC (Uniquac functional group activity coefficient) faisant intervenir les groupements des molécules. Cette équation donne des résultats

assez précis pour l'étude de systèmes qui n'ont pas été expérimentés.

L'équation UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) d'Abrams et Prausnitz en 1975.

II.4.2-Modèle UNIQUAC

L'équation UNIQUAC a été établie par Abrams et Prausnitz en 1975 [21]. Pour les mélanges liquides non électrolytes à pression modérée, l'enthalpie libre de mélange de Gibbs à température et pression constante peut être approximée par l'énergie de mélange d'excès d'Helmholtz à température et volume constant. Cette hypothèse facilite la construction d'un modèle qui se rapproche de la réalité physique sans entraîner de calculs trop difficiles. Cette théorie a été élaborée par GUGGENHEIM pour de petites molécules de même taille et a été étendue aux molécules de tailles et de formes différentes.

a-Équation UNIQUAC

L'équation UNIQUAC traite l'enthalpie libre d'excès g^{EXC} comme une compression de deux parties additives, une partie de "combinaison" g_C^{EXC} , pour le calcul de la taille moléculaire et des différences de profil, et une partie "résiduelle" g_R^{EXC} pour le calcul des interactions moléculaires [4,7,8].

Nous avons

$$g^{EXC} = g_R^{EXC} + g_C^{EXC} \quad (52)$$

Pour un système liquide multicomposé, nous avons:

$$g_C^{EXC} / RT = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (53)$$

$$g_R^{EXC} / RT = - \sum_i q'_i x_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (54)$$

où
$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (55)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (56)$$

$$\theta'_i = \frac{x_i q'_i}{\sum_j x_j q'_j} \quad (57)$$

ϕ_i - fraction de volume du mélange constituant i dans le mélange

θ_i, θ'_i - fractions de surface du constituant i

i -espèce

j -indice actif

r_i -volume moléculaire relatif du constituant i pur

q_i -aire relative de la surface moléculaire du constituant i pur

Z -nombre de coordination (nous prenons Z= 10)

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (58)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\Delta u_{ji}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (59)$$

$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$ -énergies caractéristiques d'interactions binaires

τ_{ij}, τ_{ji} -paramètre d'interaction binaire

Remarque

$$\tau_{ij} = 1 \quad \text{pour } i = j$$

En appliquant la relation (51) à l'équation UNIQUAC, nous obtenons l'expression des coefficients d'activité

$$\begin{aligned} \ln \sigma_i = & \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i \\ & - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) \\ & + q_i' - q_i' \sum_k \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k' \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (60)$$

où

$$l_j = Z/2 \cdot (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (61)$$

Remarque: nous considérons Z=10

b-Paramètres d'interaction binaire de l'équation UNIQUAC

Les paramètres d'interaction binaire (τ_{ij} et τ_{ji} ou a_{ij} et a_{ji}) doivent être déterminés à partir de données expérimentales binaires.

Il y a plusieurs sources de données:

- 1-Les données des équilibres liquide-vapeur (P,y,x) à température constante;
- 2-Les données de pression totale [(P,x) ou (P,y)] à température constante.
- 3-Les données des équilibres liquide-vapeur (T,y,x) à pression constante.
- 4-Les données du point d'ébullition (ou du point de rosée) [(T,x) ou (T,y)] à pression constante.
- 5-Les solubilités mutuelles (liquide-liquide)
- 6-Les données azéotropiques
- 7-Les coefficients d'activité à dilution infinie qui constituent une très bonne méthode pour obtenir les paramètres d'interaction binaire [4]

c-Représentation précise des équilibres liquide-liquide à partir de l'équation UNIQUAC

L'équation UNIQUAC fait intervenir en plus des données (q_i et r_i) de chacun des corps purs i , deux paramètres d'interaction binaire (τ_{ij} et τ_{ji} ou a_{ij} et a_{ji}). Ceci pour chaque paire binaire considérée.

Pour une représentation précise des équilibres liquide-liquide ternaires (ou multicomposés), ces paramètres d'interaction binaire doivent être déterminés: soit par la littérature, s'ils ont déjà été évalués pour le système considéré, soit par estimations à partir de données expérimentales [4,8]

Lorsqu'une paire binaire est partiellement miscible, les paramètres d'interaction correspondant à ce binaire dans le système, seront déterminés à partir des données expérimentales de solubilité de ce binaire. Nous appliquerons alors l'équation (33) pour déterminer les paramètres d'interaction de ce binaire. Dans ce cas, il ne sera pas nécessaire d'ajuster ces paramètres binaires obtenus.

Par contre, pour une paire binaire totalement miscible, les paramètres binaires correspondants seront déterminés à partir des données d'équilibre liquide vapeur expérimentales du binaire en appliquant la relation d'équilibre liquide vapeur

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i F_i^{OL} \quad (62)$$

F_i^{OL} -fugacité à l'état standard.

Les valeurs des paramètres obtenus devront être ajustées, car leur estimation aura été faite dans un état différent. L'ajustement de ces

paramètres binaires se fera à l'aide de données liquide-liquide sur le système étudié.

Dans le cas d'un ternaire liquide-liquide, l'expression du coefficient d'activité par UNIQUAC est la suivante

$$\ln \delta_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5 q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^3 x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_{j=1}^3 \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_k \frac{\theta'_k \tau_{kj}}{\sum_{k=1}^3 \theta'_k \tau_{kj}} \quad (63)$$

où

$i=1,2,3$

$$l_j = 5 (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

Nous considérons $q'_i = q_i$

Dans le cas de mélanges contenant de l'eau et des alcools et afin d'obtenir de meilleurs résultats, il est suggéré de prendre (q'_i) différent de (q_i)

Nous noterons une remarque importante. Si nous appliquons le modèle UNIQUAC au binaire (1-2), nous pourrions déterminer les paramètres $(\tau_{12}$ et $\tau_{21})$ par les coefficients d'activité à dilution infinie.

Dans l'équation (63) appliquée au binaire (1-2), en faisant tendre la fraction molaire (x_1) vers zéro et la fraction molaire (x_2) vers un nous obtenons l'équation suivante

$$\ln \delta_1^\infty = \ln (r_1/r_2) + q_1 [5 \ln (q_1 r_2 / q_2 r_1) - \ln \tau_{21} + 1 - \tau_{12}] + l_1 - r_1/r_2 l_2 \quad (64)$$

-coefficient d'activité à dilution infinie du constituant 1 dans le mélange (1-2)

Et en faisant tendre (x_1) vers un et (x_2) vers zéro, nous obtenons

$$\ln \delta_2^\infty = \ln (r_2/r_1) + q_2 [5 \ln (q_2 r_1 / q_1 r_2) - \ln \tau_{12} + 1 - \tau_{21}] + l_2 - r_2/r_1 l_1 \quad (65)$$

-coefficient d'activité à dilution infinie du constituant 2.

Les équations (64) et (65) permettent de déterminer les paramètres τ_{12} et τ_{21} .

PARTIE
EXPERIMENTALE

III.1- SYSTEME TERNAIRE CYCLOHEXANE-N.HEPTANE-ANILINE

III.1.1-Choix du système

Plusieurs systèmes ternaires de composants purs ont été étudiés et reportés dans la littérature. Cependant, le nombre de systèmes ternaires étudiés jusqu'à ce jour, est très restreint par rapport à celui, très important, des systèmes binaires.

De plus, les équilibres liquide-liquide ternaires ont été beaucoup moins développés que ceux des systèmes liquide-vapeur ternaires. Il était donc intéressant d'étudier un système ternaire particulier: cyclohexane, n.heptane, aniline.

Il s'agissait pour nous, dans une première étape, de tracer les courbes de solubilité à différentes températures (25°C, 40°C, 50°C, 60°C), par l'expérience.

Dans une seconde étape, de déterminer les compositions à l'équilibre des extraits et des raffinats expérimentalement et de les comparer aux compositions obtenues par l'application d'un modèle thermodynamique.

Une étude a été faite sur ce système et a montré qu'à la température de 25°C, ce ternaire est du type II 25. Pour un système ternaire du type II, il est plus simple de prédire l'équilibre ternaire par le calcul. Alors que pour le type I, où il y a un point critique, le calcul d'équilibre est plus difficile.

Le cyclohexane et le n.heptane forment un mélange presque idéal; il était intéressant aussi d'obtenir des résultats expérimentaux en introduisant comme solvant l'aniline, constituant polaire qui, a priori, ne présente pas de grande affinité avec les deux autres corps, pour voir dans quelle mesure une séparation pouvait se faire.

III.1.2.-Travaux antérieurs sur le système ternaire:cyclohexane-n.heptane-aniline

Les résultats de l'étude menée par HUNTER T.G. et BROWN T. sont regroupés dans les tableaux I et II ci-dessous,tandis que la représentation graphique apparaît sur la figure 1.

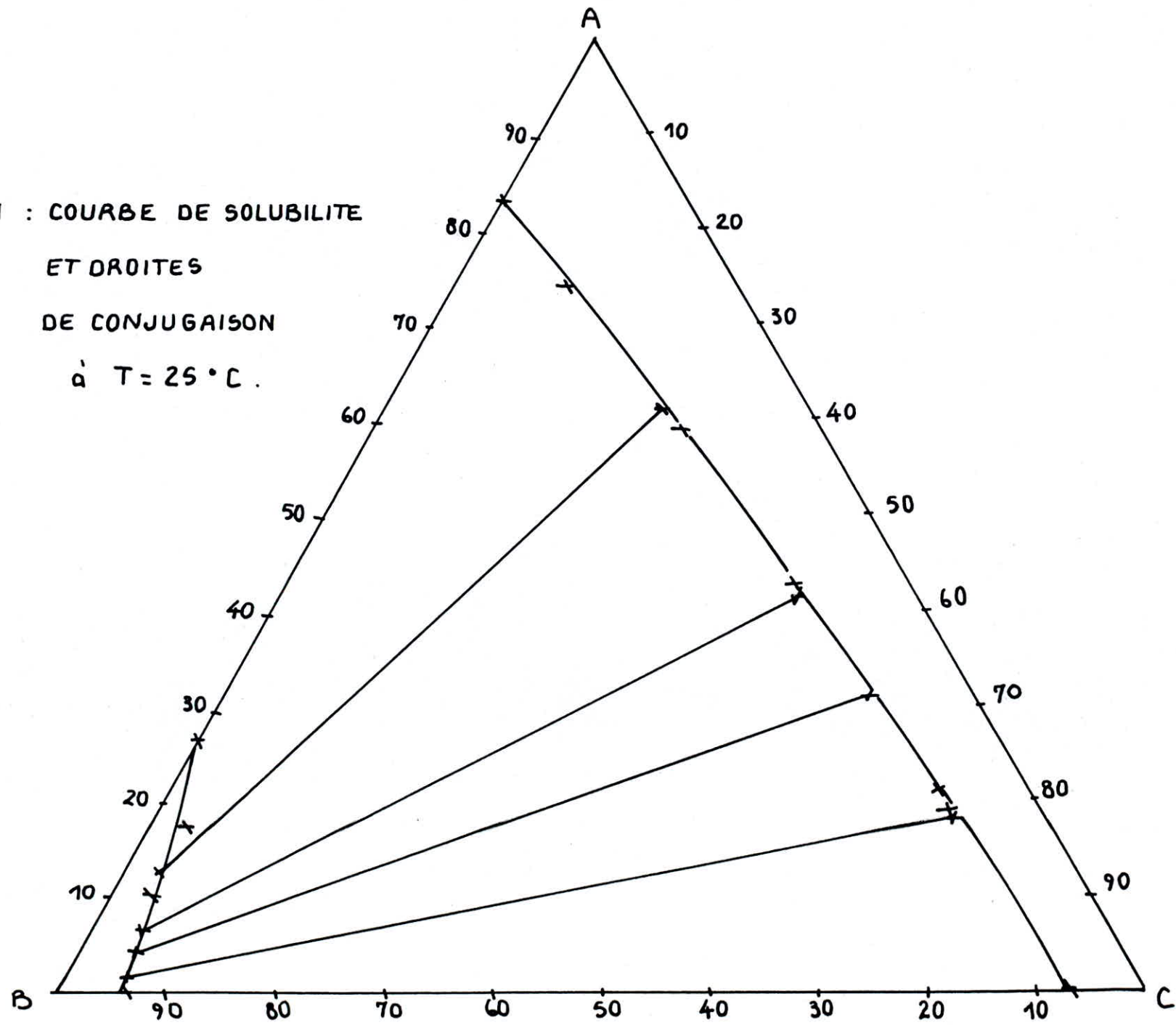
Tableau I : Courbe de solubilité du ternaire
Cyclohexane - Heptane - Aniline à 25, C .

CYCLOHEXANE	N. HEPTANE	ANILINE	INDICE DE REFRACTION
...	93,20	6,60	1,3940
19,90	71,90	8,20	1,4019
21,90	69,96	8,14	1,4027
43,20	46,50	10,30	1,4135
59,51	27,94	12,55	1,4231
70,47	14,31	15,22	1,4317
83,50	...	16,50	1,4423
...	6,50	93,50	1,5664
10,00	4,00	86,00	1,5520
17,80	2,40	79,80	1,5420
26,20	...	73,80	1,5324

Tableau II : Droites de conjugaison du ternaire à 25,0 °C .

PHASE EXTRAIT				PHASE RAFFINAT			
ANILINE %.mas	N. HEPTANE %.mas	CYCLOHE- XANE . %.mas.	Indice de refraction	ANILINE %.mas.	N. HEPTANE %.mas	CYCLOHE- XANE %.mas.	Indice de refraction
83,9	3,4	12,7	1,5485	13,0	25,6	61,4	1,4242
90,5	5,4	4,1	1,5602	9,3	59,3	31,4	1,4073
88,9	4,9	6,2	1,5573	10,4	47,8	41,8	1,4129
92,5	6,0	1,5	1,5639	8,1	73,5	18,4	1,4013

Figure 1 : COURBE DE SOLUBILITE
 ET DROITES
 DE CONJUGAISON
 à $T = 25^{\circ}\text{C}$.



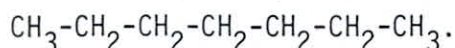
III.1.3.-Propriétés physico-chimiques des constituants

III.1.3.1- Le n.Heptane

Le n.Heptane est un hydrocarbure saturé insoluble dans l'eau. Le n.Heptane est incolore et présente une odeur agréable.

La formule chimique brute est la suivante C_7H_{16}

Sa formule chimique développée est:



Le n.Heptane est peu réactif à cause de la solidité et de la non polarité de la liaison sigma (σ) qui lie deux carbones. Sa solubilité dans l'eau est de 0,0052g dans 100g d'eau à 15,5°C. Le n.Heptane est soluble dans l'éther et dans le chloroforme.

Ses différentes propriétés sont regroupées dans le Tableau III, ci-dessous.

Tableau III : propriétés physico-chimiques du n. Heptane

Masse moléculaire (g)	Densité : d_4^{20}	Température de fusion : $T_f(^{\circ}C)$	Température d'ébullition : $T_b(^{\circ}C)$
100,21	0,6838	-91	98,4
Indice de refraction : n_D^{20}	Capacité calorifique : $C_p(\text{cal/g}^{\circ}C)$	Température critique : $T_c(^{\circ}C)$	Pression critique : $P_c(\text{atm})$
1,3878	0,490	266,8	26,8
Densité critique			
0,234.			

III.1.3.2.-Le cyclohexane

Le cyclohexane est un cyclane, ou hydrocarbure naphténiq. C'est un composé peu réactif (son comportement chimique rappelle celui d'un alcane).

Le cyclohexane est insoluble dans l'eau mais miscible avec de nombreux solvants organiques (xylène,...).

Le cyclohexane pur est faiblement toxique. C'est un liquide très inflammable. Le cyclohexane est un solvant très utilisé.

Le cyclohexane est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétone et dans l'éther...

La formule chimique brute du cyclohexane est la suivante: C_6H_{12} .

Ses différentes propriétés sont regroupés dans le tableau IV, ci-dessous.

Tableau IV : propriétés physico-chimiques du cyclohexane

Masse moléculaire (g)	Densité : d_4^{20}	Température de fusion: T_f (°C)	Température d'ébullition: T_{eb} (°C)
84,17	0,7791	6,5	81

Indice de refraction: n_D^{20}	Température critique : T_c (°C)	Pression critique : P_c (atm)	Densité critique.
1,4290	281,0	40,4	0,270

III.1.3.3.-L'Aniline

L'aniline est un aromatique avec un groupement (-NH₂), c'est un composé polaire par la présence du groupement amine.

L'aniline est un produit incolore, brunissant à l'air par oxydation.

Il présente une odeur pénétrante. C'est un produit modérément inflammable et dangereux.

L'aniline est une matière de base pour la synthèse de nombreux produits organiques.

Ses différentes propriétés sont regroupées dans le tableau V, ci-dessous.

Tableau V : propriétés physico-chimiques de l'aniline

Masse moléculaire	Densité: d_4^{20}	Température de fusion: T_f (°C)	Température d'ébullition: T_{eb} (°C)
93,12	1,022	- 6	184,5

Indice de refraction: n_D^{20}	Capacité calorifique: C_p (cal / g °C)	Température critique: T_c (°C)	Pression critique: P_c (atm)
1,5855	0,478	426	41,3

III.2-COURBES EXPERIMENTALES

III.2.1.-Détermination des isothermes de miscibilité

Les isothermes de miscibilité (ou courbes de solubilité) ont été déterminées à quatre températures différentes: 25°C, 40°C, 50°C et 60°C.

III.2.1.1.-Principe

Pour chaque température, les isothermes de miscibilité ont été déterminées point par point par la méthode de dosage de l'apparition (ou de la disparition) du trouble.

III.2.1.2.-Mode opératoire

Dans des erlens de 25ml, nous procédons à la réalisation de binaires: cyclohexane noté A et n.Heptane noté C conformément aux quatre tableaux VI, VII, VIII et IX, pour chacune des quatre températures: 25°C, 40°C, 50°C et 60°C.

Tableau VI: mélanges binaires initiaux ; T=25

V_A (ml)	V_C (ml)
1,90	8,10
4,50	5,50
6,50	3,50
8,10	1,90
6,90	3,10
8,70	1,30
1,69	0,42

V_A - volume de cyclohexane initial

V_C - volume de n.heptane initial.

Tableau VII : mélanges binaires initiaux à $T = 40,5^{\circ}\text{C}$

V_A (ml)	V_C (ml)
1,00	9,00
2,00	8,00
3,00	7,00
4,00	6,00
5,00	5,00
6,00	4,00
7,00	3,00
V_B (ml)	V_C (ml)
8,00	2,00
8,50	1,50

V_B - mélange initial d'aniline.

Tableau VIII : mélanges binaires initiaux à $T = 50,5^{\circ}\text{C}$

$V_A(\text{ml})$	$V_C(\text{ml})$
1,00	9,00
2,00	8,00
3,00	7,00
4,00	6,00
$V_B(\text{ml})$	$V_C(\text{ml})$
5,00	5,00
6,00	4,00
9,00	1,00

Tableau IX : mélanges binaires initiaux à $T = 60,5^{\circ}\text{C}$

$V_A(\text{ml})$	$V_C(\text{ml})$
1,00	9,00
1,50	8,50
$V_B(\text{ml})$	$V_C(\text{ml})$
3,00	7,00
4,00	6,00
5,00	5,00
7,00	3,00

A chaque flacon, nous ajoutons, goutte à goutte, de l'aniline, ^{noté B} jusqu'à l'apparition du trouble.

Le cyclohexane est considéré comme étant le soluté, le n.heptane comme étant le diluant, et l'aniline comme étant le solvant.

Le titrage se fait à l'aide d'une burette de 25ml (à une précision de un dixième de millilitre). La solution du flacon est immergée dans un bain thermostaté à la température désirée.

Pour obtenir les points extrêmes de la courbe, nous réalisons des solutions binaires (aniline + n.Heptane), que nous titrons, cette fois, avec le cyclohexane. Nous notons alors le volume de cyclohexane correspondant à la disparition du trouble.

Pour être sûr de la reproductibilité des résultats pour chaque mélange binaire, nous avons refait le titrage trois fois.

Du fait de l'utilisation de plusieurs bouteilles pour un même produit, nous avons procédé, avant chaque manipulation, à la mesure des caractéristiques physiques (densité, indice de réfraction) de chacun des trois constituants et ceci de manière systématique.

III.2.1.3.-Densités des constituants purs aux différentes températures considérées

Avant d'entamer les résultats expérimentaux, nous avons déterminé les densités des constituants purs: n.Heptane, cyclohexane, aniline à 25°C, 40°C, 50°C et 60°C. Il existe une relation qui permet d'obtenir la densité d'un corps pur à une température t à partir de sa densité à 20°C

Cette formule est la suivante

$$d_4^{20} = d_4^t \pm k(t - 20) \quad (66)$$

k est une constante qui dépend de la densité à 20°: d_4^{20} .

Pour le cyclohexane, nous avons $d_4^{20} = 0,7791$ donc k prend la valeur de 0,0008.

Pour le n.Heptane, nous avons $d_4^{20} = 0,6838$ et k prend la valeur de 0,0009.

Pour l'aniline, nous ne pouvons pas utiliser cette formule car $d_4^{20} = 1,022$. Dans ce cas, les mesures des densités aux autres températures ont été faites par le densimètre électronique (voir: densité des mélanges, paragraphe III.2.2) Par cet appareil de mesure, nous avons obtenu pour l'aniline

$$d_4^{26,8} = 1,0159$$

$$d_4^{40} = 1,0025$$

$$d_4^{50} = 0,9926$$

En portant ces trois valeurs de densité en fonction de la température, nous pouvons déterminer les densités de l'aniline aux températures désirées. La variation de la densité de l'aniline en fonction de la température sur un intervalle de 20°C à 60°C est représentée par la figure 2. Les différentes valeurs de densité sont regroupées dans le Tableau X, ci-dessous

Tableau X : Densités de l'heptane, du cyclohexane et de l'aniline aux températures de 25, 40, 50 et 60°C

PRODUIT TEMPERATURE °C	HEPTANE (C)	CYCLOHEXANE (A)	ANILINE (B)
25	0,6793	0,7751	1,0160
40	0,6658	0,7631	1,0025
50	0,6568	0,7551	0,9926
60	0,6478	0,7471	0,9840

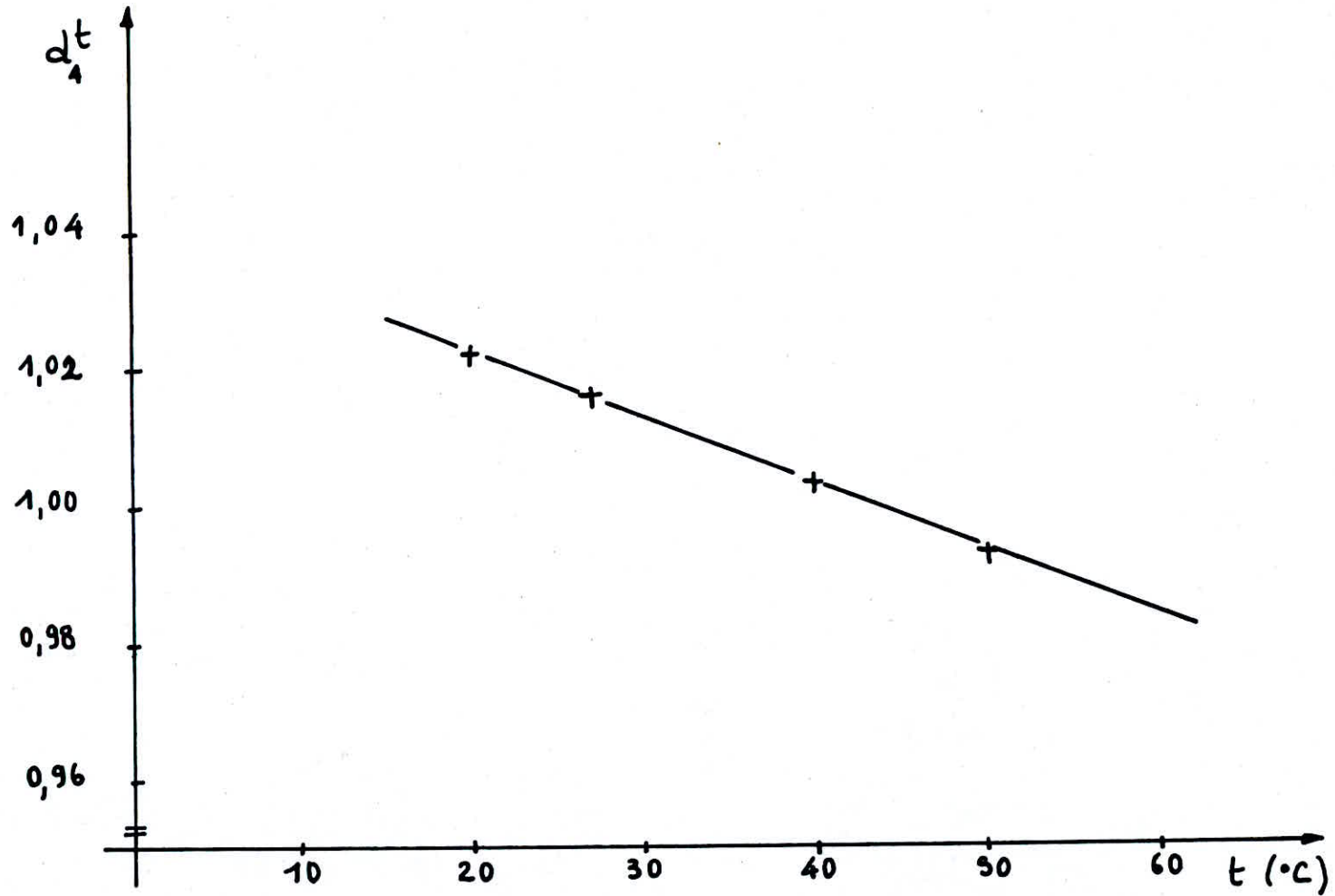


Figure 2. Densité de l'aniline en fonction de t . $t \in [20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}]$

III.241.-Résultats, calculs et représentations graphiques des courbes de solubilité aux quatre températures

III.2.1.4-a-Résultats expérimentaux

Tableau XI : volumes correspondant au dosage à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

V_A (ml)	V_C (ml)	V_{B_1} (ml)	V_{B_2} (ml)	V_{B_3} (ml)	V_{B_m} (ml)
1,90	8,10	0,60	0,50	0,50	0,53
4,50	5,50	0,85	0,80	0,85	0,83
6,50	3,50	1,00	1,05	1,10	1,05
8,10	1,90	1,30	1,40	1,40	1,37
6,90	3,10	1,25	1,10	1,10	1,15
8,70	1,30	1,30	1,35	1,30	1,32
1,69	0,42	8,30	8,31	8,32	0,44

V_A -volume initial de cyclohexane

V_C -volume initial de n.Heptane

V_B -volume initial d'aniline

V_{B_m} -volume moyen de titrage d'aniline

V_{C_m} -volume moyen de titrage de n.Heptane

Remarque: à la température de 25°C , nous pouvons déterminer les deux points de la courbe de solubilité passant par la droite du binaire (aniline-cyclohexane). Des auteurs ont établi la courbe de solubilité de ce binaire [29]

Les résultats apparaissent dans le tableau XII ci-dessous, tandis que la représentation graphique est donnée par la figure 3.

**Tableau XII : Solubilités mutuelles du binaire : Aniline (1)
cyclohexane (2)**

TEMPERATURE en °C	SOLUBILITE EN %. mol de (1) dans (2)	SOLUBILITÉ EN %. mol de (2) dans (1)
18,80	10,51	
23,60		25,90
24,60		26,95
29,40		34,24
29,80	17,77	
30,30		37,44
31,20	24,86	
31,30	37,60	49,83

A partir de cette courbe de solubilité (établie par les auteurs), nous déterminons, par lecture directe, le pourcentage molaire de l'aniline dans chacune des deux phases du binaire à $T=25^{\circ}\text{C}$ (aniline-cyclohexane). Nous en déduisons les pourcentages molaires correspondants du cyclohexane. D'après la courbe, pour chacune des phases a et b (voir figure 3), nous aurons

$$x_1^a = 13,33 \% \text{ en mol}$$

$$x_1^b = 72,78 \% \text{ en mol}$$

d'où

$$x_2^a = 86,67 \% \text{ en mol}$$

$$x_2^b = 27,22 \% \text{ en mol}$$

Nous pouvons donc reporter directement x_1^a et x_1^b ou x_2^a et x_2^b sur la droite du binaire (aniline-cyclohexane) du diagramme ternaire, en passant aux pourcentages massiques.

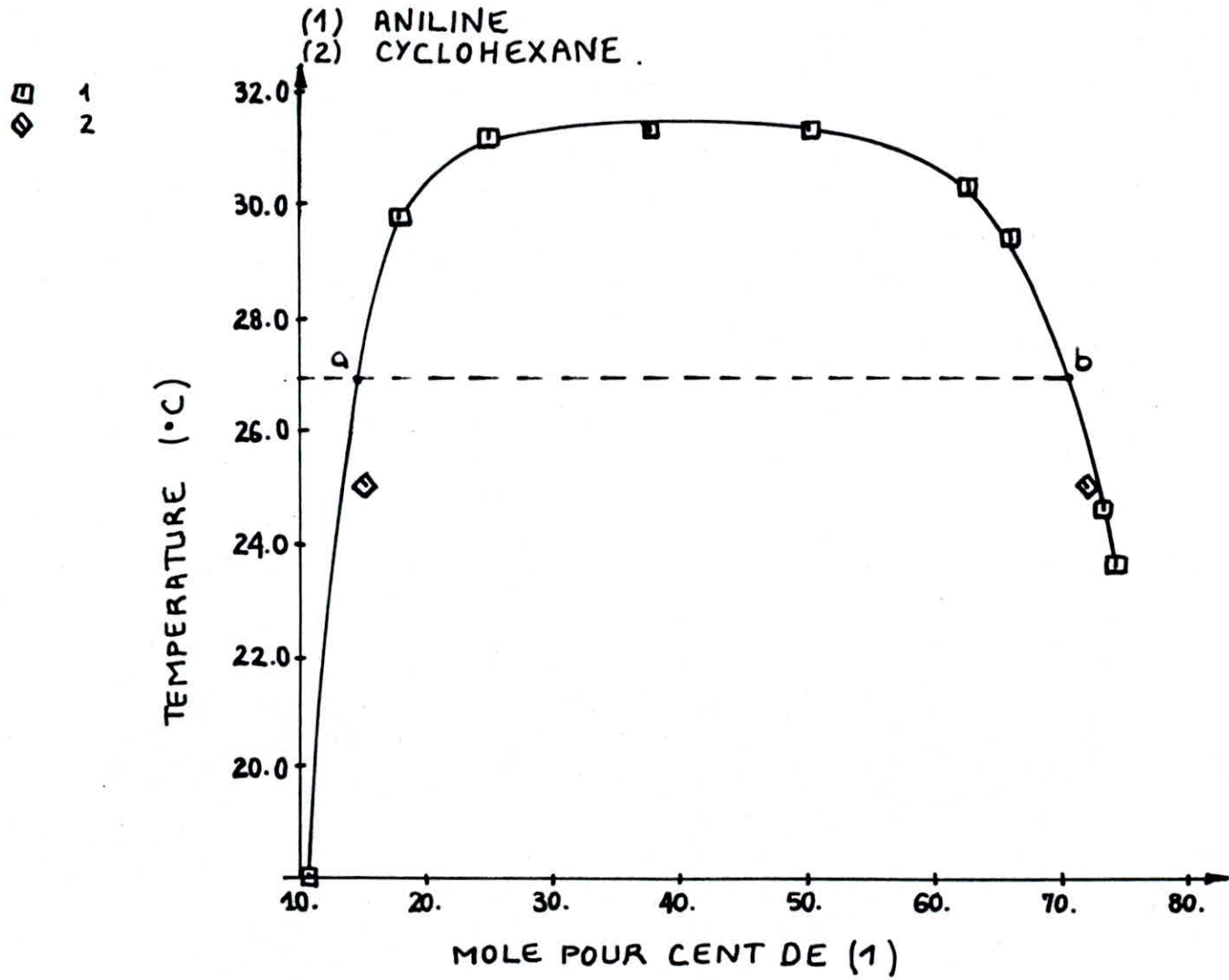


Figure 3 : Solubilités mutuelles du binaire : Aniline - Cyclohexane.

Nous aurons alors

$$X_1^a = \frac{13,33 \times 93,12}{(13,33 \times 93,12) + (84,17 \times 86,67)} = 15,54 \% \text{ en masse.}$$

et

$$X_1^b = \frac{72,78 \times 93,12}{(72,78 \times 93,12) + (27,22 \times 84,17)} = 74,74 \% \text{ en masse.}$$

$$X_2^a = \frac{86,67 \times 84,17}{(86,67 \times 84,17) + (13,33 \times 93,12)} = 85,46 \% \text{ en masse}$$

$$X_2^b = \frac{27,22 \times 84,17}{(27,22 \times 84,17) + (72,78 \times 93,12)} = 25,26 \% \text{ en masse.}$$

Tableau XIII : volumes correspondant au dosage
du trouble à $40,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$T = 40,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$						
V_A (ml)	V_C (ml)	V_{B_1} (ml)	V_{B_2} (ml)	V_{B_3} (ml)	V_{B_4} (ml)	V_{B_m} (ml)
1,00	9,00	1,00	1,05	...	1,10	1,05
2,00	8,00	...	1,25	1,20	1,20	1,22
3,00	7,00	...	1,35	1,40	1,30	1,35
4,00	6,00	1,50	...	1,50	1,60	1,53
5,00	5,00	2,05	2,00	...	2,00	2,02
6,00	4,00	2,55	...	2,55	2,50	2,53
7,00	3,00	4,50	...	4,65	4,80	4,65
V_B (ml)	V_C (ml)	V_{A_1} (ml)	V_{A_2} (ml)	V_{A_3} (ml)	V_{A_4} (ml)	V_{A_m} (ml)
8,00	2,00	5,35	...	5,60	6,00	5,65
8,50	1,50	3,00	3,25	...	2,75	3,00

Tableau XIV : volumes correspondant au dosage du trouble.

T = 50,5 ± 0,1°C						
V _A (ml)	V _C (ml)	V _{B₁} (ml)	V _{B₂} (ml)	V _{B₃} (ml)	V _{B₄} (ml)	V _{B_m} (ml)
1,00	9,00	...	1,60	1,50	1,60	1,57
2,00	8,00	...	1,90	1,90	1,90	1,90
3,00	7,00	...	2,50	2,50	2,40	2,47
4,00	6,00	...	3,20	3,40	3,30	3,30
V _B (ml)	V _C (ml)	V _{A₁} (ml)	V _{A₂} (ml)	V _{A₃} (ml)	V _{A₄} (ml)	V _{A_m} (ml)
5,00	5,00	...	5,00	5,90	4,80	5,23
6,00	4,00	4,00	...	4,00	4,40	4,13
9,00	1,00	1,00	...	1,00	1,00	1,00

Tableau XV : volumes correspondant au dosage du trouble.

T = 60,5 ± 0,1°C.						
V _A (ml)	V _C (ml)	V _{B₁} (ml)	V _{B₂} (ml)	V _{B₃} (ml)	V _{B₄} (ml)	V _{B_m} (ml)
1,00	9,00	...	2,70	2,75	2,80	2,75
1,50	8,50	3,10	3,10	3,10	...	3,10
V _B (ml)	V _C (ml)	V _{A₁} (ml)	V _{A₂} (ml)	V _{A₃} (ml)	V _{A₄} (ml)	V _{A_m} (ml)
3,00	7,00	...	2,00	2,00	1,50	1,83
4,00	6,00	...	2,15	2,15	1,80	2,03
5,00	5,00	2,20	2,10	...	1,90	2,07
7,00	3,00	...	1,20	1,00	0,90	1,03

III.2.1.4.b-Calculs et représentations graphiques

°Exemple de calcul des pourcentages massiques des trois constituants d'un mélange ternaire à 25°C saturé
Connaissant la densité des constituants purs à T=25°C, nous pouvons déterminer les pourcentages massiques à partir des volumes relevés pour les trois constituants.

soit le mélange correspondant aux volumes suivants

$$V_A = 1,90 \text{ ml} \quad ; \quad d_A^{25} = 0,7751$$

$$V_C = 8,10 \text{ ml} \quad ; \quad d_C^{25} = 0,6793$$

$$V_{Bm} = 0,53 \text{ ml} \quad ; \quad d_B^{25} = 1,0160$$

Nous déterminons les masses correspondantes m_A , m_B et m_C de chacun des constituants

$$m_A = 0,7631 \text{ g} \quad ; \quad m_C = 5,9922 \text{ g} \quad ; \quad m_B = 1,0526 \text{ g}$$

Nous déterminons alors les pourcentages massiques X_A , X_B et X_C de chacun des constituants dans le mélange considéré, et nous aurons:

$$X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C} = 9,77 \%$$

$$X_C = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} = 76,75 \%$$

$$X_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C} = 13,45 \%$$

Tableau XVI : Courbe de solubilité du ternaire
à $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

CYCLOHEXANE (A)			ANILINE (B)			n . HEPTANE (C)		
vol (ml)	masse (g)	%.mas.	vol (ml)	masse (g)	%.mas.	vol (ml)	masse (g)	%.mas.
1,90	1,4727	19,60	0,53	0,5385	1,17	8,10	5,5023	73,23
4,50	3,4879	43,23	0,83	0,8433	10,45	5,50	3,7362	46,31
6,50	5,0382	59,39	1,05	1,0668	12,58	3,50	2,3776	28,03
8,10	6,2783	70,06	1,35	1,3919	15,53	1,90	1,2907	14,40
6,90	5,3482	62,03	1,15	1,1684	13,55	3,10	2,1058	24,42
8,70	6,7434	75,19	1,32	1,3411	14,95	1,30	0,8831	9,85
1,69	1,3099	13,03	8,31	8,4429	83,99	0,44	0,2989	2,97
3,07	...	25,26	6,93	...	74,74	0,00
8,85	...	85,46	1,15	...	14,55	0,00

vol . volume

%. mas. pourcentage massique.

Figure 4 : COURBE
 DE MISCIBILITÉ DU TERNAIRE
 A $T = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

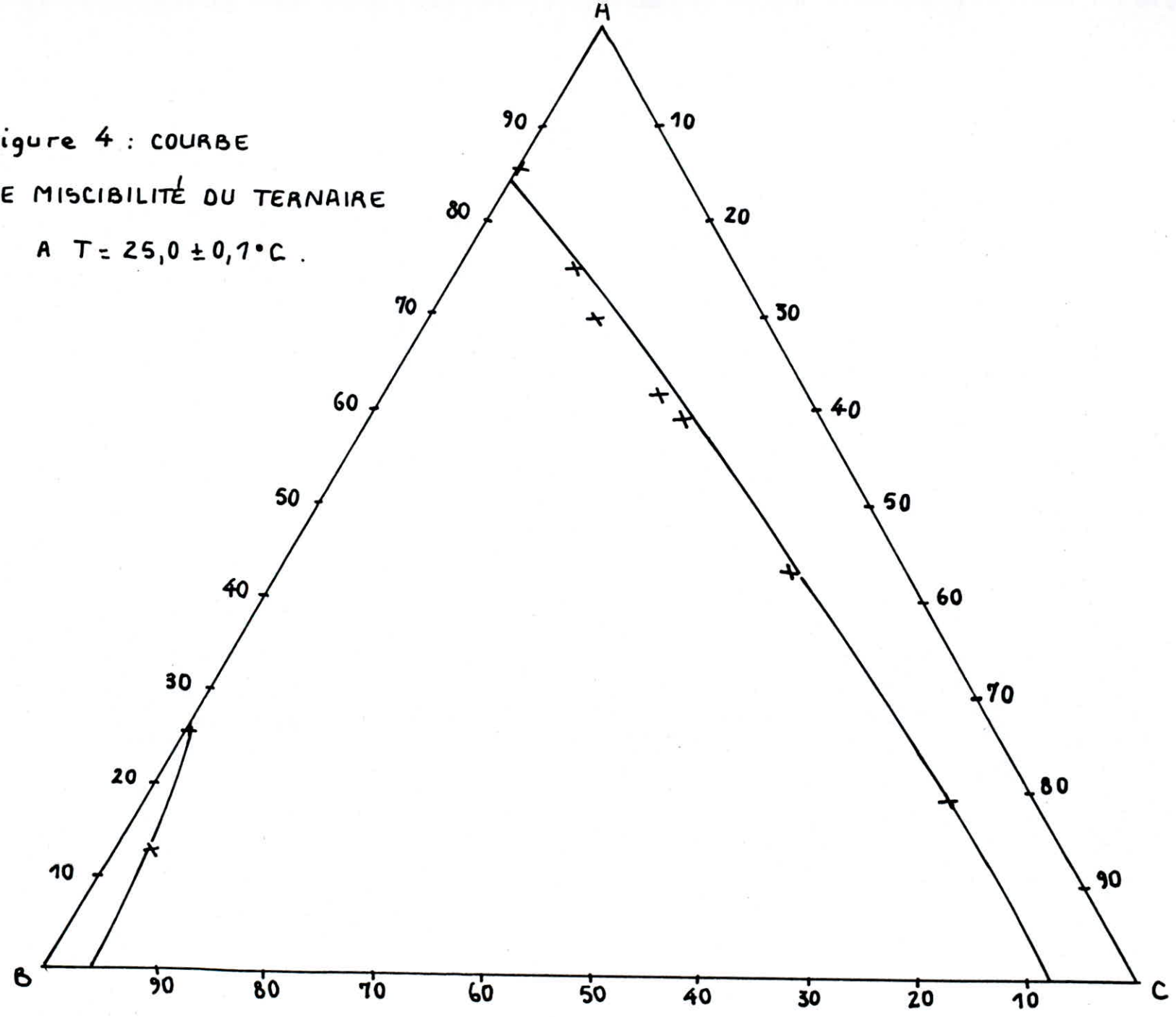


Tableau XVII : Courbe de solubilité du ternaire
à $T = 40,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$

CYCLOHEXANE (A)			ANILINE (B)			n. HEPTANE (C)		
vol (ml)	masse (g)	%mas.	vol (ml)	masse (g)	%mas.	vol (ml)	masse (g)	%mas.
1,00	0,7751	9,74	1,05	1,0668	13,41	9,00	6,1137	76,85
2,00	1,5502	18,85	1,22	1,2395	15,07	8,00	5,4344	66,08
3,00	2,3253	27,51	1,35	1,3716	16,23	7,00	4,7551	56,26
4,00	3,1004	35,51	1,53	1,5545	17,80	6,00	4,0758	46,68
5,00	3,8755	41,56	2,02	2,0523	22,01	5,00	3,3965	36,43
6,00	4,6506	46,79	2,53	2,5705	25,86	4,00	2,7172	27,34
7,00	5,4257	44,52	4,65	4,7244	38,76	3,00	2,0379	16,72
5,65	4,3793	31,58	8,00	8,1280	58,62	2,00	1,3586	9,79
3,00	2,3253	17,56	8,50	8,6360	72,09	1,50	1,0189	5,70

Figure 5 :
Courbe de solubilité
du système ternaire
à $T = 40,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

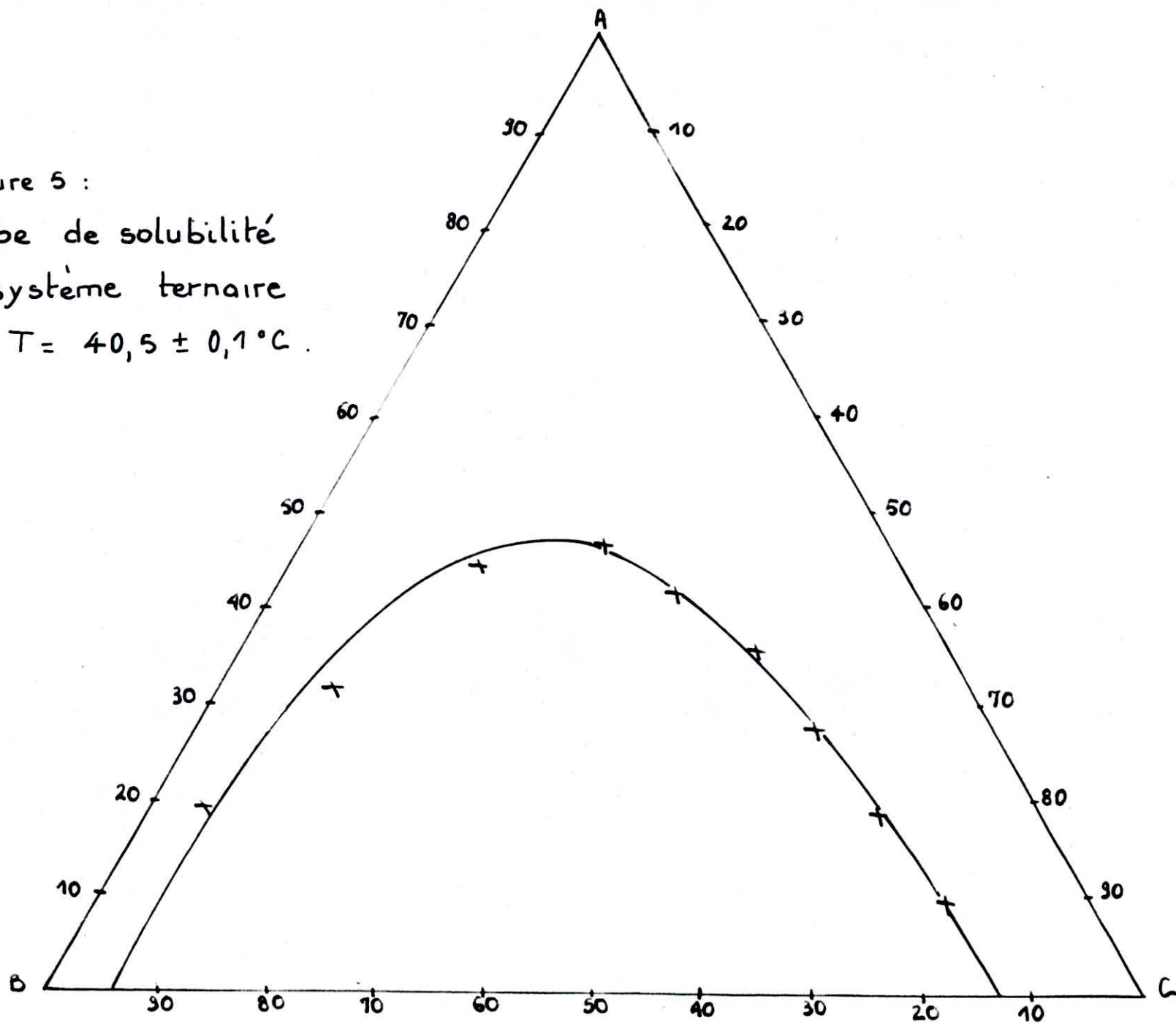


Tableau XVIII : Courbe de solubilité à $T = 50,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$

CYCLOHEXANE (A)			ANILINE (B)			n. HEPTANE (C)		
vol (ml)	masse (g)	%mas.	vol (ml)	masse (g)	%mas.	vol (ml)	masse (g)	%mas.
1,00	0,7551	9,18	1,57	1,5584	18,95	9,00	5,9112	71,87
2,00	1,5102	17,46	1,90	1,8859	21,80	8,00	5,2544	60,74
3,00	2,2653	24,32	2,47	2,4517	26,32	7,00	4,5976	49,36
4,00	3,0204	29,51	3,30	3,2756	31,99	6,00	3,9408	38,49
5,23	3,9492	32,38	5,00	4,9630	40,69	5,00	3,2840	26,93
4,13	3,1186	26,65	6,00	5,9556	50,89	4,00	2,6272	22,45
1,00	0,7551	7,29	9,00	8,9334	86,35	1,00	0,6568	6,35

Tableau XIX : Courbe de solubilité à $T = 60,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

CYCLOHEXANE (A)			ANILINE (B)			n. HEPTANE (C)		
vol (ml)	masse (g)	%mas.	vol (ml)	masse (g)	%mas.	vol (ml)	masse (g)	%mas.
1,00	0,7471	8,05	2,75	2,7060	29,15	9,00	5,8302	62,80
1,50	1,1207	11,58	3,10	3,0504	31,52	8,50	5,5063	56,89
1,83	1,3672	15,44	3,00	2,9520	33,34	7,00	4,5346	51,22
2,03	1,5166	16,24	4,00	3,9360	42,15	6,00	3,8862	41,61
2,07	1,5465	15,93	5,00	4,9200	52,68	5,00	3,2390	33,37
1,03	0,7695	8,01	9,00	6,8880	71,74	3,00	1,9434	20,24

Figure . 6 : COURBE
DE SOLUBILITÉ OBTENUE
à $50,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$

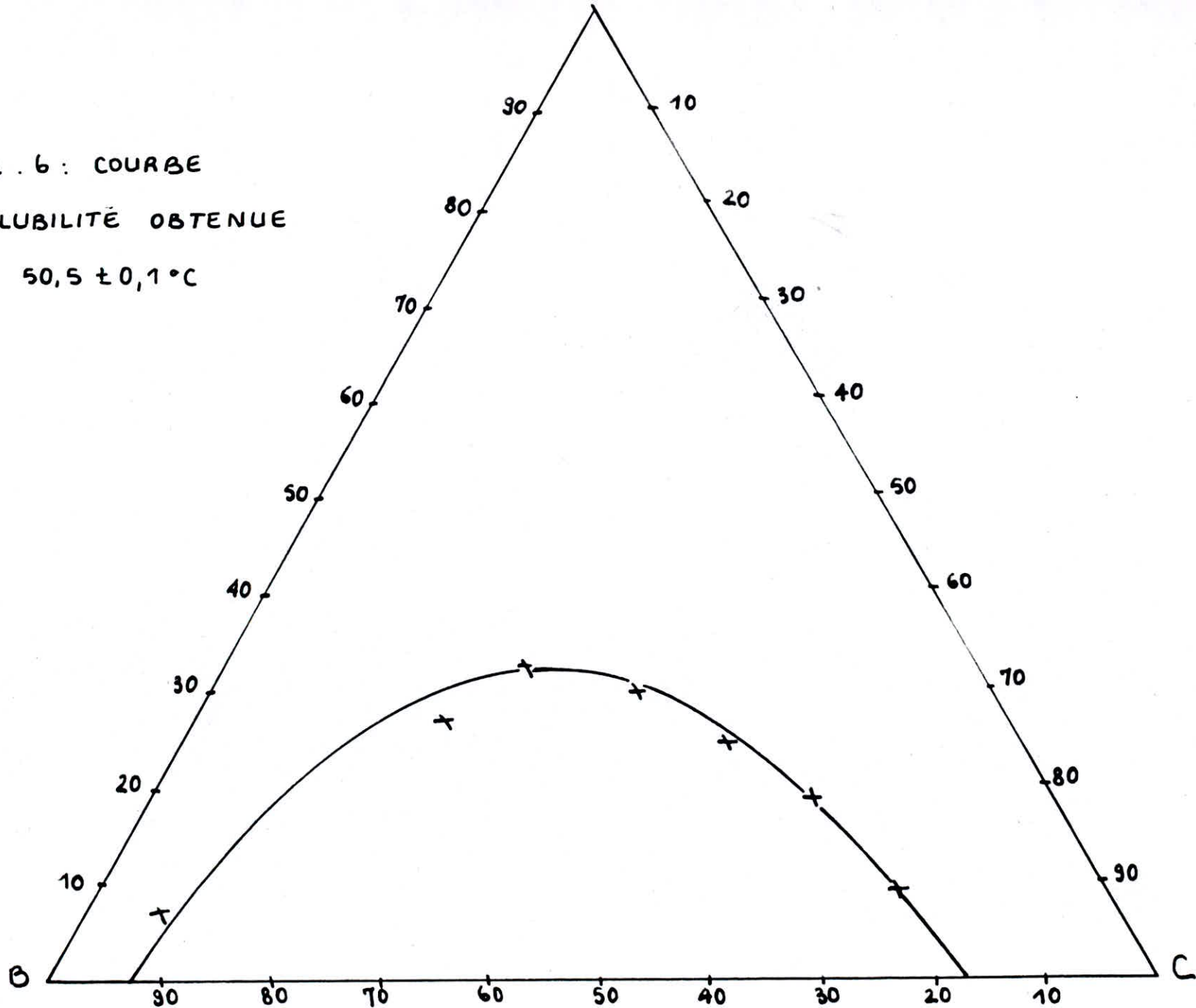


Figure.7 : COURBE
DE SOLUBILITE OBTENUE
à $60,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

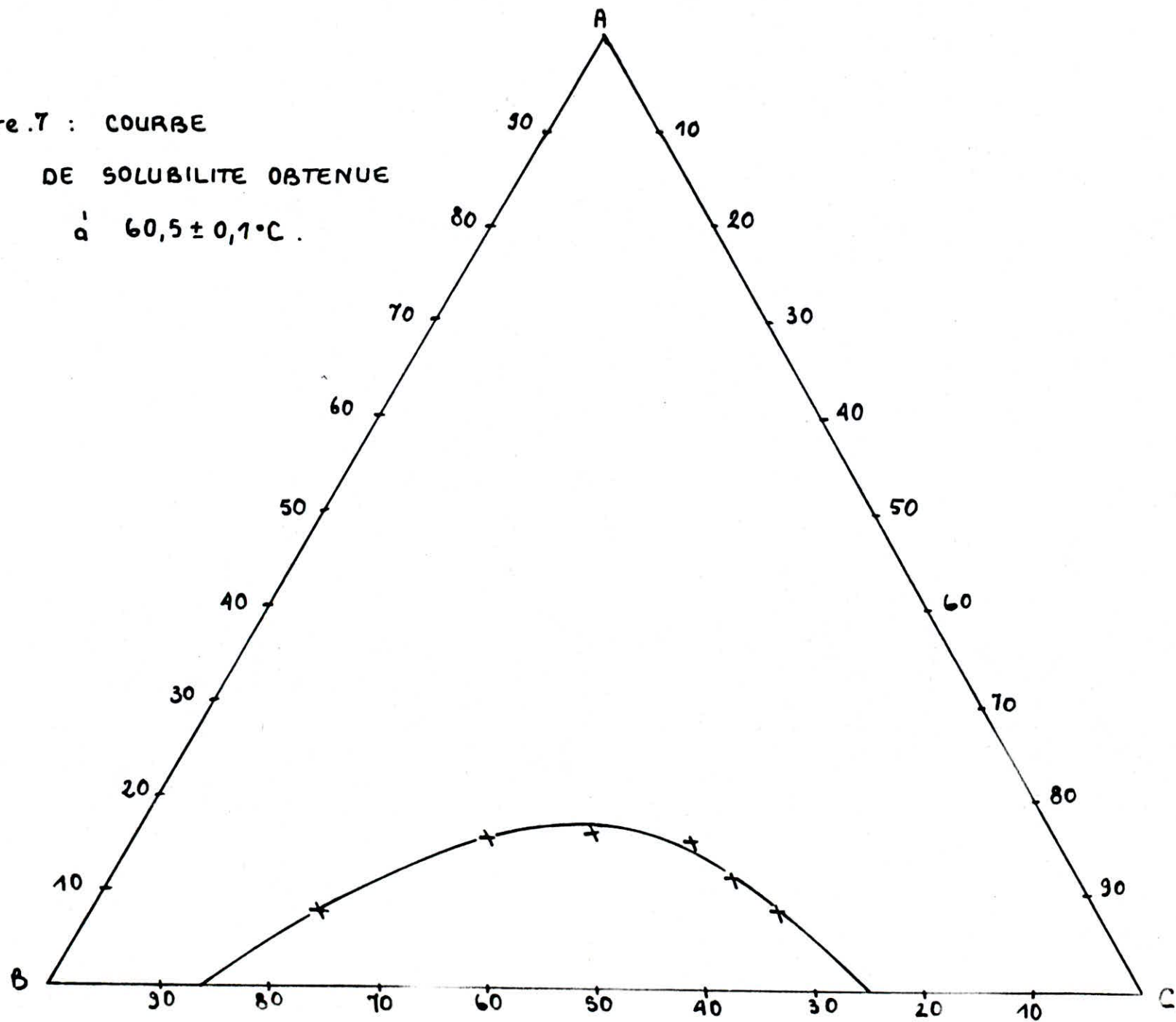
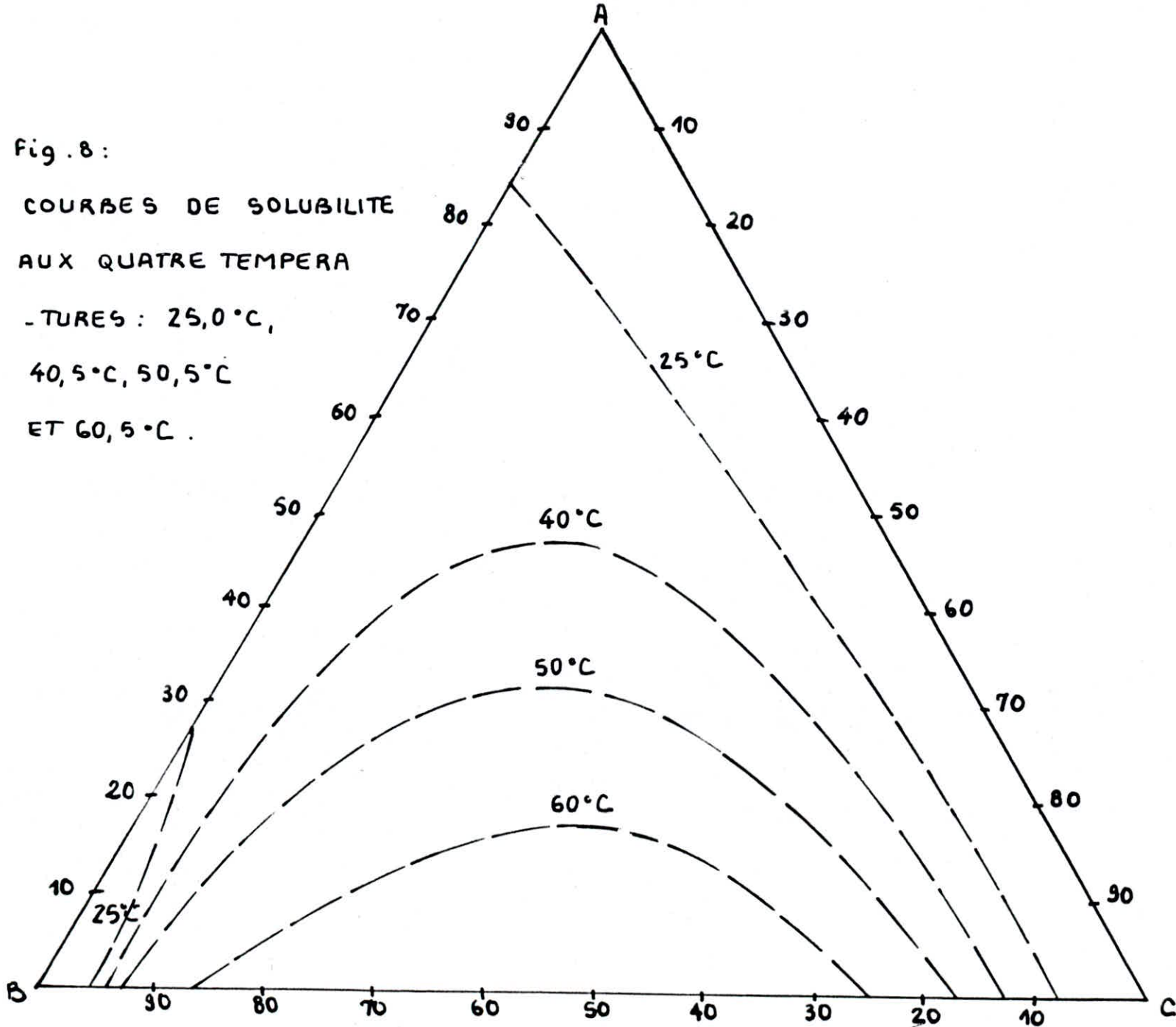


Fig. 8 :

COURBES DE SOLUBILITE
AUX QUATRE TEMPERA-
TURES : 25,0°C,
40,5°C, 50,5°C
ET 60,5°C .



Pour une meilleure lecture et dans un souci de comparaison, les courbes obtenues aux quatre températures de travail sont représentées sur la figure. 8

III.2.1.5-Interprétation des résultats obtenus pour les courbes de solubilités

A la température de 25°C, l'allure de la courbe de solubilité du système ternaire (aniline - cyclohexane-n.Heptane) est conforme à celle obtenue par les auteurs HUNTER et BROWN, quoique l'aniline que nous avons utilisée, n'ait pas subi, au préalable, une distillation.

Cependant, pour avoir plus de points expérimentaux, il aurait fallu avoir des données de solubilité sur le binaire: n.Heptane-aniline, afin d'obtenir les deux points de saturation de la courbe de solubilité, passant par la droite du binaire (n.Heptane-aniline) du diagramme ternaire. N'ayant pas déterminé ces données expérimentales, nous avons tracé la courbe de solubilité pour ces points par extrapolation des autres points expérimentaux obtenus.

Ces résultats à 25°C nous ont, dans un premier temps, permis de retrouver les résultats obtenus par les auteurs.

A la température de 40,5°C, la courbe de solubilité obtenue est de type I. Les données de solubilité du binaire (aniline-n.Heptane) nous auraient permis d'avoir de façon plus précise les deux points de saturation se trouvant sur la droite du binaire du diagramme ternaire.

Nous avons, en fait, procédé de la même manière qu'à 25°C. Il en sera de même pour les températures de 50,5°C et 60,5°C. Pour les courbes de solubilité à ces deux dernières températures, nous avons obtenu moins de points. La méthode de dosage du trouble présente des inconvénients. Lors de son application, nous avons supposé que la température n'influe pas sur le volume de chaque constituant. Ceci induit des erreurs sur les valeurs des volumes.

En fait, il aurait fallu porter chacun des constituants à la température de travail avant de préparer les solutions binaires, puis de doser avec le troisième constituant.

Nous noterons, de plus, une autre source d'erreurs. Le fait de laisser le flacon contenant le binaire un certain temps dans le bain pour atteindre la température voulue, entraîne l'apparition d'une phase vapeur en équilibre avec la phase liquide du mélange binaire. Et le volume de dosage d'aniline sera alors relatif à la quantité de chaque constituant dans la phase liquide.

En conclusion, les résultats obtenus pour les courbes de solubilité aux quatre températures (25°C, 40°C, 50°C et 60°C) semblent fiables malgré les inconvénients cités, et étant donné que nous retrouvons la courbe de solubilité obtenue par les auteurs à 25°C.

Cependant, et afin de confirmer ces résultats, il est nécessaire de les retrouver par l'usage d'une autre méthode (chromatographie en phase gazeuse)

III.2.2-Densités des mélanges

Dans cette partie, nous avons déterminé la densité des mélanges ternaires correspondant aux points de saturation des courbes de solubilité aux températures de 25°C, 40°C et 50°C.

Ces mesures ont été faites au Laboratoire de "Thermodynamique des solutions" de l'Institut de Chimie de l'USTHB, à l'aide d'un densimètre électronique.

Cet appareil permet, par des mesures de périodes d'oscillation d'une cellule, de déterminer par un calcul -reliant la densité à la période - les densités de corps purs et de mélanges.

III.2.2.1.-Appareillage

L'appareil utilisé est un densimètre électronique de type Atoon Paar, composé d'une cellule de mesure et d'une partie électronique à affichage numérique à 7 chiffres.

Cet appareil est thermorégulé par un bain thermostaté (alimenté en eau de robinet) par action PID (Proportionnal Integral Differentiel). La cellule est en verre Pyrex.

III.2.2.2.-Etalonnage de la cellule

L'étalonnage de la cellule se fait à l'aide de deux corps purs que nous choisissons.

Nous avons utilisé: l'eau bidistillée et l'air, dont nous connaissons les valeurs de densité.

Avant de procéder aux étalonnages, il est important de stabiliser l'appareil.

III.2.2.3.-Principe de la mesure

Le principe consiste à mesurer la période d'oscillation de la cellule par injection du produit.

L'injection du produit dans la cellule se fait à l'aide d'une seringue hypodermique; ceci afin d'éviter la formation de bulles d'air. Avant chaque injection, nous devons nettoyer la cellule à l'acétone.

III.2.2.4-Calcul de la densité à partir de la période d'oscillation de la cellule

La période d'oscillation que nous mesurons avec l'appareil est proportionnelle au carré de la densité. Nous avons:

$$d = k T^2 + k' \quad (67)$$

d- densité du produit

T-période d'oscillation de la cellule

k,k'-constantes fonction de la température.

Par l'étalonnage, nous avons

$$d_{\text{air}} = k T_{\text{air}}^2 + k'$$

et

$$d_{\text{eau distillée}} = k T_{\text{eau bidist}}^2 + k'$$

en faisant la différence de ces deux équations, nous obtenons la constante k:

$$k = \frac{d_{\text{eau bidist}} - d_{\text{air}}}{T_{\text{eau bidist}}^2 - T_{\text{air}}^2} \quad (68)$$

Si nous considérons l'air et la solution "X" dont nous voulons déterminer la densité, nous obtiendrons:

$$d_{\text{air}} = k T_{\text{air}}^2 + k'$$

et

$$d_X = k T_X^2 + k'$$

En faisant la différence de ces deux équations, on obtient:

$$d_X = d_{\text{air}} + k (T_X^2 - T_{\text{air}}^2) \quad (69)$$

III.2.2.5-Mesure des périodes d'oscillation de la cellule pour les différents mélanges ternaires saturés

Afin d'obtenir les valeurs des densités, nous avons été amené à reconstituer nos ternaires, correspondant aux points des courbes de solubilité.

Tableau XX : Périodes d'oscillation des mélanges à $T = 26,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Mélanges.	CYCLOHEXANE		ANILINE		N. HEPTANE		Période d'oscillation.
	vol (ml)	masse (g)	vol (ml)	masse (g)	vol (ml)	masse (g)	
(1)	1,90	1,4727	0,60	0,6096	8,10	5,5023	2,15861
(2)	4,50	3,4879	0,80	0,8128	5,50	3,7362	2,17560
(3)	6,50	5,0382	1,10	1,1176	3,50	2,3776	2,18837
(4)	8,10	6,2783	1,30	1,3208	1,30	0,8831	2,19704
(5)	6,90	5,3482	1,20	1,2192	3,10	2,1058	2,19052
(6)	8,70	6,7434	1,40	1,4224	1,30	0,8831	2,20423
(7)	8,69	6,7356	0	0	1,31	0,8899	2,18646
(8)	3,19	2,4226	0	0	6,80	4,6192	2,15584

Produit pur.	Période d'oscil.
EAU BIDISTILLEE	2,32191
AIR	1,68412
CYCLOHEXANE	2,19440
N. HEPTANE.	2,13878
ANILINE.	2,33244.

Tableau XXI : Périodes d'oscillation des
mélanges à $T = 42,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Mélanges	CYCLOHEXANE		ANILINE		N. HEPTANE		Période d'oscillation
	vol (ml)	masse (g)	vol (ml)	masse (g)	vol (ml)	masse (g)	
(1)	1,00	0,7631	1,10	1,1028	9,00	5,9922	2,15106
(2)	2,00	1,5262	1,20	1,2030	8,00	5,3264	2,15821
(3)	3,00	2,2893	1,30	1,3033	7,00	4,6606	2,16512
(4)	4,00	3,0524	1,60	1,6040	6,00	3,9948	2,17287
(5)	5,00	3,8155	2,00	2,0050	5,00	3,3290	2,18163
(6)	6,00	4,5786	2,50	2,5063	4,00	2,6632	2,19111
(7)	6,50	4,9602	3,50	3,5088	3,50	2,3303	2,19484
(8)	7,00	5,3417	4,80	4,8120	3,00	1,9974	2,20503
(9)	6,00	4,5786	8,00	8,0200	2,00	1,3316	2,26113
(10)	2,70	2,0604	9,00	9,0225	1,00	0,6658	2,28021

Produit pur	Période d'oscil.
EAU BIDISTILLÉE.	2,31708
AIR.	1,68278
ANILINE.	2,32277.

Tableau XXII : Périodes d'oscillation des mélanges
à $T = 52,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Mélan- ges	CYCLOHEXANE.		ANILINE		N. HEPTANE		Période d'oscillation
	vol (ml)	masse (g)	vol (ml)	masse (g)	vol (ml)	masse (g)	
(1)	1,00	0,7551	1,50	1,4889	9,00	5,9412	2,15437
(2)	2,00	1,5102	1,90	1,8859	8,00	5,2944	2,16247
(3)	3,00	2,2653	2,90	2,8785	7,00	4,5976	2,17370
(4)	4,00	3,0204	2,35	2,3326	6,00	3,9408	2,18098
(5)	5,90	4,4551	5,00	4,9630	5,00	3,2840	2,20586
(6)	4,00	3,0204	6,00	5,9556	4,00	2,6272	2,23233
(7)	1,00	0,7551	9,00	8,9334	1,00	0,6568	2,29194

III.2.2.6-Calculs des constantes "k", calculs des densités des mélanges ternaires saturés et représentations graphiques

III 2.2.6.a-Résultats à 27,6°C

La densité de l'air à une température T est donnée par la relation suivante

$$d_a = \frac{1,2929 \times 273,13}{T} \quad (70)$$

à 27,6°C

$$d_a = 1,1777 \quad (\text{g/l})$$

La densité de l'eau pure est donnée par la littérature

$$d_{\text{eau pure}} = 0,99682$$

En appliquant la relation (68), nous obtenons:

$$k = 0,39068$$

Et la relation (69) devient alors

$$d_x = 1,1777 \cdot 10^{-3} + 0,39068 (T_x^2 - 2,83626) \quad (71)$$

L'application de la relation (71) ci-dessus, nous permettra de déterminer les densités des mélanges ternaires saturés à 27,6°C.

Les résultats sont regroupés dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII : Densités des mélanges à T = 27,6 ± 0,1°C
T. periode d'oscillation.

MELANGE	X _A (%.mas.)	T	d
(1)	19,42	2,15861	0,71352
(2)	43,39	2,17560	0,74229
(3)	59,04	2,18837	0,76406
(4)	74,02	2,19704	0,77891
(5)	61,66	2,19052	0,76774
(6)	74,52	2,20423	0,79128
(7)	88,33	2,18646	0,76079
(8)	34,87	2,15584	0,70885

III.2.2.6.b-Résultats à 42,5°C

D'après la relation (70), nous obtenons la densité de l'air correspondant à 42,5°C.

Nous obtenons

$$d_a = 1,11881 \quad (\text{g/l})$$

La densité de l'eau pure

$$d_{\text{eau pure}} = 0,9922$$

A partir de l'équation (68), nous obtenons

$$k = 0,39061$$

et la relation (69) s'écrira:

$$d_x = 1,11881 \cdot 10^{-3} + 0,39061 (T_x^2 - 2,83175) \quad (72)$$

Les résultats à 42,5°C sont regroupés dans le tableau XXIV et la courbe d'étalonnage de la densité en fonction du pourcentage massique du cyclohexane est donnée par la figure 9.

Tableau XXIV : Densités des mélanges à $T = 42,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

MELANGE.	X_A (% mas.)	T	d
(1)	9,71	2,15106	0,70238
(2)	18,95	2,15821	0,71442
(3)	27,74	2,16512	0,72609
(4)	35,28	2,17287	0,73922
(5)	41,70	2,18163	0,75412
(6)	46,97	2,19111	0,77031
(7)	45,93	2,19484	0,77670
(8)	43,96	2,20503	0,79422
(9)	32,87	2,26113	0,89208
(10)	17,54	2,28021	0,92593

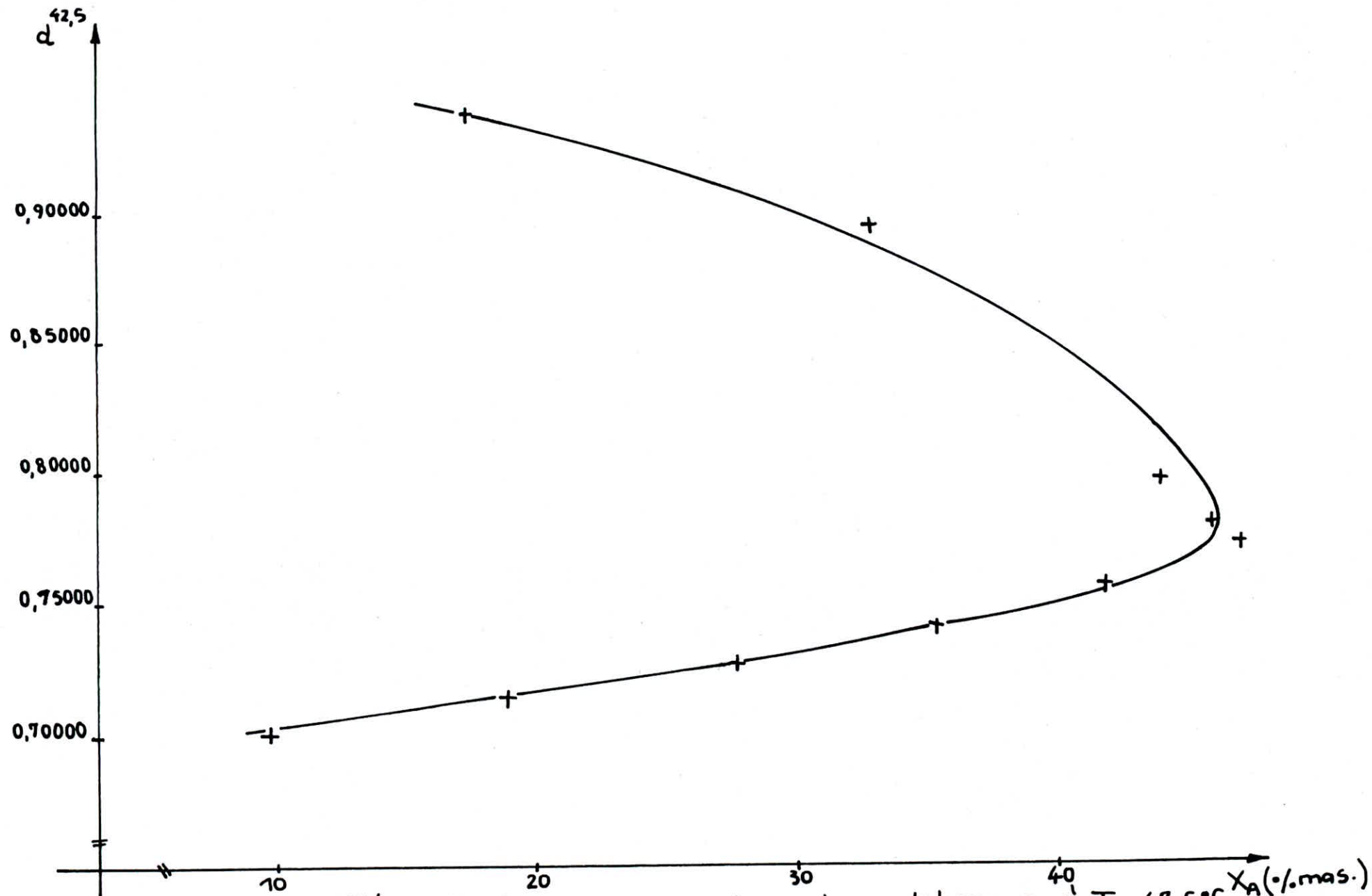


Figure. 9 : Densité en fonction du % massique du cyclohexane à $T = 42,5^\circ\text{C}$ X_A (% mas.)

III.2.2.6.C-Résultats à 52,1°C

D'après la formule (70), la densité de l'air à 52,1°C:

$$d_a = 1,08578$$

La densité de l'eau pure donnée par la littérature

$$d = 0,98807$$

D'où, d'après l'équation (68)

$$k = 0,38849$$

L'équation (69) devient alors:

$$d_X = 1,08578 \cdot 10^{-3} + 0,38849 (T_X^2 - 2,82973) \quad (73)$$

Les résultats sont donnés par le tableau XXV et la courbe d'étalonnage par la figure 10.

Tableau XXV : Densités des mélanges à $T = 52,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$

MELANGE	X_A (% mas)	T	d
(1)	9,26	2,15437	0,70487
(2)	17,46	2,16247	0,71845
(3)	23,25	2,17370	0,73737
(4)	32,49	2,18098	0,74968
(5)	35,07	2,20586	0,79209
(6)	26,03	2,23233	0,83773
(7)	7,29	2,29194	0,94249

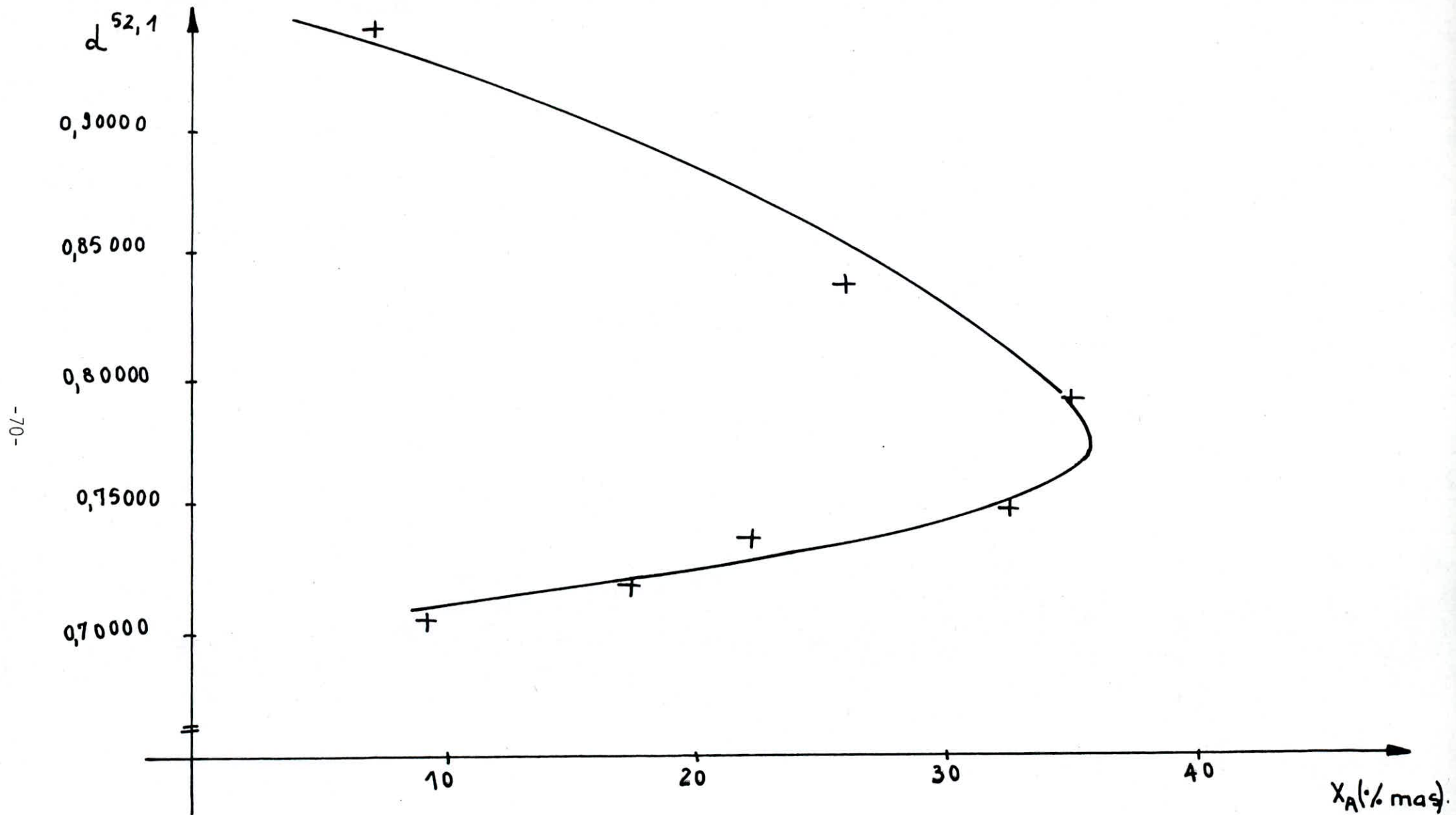


Figure 10 . Densité en fonction du % massique du cyclohexane.
à $T = 52,1^\circ\text{C}$.

III.2.2.7- Interprétation des résultats de densité.

Les différentes courbes d'étalonnage peuvent servir, entre autre, à la détermination des droites de conjugaison. Il est à noter que, du point de vue pratique, il était difficile de stabiliser l'appareil à la température désirée et ceci par l'absence d'un deuxième bain qui aurait levé cette contrainte.

Nous avons travaillé à des températures légèrement supérieures à 25°C, 40°C et 50°C pour éviter que le mélange injecté dans la cellule du densimètre ne se scinde en deux phases.

Pour la température de 26,7°C, le nombre de points déterminés n'était pas suffisant pour préciser l'allure de la courbe d'étalonnage.

A la température de 60°C, nous n'avons pas effectué de mesures car la stabilisation de l'appareil était difficile à obtenir.

En conclusion, il nous a semblé important de mentionner les résultats obtenus car nous avons travaillé sur un appareil sensible, donnant des résultats assez précis et permettant d'accéder à des grandeurs thermodynamiques importantes.

III.2.3-Indices de réfraction des mélanges.

De la même façon que pour la densité, nous avons mesuré les indices de réfraction des mélanges ternaires saturés obtenus aux températures de 25°C, 40°C, 50°C et 60°C.

Pour chaque température, nous avons reconstitué les mélanges correspondants aux points de la courbe de solubilité.

III.2.3.1-Mode opératoire

Nous avons effectué les mesures d'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre digital, affichant la température désirée. Le réfractomètre est relié à un bain thermostaté.

III.2.3.2-Résultats expérimentaux et courbes d'étalonnage

Les résultats obtenus aux quatre températures sont regroupés dans les tableaux XXVI, XXVII et XXVIII, tandis que les courbes d'étalonnage sont données par les figures 11, 12 et 13.

Tableau XXVI : Indice de réfraction des mélanges
à $T = 26,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

V_A (ml)	V_C (ml)	V_B (ml)	X_A (% mas.)	n
1,90	8,10	0,60	19,42	1,4000
4,50	5,50	0,80	43,39	1,4124
6,50	3,50	1,10	59,04	1,4230
8,10	1,30	1,30	74,02	1,4296
6,90	3,10	1,20	61,66	1,4322
8,70	1,30	1,40	74,52	1,4354
8,70	1,30	29,4	17,98	1,5418
1,69	0,44	8,31	13,03	1,5660

n - indice de réfraction.

Tableau XXVII : Indice de réfraction à $T = 40,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$

V_A (ml)	V_C (ml)	V_B (ml)	X_A (% mas.)	n
1,00	9,00	1,05	9,74	1,3964
2,00	8,00	1,22	18,85	1,4020
3,00	7,00	1,35	27,51	1,4066
4,00	6,00	1,53	35,51	1,4126
5,00	5,00	2,02	41,56	1,4200
6,00	4,00	2,53	46,79	1,4322
7,00	3,00	4,65	44,52	1,4600
5,65	2,00	8,00	31,58	1,5108
3,00	1,50	8,50	17,56	1,5266

Tableau XXVIII : Indice de réfraction des mélanges à $T = 50,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$V_A(\text{ml})$	$V_B(\text{ml})$	$V_C(\text{ml})$	$X_A(\% \text{ mas.})$	n
1,00	1,60	9,00	9,15	1,3996
2,00	1,90	8,00	17,46	1,4082
3,00	2,40	7,00	24,50	1,4168
4,00	3,30	6,00	29,51	1,4308
4,80	5,00	5,00	30,53	1,4496
4,40	6,00	4,00	27,91	1,4646
1,00	9,00	1,00	7,29	1,5400

Tableau XXIX : Indice de réfraction des mélanges à $T = 60,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$V_A(\text{ml})$	$V_B(\text{ml})$	$V_C(\text{ml})$	$X_A(\% \text{ mas.})$	n
1,00	2,75	9,00	8,05	1,4108
1,50	3,10	8,50	11,58	1,4258
1,83	3,00	7,00	15,44	1,4328
2,03	4,00	6,00	16,24	1,4430
2,07	5,00	5,00	15,93	1,4652
1,03	7,00	3,00	8,01	1,5156

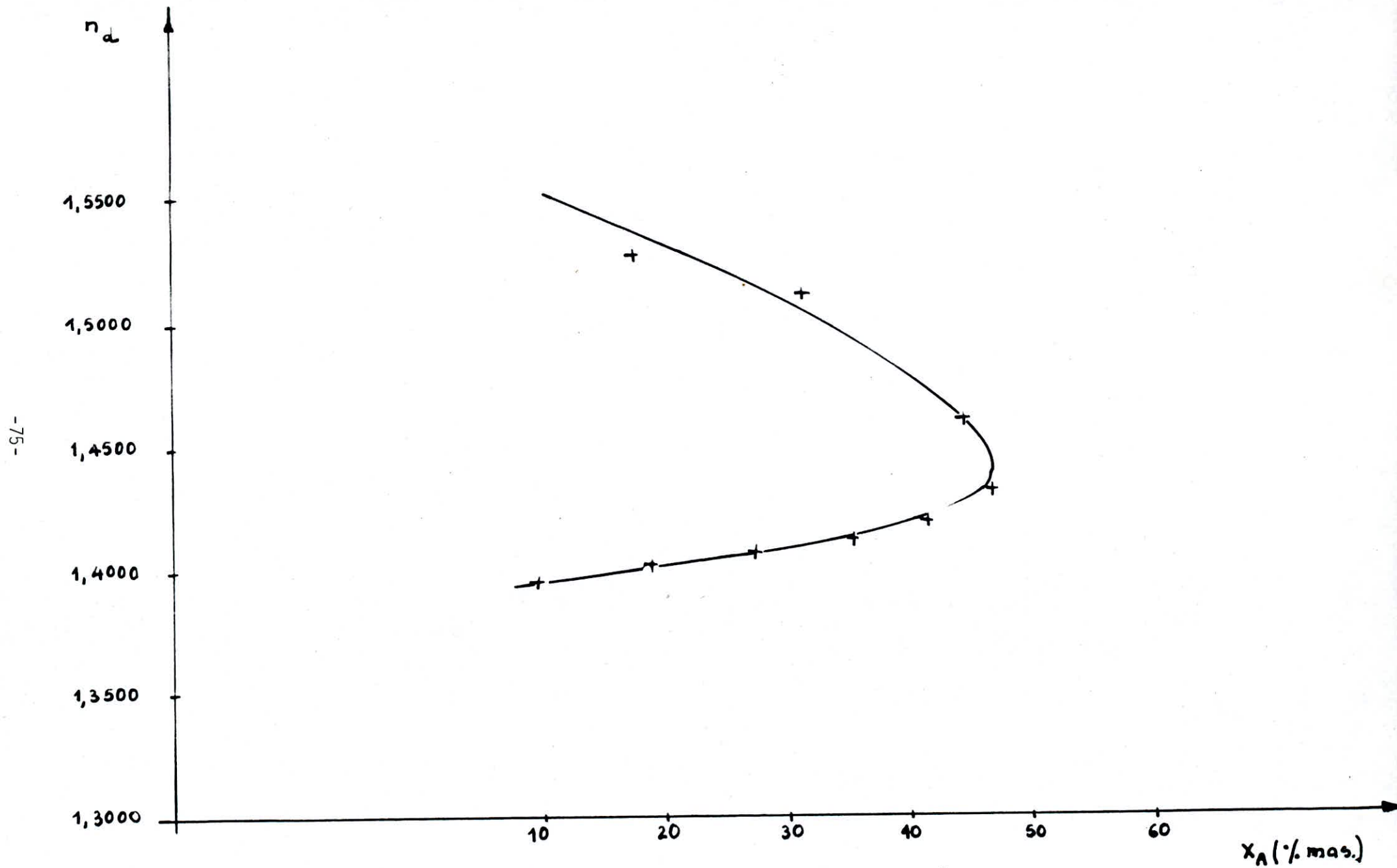


Figure. 11 : Indice de réfraction en fonction de pourcentage massique du cyclohexane. à $T = 40,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

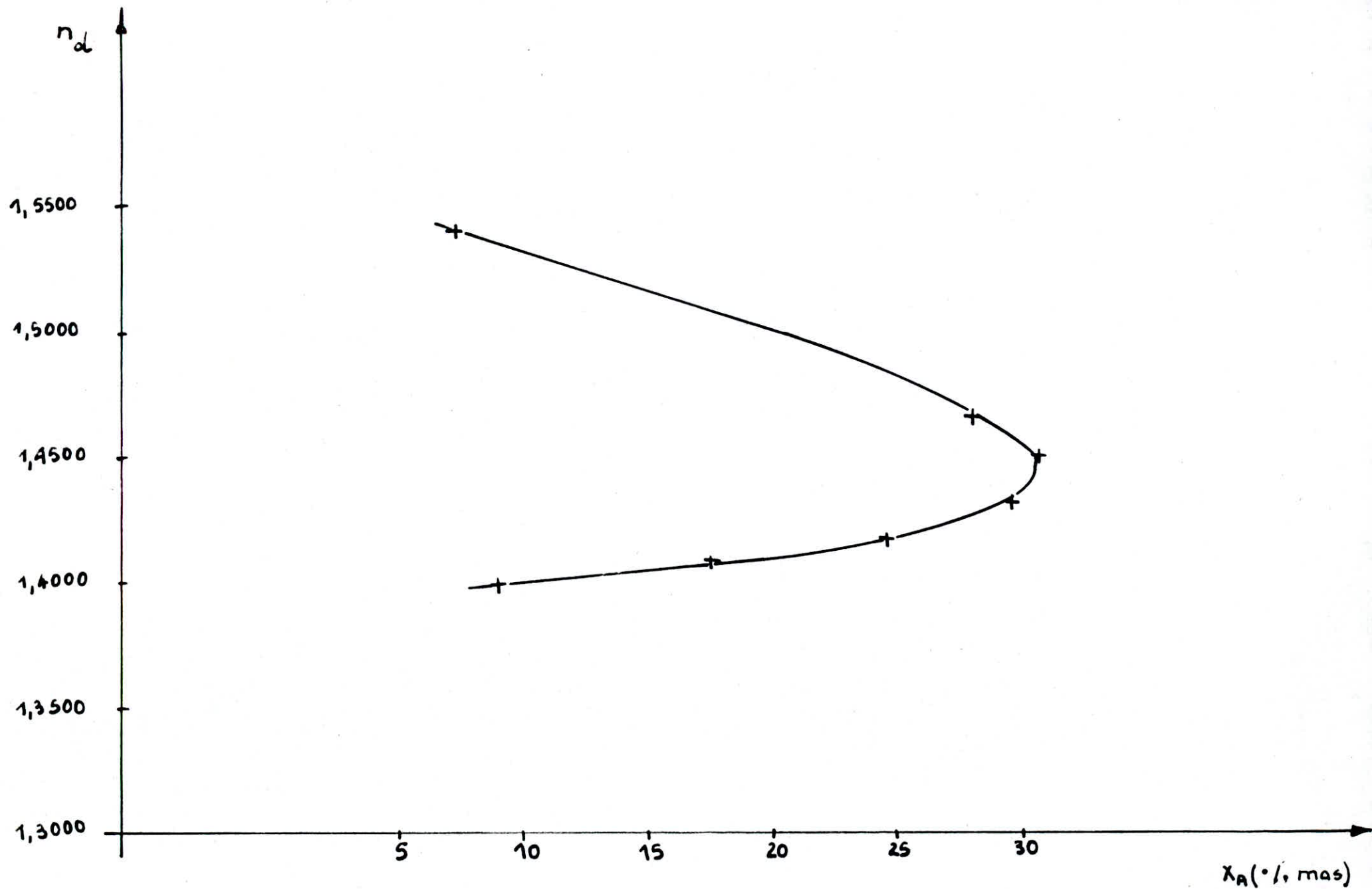


Figure .12 : Indice de réfraction en fonction du pourcentage massique du cyclohexane à $T = 50,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

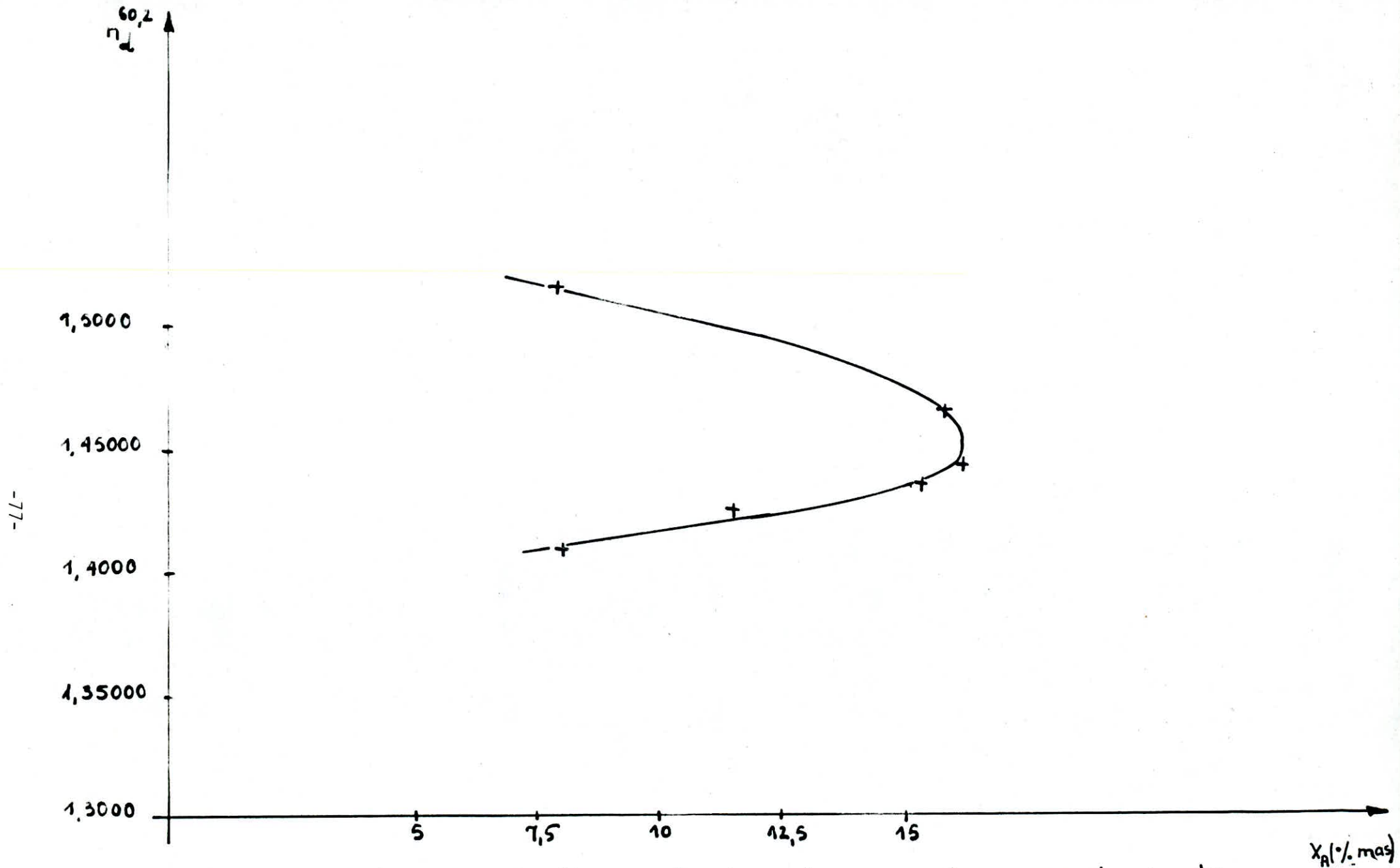


Figure.13 : Indice de refraction en fonction du pourcentage massique du cyclohexane à $T = 60,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

III.2.3.3-Interprétation des résultats d'indice de réfraction

Pour les températures de 40,2°C; 50,7°C et 60,2°C, nous obtenons des allures de courbes répondant à l'allure générale des courbes d'étalonnage obtenues pour un système ternaire à l'équilibre.

A 25°C, les points déterminés ne sont pas suffisants pour définir l'allure de la courbe de la densité en fonction du pourcentage massique du cyclohexane.

D'autre part, le refractomètre utilisé est un réfractomètre précis et sensible, mais le bain thermostaté auquel celui-ci a été raccordé n'est pas assez précis.

Au cours de la mesure, il y a des petites fluctuations de température qui pourraient influencer sur les résultats obtenus pour l'indice de réfraction.

III.3-CHROMATOGRAPHIE

III.3.1-Introduction

La chromatographie est l'une des méthodes d'analyse chimique les plus puissantes. La chromatographie permet l'analyse, la séparation et l'isolement des constituants purs d'un mélange.

La chromatographie en phase gazeuse utilise une phase mobile gazeuse. Les échanges ont lieu entre ce gaz et une phase fixe constituée d'un solide imprégné d'un liquide. Les constituants du mélange à séparer se partagent entre le gaz vecteur et le liquide dans lequel ils se dissolvent au niveau de chaque grain.

III.3.2-Détermination des droites de conjugaison à partir de l'analyse chromatographique

L'usage de la chromatographie gazeuse, lors de l'étude des équilibres, est très répandue. Différentes alternatives basées sur la CPG sont disponibles, cependant la méthode du temps de rétention est la plus utilisée [30].

Pour la détermination des droites de conjugaison, à l'équilibre du système ternaire étudié, aux quatre températures considérées, nous avons choisi la méthode chromatographique quantitative.

III.3.2.1-Principe

Le principe consiste à déterminer le pourcentage massique de chacun des constituants du ternaire, à partir de l'analyse quantitative de chaque échantillon: extrait ou raffinat prélevé pour chaque mélange après décantation, à la température considérée.

III.3.2.2-Mode opératoire

Pour chaque température, nous avons constitué des mélanges hétérogènes de composition fixée en chacun des trois constituants. Ces mélanges initiaux ont été choisis à partir des courbes de solubilité expérimentales établies au préalable, aux quatre températures. Nous avons laissé décanter ces mélanges dans des ampoules de 50 ml, disposées à l'intérieur d'un bain thermostaté à la température considérée, de telle façon à immerger dans l'eau tous les mélanges. Après huit heures de décantation -temps que nous avons fixé à partir

du travail fait sur le système par les auteurs BROWN et HUNTER [29] - nous avons prélevé dans des tubes à essai, quelques millilitres de chacune des phases (extrait et raffinat) pour chaque mélange. Pour les quatre températures, nous avons refait le même travail. Les échantillons recueillis ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, afin de déterminer les pourcentages massiques de chacun des trois constituants dans chaque échantillon. Avant d'injecter les échantillons, nous les avons dilués dans du xylène afin d'être sûr d'avoir une seule phase homogène. Le xylène est un solvant inerte, et il n'y a pas de risque de réaction avec les constituants du ternaire.

III.3.2.3-Caractéristiques du chromatographe et conditions opératoires

Les analyses ont été faites sur un chromatographe HP 5710A comportant:

-un détecteur FID.

Nous avons fixé la température du détecteur à 300°C.

-un injecteur: SPLIT/SPLITLESS. Nous avons fixé la température de l'injecteur à 250°C.

-une colonne CP Sil 5, d'une longueur de 2m et d'un diamètre de 0,2mm. Pour une bonne séparation des constituants, en un temps assez court, nous avons effectué une programmation de température. Ceci, en maintenant la température à 30°C pendant 2mn, puis en l'augmentant de 32°C par minute. Nous avons utilisé comme gaz vecteur l'azote, avec un débit de 1ml/mn. Un intégrateur, enregistreur est relié au chromatographe (Intégrateur 8390A -Enregistreur: 7131A).

Au niveau de l'intégrateur, nous avons effectué une programmation afin que l'intégration des pics se fasse sans tenir compte du pic de xylène et uniquement par rapport aux trois constituants du ternaire.

III.3.2.4-Etalonnage de chaque constituant

L'analyse quantitative chromatographique nous permet d'obtenir les pourcentages de surface de chacun des constituants, dans les différents échantillons.

Pour tracer les droites de conjugaison, nous devons déterminer les pourcentages massiques correspondant aux pourcentages de surface déterminés pour chaque constituant dans les extraits et dans les raffinats analysés. Il s'agit donc d'étalonner chacun des constituants et de déterminer pour chacun d'entre eux, l'équation qui relie le pourcentage massique au pourcentage de surface.

Pour cela, nous avons constitué différentes solutions de compositions massiques connues en chacun des trois constituants, de façon à se trouver dans la zone de pourcentages massiques qui correspond aux extraits et aux raffinats étudiés. Puis, nous avons analysé chacune de ces solutions par chromatographie.

Pour les quatre températures, nous utiliserons les mêmes solutions étalons, en calculant à chaque fois, les pourcentages massiques correspondant aux volumes choisis, qui seront différents pour chaque température.

Ainsi, pour une série d'échantillon extraits et raffinats prélevé à une température désirée, nous convertirons les pourcentages de surface en pourcentages massiques, en utilisant les trois équations d'étalonnage des trois constituants correspondant à la température voulue.

Les proportions en volumes des solutions étalons préparées et leurs pourcentages en chacun des trois constituants sont regroupés dans les tableaux XXX,XXXI,XXXII,XXXIII,XXXIV.

Tableau ~~XXX~~ : Pourcentages de surface
des trois constituants du ternaire

	Cyclohexane(A)	Heptane (C)	Aniline (B)
Solution	·% de surface	·% de surface	·% de surface
S ₁	32,333	28,292	39,375
S ₂	51,454	13,932	34,614
S ₃	49,968	11,005	38,575
S ₄	28,554	12,384	59,062
S ₅	4,897	89,749	5,156
S ₆	82,614	7,646	9,741
S ₇	7,592	6,767	85,642

°Exemple de calcul de pourcentages massiques

Pour la solution S1, par exemple, nous avons

un volume d'heptane = $V_C = 1 \mu\text{l}$

un volume d'aniline = $V_B = 1 \mu\text{l}$

un volume de cyclohexane = $V_A = 1 \mu\text{l}$

Nous avons calculé les % massiques X_A , X_B et X_C connaissant la densité de chacun des corps à 25°C.

Et nous avons obtenu

$$X_A = \frac{1 \times 0,7751}{(1 \times 0,7751) + (1 \times 0,6793) + (1 \times 1,0160)}$$

$$X_A = 31,38\%$$

$$X_B = \frac{1 \times 1,0160}{(1 \times 0,7751) + (1 \times 0,6793) + (1 \times 1,016)}$$

$$X_B = 41,13\%$$

$$X_C = \frac{1 \times 0,6793}{(1 \times 0,7751) + (1 \times 0,6793) + (1 \times 1,0160)}$$

$$X_C = 27,49\%$$

Les résultats à 25°C sont regroupés dans le tableau XXXI.

Tableau XXXI : Pourcentages de surface
 et pourcentages massiques des trois
 constituants dans les solutions étalons, à 25°C.

SOLUTIONS	HEPTANE (C)		ANILINE (B)		CYCLOHEXANE (A)	
	X_1	Y_1	X_2	Y_2	X_3	Y_3
S_1	28,292	27,49	39,375	41,13	...	31,38
S_2	13,932	13,49	34,614	40,34	51,454	46,17
S_3	11,005	9,95	38,575	44,64	49,968	45,41
S_4	12,384	10,79	59,062	64,57	28,897	24,63
S_5	89,749	88,35	5,156	6,61	4,897	5,04
S_6	7,646	7,19	9,741	10,76	82,614	82,05
S_7	6,767	5,85	85,642	87,48	7,592	6,67

X_1, X_2, X_3 - Pourcentages de surface

Y_1, Y_2, Y_3 - Pourcentages massiques.

Par un programme de régression mathématique, en introduisant les couples de valeurs (X,Y) des différentes solutions, nous avons obtenu les coefficients des équations des droites d'étalonnage de chaque constituant à 25°C.

Pour le n.Heptane, nous avons obtenu:

$$a_1 = 0,993635397$$

$$b_1 = -0,797778508$$

et $\beta_1 = 0,999821262$

β_1 est le coefficient de corrélation

$$\text{et } y_1 = a_1 x_1 + b_1 \quad (74)$$

Pour chaque échantillon analysé, il suffira de remplacer dans l'équation de la droite d'étalonnage, le pourcentage de surface correspondant au pic du n.Heptane, pour avoir le pourcentage massique correspondant.

Pour l'aniline, nous avons obtenu, de la même façon:

$$a_2 = 1,02021316$$

$$b_2 = 2,55195511$$

$$\beta_2 = 0,993843484$$

Pour le cyclohexane, nous avons obtenu:

$$a_3 = 0,978424141$$

$$b_3 = -1,76472111$$

$$\beta_3 = 0,993832096$$

Pour les températures de 40°C, 50°C et 60°C, nous avons procédé de la même manière pour déterminer les droites d'étalonnage de chacun des constituants qui vont nous permettre, dans les analyses d'extraits et de raffinats, de déduire les pourcentages massiques.

Les résultats à 40°C sont regroupés dans le tableau XXXII.

Tableau. XXXII : Pourcentages de surface
 et pourcentages massiques des trois
 constituants dans les solutions étalons à 40°C.

SOLUTIONS	HEPTANE (C)		ANILINE (B)		CYCLOHEXANE (A)	
	X_1	Y_1	X_2	Y_2	X_3	Y_3
S_1	28,292	27,38	39,375	41,23	...	31,39
S_2	13,932	13,42	34,614	40,42	51,454	46,15
S_3	11,005	9,89	38,575	44,72	49,968	45,38
S_4	12,384	10,74	59,062	64,66	28,897	24,61
S_5	89,749	88,29	5,156	6,65	4,897	5,06
S_6	7,646	7,16	9,741	10,78	82,614	82,06
S_7	6,767	5,81	85,642	87,52	7,592	6,66

De la même façon qu'à 25°C, nous obtenons les équations d'étalonnage.

Pour le n.Heptane,

$$a_1 = 0,993434784$$

$$b_1 = -0,852912922$$

$$\beta_1 = 0,999824369$$

$$\text{et } y_1 = a_1 x_1 + b_1$$

Pour l'aniline,

$$a_2 = 1,02052597$$

$$b_2 = 2,60407835$$

$$\beta_2 = 0,993749077$$

$$\text{et } y_2 = a_2 x_2 + b_2$$

Pour le cyclohexane,

$$a_3 = 0,978338247$$

$$b_3 = -1,7698274$$

$$\beta_3 = 0,993738431$$

$$\text{et } y_3 = a_3 x_3 + b_3$$

Les résultats à 50°C sont regroupés dans le tableau XXXIII

Tableau **XXXIII** : Pourcentages de surface
 et pourcentages massiques des trois
 constituants dans les solutions étalons à 50°C.

SOLUTIONS	HEPTANE		ANILINE.		CYCLOHEXANE	
	X_1	Y_1	X_2	Y_2	X_3	Y_3
S_1	28,292	27,32	39,375	41,28	...	31,40
S_2	13,932	13,38	34,614	40,45	51,454	46,16
S_3	11,005	9,87	38,575	44,75	49,968	45,39
S_4	12,384	10,70	59,062	64,69	28,897	24,61
S_5	89,749	88,26	5,156	6,67	4,897	5,07
S_6	7,646	7,14	9,741	10,79	82,614	82,07
S_7	6,767.	5,79	85,642	87,55	7,592	6,66

Les coefficients des équations de droite d'étalonnage pour chaque constituant sont les suivants:

pour la droite d'étalonnage du n.Heptane:

$$a_1 = 0,993364608$$

$$b_1 = -0,884068064$$

$$\beta_1 = 0,999823846$$

et $y_1 = a_1 x_1 + b_1$

pour l'aniline

$$a_2 = 1,02072818$$

$$b_2 = 2,62478792$$

$$\beta_2 = 0,99374467$$

et $y_2 = a_2 x_2 + b_2$

pour le cyclohexane

$$a_3 = 0,978425755$$

$$b_3 = -1,76644843$$

$$\beta_3 = 0,993735365$$

et $y_3 = a_3 x_3 + b_3$

Les résultats à 60°C sont regroupés dans le Tableau XXXIV.

Tableau XXXIV : Pourcentages de surface
 et pourcentages massiques des trois
 constituants dans les solutions étalons, à 60°C.

SOLUTIONS.	HEPTANE (C)		ANILINE (B)		CYCLOHEXANE (A)	
	X ₁	Y ₁	X ₂	Y ₂	X ₃	Y ₃
S ₁	28,292	27,23	39,375	41,36	...	31,41
S ₂	13,932	13,34	34,614	40,52	51,454	46,14
S ₃	11,005	9,83	38,575	44,81	49,968	45,36
S ₄	12,384	10,66	59,062	64,76	28,897	24,58
S ₅	89,749	88,21	5,156	6,69	4,897	5,09
S ₆	7,646	7,12	9,741	10,81	82,614	82,07
S ₇	6,767	5,77	85,642	87,58	7,592	6,65

Les coefficients des équations des droites d'étalonnage, pour chaque constituant, obtenus par le programme de régression sont les suivants :

$$a_1 = 0,99307485$$

$$b_1 = -0,91989754$$

$$\beta_1 = 0,99982215$$

$$\text{et } y_1 = a_1 x_1 + b_1$$

$$a_2 = 1,022100667$$

$$b_2 = 2,66395991$$

$$\beta_2 = 0,993662214$$

$$\text{et } y_2 = a_2 x_2 + b_2$$

$$a_3 = 0,978257518$$

$$b_3 = -1,77179438$$

$$\beta_3 = 0,993644893$$

$$\text{et } y_3 = a_3 x_3 + b_3$$

A partir de tous ces résultats d'étalonnage, nous pourrions passer des pourcentages de surface aux pourcentages massiques pour l'ensemble des échantillons prélevés aux différentes températures et analysés.

III.3.2.5- Analyse des constituants purs

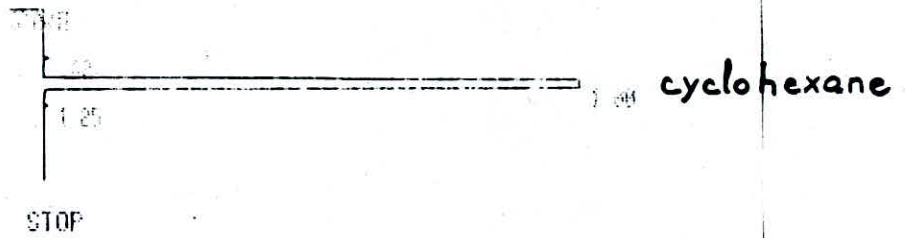
Il est important de connaître le degré de pureté des trois produits de base avec lesquels nous avons travaillé.

a-Résultats chromatographiques

Tableau XXXV : Pourcentages de surface et pourcentages massiques (à 25°C) des trois constituants.

HEPTANE		ANILINE		CYCLOHEXANE	
X_1	Y_1	X_2	Y_2	X_3	Y_3
99,339	97,91	100,000	...	99,951	96,03

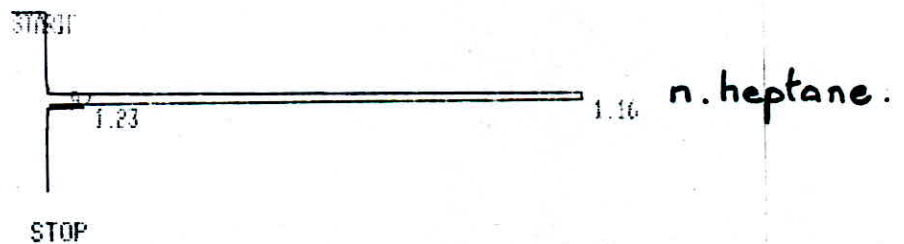
CHROMATOGRAMMES



RUN # 1

AREA%	RT	AREA TYPE	PR/HT	AREA%
	0.62	571 PV	0.027	0.030
	1.00	1893700 PB	0.061	99.951
	1.25	362 D BB	0.022	0.019

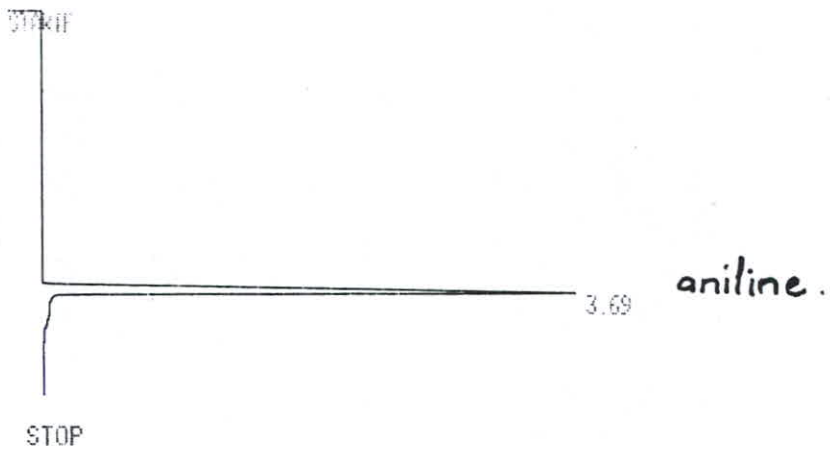
TOTAL AREA= 1894700
MUL FACTOR= 1.0000E+00



RUN # 2

AREA%	RT	AREA TYPE	PR/HT	AREA%
	0.97	672 VV	0.070	0.110
	1.16	607630 VV	0.063	99.339
	1.23	3370 D VB	0.025	0.551

TOTAL AREA= 611670
MUL FACTOR= 1.0000E+00



RUN # 4

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
100.000	3.69	136140	PB	0.071	100.000

TOTAL AREA= 136140
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

D'après l'analyse chromatographique, nous avons donc utilisé de l'heptane à 97,91% de pureté, du cyclohexane à 96,03% de pureté, Pour l'aniline, l'intégrateur a donné un pic de 100%; ce qui voudrait dire que l'aniline utilisé est très pur. Cependant la couleur de l'aniline utilisé montre que celui-ci est légèrement oxydé. En fait, le produit d'oxydation ne doit pas être volatile et ne passe pas dans la colonne du chromatographe. Ceci explique le pic de 100% donné par l'intégrateur.

III.3.2.6-Compositions des mélanges initiaux ternaires avant décantation

Les compositions des mélanges initiaux avant décantation sont regroupées dans les tableaux XXXVI, XXXVII, XXXVIII et XXXIX.

Tableau XXXVI : Compositions des mélanges initiaux avant décantation ; T= 25°C

MELANGES INITIAUX.	POINTS CORRESPONDANT	CYCLOHEXANE (·%.mas)	HEPTANE (·%.mas)	ANILINE (·%.mas)
1	M ₁	55	18,5	26,5
2	M ₂	40	24,5	35,0
3	M ₃	30	29,0	41,5
4	M ₄	20	33,0	47,0
5	M ₅	10	38,0	53

Tableau XXXVII : Compositions des mélanges initiaux avant décantation - $T = 40^{\circ}\text{C}$

Mélanges initiaux	Points correspondants	CYCLOHEXANE (% mas)	HEPTANE (% mas)	ANILINE (% mas)
1	M_1	25,0	36,0	38,5
2	M_2	20,0	38,5	41,0
3	M_3	15,0	41,0	44,0
4	M_4	9,0	44,0	46,0
5	M_5	5,0	46,0	49,0

Tableau XXXVIII : Compositions des mélanges initiaux avant décantation - $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Mélanges initiaux	Points correspondants	CYCLOHEXANE (% mas)	HEPTANE (% mas)	ANILINE (% mas)
1	M_1	20,5	37,0	42,5
2	M_2	16,0	39,0	45,0
3	M_3	10,0	42,0	48,0
4	M_4	5,0	44,5	51,0

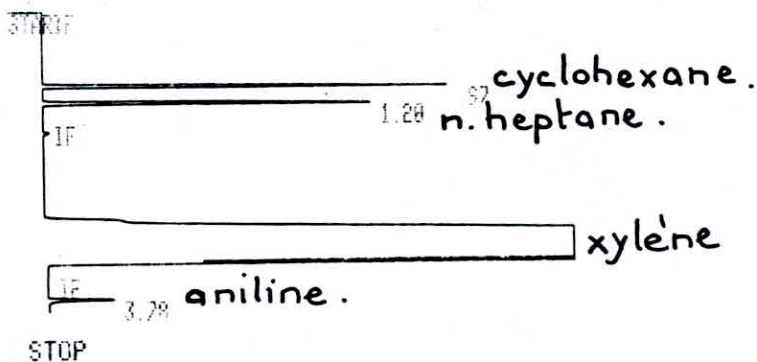
Tableau XXXIX : Compositions des mélanges initiaux avant décantation , $T = 60^{\circ}\text{C}$

Mélanges initiaux	Points correspondants	CYCLOHEXANE (% mas)	HEPTANE (% mas)	ANILINE (% mas)
1	M_1	10,0	40,0	50,0
2	M_2	6,0	42,0	52,0
3	M_3	3,0	43,0	54,0

III.3.2.7-Chromatogrammes des échantillons extraits et raffinats analysés

Pour chaque série d'échantillons extraits et raffinats prélevés à 25°C, 40°C, 50°C, 60°C, nous avons obtenu les chromatogrammes suivants:

R₁ à 25°C

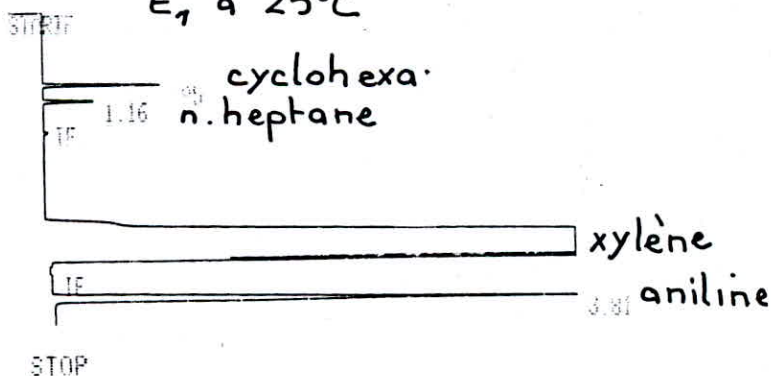


RUN # 6 MAY/22/89 10:58:58

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	0.97	14222	0 PB	0.020	46.826
	1.20	14216	0 PB	0.024	44.610
	3.78	2729	1 PB	0.024	8.564

TOTAL AREA= 31867
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₁ à 25°C

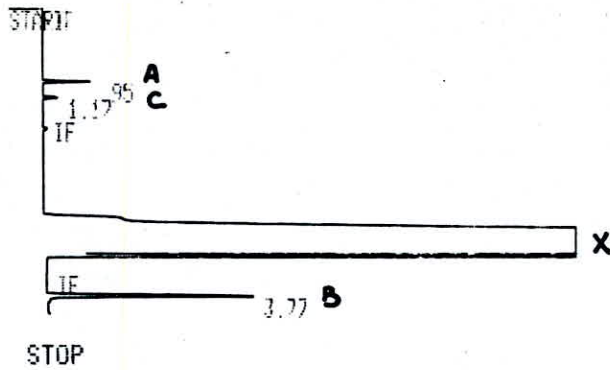


RUN # 2 MAY/22/89 10:25:53

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	0.95	4298	0 PB	0.020	7.908
	1.16	2176	0 PB	0.021	4.044
	3.81	47334	PB	0.049	87.968

TOTAL AREA= 53808
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₂ à 25°C

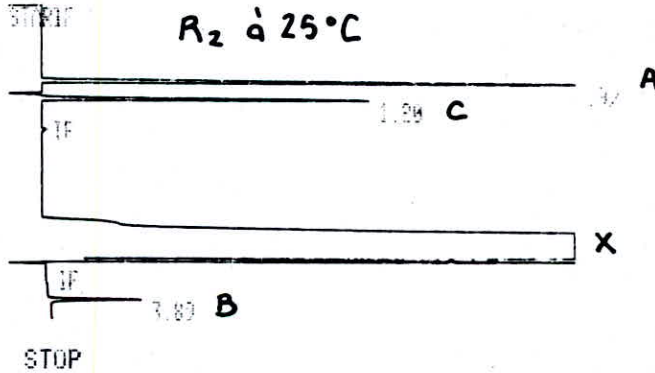


- A. Cyclohexane
- B. Aniline
- C. n.Heptane.
- X. Xylène

RUN # 3 MAY/22/89 10:35:04

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	0.95	1687 D BB	0.020	12.820
	1.17	611 D BB	0.023	4.643
	3.77	10861 PB	0.029	82.537

TOTAL AREA= 13159
MUL FACTOR= 1.0000E+00

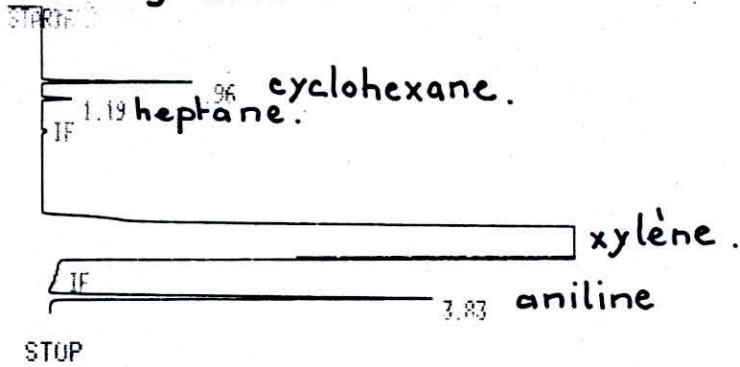


RUN # 1 MAY/22/89 10:08:56

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	1.20	23182 D PB	0.020	55.510
	3.89	14627 D BB	0.025	35.030
	3.89	3947 D PB	0.024	9.453

TOTAL AREA= 41756
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₃ à 25°C

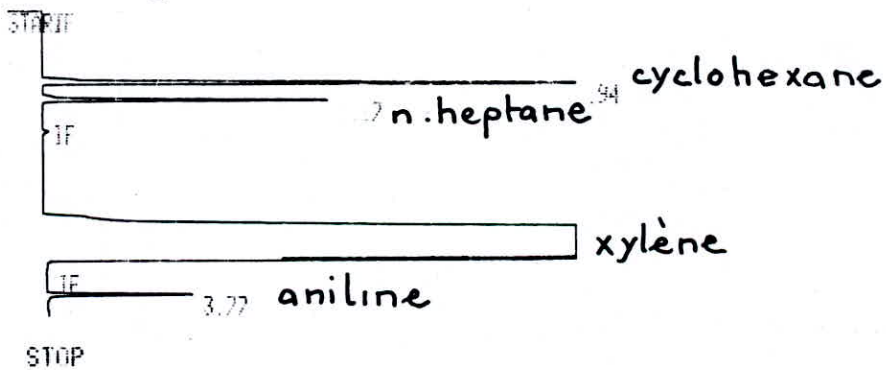


RUN # 2 MAY 22/89 11:07:06

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	0.96	5700	D PB	0.021	16.590
	1.19	1350	D BB	0.026	3.929
	3.83	27309	PB	0.040	79.481

TOTAL AREA= 34359
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₃ à 25°C

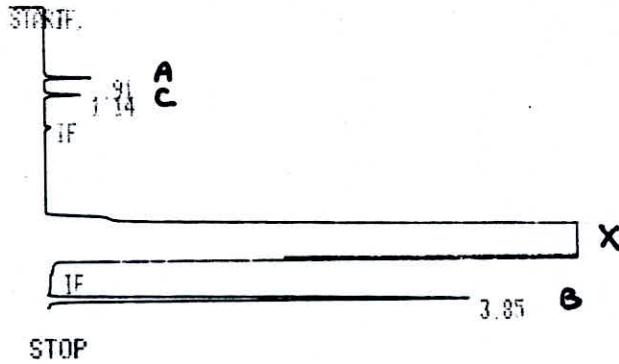


RUN # 5 MAY/22/89 10:52:17

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	0.94	40607	D PB	0.023	66.639
	1.17	13817	D PB	0.027	22.675
	3.77	6512	D BB	0.025	9.687

TOTAL AREA= 60936
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₄ à 25°C

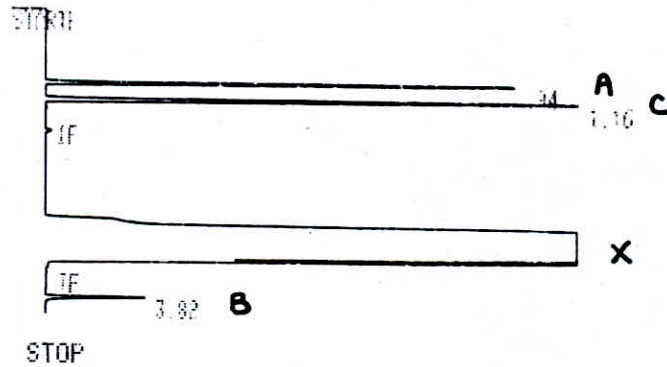


RUN # 2 10Y/24/89 11:50:36

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.91	2106	D PB	0.024	6.249
1.14	1733	D PB	0.027	5.142
3.85	29862	PB	0.039	88.609

TOTAL AREA= 33701
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₄ à 25°C

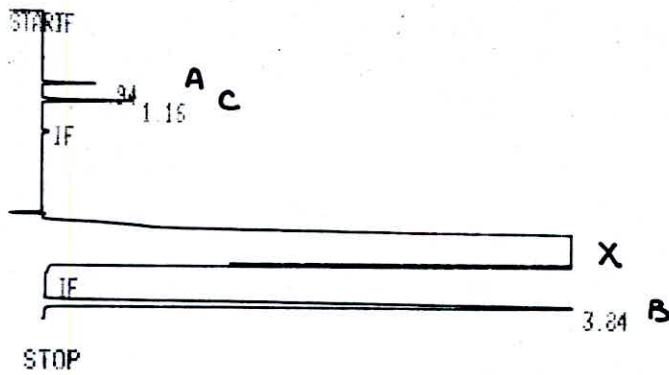


RUN # 1 10Y/24/89 11:39:12

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.94	17471	D PB	0.020	34.013
1.16	29702	D PB	0.025	57.025
3.82	4192	D PB	0.024	8.161

TOTAL AREA= 51365
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₅ à 25°C

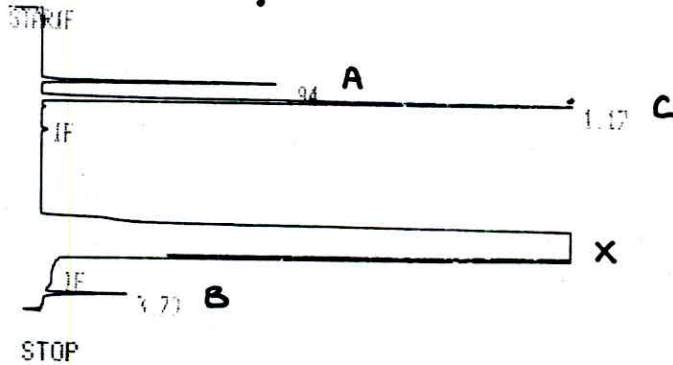


RUN # 23 MAY/24/89 14:27:12

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	0.94	1897 D PB	0.020	3.054
	1.16	3844 D PB	0.023	6.188
	3.84	56379 PB	0.049	90.758

TOTAL AREA= 62120
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₅ à 25°C.

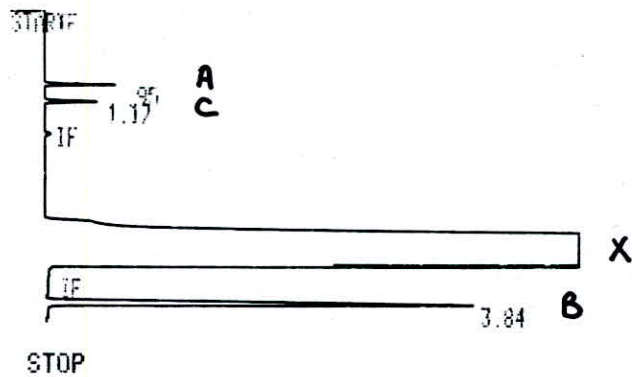


RUN # 4 MAY/24/89 12:08:16

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	0.94	8796 D PB	0.021	18.767
	1.17	34630 PB	0.026	73.885
	3.79	3444 D PB	0.023	7.348

TOTAL AREA= 46870
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₁ à 40°C

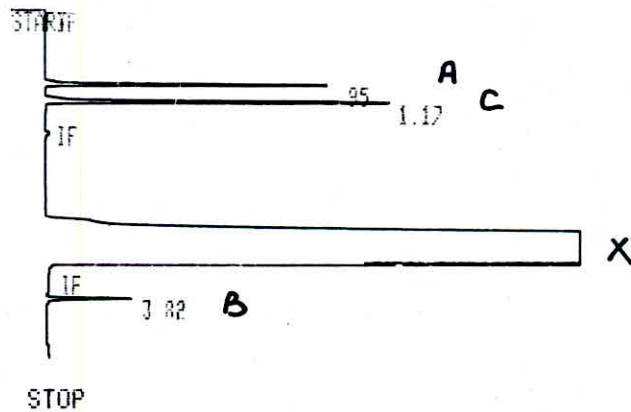


RUN # 20 MAY/22/89 13:01:29

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
0.95	2715	D PB	0.021	7.001
1.17	2453	D PB	0.026	6.323
3.84	33626	PB	0.044	86.676

TOTAL AREA= 38795
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₁ à 40°C

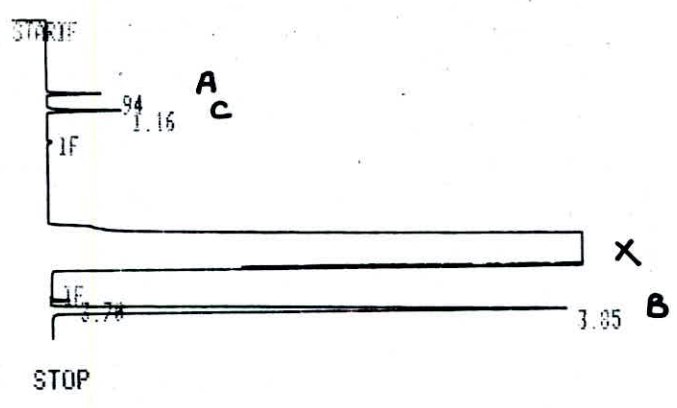


RUN # 10 MAY/22/89 12:52:35

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
0.95	11867	D PB	0.023	35.810
1.17	17710	PB	0.023	53.514
3.82	3525	D PB	0.024	10.646

TOTAL AREA= 33111
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₂ à 40°C

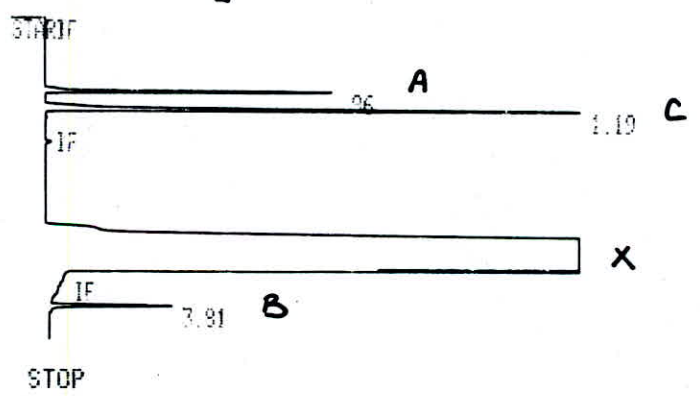


RUN # 13 MAY/22/89 12:01:31

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.94	2191	D PB	0.022	4.103
1.16	3588	D PB	0.026	6.719
3.70	473	D PB	0.016	0.886
3.85	47151	BB	0.051	88.293

TOTAL AREA= 53403
MUL FACTOR= 1.0000E+00

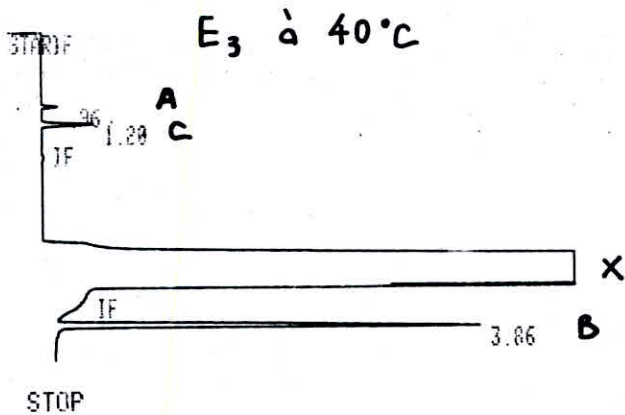
R₂ à 40°C.



RUN # 17 MAY/22/89 12:35:48

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.96	11284	D PB	0.022	23.150
1.19	32274	PB	0.028	66.211
3.81	5186	D PB	0.024	10.639

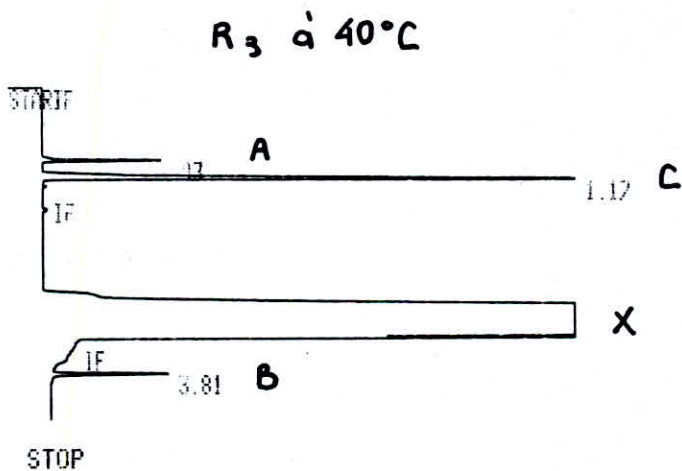
TOTAL AREA= 48744
MUL FACTOR= 1.0000E+00



RUN # 11 MAY/22/89 11:43:05

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.96	0.96	936	PB	0.031	2.507
1.20	1.20	3545	PB	0.037	9.495
3.86	3.86	32854	PB	0.043	87.998

TOTAL AREA= 37335
MUL FACTOR= 1.0000E+00

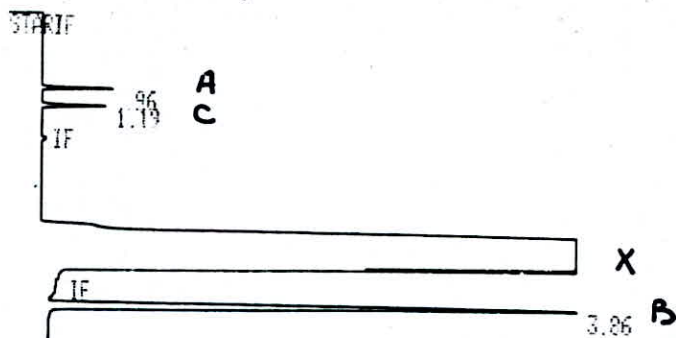


RUN # 18 MAY/22/89 12:44:51

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.93	0.93	4604	D SB	0.021	9.033
1.17	1.17	41179	SB	0.029	80.794
3.81	3.81	5185	D PD	0.024	10.173

TOTAL AREA= 50968
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₄ à 40°C



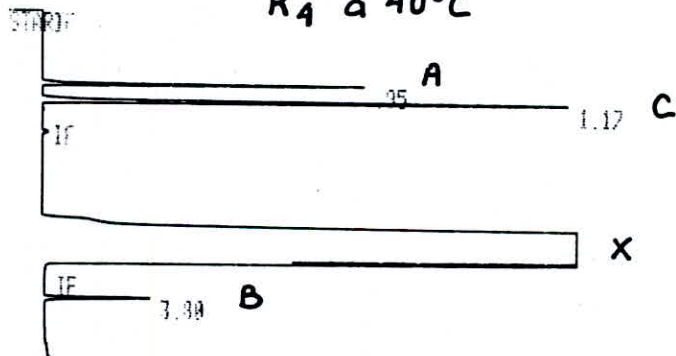
STOP

RUN # 14 MAY/22/89 12:18:07

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.96	2995	D BB	0.023	5.146
1.19	3238	PB	0.029	5.563
3.86	51972	BB	0.052	89.291

TOTAL AREA= 58285
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₄ à 40°C



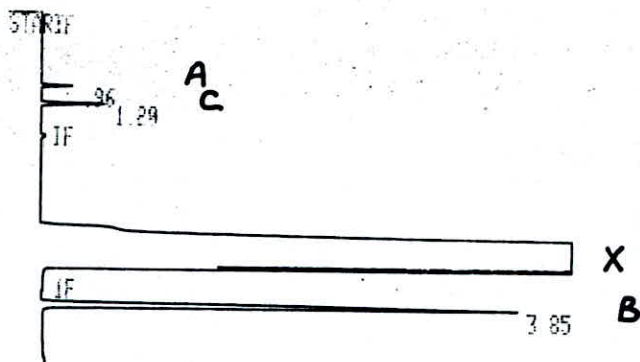
STOP

RUN # 15 MAY/22/89 12:18:13

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.95	12471	D PB	0.021	29.899
1.17	24563	D PB	0.026	58.899
3.80	4676	D PB	0.025	11.211

TOTAL AREA= 41710
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₅ à 40 °C



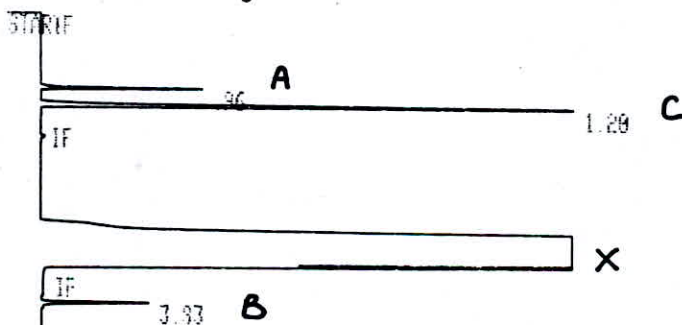
STOP

RUN # 16 MAY/22/89 12:26:53

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.96	1214	D BB	0.022	2.909
1.29	2998	PB	0.026	7.185
3.85	37515	PB	0.044	89.906

TOTAL AREA= 41727
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₅ à 40 °C



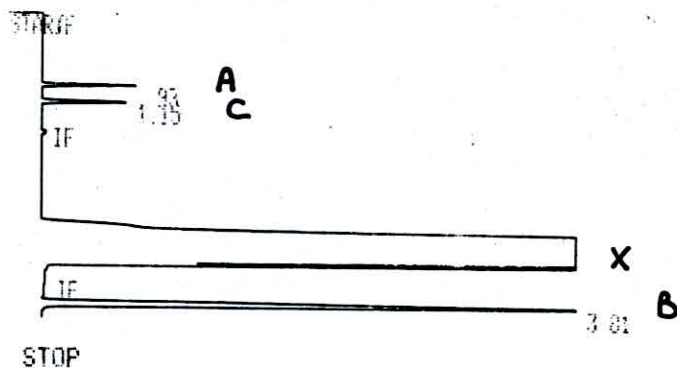
STOP

RUN # 12 MAY/22/89 11:52:26

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.96	6614	D BB	0.022	15.040
1.29	32636	PB	0.028	74.212
3.83	4727	D PB	0.025	10.749

TOTAL AREA= 43977
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₁ à 50°C

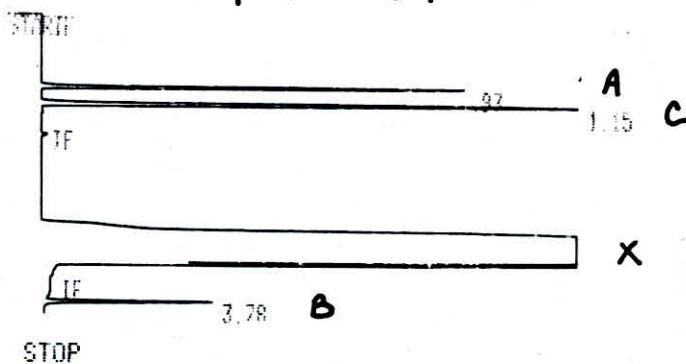


RUN # 6 MAY/24/89 12:25:09

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.93	4009	D PB	0.024	7.281
1.15	4474	BB	0.029	8.126
3.81	46577	PB	0.045	84.593

TOTAL AREA= 55060
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₁ à 50°C.

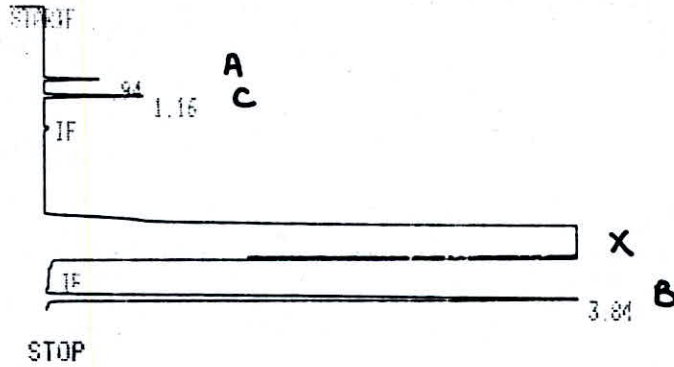


RUN # 5 MAY/24/89 12:17:25

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.93	15609	D PB	0.020	29.777
1.15	20432	PB	0.025	36.147
3.78	2379	D PB	0.025	14.077

TOTAL AREA= 52420
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₂ à 50°C

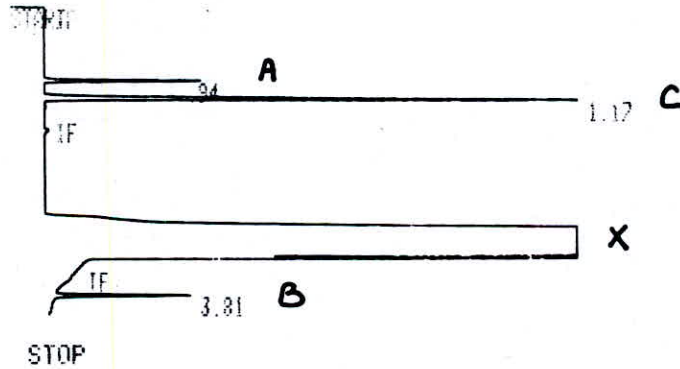


RUN # 7 MAY/24/89 12:33:26

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.94	2242	D	BB	0.022	3.550
1.16	4940	BB	0.027	7.821	
3.84	55902	PB	0.048	88.630	

TOTAL AREA= 63164
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₂ à 50°C

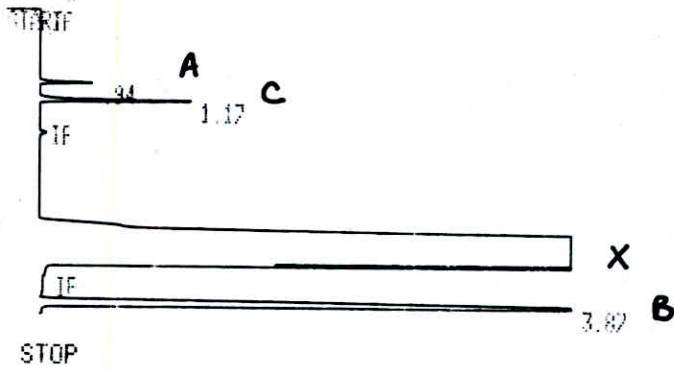


RUN # 8 MAY/24/89 12:41:47

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.94	6492	D	PB	0.022	16.020
1.17	20115	PB	0.020	69.379	
3.81	5917	D	BB	0.024	14.601

TOTAL AREA= 40524
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₃ à 50°C

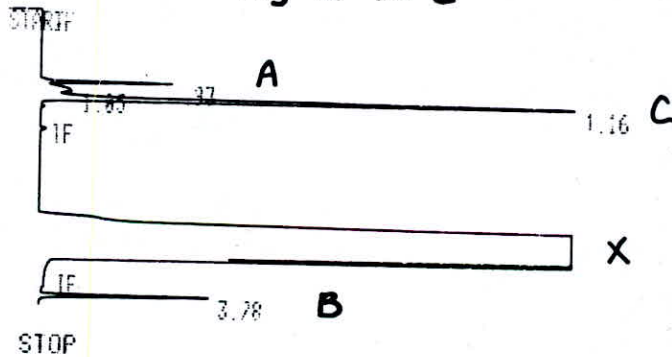


RUN # 9 MAY/24/89 12:49:31

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.94	2137	D	BB	0.022	2.474
1.17	7373	D	BB	0.027	8.534
3.87	76883	PB		0.055	88.992

TOTAL AREA= 86303
MUL FACTOR= 1.0000E+00

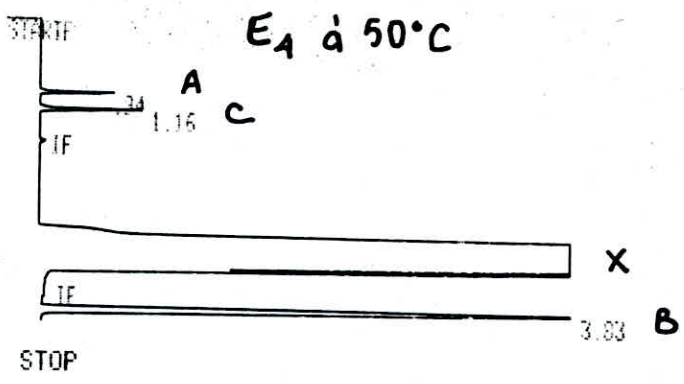
R₃ à 50°C



RUN # 11 MAY/24/89 13:02:13

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.93	5099	D	PV	0.022	8.505
1.05	5244	VV		0.037	8.747
1.16	12060	VB		0.027	20.158
3.78	7547	D	PB	0.025	12.589

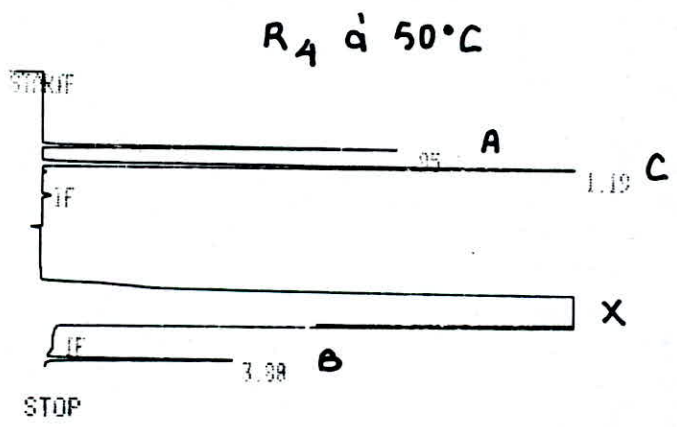
TOTAL AREA= 59950
MUL FACTOR= 1.0000E+00



RUN # 12 MAY/24/89 13:11:51

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.94	3181	D PB	0.023	4.992
1.16	5014	D BB	0.027	7.869
3.83	55522	PB	0.048	87.138

TOTAL AREA= 63717
MUL FACTOR= 1.0000E+00

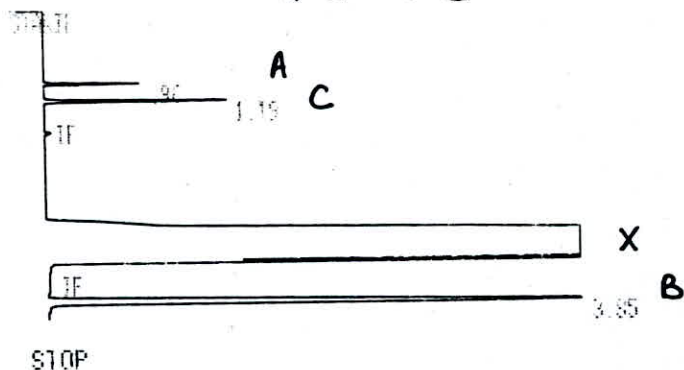


RUN # 13 MAY/24/89 13:19:04

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.95	12522	D PB	0.020	21.356
1.19	32605	D PB	0.025	64.088
3.08	9413	D PB	0.025	14.357

TOTAL AREA= 58635
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₁ à 60°C



STOP

RUN # 15

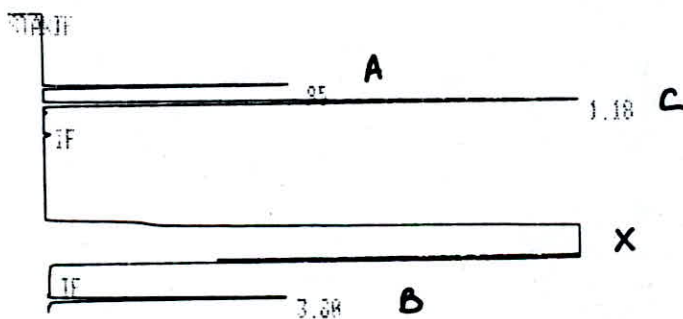
MAY/24/89 13:31:48

AREA%

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.96	3439	D BB	0.020	4.995
1.19	7851	D BB	0.023	11.403
3.85	57562	PB	0.048	83.602

TOTAL AREA= 68852
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₁ à 60°C



STOP

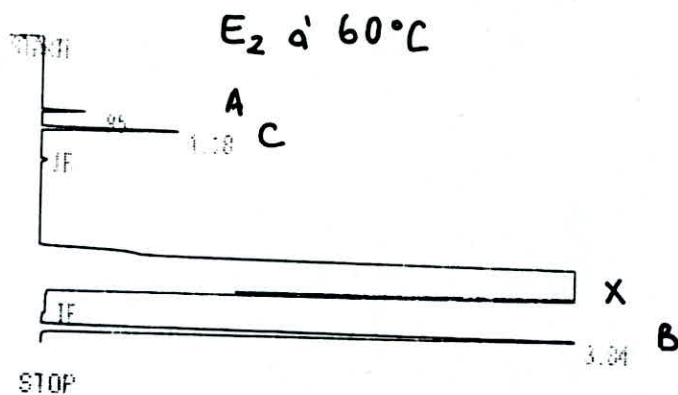
RUN # 16

MAY/24/89 13:39:48

AREA%

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.95	8828	D BB	0.019	15.775
1.18	35188	D PB	0.024	62.877
3.88	11947	PB	0.028	21.348

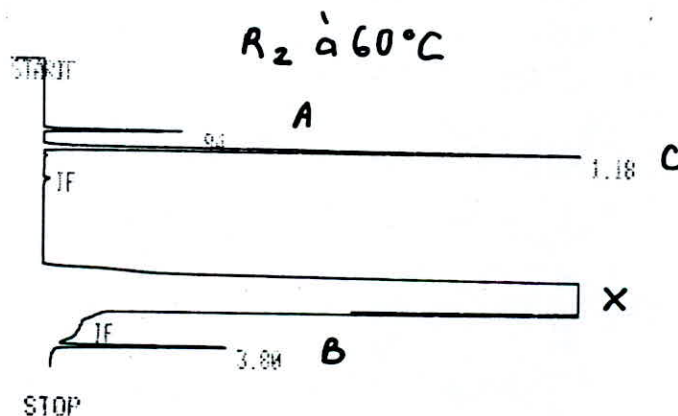
TOTAL AREA= 55963
MUL FACTOR= 1.0000E+00



RUN # 12 MAY/24/89 13:46:37

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
0.95	1622	D PB	0.021	2.611
1.18	6224	D BB	0.025	10.017
3.84	54287	PB	0.046	87.372

TOTAL AREA= 62133
MUL FACTOR= 1.0000E+00

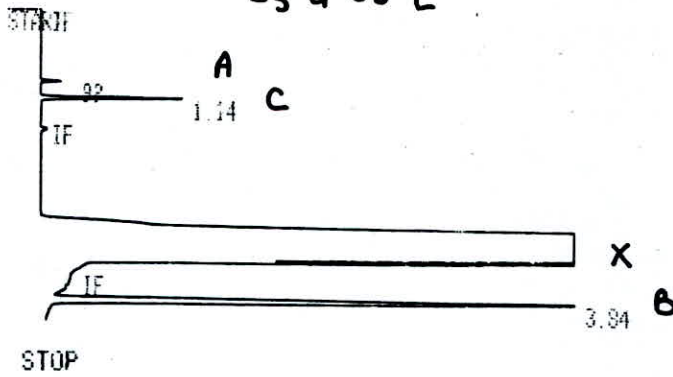


RUN # 13 MAY/24/89 14:02:20

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
0.94	5345	D PB	0.021	11.784
1.18	32849	PB	0.027	71.930
3.80	7474	D BB	0.025	16.366

TOTAL AREA= 45668
MUL FACTOR= 1.0000E+00

E₃ à 60°C

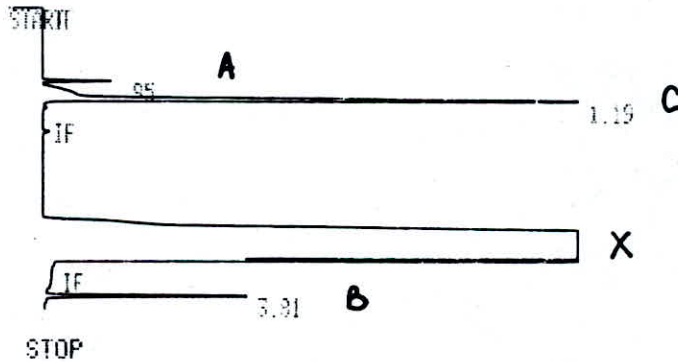


RUN # 20 MAY/24/89 14:08:54

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	0.92	733 D PB	0.021	1.295
	1.14	6509 D BB	0.025	11.499
	3.84	49361 BB	0.046	87.206

TOTAL AREA= 56603
MUL FACTOR= 1.0000E+00

R₃ à 60°C



RUN # 22 MAY/24/89 14:20:29

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
	0.95	2408 D PP	0.020	4.311
	1.19	45953 D PB	0.031	79.625
	3.81	9271 PB	0.026	16.064

TOTAL AREA= 52712
MUL FACTOR= 1.0000E+00

III.3.2.8-Calculs des pourcentages massiques et représentations graphiques
des droites de conjugaison

Les résultats des calculs aux températures:25°C,40°C,50°C et 60°C sont regroupés dans les tableaux XL,XLI,XLII et XLIII.

tandis que les droites de conjugaison à ces différentes températures sont représentées par les figures 14,15,16,17.

**Tableau XL : Pourcentages de surface (X)
et pourcentages massiques (Y) des extraits
et des raffinats à T= 25°C .**

Extraits	CYCLOHEXANE		n. HEPTANE		ANILINE.	
	X	Y	X	Y	X	Y
E ₃	16,590	14,47	3,929	3,11	79,481	82,42
E ₂	12,820	10,78	4,643	3,82	82,537	85,4
E ₁	7,988	6,05	4,044	3,22	87,568	90,73
E ₄	6,249	4,35	5,142	4,31	88,609	91,34
E ₅	3,054	1,22	6,188	5,35	90,758	93,43
Raffinats	CYCLOHEXANE		n. HEPTANE		ANILINE	
	X	Y	X	Y	X	Y
R ₃	46,826	44,05	44,610	43,53	8,564	12,42
R ₂	55,518	52,56	35,030	34,01	9,453	13,43
R ₁	66,639	63,44	22,675	21,73	10,687	14,83
R ₄	34,013	31,51	57,825	56,66	8,161	11,83
R ₅	18,767	16,59	73,885	72,62	7,348	10,79

Tableau XLI : Pourcentages de surface (X)
 et pourcentages massiques (Y) des
 extraits et des raffinats à T = 40°C.

Extraits	CYCLOHEXANE		HEPTANE		ANILINE.	
	X	Y	X	Y	X	Y
E ₁	7,001	5,08	6,323	5,43	86,676	89,49
E ₂	5,146	3,26	5,563	4,67	85,291	92,07
E ₃	4,103	2,24	6,719	5,82	88,293	91,94
E ₄	2,909	1,08	7,185	6,28	89,906	92,64
E ₅	2,507	0,68	9,495	8,58	87,998	90,74
Raffi- nats	CYCLOHEXANE		HEPTANE		ANILINE	
	X	Y	X	Y	X	Y
R ₁	35,840	33,29	53,514	52,31	10,646	14,40
R ₂	29,899	27,48	58,890	57,65	11,211	14,87
R ₃	23,150	20,88	66,211	64,92	10,639	14,20
R ₄	15,040	12,94	74,212	72,87	10,749	14,19
R ₅	9,033	7,07	80,794	79,41	10,113	13,52

Tableau XLII : Pourcentages de surface (X)

et pourcentages massiques (Y) des extraits
et des raffinats à $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Extraits	CYCLOHEXANE .		HEPTANE		ANILINE .	
	X	Y	X	Y	X	Y
E ₁	7,281	53,6	8,126	7,19	84,593	87,45
E ₂	4,992	3,12	7,869	6,93	87,138	89,95
E ₃	3,550	1,71	7,821	6,89	88,630	91,40
E ₄	2,474	0,65	8,534	7,59	88,992	91,76
Raffinats	CYCLOHEXANE .		HEPTANE .		ANILINE .	
	X	Y	X	Y	X	Y
R ₁	29,777	27,37	56,147	54,89	14,077	17,74
R ₂	21,356	20,89	64,288	62,98	14,357	16,13
R ₃	16,020	13,91	69,379	68,03	14,601	18,06
R ₄	8,505	6,56	70,158	68,81	12,589	24,63

Tableau XLIII : Pourcentages de surface (X)
 et pourcentages massiques (Y) des extraits
 et des raffinats à T = 60°C

Extraits	CYCLOHEXANE		HEPTANE		ANILINE	
	X	Y	X	Y	X	Y
E ₁	4,995	3,11	11,403	10,40	83,602	86,49
E ₂	2,611	0,78	10,017	9,03	87,372	90,19
E ₃	1,295	---	11,499	10,49	87,206	---
Raffinats	CYCLOHEXANE		HEPTANE		ANILINE	
	X	Y	X	Y	X	Y
R ₁	15,775	13,66	62,877	61,52	21,348	24,82
R ₂	11,704	3,68	71,930	70,51	16,366	19,81
R ₃	4,311	2,45	79,625	78,15	16,064	19,40

Figure . 14
Droites de conjugaison
à $T = 60,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

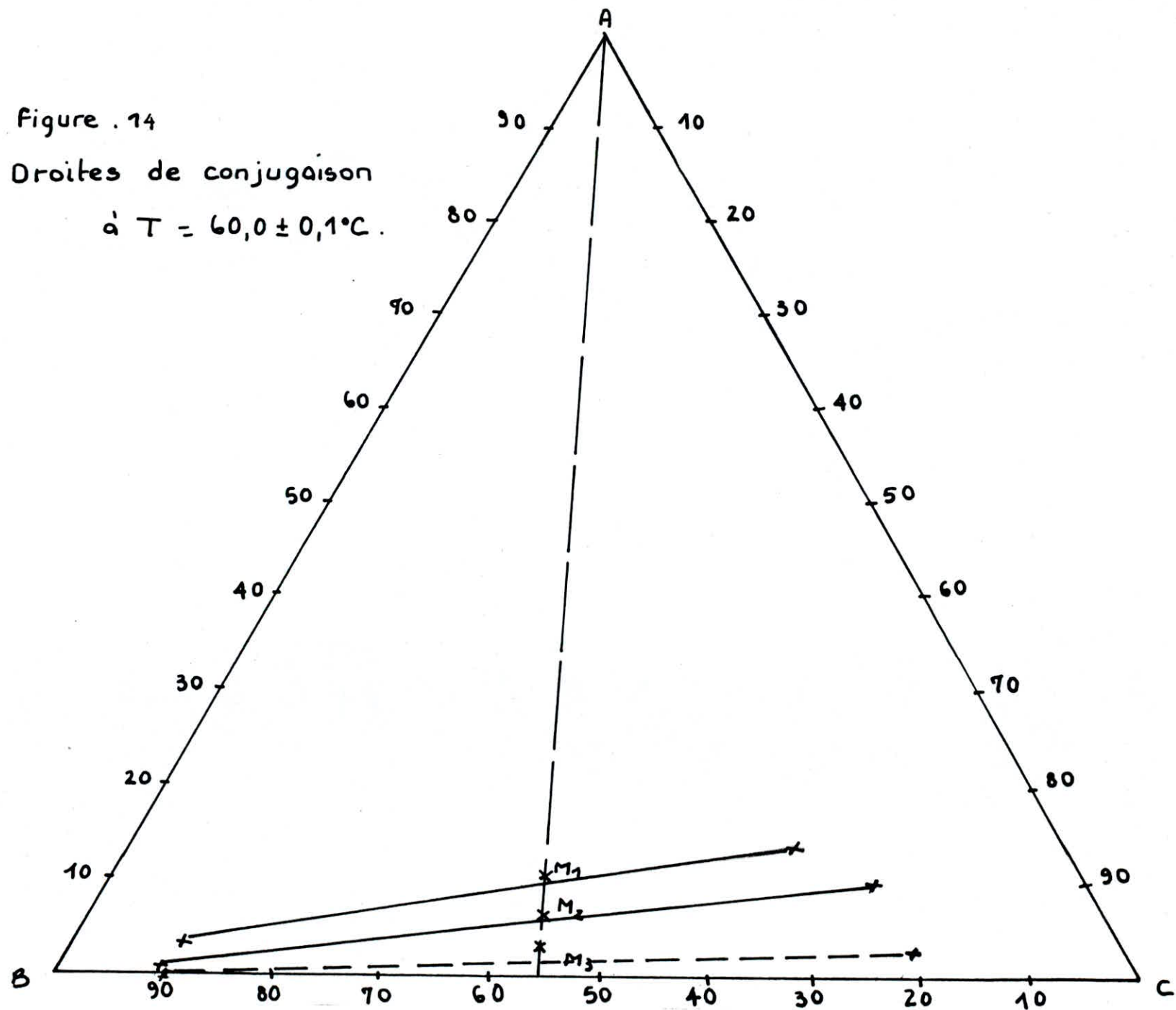


Figure 15 :
Droites de conjugaison
à $T = 50,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

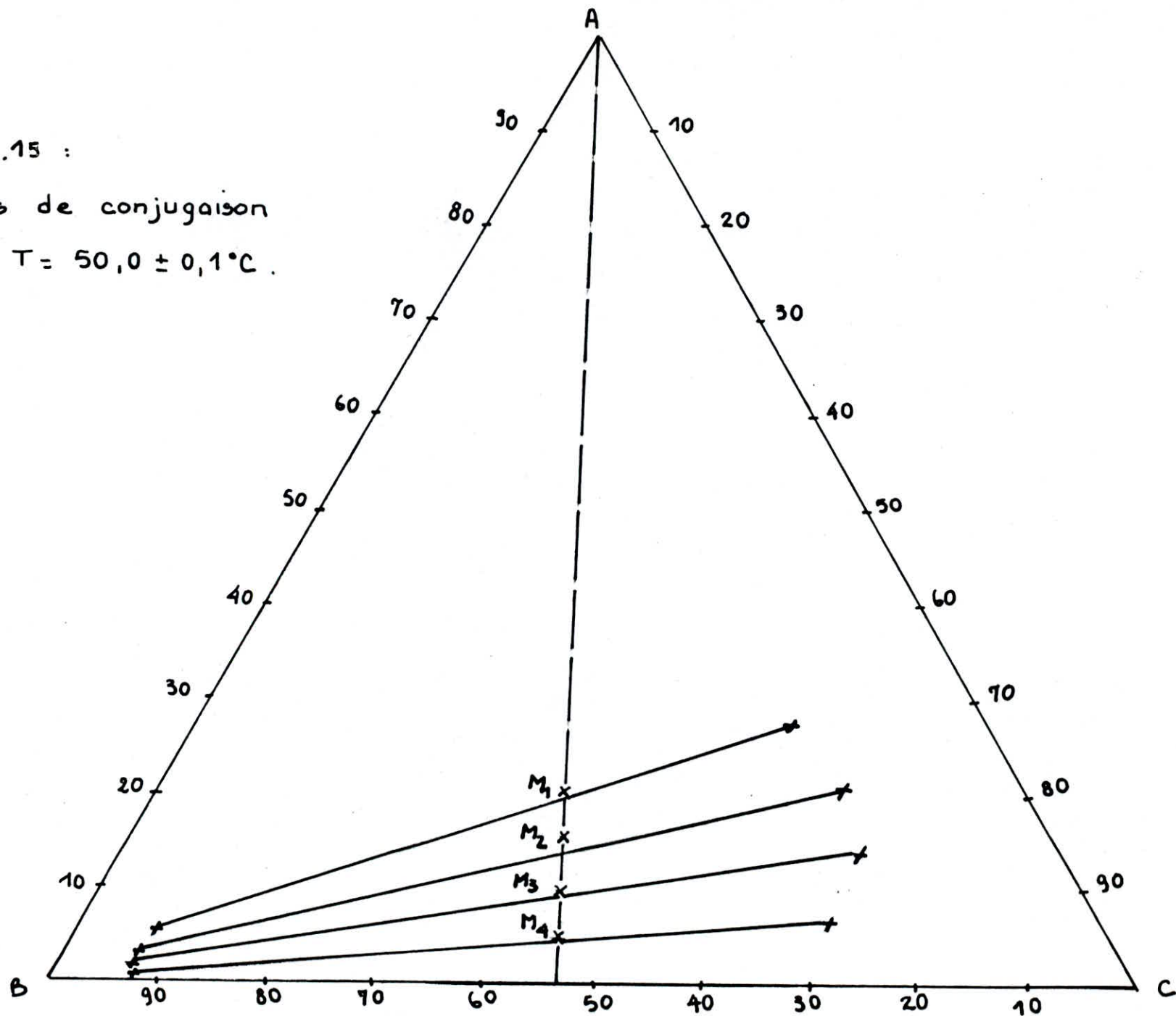


Figure .16 :
Droites de conjugaison
à $T = 40,1 \pm 0,1^\circ\text{C}$

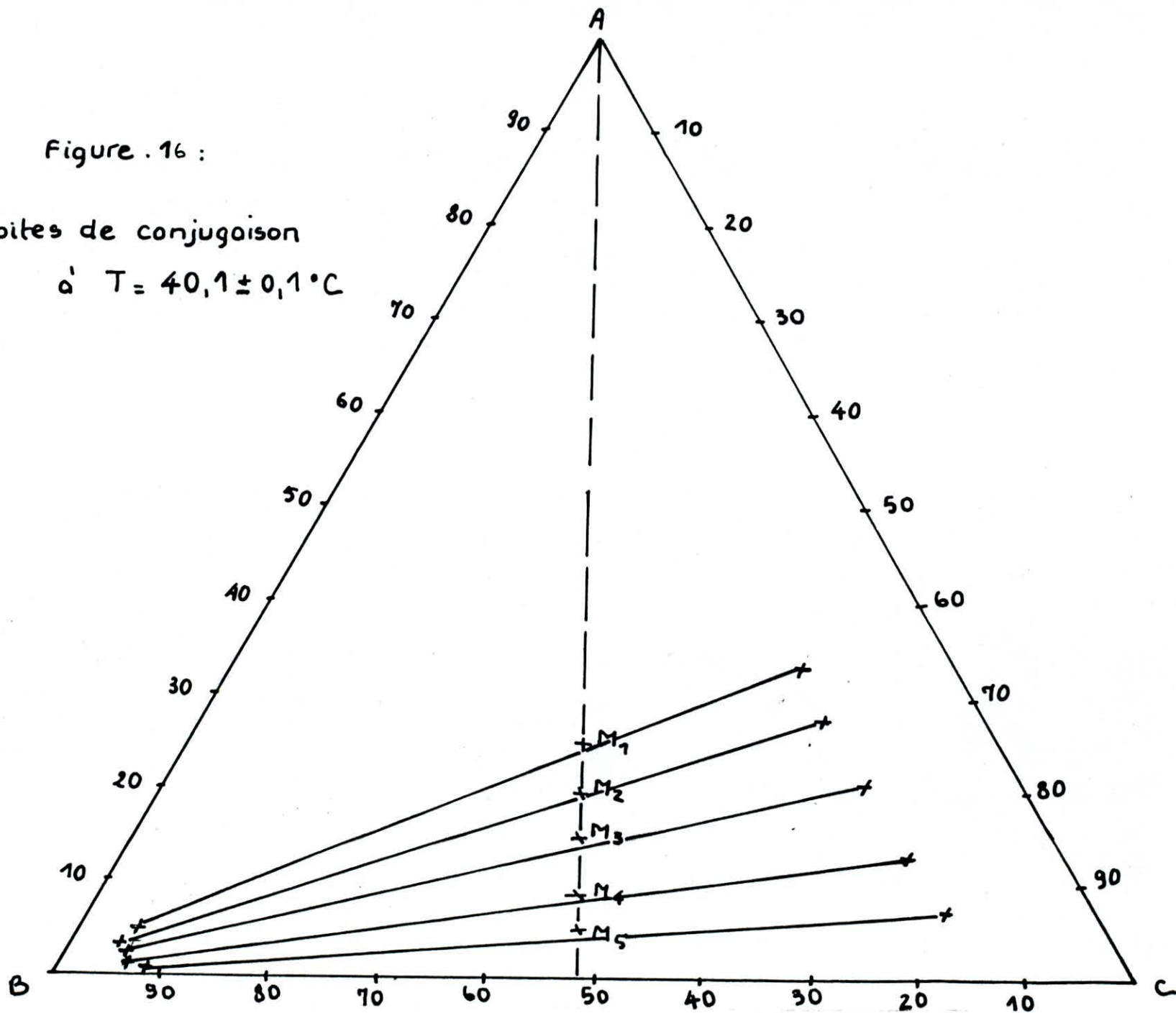
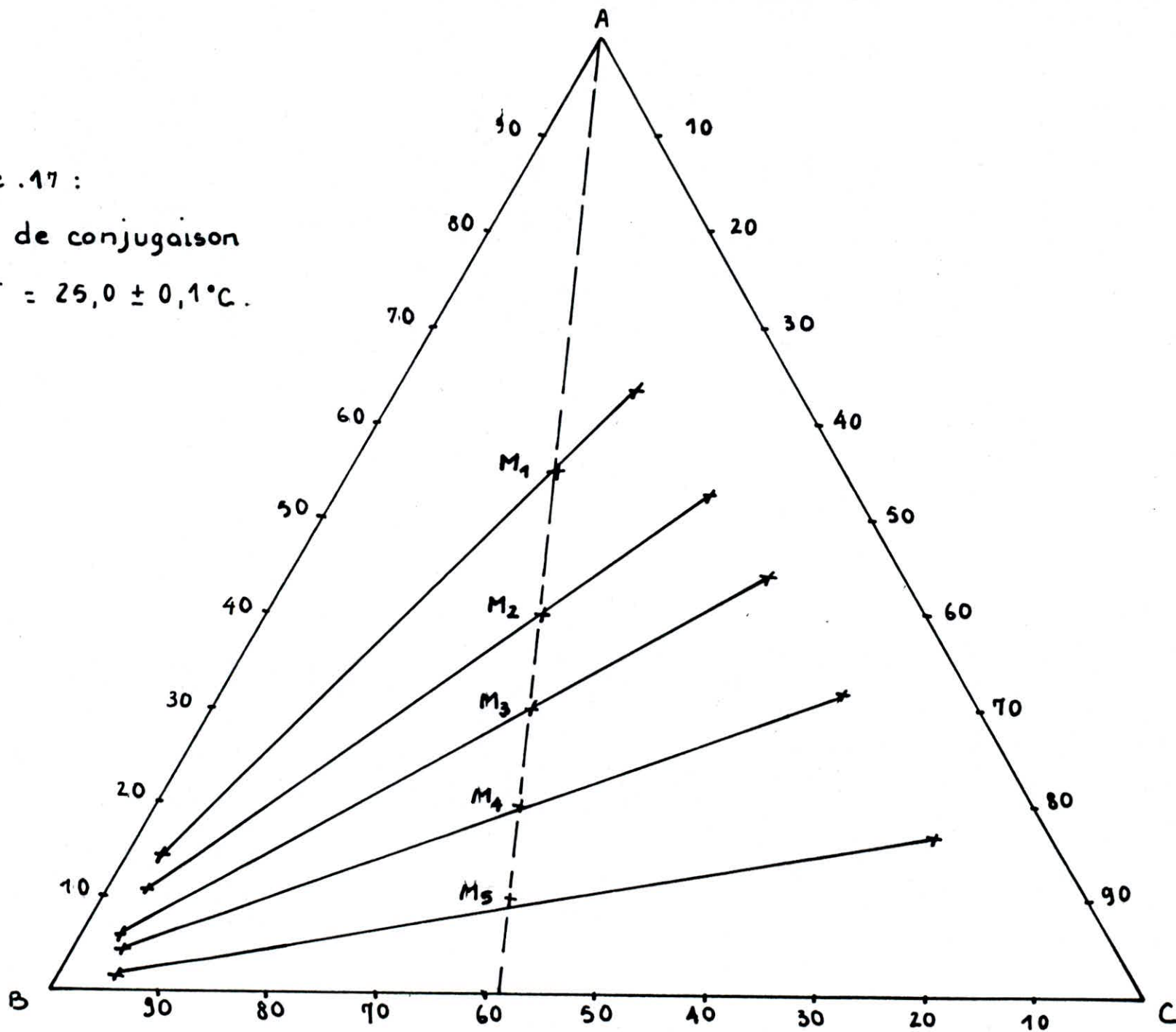


Figure .17 :
Droites de conjugaison
 $T = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}.$



III.3.2.9-Interprétation des résultats obtenus par chromatographie et comparaison avec la méthode du trouble

Les droites de conjugaison obtenues par analyse quantitative chromatographique paraissent satisfaisantes. La méthode chromatographique s'avère plus précise que la méthode de dosage du trouble, pour les raisons suivantes:

Lors de l'expérience, utilisant la chromatographie, l'influence de la fluctuation de température est négligeable par rapport à celle entraînée par l'autre méthode;

d'autre part, l'expérience nécessitant un certain temps de décantation il est plus sûr d'atteindre l'équilibre.

Aussi, l'utilisation de la méthode d'analyse chromatographique pour le calcul des compositions des différents constituants de chacune des phases à l'équilibre permet de dire que les résultats seront meilleurs que ceux donnés par le calcul à partir des résultats obtenus par le dosage.

Nous considérerons donc les résultats chromatographiques comme étant plus précis que les résultats obtenus par le dosage.

D'autre part, il serait intéressant de faire une étude plus approfondie en ce qui concerne la comparaison des deux méthodes utilisées.

Dans notre cas, par exemple, les résultats par dosage et par chromatographie à 25°C et 40°C se rapprochent alors que pour 50°C et 60°C il y a un écart important.

La méthode utilisant la chromatographie nous paraissant la plus précise des deux méthodes, ses résultats serviront de référence pour la comparaison avec les résultats obtenus par le calcul informatique.

PARTIE
CALCUL INFORMATIQUE

IV.1-INTRODUCTION

L'objet de cette dernière partie est d'obtenir, par un calcul informatique, basé sur l'application du modèle UNIQUAC, les différentes compositions: extraits et raffinats pour différents mélanges ternaires constitués.

IV.2- APPLICATION DU MODELE UNIQUAC

L'équation UNIQUAC permet d'obtenir une expression particulière du coefficient d'activité. Cette expression est fonction de paramètres des trois constituants purs du système ternaire étudié, des compositions de ces constituants et de paramètres d'interaction binaire se rapportant aux trois binaires du système choisi.

Cette expression du coefficient d'activité permet d'aboutir, par une méthode de calcul, que nous allons définir, aux compositions extrait et raffinat. Nous avons choisi le modèle UNIQUAC car ce modèle permet une bonne prédiction des équilibres liquide liquide ternaires et donne parfois de meilleurs résultats que le modèle NRTL, basé sur la même théorie.

Le modèle UNIQUAC est avantageux car il comporte deux paramètres ajustés par binaire. L'influence de la température sur ces paramètres est, de plus, négligeable pour les résultats de calcul.

Il est intéressant aussi de savoir que le modèle UNIQUAC permet l'étude de composés lourds, ou de composés contenant des groupements alcools ou des acides carboxyliques.

IV.3-PRESENTATION DU PROGRAMME ET DE LA METHODE DE CALCUL

Pour calculer les compositions extraits et raffinats correspondant à plusieurs mélanges hétérogènes ternaires initiaux, à une température fixée, nous utilisons un ensemble de programmes informatiques [4]. Nous utilisons les sous programmes: "ELIPS" -"GAMMA"- "LILIK".

Le programme "ELIPS", pour notre calcul, est considéré comme programme principal. Nous avons apporté quelques modifications au sein du programme afin de pouvoir l'appliquer à notre calcul. "GAMMA" et "LILIK" sont les deux sous programmes appelés par le programme principal "ELIPS".

IV.3.1-Programme "ELIPS"

Ce programme calcule les compositions des phases conjuguées à l'équilibre, extrait et raffinat: respectivement notées XE et XR pour des systèmes liquides partiellement miscibles à N composés. Cela, pour plusieurs compositions initiales de mélanges ternaires, notée Z(I) pour chaque constituant du système, à une température fixée.

Le calcul des compositions XE et XR utilise la fonction objective de Rachford-Rice, donnée dans le programme "ELIPS" sous la forme

$$\sum_{i=1}^N \frac{Z(I)(K(I)-1)}{E/F(K(I)-1)} = 0 \quad (75)$$

Z(I)-composition molaire du constituant i dans le mélange ternaire initial

K(I)-constante d'équilibre du constituant i

E/F-Rapport: extrait sur alimentation

Remarque: E/F est noté par la lettre "a", et sera donné dans les résultats du calcul informatique pour un calcul à une température donnée..

La méthode itérative de Newton-Raphson est appliquée à cette fonction pour déterminer les compositions XE et XR.

Cependant l'itération par cette méthode est lente et elle est appliquée jusqu'à la troisième itération. Si, au-delà, la convergence n'a pas lieu, les fractions molaires XE et XR de tous les composés dans toutes les phases sont accélérées linéairement par la fonction de déviation à minimiser:

$$\sum |\delta_i x_i^E - \delta_i x_i^R|$$

Avec cette modification, la convergence est achevée en moins de dix itérations, dans le cas de compositions de phases conjuguées raisonnablement lointaines de la région du point critique.

IV.3.2- Sous-programme "LILIK"

Ce sous programme, appelé par "ELIPS" calcule les rapports d'équilibre liquide-liquide K(I) pour chaque composé dans le mélange des N constituants à une température spécifiée et à des compositions XE et XR fixées.

Le rapport d'équilibre K_i s'exprime par le rapport des coefficients d'activité dans le raffinat et dans l'extrait.

Le sous programme "LILIK" fait appeler "GAMMA" pour calculer les coefficients d'activité de chaque constituant dans chacune des phases.

IV.3.3-sous programme "GAMMA"

Ce sous programme "GAMMA" calcule les coefficients d'activité pour N composés à la température du système.

Pour les composés condensables (liquides) les coefficients d'activité sont calculés par l'équation UNIQUAC.

IV.4- DONNEES A INTRODUIRE POUR LE CALCUL

Pour que le calcul se fasse par les programmes, il est nécessaire d'introduire un certain nombre de données:

- la température;
- le nombre de constituants du système;
- les compositions initiales des différents mélanges ternaires initiaux, en chacun des trois constituants. Ces compositions seront introduites en fraction molaire;

-les paramètres q_i et r_i

où

q_i -aire relative de la surface moléculaire du constituant i pur

et r_i -volume moléculaire relatif du constituant i pur.

Tableau. XLIV : Paramètres des constituants

purs.

	N. HEPTANE	CYCLOHEXANE	ANILINE
q_i	4,40	3,01	2,82
r_i	5,17	3,97	3,72

-les paramètres d'interaction binaire des trois binaires notés a_{ij} et a_{ji} (voir équations (58) et (59)) aux quatre températures considérées: 25°C, 40°C, 50°C et 60°C [27,28,29].

Dans la littérature, nous n'avons pas pu trouver tous ces paramètres aux différentes températures. Pour la température de 60°C, nous n'avons fait aucun calcul car les paramètres binaires n'ont pas été trouvés à cette température. Pour les trois autres températures, nous avons utilisé les données regroupées dans le tableau XLV.

Tableau XLV : Paramètres d'interaction binaire à 25°C, 40°C et 50°C.

Binaire i-j	T = 25°C		T = 40°C		T = 50°C	
	a_{ij}	a_{ji}	a_{ij}	a_{ji}	a_{ij}	a_{ji}
1-2	190,3662	-164,2266
2-3	276,67	7,2746
1-3	1546,1151	-772,9954	711,1295	-120,4859

A une température donnée pour les paramètres binaires que nous n'avons pas, nous avons considéré les paramètres donnés pour ce même binaire à une température proche de la première. Ceci ne devrait pas trop influencer sur les résultats des compositions XE et XR.

Remarque: Dans le programme, a_{ij} et a_{ji} correspondent aux notations u_{ij} et u_{ji} . De plus le constituant 1 est le n.Heptane, le constituant 2 est le cyclohexane et le constituant 3 est l'aniline.

IV.5-Compositions des mélanges initiaux à 25°C, 40°C et 50°C.

Nous considérons, pour chaque température, les mêmes points représentatifs des mélanges initiaux qui ont servi à appliquer la méthode utilisant la chromatographie. Ceci, dans le but de pouvoir comparer ensuite les résultats.

Les valeurs des mélanges initiaux sont regroupés dans les tableaux XLVI, XLVII, XLVIII.

Tableaux XLVI, XLVII, XLVIII: fractions molaires des mélanges

Tableau XLVI $T = 25^{\circ}\text{C}$				
Mélanges Initiaux	Points corres-pondants	HEPTANE - Fraction molaire (Z)	CYCLOHEXANE - Fraction molaire (Z)	ANILINE - Fraction molaire (Z)
1	M ₁	0,3126	0,2716	0,4157
2	M ₃	0,2071	0,5172	0,2757
3	M ₄	0,3530	0,1797	0,4672
4	M ₅	0,3973	0,0878	0,5149

Tableau XLVII $T = 40^{\circ}\text{C}$				
Mélanges Initiaux	Points corres-pondants	HEPTANE - Fraction molaire (Z)	CYCLOHEXANE - Fraction molaire (Z)	ANILINE - Fraction molaire (Z)
1	M ₁	0,3880	0,2263	0,3856
2	M ₂	0,4666	0,0802	0,4533
3	M ₄	0,4805	0,0439	0,4756
4	M ₅	0,4339	0,1333	0,4327

Tableau XLVIII $T = 50^{\circ}\text{C}$				
Mélanges Initiaux	Points corres-pondants.	HEPTANE - Fraction molaire (Z)	CYCLOHEXANE - Fraction molaire (Z)	ANILINE - Fraction molaire (Z)
1	M ₁	0,3948	0,1837	0,4214
2	M ₂	0,4138	0,1426	0,4436
3	M ₃	0,4631	0,0437	0,4932
4	M ₄	0,4421	0,0884	0,4695

IV.6-RESULTATS OBTENUS PAR LE CALCUL INFORMATIQUE

Pour chacune des températures, les résultats sont regroupés dans les Tableaux XLIX,L,LI:

Tableau XLIX : Fractions molaires calculées des extraits et des raffinats à 25°C.

T = 25°C				
Nombre d'iteration = 7				
Err = 0				
a = 0,5292521				
	Echantillons	Fract.mol. XE	Fract.mol XR	Constante K
M ₁	n. Heptane.	0,1176092	0,5318906	0,2211855
	Cyclohexane	0,1115579	0,4515898	0,2471536
	Aniline	0,7708329	0,0165195	46,6625
M ₃	n. Heptane	0,0696211	0,2742065	0,2539480
	Cyclohexane	0,1917305	0,6731403	0,2938187
	Aniline	0,7326484	0,0526531	13,91569
M ₄	n. Heptane	0,1390258	0,6628221	0,2097982
	Cyclohexane	0,0759435	0,3299355	0,2302246
	Aniline	0,7850307	0,0072423	108,4645
M ₅	n. Heptane	0,1628814	0,8205468	0,1985198
	Cyclohexane	0,0378979	0,1778991	0,2130617
	Aniline	0,7992206	0,0015540	514,3116

Tableau L : Fractions molaires calculées
des extraits et des raffinats
à 40°C.

T = 40°C				
Nombre d'iteration = 7				
Err = 0				
a = 0,4837241				
	Echantillons	Fract.mol XE	Fract.mol XR	constante K
M ₁	n. Heptane	0,1246782	0,6347943	0,1964569
	Cyclohexane	0,0083855	0,3555626	0,2486686
	Aniline.	0,7869362	0,0096430	81,60968
M ₂	n. Heptane	0,1310857	0,9102744	0,1901975
	Cyclohexane	0,0703275	0,2932787	0,2399843
	Aniline	0,7964424	0,0058608	135,9305
M ₄	n. Heptane	0,1596291	0,9194371	0,1736948
	Cyclohexane	0,0173090	0,0802752	0,2157812
	Aniline	0,8230619	0,0002876	2862,959
M ₅	n. Heptane	0,1420191	0,7704377	0,1843888
	Cyclohexane	0,0524744	0,2264944	0,2317799
	Aniline	0,8055064	0,0030679	262,6105

Tableau . LI : fractions molaires calculées
des extraits et des raffinats
à 50°C

T = 50°C				
Nombre d'iteration = 8				
Err = 0				
a = 0,5011261				
	Echantillons	Fract. mol XE	fraction mol XR	constante K
M ₁	n. Heptane	0,1101195	0,6808448	0,1618485
	Cyclohexane	0,0732667	0,2946686	0,2488060
	Aniline	0,8166137	0,0244866	33,34691
M ₂	n. Heptane	0,1160552	0,7428252	0,1563805
	Cyclohexane	0,0569046	0,2372983	0,2400293
	Aniline	0,8270403	0,0198765	41,60534
M ₃	n. Heptane	0,1310857	0,9102744	0,1441206
	Cyclohexane	0,0173932	0,0191313	0,2199894
	Aniline	0,8515211	0,0105941	80,37476
M ₄	n. Heptane	0,1243217	0,8518732	0,1495282
	Cyclohexane	0,0351581	0,1537041	0,2288693
	Aniline .	0,8405201	0,0144227	58,27691

IV.7-COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LE CALCUL ET PAR LA METHODE
UTILISANT LA CHROMATOGRAPHIE

Nous récapitulons l'ensemble des résultats dans les Tableaux
LII, LIII, LIV.

Tableau LII : Résultats calculés et résultats obtenus
par la méthode utilisant la chromatographie.

T = 25°C						
ECHANTILLONS	CYCLOHEXANE		N. HEPTANE		ANILINE	
	% mas. calculé par UNIQUAC	% mas expérimental	% mas. calculé par UNIQUAC	% mas. expérimental	% mas calculé Par UNIQUAC	% mas. expérimental
E ₁	10,11	6,05	12,68	3,22	77,22	90,73
R ₁	41,62	63,44	58,36	21,73	0,0002	85,17
E ₂	...	10,78	...	3,82	...	85,40
R ₂	...	52,56	...	34,01	...	13,43
E ₃	19,59	14,47	0,0008	3,11	80,32	82,42
R ₃	67,30	44,05	32,64	43,53	0,0006	12,42
E ₄	0,0007	4,35	15,99	4,31	83,93	91,34
R ₄	29,48	31,51	70,51	56,66	$6,9 \cdot 10^{-5}$	11,83
E ₅	$3,7 \cdot 10^{-1}$	1,22	17,98	5,35	81,98	93,43
R ₅	15,41	16,59	84,59	72,62	$1,92 \cdot 10^{-5}$	10,79

Tableau III : Résultats calculés et résultats obtenus en utilisant la chromatographie.

T = 40°C						
ECHANTILLONS	CYCLOHEXANE		N-HEPTANE		ANILINE	
	% mas. calculé Par UNQUAC	% mas. experi-mental	% mas. calculé Par UNQUAC	% mas. experi-mental	% mas. calculé par UNQUAC	% mas. experi-mental.
E ₁	$8,8 \cdot 10^{-4}$	5,08	14,56	5,43	85,36	89,49
R ₁	31,99	33,29	67,99	52,31	$8,9 \cdot 10^{-5}$	14,40
E ₂	$6,73 \cdot 10^{-4}$	3,26	15,24	4,67	84,69	92,07
R ₂	26,01	27,48	73,99	57,65	$5,9 \cdot 10^{-5}$	14,87
E ₃	...	2,24	...	5,82	...	91,94
R ₃	...	20,88	...	64,92	...	14,2
E ₄	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,08	17,26	6,28	82,72	92,64
R ₄	...	12,94	...	72,87	...	14,19
E ₅	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,68	15,94	8,58	84,01	90,14
R ₅	19,80	7,07	80,19	79,41	$2,9 \cdot 10^{-5}$	13,52

Tableau L^{IV} : Résultats calculés et résultats obtenus en utilisant la chromatographie.

T = 50°C						
ECHANTILLONS	CYCLOHEXANE		N. HEPTANE		ANILINE	
	% mas. calculé par UNIQUAC	% mas. expérimental	% mas. calculé par UNIQUAC	% mas. expérimental	% mas. calculé par UNIQUAC	% mas. expérimental
E ₁	9,6.10 ⁻³	5,36	12,66	7,19	87,27	87,45
R ₁	26,66	27,37	73,32	54,89	2,15.10 ⁻⁶	17,74
E ₂	6,76.10 ⁻⁶	3,12	13,12	6,93	86,83	89,95
R ₂	21,15	20,89	78,83	62,98	1,9.10 ⁻⁴	16,13
E ₃	1,82.10 ⁻⁴	1,71	14,21	6,89	85,77	91,40
R ₃	7,38.10 ⁻⁴	13,91	99,92	68,03	1,02.10 ⁻⁴	18,06
E ₄	3,7.10 ⁻⁴	0,65	13,72	7,59	86,24	91,76
R ₄	13,43	6,56	86,56	68,81	9,67.10 ⁻⁵	24,63

Les résultats obtenus par le calcul ne sont pas conformes à l'expérience. Cependant, dans les deux types de résultats, nous constatons que les compositions du cyclohexane dans les phases extraites sont très faibles. Ceci permet de dire que l'aniline est un solvant qui ne présente pas une bonne sélectivité envers le cyclohexane.

La différence qui existe entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées est due aux raisons suivantes:

- l'introduction de paramètres d'interaction binaire pas assez précis;
 - les méthodes numériques de convergence utilisées au sein du programme.
- La méthode numérique utilisée pour le calcul des solutions d'une fonction dépend de l'allure et de la nature de cette fonction. Dans le cas de notre calcul, il existerait peut-être une autre méthode numérique plus adéquate à la fonction objective adoptée pour le calcul. Ou alors, une autre forme de la fonction objective qui s'adapterait mieux à la méthode de Newton-Rephson pour arriver à la convergence.
- le nombre et la précision des itérations imposées dans le programme.

CONCLUSION

V- CONCLUSION GENERALE

L'étude du ternaire liquide liquide:cyclohexane-n.Heptane-aniline, nous a permis d'une part, de retrouver les résultats expérimentaux obtenus précédemment à 25°C et, d'autre part, de proposer les allures des courbes de solubilité à d'autres températures: 40°C,50°C et60°C, ainsi que les densités et les indices de réfraction des mélanges.

Les allures des courbes de solubilité ont pu être confirmées au moyen de la chromatographie en phase gazeuse. Il serait, cependant, intéressant de prévoir une étude pour les écarts observés entre les résultats par dosage et ceux de la chromatographie en phase gazeuse, pour les températures de 50°C et 60°C.

Il serait également souhaitable d'affiner le programme informatique développé, en déterminant tous les paramètres d'interaction binaire et en les ajustant par une méthode d'optimisation utilisant les données d'équilibre liquide vapeur et liquide liquide des binaires ainsi que quelques résultats d'équilibre liquide liquide du ternaire étudié.

Enfin **cette** étude nous a permis de constater, par des résultats expérimentaux, que l'aniline n'est pas le solvant adéquat pour séparer le cyclohexane du n.Heptane. Il faudrait, cependant, tracer les courbes de distribution et de sélectivité pour confirmer cela.

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- 1 VIDAL J.
THERMODYNAMIQUE-METHODES APPLIQUEES AU RAFFINAGE ET AU GENIE
CHIMIQUE,Tomes I et II,Ed.Technip,1973.
- 2 WUITHIER P.
LE PETROLE:RAFFINAGE ET GENIE CHIMIQUE,Tome I,Ed.Technip,
Paris,3è.édition,1972.
- 3 HOURIEZ J.
THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES LIQUID-LIQUID.
Centre de perfectionnement des industries chimiques,ENSIC,Nancy
- 4 PRAUSNITZ JM.,ANDERSON T.,GRENS E.,ECKERT C.,HSIEH R.,
O'CONNELL J.,
COMPUTER CALCULATIONS FOR MULTICOMPONENT VAPOR-LIQUID AND
LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA. Ed.Prentice Hall,1980
- 5 PITZER K.S.
"Thermodynamic of G.Lewis and M.Randall", 1961
- 6 O'CONNEL J.P., PRAUSNITZ JM.
Ind.Eng.Chem.Process Des.DEV.Quarierly-6,246,1967
- 7 REID R.C.,PRAUSNITZ JM.,SHERWOODT K.
THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS
Mac.Graw.Hill-Book Company,3èd.1977
- 8 SORENSEN JM.,MAGNUSSEN T.,RASMUSSEN P.,FREDENSLUND A.
Aïche J.Oct.88,Vol.34,n°10
- 9 JOY DS.,KYLE BG.,1969,Aïche J., 15:298.
- 10 NEWSHAM D.M.T.,VAHDAT N.
1977,Chem.Eng.J.,13:33

- 11 VAN LAAR J.J., 1910. Z. Physik. Chem., 72:723
- 12 REDLICH O., KISTER A.T., 1948. Ind. Eng. Chem., 40:345
- 13 RAGAINI V., BALDINI L., 1973, Ing. Chim. Ital., 9:1
- 14 RAGAINI V., SANTI R., CARNITI P., 1974, Chem. L'ind., 56:687
- 15 BLACK C., 1959, Aïche J., 5:249
- 16 GUFFEY C., WHEHE A.H., 1972, Aïche J., 18:913.
- 17 NOVAK J.P., VONKA P., SUSKA J., MATOUS J., PICK J., 1974. Collect. czech. Chem commun., 39:3593
- 18 RENON H., PRAUSNITZ J.M., 1968. Aïche J., 14:135
- 19 FÄNGER H., BITTRICH H.J., 1974. Chem Tech., 26-219
- 20 VARHEGYI G., EON Ch., 1977, Ind. Eng. Chem, Fundam; 16:182
- 21 ABRAMS D.S., PRAUSNITZ J.M., 1975, Aïche J., 21:116
- 22 RENON H., ASSELINEAU L., COHEN G., RAIMBAULT C.
CALCUL SUR ORDINATEUR DES EQUILIBRES LIQUID-VAPEUR ET LIQUID_ LIQUID., Ed. Technip, Paris, 1971.
- 23 CZELEY M., 1987, Inter. Chem. Eng. Vol 27, n°3, p. 535-538
- 24 TREYBAL R.E.,
LIQUID EXTRACTION, Mc. Graw. Hill. New York, 2°éd. 1968
- 25 HUNTER-BROWN
Ind. Eng. Chem. Oct. 1947, vol. 39, n°10, p. 1343-1345.

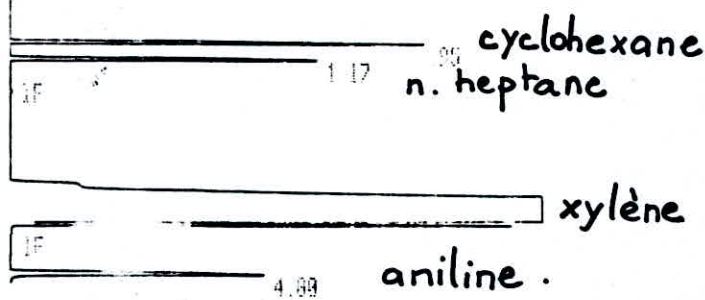
- 26 PERRY RH.,CHILTON Ch., "Chemical Engineer's Handbook"
Mac.Graw Hill,New York,5^oéd.1973
- 27 GMEHLING J.,ONLSEN O.,DOLT W.,Vapor-Liquid equilibria Data
Collection Aliphatic Hydr:C₇-C₁₈- Chem.Data series 1980
Vol.I,Part 6b,p.159.
- 28 GMEHLING J.,ONLSEN O.,DOLT W., VLE Data Collection.Aliphatic
Hyd C₇-C₁₈- Supplem.1. Vol I,part 6C- 1983-p.273.
- 29 SORENSEN JM.,ARLT W.,Liquid-liquid equi.Data Collection.
Binary systems chemistry data series.Vol V,part 1.Ed.DECHEMA
1979,p.365
- 30 BASTOS J.,SOARES ME., A.G.Medina;Ind Eng Chem Process.
Des.Dev,24- 1985,420.
-

ANNEXES

DELTA 100000
ESCAP

S₁

AR REU 1 0 0 0
STOP



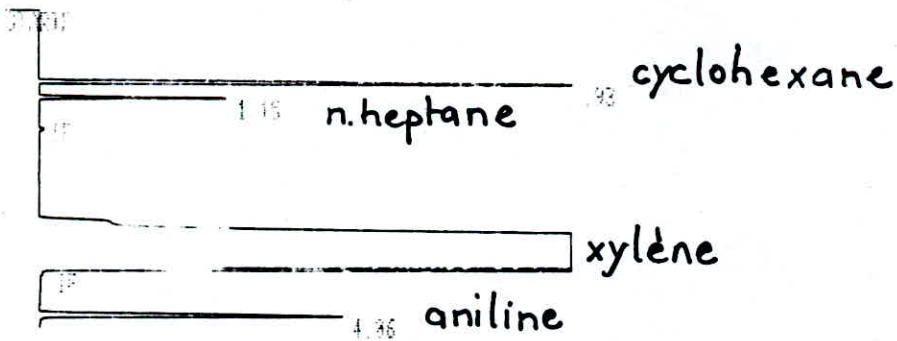
STOP

RUN # 9

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.95	15396	D PB	0.020	32.335
1.17	13472	D BB	0.024	28.292
4.00	18749	PB	0.041	39.375

TOTAL AREA= 47617
MUL FACTOR= 1.0000E+00

S₂



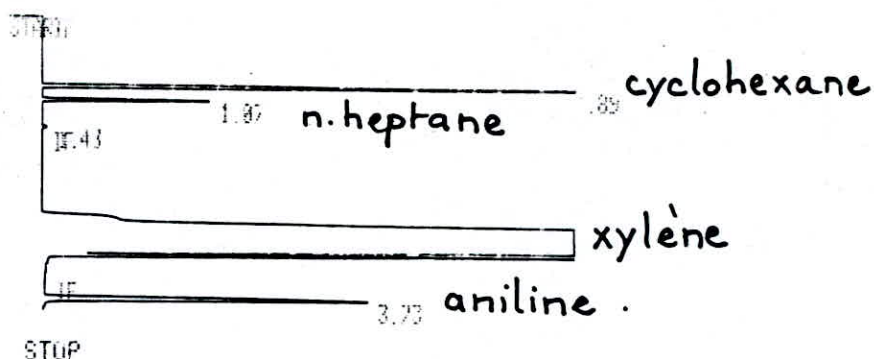
STOP

RUN # 10

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.93	38355	D PB	0.020	51.404
1.15	9219	D PB	0.024	13.032
4.36	28429	PB	0.038	34.614

TOTAL AREA= 68994
MUL FACTOR= 1.0000E+00

S3

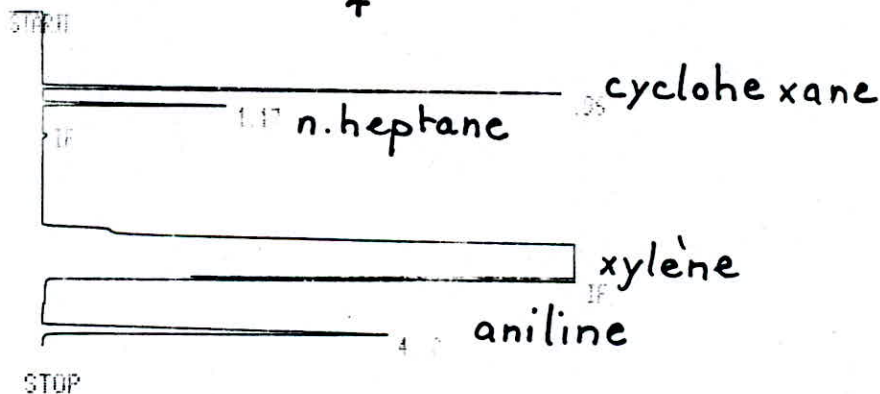


RUN # 11

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.89	29967	D PB	0.019	49.968
1.07	6600	D BB	0.022	11.005
1.43	271	I BH	0.029	0.452
3.73	23134	BB	0.039	38.575

TOTAL AREA= 59972
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

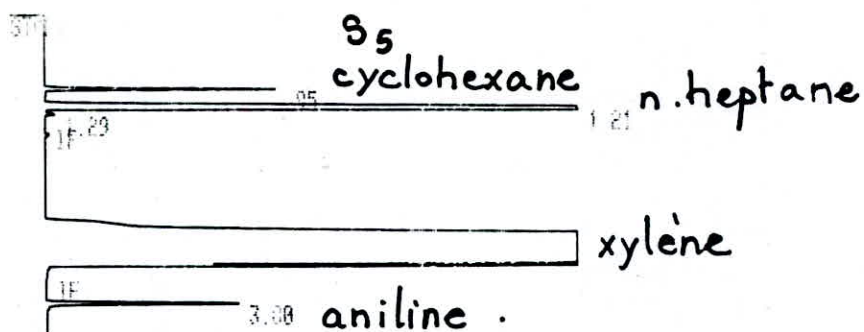
S4



RUN # 12

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.96	18381	D PB	0.020	28.534
1.17	8232	D BB	0.024	12.304
4.22	39260	BB	0.062	59.862

TOTAL AREA= 66473
 MUL FACTOR= 1.0000E+00



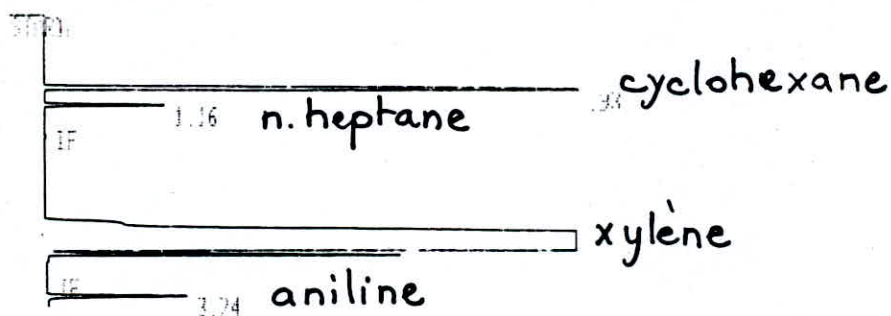
STOP

RUN # 23 MAY/22/89 14:13:58

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HIT	AREA%
	0.95	9458	D BB	0.023	4.897
	1.21	173360	PB	0.040	89.749
	1.29	383	D BB	0.023	0.196
	3.00	9959	BB	0.029	5.156

TOTAL AREA= 193160
MUL FACTOR= 1.0000E+00

S₆



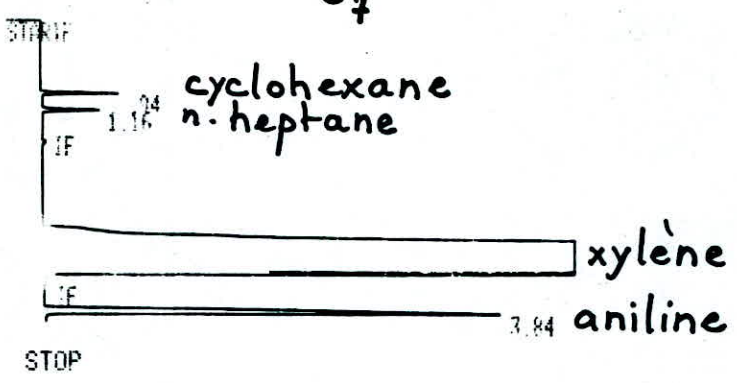
STOP

RUN # 24 MAY/22/89 14:21:56

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HIT	AREA%
	1.16	54730	D PB	0.021	82.604
	1.93	5865	D BB	0.023	7.646
	3.74	6453	DD	0.026	9.211

TOTAL AREA= 66248
MUL FACTOR= 1.0000E+00

S7



RUN # 26 MAY/22/89 14:51:58

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	0.94	3331	D PB	0.024	7.592
	1.16	2969	BB	0.029	6.767
	3.84	37577	PB	0.046	85.642

TOTAL AREA= 43877
MUL FACTOR= 1.0000E+00

LIST: METH @

RUN PRINTS

ZERO = 0
ATT 2† = 1
CHT SP = 1.0
PK WD = 0.04
THRSH = 0
AK REJ = 00

RPRT OPTNS

2	RF UNIT	PKS=	0.0000E+00
3	M	TOR=	1.0000E+00
4	PK HEIGHT	MODE	NO
5	EXTEND	RT	NO
6	RPR	PKS	NO

TIME TBL

0.00 INTG # = 0
1.50 INTG # = 9
3.50 INTG # = -9

CALIB TBL
EMPTY


```

    is=i
117 if(1./k(j).ie.ks) goto 118
    ks=1./k(j)
    is=j
118 continue
119 continue
    xr(n)=0.
    xe(n)=0.
    xr(j1)=0.
    xe(j1)=0.
    print*, 'ie=', IE, 'is=', IS, 'ir=', IR
    goto 125
120 if(ie.ne.0) goto 130
    is=ir
    goto 125
121 is=ie
125 xe(is)=0.98
    xr(is)=0.02
126 do 129 j=1,n
    if(j.eq.is) goto 129
    xr(j)=0.98
    xe(j)=0.02
    if(j.eq.(is+1)) goto 128
    if(j.gt.1) xr(j-1)=0.
    if(j.gt.1) xe(j-1)=0.
127 if(x(j).lt.0.10) goto 129
    call lilik(n, id, kee, xr, xe, t, k, sar, sar, arl)
    if(arl.gt.1) goto 200
    kee=3
    if(x(j).ge.kp) goto 129
    kp=k(j)
    ip=j
    goto 129
128 if(j.gt.2) xr(j-2)=0.
    if(j.gt.2) xe(j-2)=0.
    goto 127
129 continue
    is=ip
    if(ir.ne.is) is=is
    if(ir.ne.is) ir=ir
130 do 131 i=1,n
    xr(i)=0.
131 xe(i)=0.
    xr(ir)=0.98
    xe(ir)=0.02
    xr(is)=0.02
    xe(is)=0.98
132 call lilik(n, id, kee, xr, xe, t, k, sar, sar, arl)
    if(arl.gt.1) goto 200
    kee=3
133 do 134 i=1,n
    xr(i)=0.
134 xe(i)=0.
    xr(ir)=0.98
    xe(ir)=0.02
    xr(is)=0.02
    xe(is)=0.98
135 call lilik(n, id, kee, xr, xe, t, k, sar, sar, arl)
    if(arl.gt.1) goto 200
    kee=3
136 do 137 i=1,n
    xr(i)=0.
137 xe(i)=0.
    xr(ir)=0.98
    xe(ir)=0.02
    xr(is)=0.02
    xe(is)=0.98
138 call lilik(n, id, kee, xr, xe, t, k, sar, sar, arl)
    if(arl.gt.1) goto 200
    kee=3

```

```
250 call lilik(n,id,3,xr,xs,t,k,gar,gae,erl)
    if(erl.gt.1) goto 900
    ess=1.e-3
    if(it.le.5) goto 252
    ppi=k(ir)/k(ie)+k(ie)/k(ir)
    if(ppi.gt.10.or.ss.gt.0.05) goto 251
    if(it.ge.100.) goto 290
    if(ppi.gt.7.) goto 251
    de=A0
    if(de.gt.0.5) de=a0-1
    di=(aa-a)/de
    if(di.lt.0.1) goto 290
251 if(ppi.lt.20) ess=2.E-04
252 sl=ess
    ss=0.
253 do 255 i=1,n
    k1(i)=k(i)-1
255 ss=ss+abs((gae(i)*xs(i))-(gar(i)*xr(i)))
    if(ss.le.ess) goto 190
    if(a.ge.0.and.a.le.1.) goto 260
    if(it.lt.3.or.ss.gt.0.20) goto 260
    if(it.lt.5.and.ss.gt.0.05) goto 260
    if((abs(a)-abs(a0)).gt.0.) goto 195
260 do 265 i=1,n
    rx(i)=xr(i)
265 ex(i)=xe(i)
    goto 290
290 if(a.ge.0.and.a.le.1.) goto 905
    goto 195
190 if(kaa.eq.1) goto 260
191 if(a.lt.0..or.a.gt.1.) goto 195
    err=erl
    do 19 i=1,n
    print*, 'xe(',i,')=',xe(i)
    print*, 'xr(',i,')=',xr(i)
    print*, 'k(',i,')=',k(i)
19 continue
    print*, 'err=',err
    print*, 'it=',it
    print*, 'a=',a
    print*, 'si vous voulez continuer le calcul tapez 1'
    read(5,*),c
    if(c.eq.1) goto 190
    stop
    return
195 do 196 i=1,n
    xr(i)=z(i)
196 xe(i)=ex(i)
    if(a.lt.0.) a=0.
    if(a.gt.1.) a=1.
    err=erl
    do 21 i=1,n
    print*, 'xe(',i,')=',xe(i)
    print*, 'xr(',i,')=',xr(i)
    print*, 'k(',i,')=',k(i)
21 continue
    print*, 'err=',err
    print*, 'a=',a
```



```

      print*, 'si vous voulez continuer le calcul tapez 1'
      read(5,*)c
      if(c.eq.1) goto 100
      stop
      return
100  err=2
      goto 910
105  err=5
      goto 910
105  err=7
110  do 111 i=1,n
      xr(i)=z(i)
111  xe(i)=z(i)
      a= 1.
      do 23 i=1,n
      print*, 'xe(',i,')=',xe(i)
      print*, 'xr(',i,')=',xr(i)
      print*, 'k(',i,')=',k(i)
23  continue
      print*, 'err=',err
      print*, 'a=',a
      print*, 'si vous voulez continuer le calcul tapez 1'
      read(5,*)c
      if(c.eq.1) goto 100
      stop
      return
      end

      subroutine lilik(n,id,key,xr,xe,t,k,gar,gae,err)
      real xr(n),xe(n),k(n),gar(n),gae(n),x(3),y(3),gx(3),gy(3)
      integer id(n),idf(3),err,erg
100  err=0
101  do 102 i=1,n
      x(i)=xr(i)
      y(i)=xe(i)
102  idf(i)=id(i)
      call gamma(n,idf,key,x,t,gx,erg)
      call gamma(n,idf,3,y,t,gy,erg)
110  do 119 i=1,n
      gar(i)=gx(i)
      gae(i)=gy(i)
      k(i)=gar(i)/gae(i)
      print*, 'k(',i,')=',k(i)
      read(5,*)c
      if(k(i).le.0.or.k(i).gt.1.e+19) goto 900
119  continue
      err=erg
      print*, 'err=',err
      return
900  err=2
      do 905 i=1,n
905  k(i)=0.
      return
      end

      subroutine gamma(n,id,key,x,t,gam,erg)
      real x(3),gam(3),pt(3),pts(3)
      integer id(3),erg

```

```

      rcompr/p=1e/rv(3),qu(3),qp(300)
      lcompr/binary/eta(5000),s(3,3)
      compr/gs/ier,r1(30),r1(30),1,100,gal(20),tau(3,3)
      r=13.
      goto (100,100,120,130,130,120,100,100,110,120),key
110  key=0.
111  do 112 i=1,n
      ii=i
112  r1(i)=1*(ru(ii)-qu(ii)/2.)*ru(ii)+1.
120  sp=1.e-30
      st=1.e-30
      stp=1.e-30
      ss=0.
      sl=0.
121  do 125 i=1,n
      ii=i
      PRINT*, 'X(', i, ') = ', X(i)
      READ(5,*) C
      th(i)=x(i)*dqu(ii)
      tp(i)=x(i)*dqp(ii)
      PRINT*, 'TP(', i, ') = ', TP(i)
      sp=sp+tp(ii)
      st=st+th(ii)
      stp=stp+tp(ii)
      if(u(ii,ii).gt.1.e+19) goto 125
      ss=ss+x(i)
      sl=sl+x(i)*r1(i)
125  continue
126  do 128 i=1,n
      ii=i
      th(i)=th(i)/st
      tp(i)=tp(i)/stp
      if(u(ii,ii).gt.1.e+19) goto 128
127  gal(i)=r1(i)-(ru(ii)*sl/sp)+(alog(ru(ii)*ss/sp)+(z*qu(ii)
      *alog(qu(ii)*sp/(ru(ii)*st))/2.)
      print*, 'gal(', i, ') = ', gal(i)
      goto 129
128  gal(i)=0.
129  continue
      if(key.eq.3) goto 140
130  call taus(n,id,t,tau,ier)
      DO 30 I=1,N
      DO 30 J=1,N
      TAU(I,J)=EXP(-U(I,J)/T)
      30 TAU(J,I)=EXP(-U(J,I)/T)
140  do 141 i=1,n
141  pts(i)=0.
142  do 143 i=1,n
      pt(i)=1.e-30
      do 143 j=1,n
      PRINT*, 'TAU(J,I) = ', TAU(J,I)
143  pt(i)=pt(i)+tp(j)*tau(j,i)
      PRINT*, 'PT(', i, ') = ', PT(i)
      do 145 j=1,n
145  pts(j)=pts(j)+tp(i)*tau(j,i)/pt(i)
149  continue
150  do 151 i=1,n
      ii=i

```

```

      if(u(i,ii).gt.1.e+19) goto 1170
      gr=exp(i)*u(i,ii)+log(1+u(i,ii))
      printk,'gr=',gr
      goto 1150
1150 gr=0.
      do 1155 j=1,n
         ii=j
1155 gr=gr+1.4*(u(i,ii)+u(ii,i))/t
1170 gan(i)=exp(-gr)*gr
      printk,'gan.',i,'=',gan(i)
1190 continue
      if(abs(ier).eq.1.) erg=1.
      return
      end

```

```

      subroutine taus(n,ld,t,tau,ier)
      real tau(20,20)
      integer ld(20)
      common/binary/eta(5050),u(100,100)
1100 ier=0
1110 do 1115 i=1,n
         ii=i
         if(u(ii,ii).gt.1.e+19) ier=sign(ier**2-2,-1)
         do 1115 j=1,n
            if(i.eq.j) goto 1115
            ii=j
            if(u(ii,ii).gt.1.e+19.and.u(ii,ii).gt.1.e+19) goto 1115
            if(abs(u(i,ii)).lt.e-19) goto 1112
            if((u(ii,ii)+u(ii,ii)).gt.1.e+19) goto 1115
            tau(i,j)=exp(-u(ii,ii)/t)
            goto 1115
1112 ier=sign(i,ier)
1115 tau(i,j)=1.
1119 continue
      return
      end

```

