

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de Génie Chimique

**Modélisation des équilibres entre les phases liquides -  
Application à la substitution des solvants polluants**

Présentée par :  
Aicha Adouane

**Devant le jury composé de :**

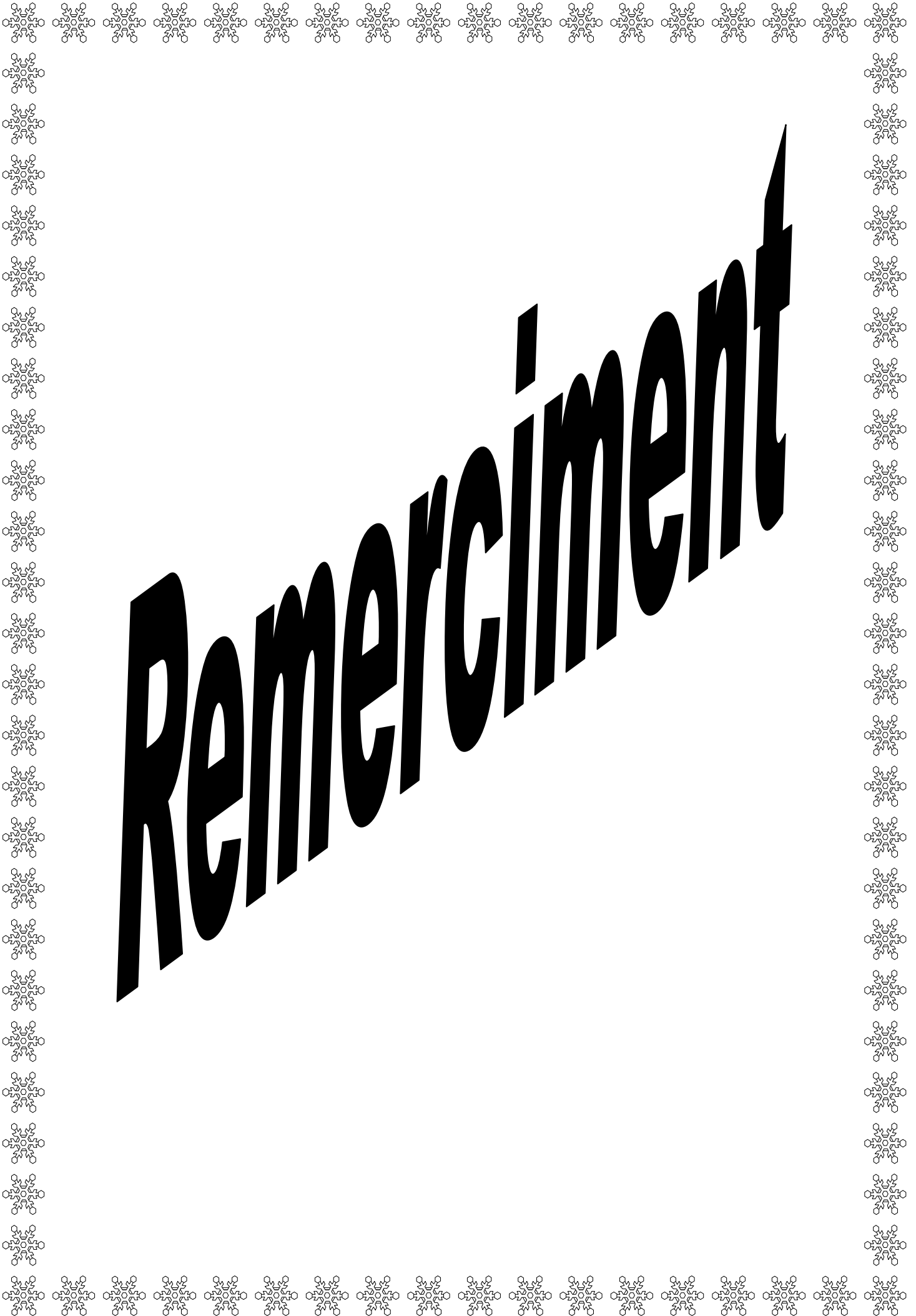
Président : Mr. HASSEINE Abdelmalek  
Encadreur : Dr.MERZOUGUI Abdelkrim  
Examineur :Dr. LAIADI Djemoui

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



# Remerciement



## Remerciment

---

### Remerciment

Au nom d'Allah le plus grand merci lui revient de nous avoir guidé vers le droit chemin, Qui nous à donner le pouvoir, la santé, la volonté, de nous avoir aidées et la source de notre fonce et courage tout au long de nos années d'étude universitaire.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du Jury **Mr. HASSEINE Abdelmalek** , **Dr. LAIADI Djemoui** d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. que je tiens à remercier sincèrement pour leur encadrement.

Nous remercions en particulier notre encadreur Mr : Marezougui Abdelkrim qui nous a honorés par son encadrement, et pour le thème proposé, sa direction, son orientation, sa modestie, sa patience, ses conseils sa compréhension et sa gentillesse durant tout le long de mon mémoire. Et toutes ces remarques constructives pour le bon déroulement de notre travail.

Je tiens à remercier mes très chers parents qui ont le droit de recevoir mes chaleureux remerciements pour le courage et le sacrifice qu'ils ont consentis pendant la durée de mes études en leurs souhaitant une longue vie pleine de joie et de santé.

Je remercie tous les professeurs de la faculté des sciences techniques de l'université de Mohamed Kheider Biskra, ainsi que tous les étudiants de chimie industrielle.

Nous adressons aussi un grand merci à tous le personnel de département de chimie industrielle

# Dédicace



## *Dédicace :*

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Kayoum "

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère FATOMA

A mon père BOUBAKR, , qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protège.

A mes soeurs : KADIJA;AHLAM; CHOROUK et salsabil

A mon frère : FATAH et BOUNAB

Toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Ma grand-mère FATIMA

Et aussi ma grand-père omar

A mes tante KAYMA à qu'elles j'ai souhaite une longue et heureuse vie.

Surtout ma tante DJAOUIDA et tous sans exception tantes

A mes oncles djamail et mohamde

Ainsi qu'a tous mes professeurs, enseignants.sur tout Gbgob Fatima,mahbob

Consacrer des agents spéciaux pour gérer le Département de chimie industrielle

# Sommaire

# Sommaire

Résumé		
Introduction générale		
Chapitre I : les liquides ioniques		
I.1	Introduction	1
I.2	Définition	2
I.3	Historique	4
I.4	Composition	7
I.5	Nature de l'anion	8
I.6	Nature du cation	10
I.7	Propriétés des liquides ioniques	12
I.7.1	Température de dégradation	13
I.7.2	Direction de fusion	13
I.7.3	Température de transition vitreuse	13
I.7.4	Viscosité – Fluidité	14
I.7.5	Densité	14
I.7.6	Miscibilité avec d'autres liquides	15
I.7.7	Coefficient de diffusion	15
I.7.8	Fenêtre de stabilité électrochimique	16
	Référence	17
CHAPITRE II : L'équilibre liquide-liquide		
	Introduction	20
II.1	Prédiction et optimisation des équilibres de phases liquides	20
II.2	Modélisation des équilibres entre les phases liquides	20
II.2.1	Modeles thermodynamiques pour les systemes non electrolytes	21
II.3	Modélisation des équilibres de phases par les modèles NRTL et UNIQUAC	22
II.3.1	Forme générale du modèle NRTL pour les solutions non électrolytiques	23
II.3.2	Forme générale du modèle UNIQUAC pour les solutions non électrolytiques	26
II.4	Estimation des paramètres d'interaction binaire du NRTL et UNIQUAC	28
II.5	du modèle - Prédiction des équilibres ternaires	28
	Référence	29
Chapitre III: Les Algorithmes génétiques		
III.1	Introduction	31
III.2	Les algorithmes génétiques	31
III.2.1	Définitions	31
III.2.2	Organisation des algorithmes génétiques	32
III.2.3	Fonctionnement d'un algorithme génétique	32
III.2.4	Opérateurs génétiques	33
III.2.4.1	Génération de la population initiale	33
III.2.4.2	La sélection	34
III.2.4.2.1	La méthode de roulette	34
III.2.4.2.2	La méthode du classement par range	35
III.2.4.2.3	Sélections par tournois	37
III.2.4.3	Le croisement	37



III.2.4.3.1	Croisement à un point	38
III.2.4.3.2	Croisement à deux points	38
III.2.4.3.3	Croisement à k points	39
III.2.4.3.4	Croisement uniforme	39
III.2.4.4	La mutation	39
III.2.4.4.1	Mutation aléatoire	40
III.2.4.4.2	Mutation uniforme	41
III.2.4.5	Remplacement de la population	41
III.2.5	Les paramètres d'un AG	41
III.2.5.1	La taille de la population	41
III.2.5.2	Le nombre de générations	41
III.2.5.3	La probabilité de croisement	42
III.2.5.4	La probabilité de mutation	42
	Références bibliographiques de chapitre IV	43
Chapitre IV : Résultats et discussion		
	Introduction	44
IV.1	Calcul des paramètres d'interactions pour le modèle NRTL et UNQUAC	44
IV.2	Prédiction de données d'équilibre	47
	Références bibliographiques de chapitre IV	49
Conclusion générale		50
Annexe		51

# Résumé



## Résumé

---

### Résumé

L'objectif de ce travail, est d'exploiter les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide de dix systèmes ternaires contenant les liquides ioniques comme des solvants pour calculer les paramètres d'interaction pour le modèle thermodynamique NRTL et UNIQUAC. Les valeurs optimales de ces paramètres ont été obtenues par un programme de calcul en MATLAB basé sur les algorithmes génétiques. Les résultats obtenus a permis de conclure que le modèle NRTL, donne les meilleures prédictions pour les 10 systèmes étudiés par rapport UNIQUAC.

**Mots clés :** équilibre liquide-liquide, Liquides ioniques, algorithme génétique, paramètres d'interaction.

#### Abstract :

The objective of this work is to use the experimental liquid-liquid equilibrium data of ten ternary systems involving ionic liquids as solvents for the estimation of interaction parameters of the thermodynamic models NRTL and UNIQUAC. The optimal values of these parameters have been obtained by a calculation program of MATLAB based on genetic algorithm method. The examination of the results permitted to conclude that the NRTL model give better predictions for the 10 studied systems comparing with UNIQUAC.

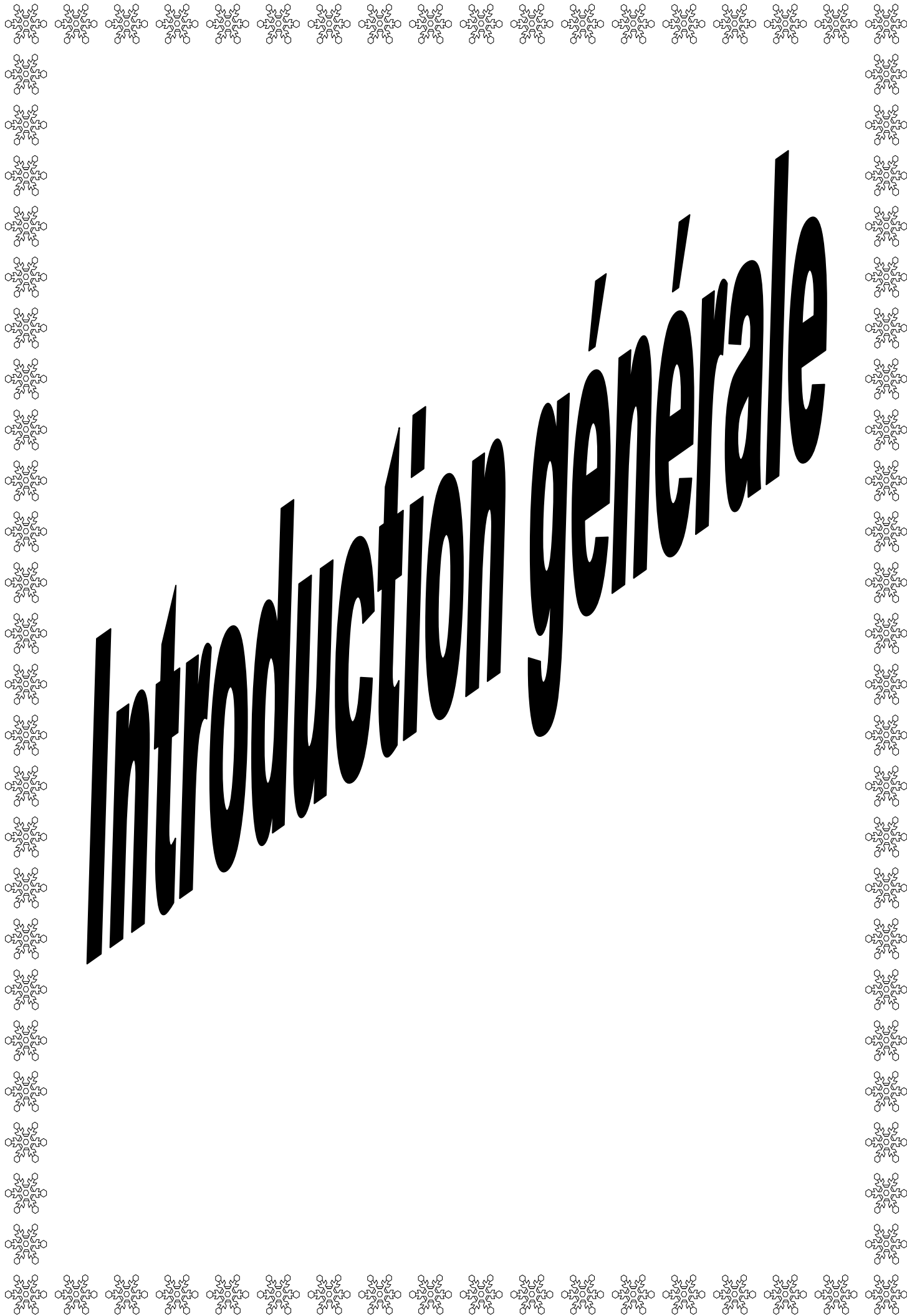
**Keywords :** liquid-liquid equilibrium, Ionic liquids, genetic algorithm, interaction parameters.

#### ملخص

الهدف من هذا العمل هو استخدام المعطيات التجريبية لتوازن سائل-سائل لأنظمة ثلاثية تحتوي على السوائل الأيونية كمذيبات ، لتقدير عناصر تفاعل جديدة للنموذج الترموديناميك UNIQUAC و NRTL. القيم المثالية لهذه العناصر تم التحصل عليها من خلال برنامج حساب بلغة MATLAB يعتمد على طريقة الخورزميات الجينية. فحص النتائج يسمح باستخلاص: أن النموذج NRTL يعطي أفضل تنبؤ للأنظمة 10 المدروسة، مقارنة بـ UNIQUAC .

**الكلمات المفتاحية :** توازن سائل-سائل ، سوائل أيونية ، الخورزميات الجينية ، عناصر التداخل.

# Introduction générale



# Introduction générale

---

## Introduction générale

Les liquides ioniques sont qualifiés de " solvants verts" dans les industries chimiques, car ils satisfont à certains critères relatifs à leurs propriétés physico-chimiques remarquables parmi lesquelles leurs très faibles tensions de vapeur, leur grande stabilité thermique et leur non inflammabilité[1].

L'étude de l'équilibre liquide-liquide de phases lié à l'utilisation des liquides ioniques comme des solvants pour la séparation est à une grande importance dans les domaines du génie des procédés et surtout sur la simulation, l'optimisation et le contrôle des procédés de séparation (Distillation, Extraction par solvant,.....) [2,3].

L'objectif de ce travail, est d'utiliser les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide de dix systèmes ternaires contenant les liquides ioniques comme des solvants pour déterminer les paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL et UNIQUAC. Les valeurs optimales de ces paramètres obtenues par un programme de calcul en MATLAB basé sur la technique de l'algorithme génétique et elles seront utilisées pour calculer les données d'équilibre liquide-liquide.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres principaux qui sont:

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, consacré à leur définition, leur historique, leur synthèse, leurs importantes propriétés physico-chimiques et leurs applications dans l'industrie, particulièrement dans les procédés de séparation.

Après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance et l'intérêt du thème, une revue bibliographique sur les aspects théoriques sur la thermodynamique des équilibres de phases liquide-liquide ainsi que les modèles thermodynamiques les plus utilisés, est présentée dans le chapitre II

Le chapitre III, présente en détail la méthode numérique d'optimisation utilisée dans le but d'optimiser les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC.

Le quatrième et dernier chapitre présente tous les résultats de la modélisation de l'équilibre liquide-liquide, ainsi que leur discussion.

Finalement le travail est terminé par une conclusion générale.

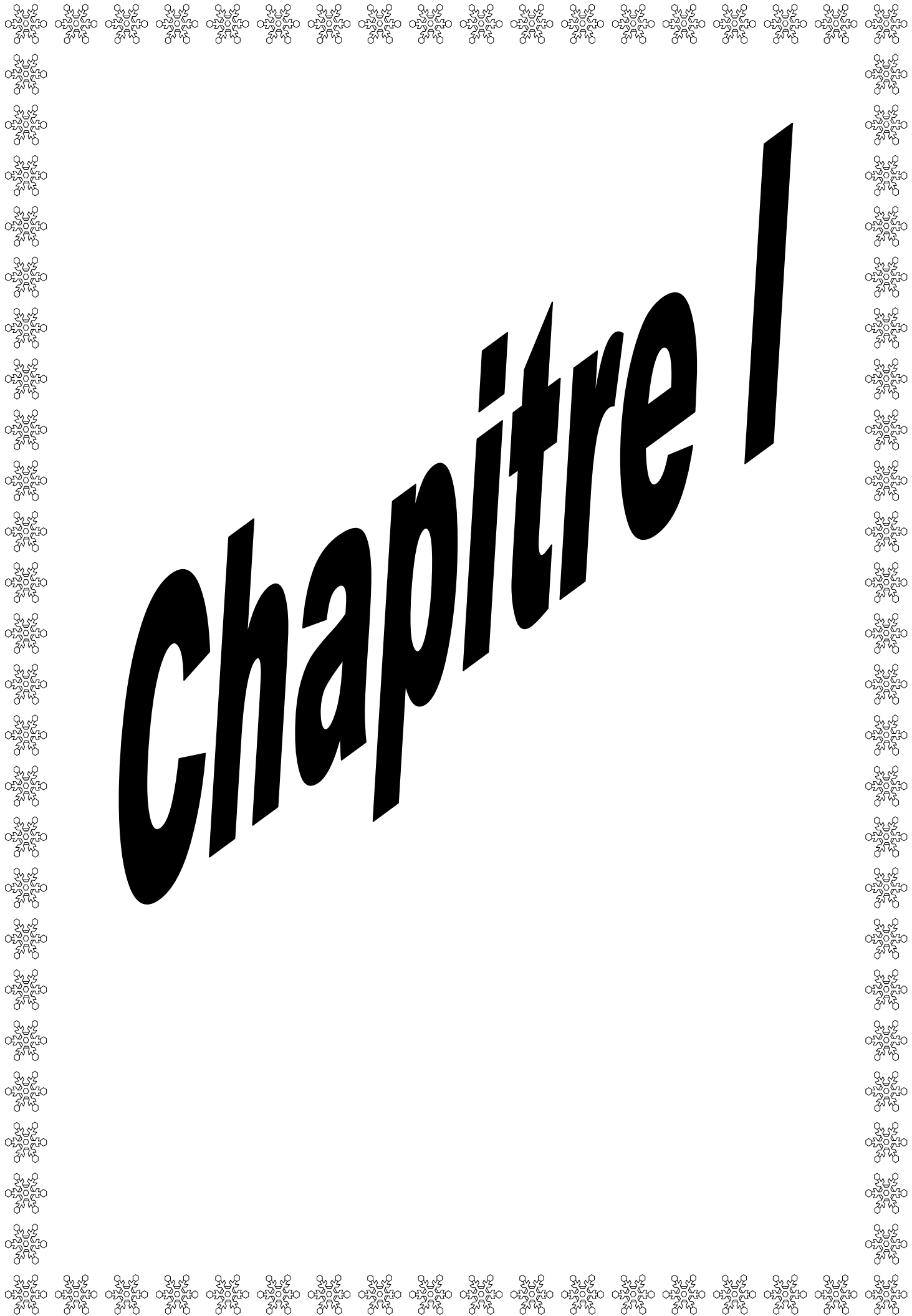
# Introduction générale

---

## Références citées dans l'introduction

- [1] G. Moutiers, I. Billard. (2011), ' Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie'. *Technique de L'ingénieur, AF 6712*.
- [2] Guor-Shiarn SHYU., Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A&M Universty (1995).
- [3] Jens m. Sørensen et al., Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction, *Fluid Phase Equilibria*, 3 ,(1979), 47-82.

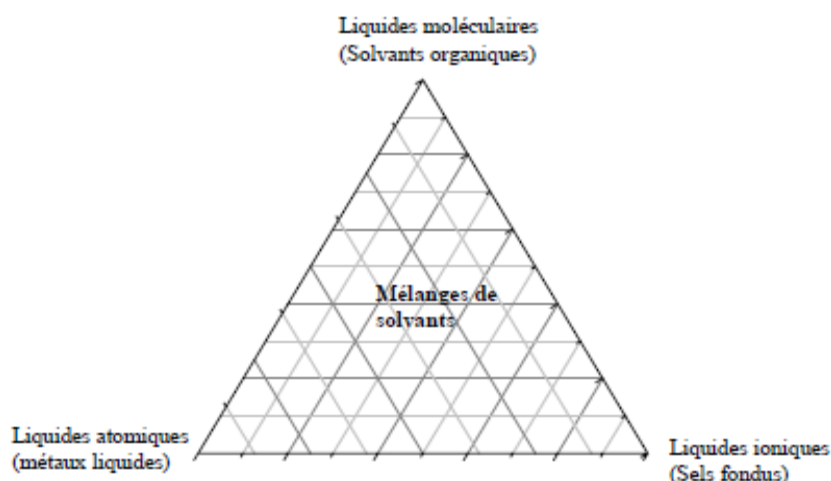
# Chapitre I



### I.1. Introduction

Les solvants peuvent être classés en fonction du type de liaisons chimiques qu'ils mettent en jeu (**Figure I.1**) :

- Les liquides ioniques où prédominent les interactions ioniques.
- Les liquides atomiques tels que le mercure ou les alliages d'alcalins liquides, siège de liaisons métalliques. (amalgame-Na-K liquide à température ambiante)



**Figure I.1. : Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu.**

Les liquides ioniques (LI) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants noétiques. Les propriétés physico-chimiques des LI telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur [1].

De plus, les propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables [2,3] par variation des combinaisons anion/cation et les LI sont souvent considérés comme des solvants modifiables. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organiques,



inorganiques et enzymatiques, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des LI en fonction des besoins [4].

## I.2. Définition

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (figure 2). Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses (>10<sup>6</sup>) et en constante évolution [3].

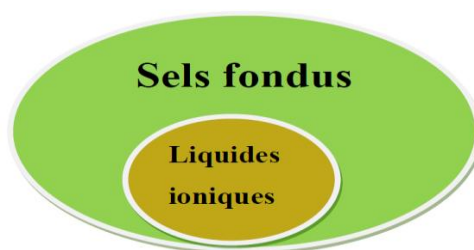


Figure I. 2 : Les LI, un sous –ensemble de sels fondus.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums phosphoniums quaternaires, tels que tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéro aromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazolium ou encore des alkylpyrrolidiniums.

Les plus étudiés sont les sels d'imidazolium diversément substitué sur les atomes d'azote et de carbone (**Figure I.3**).

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines[5], alcools ou éthers[6,7], acides carboxyliques ou esters[8], thiols[9], vinyle et allyle[10,11], alcynes[12,13] ou encore nitriles[14,15]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [16,17].

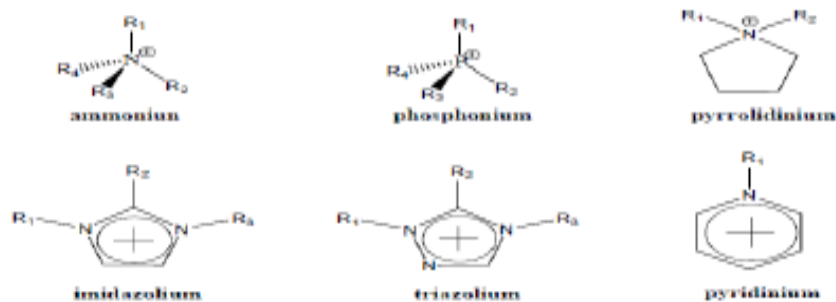


Figure I.3 : cations des LI.

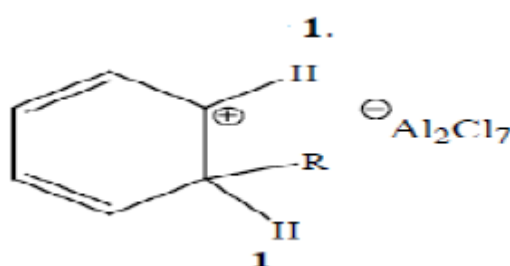
Les anions mis en oeuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableaux I.1). Les anions tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) et hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) très utilisés en chimie organiques ou organométalliques pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux de sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) sont très intéressants notamment en catalyse organométalliques. Les dérivés sulfoniques :  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$  sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [18,19] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [20], hydroxyborates [21] ou des bases de Lewis [22]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropoly anions ou des sels métalliques sont également étudiés [4, 23,24].

Tableaux I. 1 : Exemple d'anions de LI

Anions inorganiques	Anions organiques
$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , $\text{SbF}_6^-$ , $\text{AsF}_6^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{AlxCl}(3x+1)^-$ , $\text{AlxEtxCl}(2x+1)^-$ , $\text{CuCl}_2^-$ , $\text{AuCl}_4^-$ , $\text{ZnCl}_3^-$ , $\text{SnCl}_3^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs) $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ , $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (=OTf), $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf <sub>2</sub> ), $\text{BR}_4^-$ , $\text{R}_3\text{BOH}^-$

### I.3.Historiques :

La description du premier LI date du milieu de 19<sup>ème</sup> siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis,  $AlCl_3$ , une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge » la structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à université du Missouri grâce à l'appariation de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présupposé, de la réaction de Friedel et Craft: le sel d'heptadichloroaluminate.

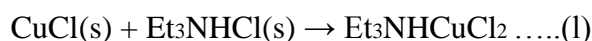


**Figure I.4 : la formule de sel d'heptadichloroaluminate.**

Des sels liquides de nitrate d'alkyl ammoniums furent ensuite découverts au début du 20<sup>ème</sup> siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) dont le point de fusion est de  $12^{\circ}C$ . Ces découvertes furent le début de l'ère des LI tels qu'ils sont connus à ce jour.

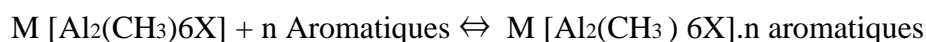
Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [25].

Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par la mise en évidence par le Pr. John Yoke à l'université d'état de l'Oregon de la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation :



De nombreux LI de cette forme seront alors développés mais aucun n'aboutira à d'applications particulières excepté en spectroscopie. Par la suite, de nouveaux composés, appelés « clathrates liquides », seront mis au point par le Pr. Jerry Atwood et son groupe à l'université d'Alabama dans les années 70 par association de

différents sels avec un alkyl aluminium conduisant à la formation à haute température de composés d'inclusion avec une ou plusieurs molécules aromatiques :



Ces clathrates liquides furent brevetées pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du Pétrole des schistes bitumineux. Mais dès le début des années 60, l'US Air Force Academy en collaboration avec la National Science Foundation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels de chlorures fondus, généralement le mélange eutectique LiCl-KCl (température de fusion de 355°C), afin d'en abaisser le point de fusion. La recherche se concentre tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium. Les premiers travaux s'attachent à la caractérisation physico-chimiques de tels mélanges, en particulier NaCl/AlCl<sub>3</sub>, qui se révèlent être des systèmes relativement complexes et qui seront utilisés en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. Les travaux sur le dépôt électrolytique d'aluminium à partir d'électrolytes constitués de mélanges d'halogénures d'1-éthylpyridinium avec AlCl<sub>3</sub> inspireront les équipes de l'US Air Force menées par le Dr Charles Hussey qui développeront ce type de mélanges mais aucune application n'aboutira en raison d'une fenêtre électrochimique trop étroite. Puis de nouveaux cations organiques moins sensibles à la réduction électrochimique, en particulier le mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium seront mis au point. Ces LI à base de chloroaluminates sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif (HCl) d'où la recherche de nouveaux anions qui aboutira dans les années 1990 à l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrates, sulfates et acétates par métathèse d'anions avec les sels d'argent correspondants[26]. Une très Grande gamme de LI de ce type fut alors développée à l'US Air Force par le Pr Mike grande gamme de LI de ce type fut alors développée à l'US Air Force par le Pr Mike Zaworotko et le Dr Joan Fuller [25].

Ce n'est qu'au début des années 1990 que les LI furent utilisés comme solvants [27,28]. Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux.

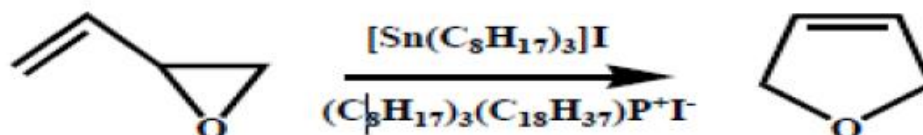
Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des LI ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement et signalons que de nombreux industriels : BASF (Allemagne), GlaxoSmithKline (RU), Merck (Allemagne), SASOL (Afrique du Sud), Novartis (Allemagne), Strata Technology Ltd (RU), Arkema et l'IFP (France) développent actuellement des procédés exploitant cette technologie nouvelle. Actuellement seulement 3 procédés basés sur les LI sont exploités à notre connaissance.

Le procédé Difasol TM (1995, IFP-Axéens) : La dimérisation des butènes dans les LI à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octane) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans les LI permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase LI, la récupération aisée des produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels [29].



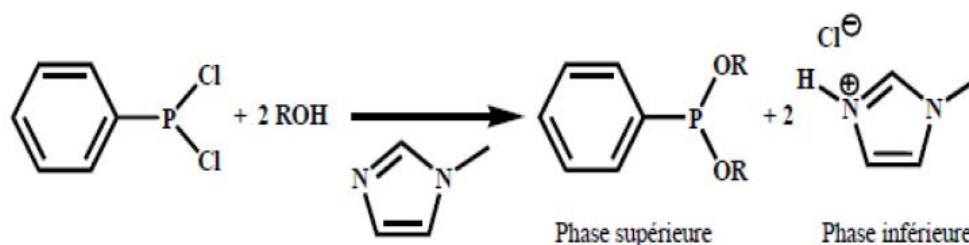
**Figure I.5 : La dimérisation des butènes dans les LI à base de chloroaluminates.**

La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphoniums. (1995, Eastman Chem Co)[30] Ce LI apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction



**Figure I.6 : La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphoniums.**

Le procédé BASILTM (2003, BASF) : Le remplacement de la triméthylamine par l'imidazole comme base dans la synthèse de phosphites a considérablement simplifié le procédé existant. En effet, le cation imidazolium ainsi formé pendant la réaction décante spontanément et permet une récupération plus aisée des produits de réaction [31].

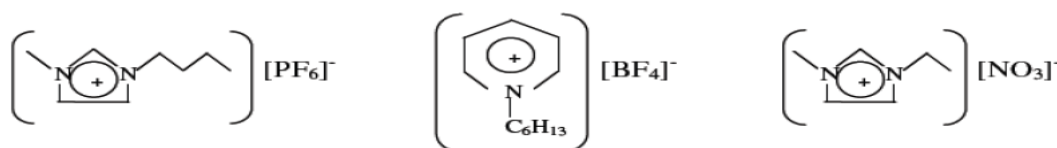


**Figure I.7 : le cation imidazolium.**

Le développement de ces procédés a considérablement encouragé l'utilisation des LI en démontrant leur intérêt comme solvants dans l'industrie et de nombreux LI sont actuellement commerciaux [32].

#### I.4. Composition

Un liquide ionique est un composé liquide constitué exclusivement d'ions avec des interactions entre ions qui sont ici de nature coulombienne. Les liquides ioniques sont divisés en deux catégories, nommées sels simples (constitués de simples cations et anions) et liquides ioniques binaires (sels où un équilibre est impliqué). Par exemple,  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  est un sel simple. Alors que les liquides ioniques binaires (par exemple,  $[\text{RIm}] \text{Cl}-\text{AlCl}_3$  ou  $[\text{RPy}] \text{Cl}-\text{AlCl}_3$  contiennent plusieurs espèces ioniques différentes, et leurs points de fusion et leurs propriétés dépendent des fractions molaires de chlorure d'aluminium (III) et de chlorure d'alkylimidazolium ou de pyridinium. Des exemples de liquides ioniques consistant en un sel simple sont donnés dans la **Figure I.8**. Pour les systèmes binaires, le point de fusion dépend de la composition, et ce comportement complexe a été étudié intensivement pour les systèmes binaires  $[\text{emim}] \text{Cl}-\text{AlCl}_3$ . [33]



**Figure I.8. Exemples de liquides ioniques de la catégorie sels simples.**

Parmi les liquides ioniques simples les plus importants il y a ceux formés par des cations Organiques comme les ammoniums quaternaires (Poole et Shetty)[34,35], composés aromatiques hétérocycliques (Koch)[36], cations pyrrolidinium (Macfarlane)[37] et des anions inorganiques[38].

Les cations sont généralement à faible symétrie :

Ammonium, sulfonium, phosphoniums, imidazoliums, pyridinium, pyrrolidinium, triazoliums, oxazolium et pyrazolium, substitués différemment [39]. Les études sur location imidazoliums ont commencé en 1998[40]. Les recherches les plus récentes se sont surtout focalisées sur le cation dissymétrique : N, N'-dialkylimidazolium associé à une variété d'anions inorganiques tels que des nitrates, halogénures, fluor boratés, et des anions organiques tels que les acétates, tosylates, et imidures [41, 42, 43, 44, 45,46].

### I.5. Nature de l'anion

En se basant sur les anions, les liquides ioniques peuvent être divisés en quatre groupes: systèmes à base d'anion comme

- a)  $AlCl_4^-$  et  $Al_2Cl_7^-$  ;
- b)  $[PF_6]^-$ ,  $[BF_4]^-$ ,  $[SbF_6]^-$  ;
- c)  $[CF_3SO_3]^-$ , TFSI<sup>-</sup>,  $[(CH_3SO_2)_2N]^-$
- d) alkyl sulfates et alkyl sulfonâtes. ;

Le premier groupe (a) représente les liquides ioniques de « première génération », ces liquides ioniques sont extrêmement hygroscopiques et libèrent des gaz toxiques en présence d'humidité [47,48] , il faut les manipuler sous atmosphère sèche[49].

Les systèmes mentionnés en (b) ont l'inconvénient de réagir exo thermiquement avec des acides de Lewis comme  $AlCl_3$  ainsi qu'avec l'eau. D'ailleurs, l'hydrolyse de  $[PF_6]^-$  en présence d'eau donne lieu à des quantités détectables d'HF [43]. Les liquides ioniques à base d'anions du groupe (c) sont plus stables vis-à-vis de telles réactions à cause de la forte délocalisation de la charge négative [50]. Ils sont généralement caractérisés par de bas points de fusion, de faibles viscosités et des conductivités élevées. Koch [51] et Bon hôte [52] sont les premiers à avoir utilisé des liquides ioniques à anion TFSI.

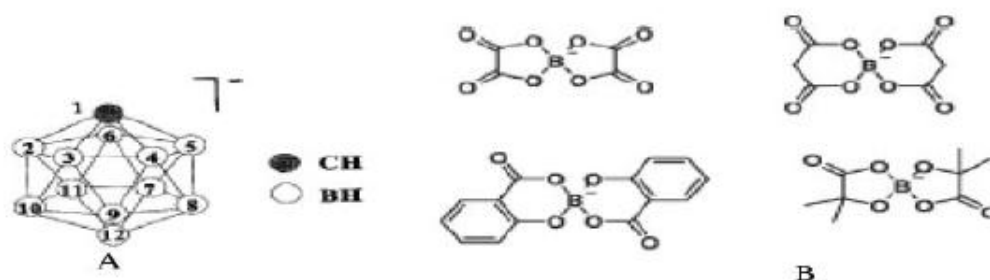
Cependant, les liquides ioniques à anions per fluorés ont quelques inconvénients [39]:

- 1) Coût élevé, en particulier ceux ayant TFSI comme contre-ion ;

- 2) La présence de fluor rend l'utilisation des liquides ioniques plus compliqués
- 3) Ils peuvent contenir des traces d'halogènes (Cl, Br) provenant de la procédure de préparation (alkylation des bases correspondantes par des halogénoalkyles) ;
- 4) Quand leur taille augmente la fluidité diminue [53];

Pour ces raisons, des nouveaux liquides ioniques à anions non fluorés comme des carboranes ( $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ,  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ ,  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]^-$ ), **Figure I.9A**, et des ortho borates, **Figure I.9B** [39] ont été préparés. Ils ont une faible nucléophilie, une inertie redox, une grande stabilité et ils sont facilement fonctionnalisés.

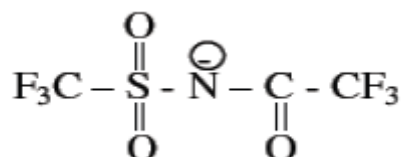
Cependant, cette famille de liquides ioniques présente des températures de transition vitreuse et des viscosités élevées, ces deux comportements étant attribués à de fortes interactions de Van der Waals [54, 39,55].



**Figure I.9 : Structure des (A) carboranes, (B) ortho borates.**

Macfarlane [56] a étudié la dicyanamide,  $\text{N}(\text{CN})_2$ , qui forme des liquides ioniques à faibles points de fusion et faibles viscosités avec les ammoniums quaternaires aliphatiques (AQA) dissymétriques. Mais avec les pyrrolidinium, la dicyanamide forme des sels solides à température ambiante.

De même, Matsumoto *et al* [50]. Ont étudié le TSAC (**Figure I.10**) qui a une excellente capacité à diminuer le point de fusion et la viscosité de ses sels.



**Figure I.10: Structure du TSAC: 2, 2,2-trifluoro-N-(trifluorométhylsulfonyl) acétamide.**



Récemment, la synthèse de plusieurs liquides ioniques à base de  $[\text{Ms}_2\text{N}]^+$  ( $((\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$ ), a permis de comprendre l'effet de la fluoration d'anion sur les propriétés des liquides ioniques. La substitution de TFSI<sup>-</sup> par  $[\text{Ms}_2\text{N}]^-$  produit une augmentation significative des liaisons hydrogène, ce qui détermine une élévation significative de la température de transition vitreuse et donc une augmentation de la viscosité, entraînant une chute de la conductivité. Un faible taux de fluoration provoque également une diminution des stabilités thermique et électrochimique des sels correspondants [53]. La comparaison des calculs *d'ab initio* montre que la délocalisation de la charge négative est plus importante dans l'anion TFSI que dans le triflate et que TFSI a une grande flexibilité [57].

Les liquides ioniques basés sur les alkyl sulfonâtes mentionnés en (d) peuvent surmonter quelques uns des problèmes cités. Ces anions sont peu onéreux, ne contiennent pas d'atomes de fluore, et leur liquide ionique correspondant peut être facilement préparé à température ambiante par réaction de bases organiques avec des esters sulfates de dialkyle ou sulfonâtes d'alkyle, ils ne sont donc pas contaminés par des traces d'halogènes.

D'autres parts, ces liquides ioniques ont une large fenêtre de stabilité électrochimique et une bonne stabilité vis-à-vis de l'air.

### 1.6. Nature du cation

Les études se sont concentrées sur les cations N, N'-dialkylimidazolium (**Figure I.11A**)[58,59] et N-alkylpyridiniums (**Figure I.11B**) avec des anions comme  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , qui sont liquides à température ambiante.

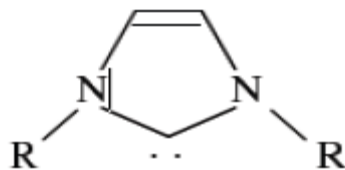


**Figure I.11 : Structures du (A) N, N'-dialkylimidazolium et (B) N-alkylpyridiniums.**

D'autre part, l'utilisation de cations à faible polarisabilité est recommandée [60], alors que les cations aromatiques sont exclus. La taille des cations est aussi problématique. Les cations portiques sont admis vu leur fluidité élevée, leur faible température de transition vitreuse et leur conductivité élevée, exemple : diméthylammonium [60].

Les liquides ioniques à base d'imidazoliums ont de faibles points de fusion ainsi que de fortes stabilités thermiques ( $> 400^\circ\text{C}$ ) [61, 62, 58, 63, 59, 52, 37, 64, 65].

Les imidazoles comme tous les N-hétérocycles carbènes (**Figure I.12**) ont une affinité élevée pour les protons [66].



**Figure I.12 : Structure du cycle carbène.**

Le faible point de fusion des imidazoliums est dû principalement à l'inefficacité de l'arrangement qui résulte du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline [67]. L'attention a été concentrée sur les sels d'imidazoliums substitués par des groupements alkyles au vu de leurs conductivités ioniques élevées ( $\sim 8 \text{ mS.cm}^{-1}$  à température ambiante) [61,37].

Cependant, la réactivité de la fonction C2 (**Figure I.13A**) diminue la stabilité chimique et électrochimique de cette famille d'alkyle imidazoliums. La substitution de la fonction C2 (**Figure I.13B**) résoud ce problème mais les liquides ioniques correspondants présentent des faibles conductivités [37].



**Figure .I.13 : (A) Imidazoliums et(B) trialkylimidazolium.**

Mais les imidazoliums ainsi que les imidazoles s'adsorbent sur le platine retardant ainsi la production des réactions aux électrodes. Il faut préciser que toutes les références sur l'adsorption trouvées dans la littérature montrent des études effectuées uniquement dans l'eau. Les sels basés sur les cations pyrrolidinium ont de faibles points de fusion, ils montrent aussi un comportement conducteur intéressant dans leur état cristallin. La fenêtre électrochimique est l'une des plus larges observées chez les liquides ioniques ( $\sim 5,5 \text{ V}$ ), par comparaison avec les TFSI d'imidazoliums quaternaires pour lesquels la fenêtre est moins large  $4,5 - 5 \text{ V}$  [68].

Les sels d'ammoniums assurent une stabilité thermique élevée et permettent d'atteindre de fortes concentrations en porteurs de protons [69]. Cependant, les ammoniums quaternaires ne peuvent pas former des liquides ioniques avec tous les anions fluorés, comme le font les imidazoliums, à cause de leur viscosité élevée [50].

D'autres recherches [68 ,70 ,71] sont basées sur des sels d'ammonium quaternaires à faible symétrie, parce que la plupart des sels symétriques présentent des points de fusion au-dessus de la température ambiante (comportements vitreux). Avec HTFSI, ils possèdent des conductivités à l'ambiante de l'ordre de 0,8 mS.cm<sup>-1</sup> plus faibles, d'un facteur de 10, que celles de leurs homologues imidazoliums [37].

### 1.7. Propriétés des liquides ioniques

La propriété commune et primordiale à tous les liquides ioniques est la conductivité ionique. C'est surtout pour cette raison qu'ils ont eu l'intérêt des électrochimistes aux alentours de 1995. Grätzel a développé des sels liquides à faible volatilité pour les applications solaires photo électrochimiques, les batteries lithium et les super- capacités [72]. Il a décrit également des liquides ioniques à large fenêtre électrochimique (-1,75 à 2,75 V/ENH) [72]. Mais à cette période, le développement des liquides ioniques n'a pas trop avancé à cause des viscosités élevées. Celles-ci sont la conséquence des interactions électrostatiques entre les ions, ce qui diminue les conductivités. Xu et Angel ont étudié les liquides ioniques comme milieu de conduction protonique dans les piles à combustible [73 ,74 ,75 ,76] surtout à températures supérieures à 100°C [69].

Toutes les propriétés des liquides ioniques résultent des propriétés des cations et des anions et incluent ceux qui sont super acides (Welton et Hussey), basiques (Heerman), hydrophiles (anions halogénures), miscibles à l'eau (Grätzel et Seddon), immiscibles à l'eau et hydrophobes (Welton, Hussey et Grätzel). L'anion est utilisé pour contrôler la miscibilité à l'eau, le cation influe sur l'hydrophobicité (Rogers, Grätzel et Dupont) et sa capacité à générer des liaisons hydrogène.

L'effet des structures ioniques sur les propriétés physico-chimiques d'une série de liquides ioniques a été étudié pour un cation fixe, le 1-butyle-3-méthylimidazolium ([bmim]). L'anion est seulement modifié ainsi que la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation imidazoliums [Rmim]. En effet, la différence des forces électrostatiques provenant des variations des structures cationiques, produit des différences dans les propriétés physico- chimiques telles que propriétés thermiques, polarité, viscosité, et diffusion ionique de chaque liquide ionique. Cependant, les effets des structures, tels qu'aromatique ou aliphatique, linéaire ou cyclique, sur ces propriétés ne sont pas totalement clairs [77].

### **I.7.1. Température de dégradation**

Dans tout liquide, le point d'ébullition est déterminé par l'arrivée de la pression de vapeur à 1 atm durant le chauffage [78]. Un mélange d'acide et de base, ne présentant pas une diminution d'énergie par transfert de protons, doit bouillir à une température comprise entre les points d'ébullition de ses constituants. C'est la température à laquelle la somme de leurs pressions partielles est 1 atm. Quand le changement de l'énergie libre dans le processus de transfert protonique est fort, le proton sera fermement localisé sur la base de Bronsted de façon que la probabilité de former une molécule acide HA devienne négligeable à température ambiante ( $\text{HB}^+ + \text{A}^- \leftrightarrow \text{HA} + \text{B}$ ). Quand la différence de pKa (pour le transport protonique) entre l'acide et la base est supérieure à 10, le point d'ébullition augmente ainsi que la température de dégradation [79]

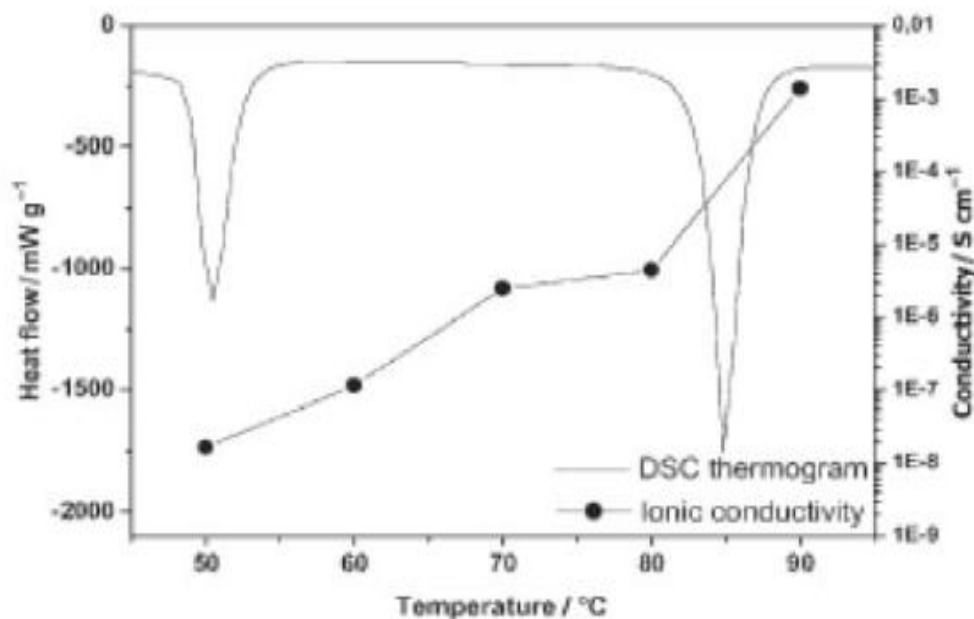
### **I.7.2. Direction de fusion :**

Le liquide ionique doit avoir un point de fusion aux alentours de la température ambiante ou plus bas [79]. Bon hôte [80] et Hagiwara et Ito [81] ont indiqué qu'il n'y a pas une corrélation entre la composition d'un liquide ionique et son point de fusion. En général, les liquides ioniques consistent en un sel dont l'un ou les deux ions est gros, et le cation à un faible degré de symétrie [82, 83,84]. Ces facteurs tendent à réduire le point de fusion [85,86].

### **I.7.3. Température de transition vitreuse :**

Une faible valeur de la température de transition vitreuse se traduit généralement par une faible température d'ébullition. La plupart des sels qui ont des températures de transition vitreuse élevées, se décomposent avant que leurs températures d'ébullition soient observées. Les faibles températures de transition vitreuse sont liées à l'énergie due aux mouvements rotatoires du cation. Un anion à forte liaison hydrogène avec une faible délocalisation de charge (acétate) produit un sel à faible température de transition vitreuse. Et un anion sans liaison hydrogène et ayant une forte délocalisation de charge (HTFSI) produit également un sel à faible température de transition vitreuse. L'influence des liaisons hydrogène et de la Délocalisation de la charge peut être étudiée pour des anions à structures similaires tels que triflate et HTFSI [80]. De plus, les anions TFSI<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup> produisent les plus faibles températures de transition vitreuse alors que celles de Cl<sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont similaires [87]. Une faible température de transition vitreuse suppose une mobilité

élevée des porteurs d'ions même à relative faible température (**Figure I.4**). Le liquide ionique à faible température de transition vitreuse présente la meilleure conductivité



**Figure I.14: Relation entre les phases de transition (par DSC) et la conductivité ionique du liquide ionique Méthylpyrrolidinium+TFSI.**

#### I.7.4. Viscosité – Fluidité :

Une des plus grandes barrières à l'application des liquides ioniques résulte de leur grande viscosité. Une grande viscosité affecte la diffusion des espèces ioniques. La viscosité des liquides ioniques est normalement plus élevée que celle de l'eau et diminue avec l'augmentation de la température. Les impuretés influent sur la viscosité, par exemple, la présence d'eau diminue la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de chlorures l'augmente [79].

#### I.7.5. Densité :

Généralement les liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de l'ordre de 1 à 1,6 et leurs densités diminuent en augmentant la longueur de la chaîne alkyle dans le cation. La masse molaire des deux ions affecte de manière significative la densité globale des liquides ioniques. L'ordre croissant de l'effet des anions sur la densité :  $\text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{BF}_4^- < \text{Cl}^- \approx \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  [85, 83, 87]. Les liquides ioniques à cations aromatiques présentent des densités supérieures à ceux aliphatiques [85] et la densité suit alors cet ordre : pyridinium > imidazoliums > pyrrolidinium > ammonium quaternaire.

### I.7.6. Miscibilité avec d'autres liquides :

Tous les liquides ioniques sont miscibles avec des liquides à forte ou moyenne constante diélectrique ( $\epsilon$ ) : les alcools et cétones, dichlorométhane ( $\epsilon = 9,93$ ), et THF ( $\epsilon = 7,58$ ). Ils ne sont pas miscibles avec les alcanes et les dioxines ( $\epsilon = 2,01$ ), toluène ( $\epsilon = 2,38$ ) et diéthylether ( $\epsilon = 4,33$ ). L'acétate d'éthyle constitue la limite avec  $\epsilon = 6,02$ . Les liquides ioniques d'imidazoliums avec triflates, trifluoroacétate et heptafluorobutyrate sont miscibles avec l'eau. La miscibilité du nonaflate est limitée dans l'eau à cause de la longue chaîne alkyle. Tous les HTFSIs ne sont pas miscibles avec l'eau vu l'absence de la capacité de cet anion aux liaisons hydrogène. La présence d'un atome d'oxygène dans l'anion augmente la possibilité de liaisons hydrogène ce qui favorise la miscibilité avec l'eau.

### I.7.7. Coefficient de diffusion :

La dynamique des ions est étudiée dans la littérature [88, 89], mais l'étude de leur relation avec les structures ioniques et les propriétés physicochimiques sont limitées. Récemment, on a appliqué la méthode RMN PGSE (pulsed Field gradient spin echo) pour la détermination des coefficients de diffusion cationiques et anioniques d'une large variété de liquides ioniques [90].

La relation entre la température et les coefficients de diffusion est extrapolée par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) :  $D = D_0 \exp [-B/(T-T_0)]$ , où les constantes  $D_0$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $B$  (K) et  $T_0$  (K) sont des paramètres ajustables. Watanabe [90] a toujours trouvé  $D_{\text{cation}}$  plus élevé que  $D_{\text{anion}}$  à toute température et pour tous les liquides ioniques, mais  $D_{\text{cation}}$  se rapproche de  $D_{\text{anion}}$  à haute température. La corrélation entre la structure chimique des liquides ioniques et les propriétés de transport n'est pas complètement connue [91].

La différence dans la taille du cation et de l'anion se traduit par une différence de leurs coefficients de diffusion dans le liquide ionique.  $D_{\text{imidazolium}} \approx D_{\text{pyridinium}}$ , et  $D_{\text{DBF4}^-} > D_{\text{DTFSI}}$  [91].

Le nombre de transport cationique apparent,  $t_+ = D_{\text{cation}} / (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}})$ , est représenté comme fonction de la température, et il est toujours supérieur à 0,5 ( $0,52 < D_{\text{cation}} / (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) < 0,6$ ) [90]. L'ordre du nombre de transport cationique est  $\text{imidazoliums} > \text{pyridinium} > \text{pyrrolidinium} > \text{ammonium quaternaire}$ . Cet ordre est influencé non seulement par la taille des ions mais aussi par d'autres paramètres comme la forme des cations et les interactions entre les anions et les cations.

Le mécanisme de conductivité inclue probablement le fonctionnement de l'anion comme un site accepteur de proton, par translation des amines protonées (mécanisme véhiculaire) et un mécanisme de Grotthuss où le proton « saute » d'une amine vers une autre amine libre [92]. Ces amines libres restent probablement dans le système par l'équilibre entre le sel neutre, l'amine initiale et l'acide [93].

### **I.7.8.Fenêtre de stabilité électrochimique**

La fenêtre de stabilité électrochimique est une propriété importante et joue un rôle principal dans l'utilisation des liquides ioniques dans, par exemple, l'électrodéposition des métaux et des semi-conducteurs. Par définition, la fenêtre de stabilité électrochimique [94] est la gamme de potentiel électrochimique dans laquelle l'électrolyte n'est ni réduit ni oxydé à l'électrode. Elle détermine la stabilité électrochimique des solvants.

La présence d'impuretés réduit la fenêtre électrochimique. L'eau est une impureté très commune pour tous les liquides ioniques. La solubilité de l'eau dans les liquides ioniques hydrophiles est très élevée, même dans les liquides ioniques hydrophobes l'eau est souvent soluble. Schröder [95] a démontré que la présence d'un faible pourcentage d'eau (3 % en masse) dans les liquides ioniques peut réduire considérablement sa fenêtre électrochimique disponible (butyle méthylimidazolium+BF<sub>4</sub><sup>-</sup> de 4,1 V à 1,95 V (3 % eau) sur l'électrode de Platine et pour  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) [85, 94].

Pour les liquides ioniques synthétisés à partir d'halogénure d'imidazoliums ou des alkylations de Friedel-Craft [96], les traces d'halogène restantes contaminent le liquide ionique et réduisent la fenêtre électrochimique puisque les halogènes s'oxydent toujours plus facilement que l'anion du liquide ionique.

L'oxydation qui concerne l'anion, commence à un faible potentiel pour le trifluoroacétate indiquant une réaction de décarboxylation du type Kohlbe. Concernant les triflates et les HTFSI, la présence de substituant fluors attracteurs contribue à une meilleure stabilité de ces anions [80].

La réduction du cation imidazoliums est liée à l'acidité de son hydrogène. La déprotonation de ce dernier étant très difficile à cause de sa faible acidité, ceci entraîne à une réduction difficile augmentant ainsi la fenêtre de stabilité électrochimique [80].

**Références de chapitre I**

- [1] Reinhardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd Ed; Wiley-VCH:Weinheim, 2003.
- [2] Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 11-17.
- [3] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [4] Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459-2477.
- [5] Herrmann, W. A.; Koecher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.
- [6] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671-3677.
- [7] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447-3452.
- [8] Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4014-4020.
- [9] Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026-3027.
- [10] Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Klein, C.; Ang, W. H.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10407-10409.
- [11] Mazille, F.; Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1585-1590.
- [12] Schottenberger, H.; Wurst, K.; Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; Lukasser, J.; Polin, J.; McKenzie, J. M.; Raubenheimer, H. G. *Dalton Trans.* **2003**, 4275-4281.
- [13] Fei, Z.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 1622-1628.
- [14] Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197-2205.
- [15] Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876-15882.
- [16] Bao, W.; Wang, Z.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 591-593.
- [17] Baudequin, C.; Bregeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A.-C. *Tetrahedron Asym* **2005**, *16*, 3921-3945.
- [18] Fukumoto, K.; Ohno, H. *Chem. Comm.* **2006**, 3081-3083.
- [19] Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398-2399.46
- [20] Yoshida, Y.; Baba, O.; Saito, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4742-4749.
- [21] Bibal, C.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; Vallée, C. In *PCT Int. Appl.*; IFP: France, 2007; Vol. 04 935, p 20p.
- [22] Mac Farlane, D. R.; Pringle, J. M.; Johansson, K. M.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M. *Chem. Comm.* **2006**, 1905-1917.
- [23] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182-183*, 419-437.
- [24] Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; Vol. 2, pp 413-431.
- [25] Wilkes, J. S. *Green Chem.* **2002**, *4*, 73-80.
- [26] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Comm.* **1992**, 965-967.
- [27] Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. *Chem. Comm.* **1990**, 1715-1716.
- [33]. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 1391-1398.
- [34]. C. F. Poole, B. R. Kersten, S. S. J. Ho, M. E. Coddens, K. G. Furton, *J. Chromatogr.*, **1986**, *352*, 407-425.
- [35]. P. H. Shetty, P. J. Youngberg, B. R. Kersten, C. F. Poole, *J. Chromatogr.*, **1987**, *411*, 61-79.



- [36]. V. R. Koch, C. Nanjundiah, R. T. Carlin, *Brevet*, WO9702252A1, **1997**.
- [37]. D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4164-4170.
- [38]. R. E. Ramirez, L. C. Torres-González, E. M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, B229-B233.
- [39]. A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10276-10277.
- [40]. J-P. Belieres, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4926-4937.
- [41]. T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071-2083.
- [42]. J. Holbrey, *Clean Prod. Proc.*, **1999**, 1, 223.
- [43]. P. Wasserscheid, T. Welton (eds), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [44]. R. Sheldon, *Chem. Commun.*, **2001**, 2399-2407.
- [45]. R. D. Rogers, K. R. Seddon, In *Ionic Liquids, Industrial Applications for Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washington, DC, 2002*.
- [46]. Ali. Zahid, C. F. Poole, *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1052, 199-204.
- [47]. M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2004**, 1828-1829.
- [48]. C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 18, 275-297.
- [49]. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, **2001**, 2010-2011.
- [50]. H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Chem. Commun.*, **2002**, 1-4.
- [51]. V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, L116-L118.
- [52]. P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168-1178.
- [53]. J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott, D.R. MacFarlane, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1504-1510.
- [54]. W. Xu, L-M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 11749-11756.
- [55]. W. Xu, C. A. Angell, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001**, 4, E1-E4.
- [56]. D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.*, **2001**, 1430-1431.
- [57]. C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El Kissi, J. Guindet, J-Y. Sanchez, *J. Power Sources*, **2006**, 153, 198-209.
- [58]. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263-1264.
- [59]. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 965-967.
- [60]. C. A. Angell, N. Byrne, J-P. Belieres, *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40, 1228-1236.
- [61]. A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, H. Ohno, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1103-1107.
- [62]. K. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **1997**, 68, 351-356.
- [63]. M. Matsunaga, Y. Inoue, M. Morimitsu, K. Hosokawa, *Proc. Electrochem. Soc.*, **1993**, 93, 507.
- [64]. K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 145-147.
- [65]. J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.*, **1994**, 299-300.
- [66]. H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3949-3952.

- [67]. A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122,7264-7272.
- [68]. J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8858-8864.
- [69]. K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43,1281-1288.
- [70]. J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Ionics*, **1997**, 3, 356-362.
- [71]. D. R. MacFarlane, J. Sun, M. Forsyth, P. Meakin, N. Amini, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4164-4170.
- [72]. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40, 1165-1173.
- [73]. M. A. B. H. Susan, M. Yoo, H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 836-837.
- [74]. M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15411-15419.
- [75]. W. Xu, C. A. Angell, *Science*, **2003**, 302, 422-425.
- [76]. H. Matsuoka, H. Nakamoto, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4015-4021.
- [77]. H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 2833-2839.
- [78]. M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15411-15419.
- [79]. C. A. Angell, N. Byrne, J-P. Belieres, *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40, 1228-1236.
- [80]. P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168-1178.
- [81]. R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 105, 221-227.
- [82]. D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4164-4170.
- [83]. C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 18, 275-297.
- [84]. V. R. Ngo, K. Le Compte, L. Hargen, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, 357-358, 97-102.
- [85]. F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2101-2116.
- [86]. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391-1398.
- [87]. L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3671-3677.
- [88]. S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105,9663-9668.
- [89]. B-R. Hyun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 7579-7585.
- [90]. H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 2833-2839.
- [91]. C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 18, 275-297.
- [92]. M. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**,938-939.
- [93]. M. A. B. H. Susan, M. Yoo, H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 836-837.
- [94]. J. Zhang, A. M. Bond, *Analyst*, **2005**, 130, 1132-1147.
- [95]. U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 1009-1015.

A decorative border consisting of a repeating geometric pattern of small, interconnected circles and lines, forming a grid-like structure with some irregularities. This border surrounds the central text.

# Chapitre II

### Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions et des concepts de bases de la thermodynamique des équilibres entre les phases, qui sont utiles dans ce travail. On présente les modèles UNIQUAC et NRTL.

### II.1 Prédiction et optimisation des équilibres de phases liquides :

La connaissance et la maîtrise du calcul des équilibres de phases sont primordiales pour la simulation, l'optimisation et le contrôle des procédés chimiques qui mettent en jeu un contact entre deux ou plusieurs phases [1-3]. Avant l'atteinte de l'état d'équilibre, un transfert de matière a eu lieu entre les phases en contact, jusqu'à ce qu'il y ait égalité des potentiels chimiques des espèces présentes dans la solution [4]. Donc l'état d'équilibre est caractérisé par une pression, température et composition uniformes dans chaque phase du système. Ces compositions sont appelées les données de l'équilibre liquide-liquide, l'étude des équilibres de phases des systèmes binaires, ternaires ou quaternaires sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent nécessaire pour le dimensionnement, l'optimisation et le contrôle de procédé [5,6]. Du fait de forts écarts à l'idéalité dans ces systèmes, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC,...) précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques.

### II.2. Modélisation des équilibres entre les phases liquides :

Dans l'extraction liquide-liquide, on est souvent en face à un problème d'équilibre entre les deux phases, la modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels. Cependant, pour arriver à obtenir un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation des modèles thermodynamiques est presque inévitable.

### II.2.1. Modeles thermodynamiques pour les systemes non electrolytes :

Pour les systèmes non électrolytes, les modèles thermodynamiques les plus utilisés sont : le modèle de Wilson, le modèle UNIQUAC, le modèle NRTL et le modèle UNIFAC,....

Wilson [27] dans son modèle tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Ces fractions sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables a été appliquée par Orye [28] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non-idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Cependant comme indiqué par Scatchard [29], l'adaptation de l'équation proposée aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire.

Le modèle NRTL (The Non Random Two Liquid Equation) proposé par Renon [30,31] assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Il tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent d'une façon non aléatoire. En fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Le modèle NRTL donne une meilleure corrélation pour tous les types de mélange.

Abrams et Prausnitz [32] ont dérivé à partir de la mécanique statistique, une nouvelle expression pour l'énergie libre d'excès pour les mélanges de molécules qui diffèrent largement dans la taille et la forme. Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) proposé par Prausnitz considère le système comme étant un ensemble de molécules et comme dans les modèles de Wilson et NRTL, des concentrations locales sont employées. Le modèle UNIQUAC se compose de deux termes: un terme combinatoire qui prend en considération la différence de la taille et de la forme des molécules, et un deuxième terme résiduel qui tient en compte des interactions entre molécules. Abrams et Prausnitz ont constaté que pour les systèmes liquide-vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle et avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et multi constituants de non-électrolytes tel que : les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, ...etc. Le modèle UNIFAC

(UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) proposé par Fredenslund [33] est une extension de la théorie UNIQUAC des mélanges liquides.

L'idée fondamentale du développement de cette théorie est que tandis qu'il y a des milliers de constituants chimiques d'intérêt fondamental pour la technologie chimique, le nombre des groupes fonctionnels qui constituent ces composés est beaucoup plus petit. Par conséquent, si on suppose que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, on obtient une technique possible pour corrélérer les propriétés d'un très grand nombre de fluides en termes d'un nombre beaucoup plus restreint de paramètres qui caractérisent la contribution des différents groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multiconstituants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau, les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275°K à 400°K.

### II.3. Modélisation des équilibres de phases par les modèles NRTL et UNIQUAC

Les systèmes ternaires sont fortement non idéal, la description rigoureuse des équilibres liquide-liquide pour un tel mélange passe par la détermination des coefficients d'activité des espèces en solution, ces coefficients sont généralement déterminés par des modèles thermodynamiques, ces modèles sont élaborés afin de tenir compte de la non idéalité des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité  $\gamma_i$ .

L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par:

$$G(T, P, x) = G^{id}(T, P, x) + RT \sum_{i=1}^{Nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (2.1)$$

Où la quantité

$$G^E(T, P, x) = RT \sum_{i=1}^{Nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (2.2)$$

correspond à l'énergie de Gibbs molaire d'excès du mélange.

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux.

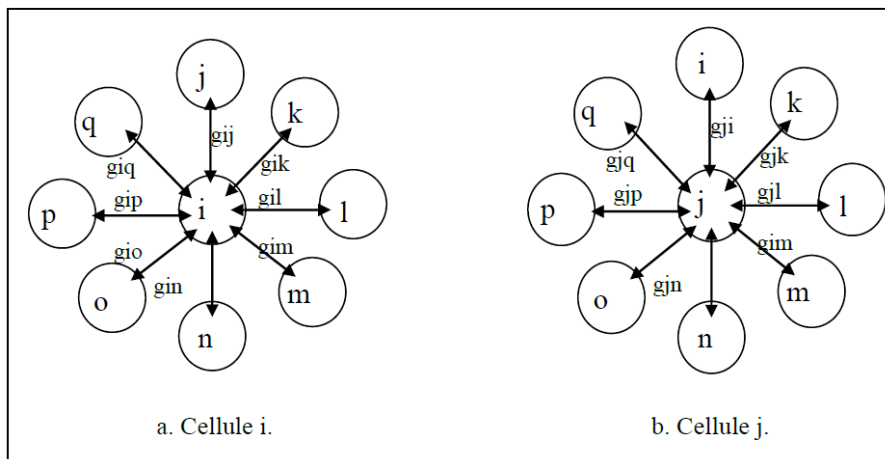
Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leurs paramètres.

Il faut noter que les modèles les plus fiables et qui ont été utilisés pour la modélisation des équilibres de phases, sont basés sur les modèles NRTL et UNIQUAC qui sont décrits dans la section suivante :

**II.3.1. Forme générale du modèle NRTL pour les solutions non électrolytiques**

Proposé par Renon et Prausnitz en 1968 [7], ce modèle introduit le concept de « concentration molaire locale », basé sur une hypothèse de répartition non aléatoire des molécules similaire à celle de G.M.Wilson [8] dans une généralisation du modèle à deux liquides de R .L.Scott [9] élaboré pour les mélanges binaires.

Ce modèle moléculaire considère, pour un mélange de  $n$  constituant,  $n$  cellules élémentaires différentes selon la molécule occupant son centre.



**Figure II.1 :** Cellule élémentaire d'un mélange à « n » constituants.

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la répartition des molécules 1, 2,..., j,..., k,...n autour de la molécule centrale i, on suppose que les fractions molaires locales  $x_{ji}$  et  $x_{ii}$  (probabilité de trouver une molécule j ou i, première d'une molécule i) sont liée par la relation :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ii}}{RT}\right)} \tag{2.3}$$

Les  $g_{ji}$  et  $g_{ii}$  sont les paramètres d'enthalpie libre pour les interactions  $j-i$  et  $i-i$ .

$\alpha_{ji}$  Caractérise la répartition non aléatoire des molécules  $j$  autour de la molécule centrale  $i$ .

$x_j$  et  $x_i$  sont les fractions molaires globales des constituants  $j$  et  $i$  dans le mélange.

On pose de plus que  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

Donc on peut écrire :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

En remarquant que pour une cellule  $i$ ,  $\sum_k x_{ki} = 1$  on en déduit les valeurs des concentrations molaires locales :

$$x_{ji} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \cdot \exp\left(-\alpha_{ki} \cdot \frac{C_{ki}}{RT}\right)} \quad (2.5)$$

On a fait apparaître dans l'expression précédente les trois paramètres NRTL valables à la température  $T$  pour un couple  $i-j$  de la cellule. Ces paramètres sont :

$$\alpha_{ji}, C_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \text{ et } C_{ij} = g_{ji} - g_{ii}$$

L'enthalpie libre molaire d'une cellule ayant  $i$  dans son centre est la somme des enthalpies libres de chacun des couples  $i-j$  de cette cellule, dans le mélange on a:

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (2.6)$$

$$\text{Et dans le liquide pur : } g_{pur}^i = g_{ii}$$

L'énergie libre molaire d'excès d'un mélange de  $n$  constituants est la somme des  $n$  variations d'énergie libre liées au transfert de  $x_i$  molécule du constituant  $i$  d'une cellule de liquide  $i$  pur à une cellule prise dans le mélange et ayant une molécule  $i$  en son centre :

$$g^E = \sum x_i \cdot (g^{(i)} - g_{pur}^{(i)}) \quad (2.7)$$



Ce qui peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales en faisant apparaître les paramètres NRTL :

$$g^E = RT \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (2.8)$$

$$\text{D'ou : } G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right) \text{ et } \tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (2.9)$$

L'extension de l'équation NRTL pour permettre son utilisation comme expression  $g^E(T,x)$  dans un large domaine de température consiste à prendre pour les paramètres  $C_{ji}$  et  $\alpha_{ji}$  des fonction linéaires de la température ,ce qui porte à six le nombre de paramètres NRTL par couple de constituants dans le mélange :

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} = C_{ji}^c + C_{ji}^T \cdot (T-273.15)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^c + \alpha_{ji}^T \cdot (T-273.15)$$

Les paramètres  $C_{ji}^c$  et  $\alpha_{ji}^c$  représente la valeur des paramètres a 0°C et les paramètres  $C_{ji}^T$  et  $\alpha_{ji}^T$  leur dépendance avec la température.

De l'expression de l'énergie libre d'excès, on peut déduire les coefficients d'activités dans le mélange comme suit :

$$\ln \gamma = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (2.10)$$

La sommation dans l'équation (II.46) porte sur tous les constituants présents dans la solution. Les paramètres  $(g_{ji} - g_{ii})$  et  $\alpha_{ji}$  peuvent être obtenus à partir des données binaires des équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur.

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges non électrolytes. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquides vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. L'équation NRTL a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donné) pour donner une bonne représentation de fortes déviations à l'idéalité incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes non électrolytes. Son extension aux mélanges multicomposants ne nécessite pas de

paramètres additionnels ; Uniquement des paramètres pour des interactions binaires qui nécessitent d'être connus afin de calculer la propriété de n'importe quel mélange de non électrolytes [10].

### II.3.2. Forme générale du modèle UNIQUAC pour les solutions non électrolytiques

Tout comme l'autre modèle cité précédemment, le modèle UNIQUAC se caractérise par une expression de l'enthalpie libre d'excès contenant des paramètres binaires dont la valeur doit être déterminée à partir de données expérimentales relatives, pour l'essentiel, aux équilibres liquide-liquide des mélanges. L'avantage de ce type de méthodes réside dans le caractère prédictif des propriétés d'équilibre pour des systèmes plus complexes (ternaire et plus). Dans le calcul des équilibres liquide-vapeur ou liquide-liquide, l'équation de Wilson et les modèles NRTL et UNIQUAC conduisent à des résultats comparables. Il est choisi de décrire ici la méthode UNIQUAC, fondée sur le concept de composition locale par Abrams et Prausnitz [11,12] en 1975, et reprise en 1978 par Maurer et Prausnitz [13].

Le modèle UNIQUAC (**UNI**versal **QU**asi **Ch**emical theory) décrit l'enthalpie libre d'excès comme la somme de deux termes : un terme de contribution entropique (ou combinatoire) qui tient compte de la taille et de la forme des molécules dans le mélange, et un terme de contribution enthalpique (ou résiduelle) qui décrit les forces d'interaction intermoléculaires. La distinction entre ces deux contributions est nécessaire car la non idéalité d'une phase liquide, induite par la taille et la forme des molécules ne peut être seulement associée des interactions énergétiques [14].

Les équations du modèle sont (Prausnitz et coll., 1998) : [15 ]

$$\frac{g^E}{R.T} = \frac{g_{Co}^E}{R.T} + \frac{g_{Re}^E}{R.T} \quad (2.11)$$

Où

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Co} + \ln \gamma_i^{Re} \quad (2.12)$$

Avec

$$\ln \gamma_i^{Co} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

(2.13)

et

$$\ln \gamma_i^{Re} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

(2.14)

$z$ , est le nombre de coordination égal à 10 dans le modèle UNIQUAC, et  $l_i$  est un paramètre relatif au constituant  $i$  donné par l'expression suivante :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

(2.15)

La taille et la forme des molécules sont prises en compte respectivement dans le terme de fraction volumique moléculaire  $\phi_i$  et dans le terme de fraction surfacique moléculaire  $\theta_i$  pour chaque composant  $i$ . Ils ont été définis par Flory et Huggins par les équations:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j}$$

(2.16)

Les paramètres  $r_i$  et  $q_i$  sont liés à la structure de la molécule. Ils sont obtenus à partir de la somme des paramètres de surface,  $R^k$  et de volume,  $Q^k$  de chaque groupement fonctionnel de la molécule :

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \text{ et } q_i = \sum_k v_k^i Q_k$$

(2.17)

ou  $v_k^i$  est le nombre de groupements fonctionnels de type  $k$  dans la molécule  $i$ . Les paramètres  $R^k$  et  $Q^k$  sont obtenus à partir des volumes  $V_k$  et des surfaces  $A_k$  de van der Waals [16].

$$( R^k = V_k / 15.17 ; Q^k = A_k / 2.5)$$

Les paramètres d'interactions binaires,  $\tau_{ij}$  interviennent uniquement dans le terme de contribution Enthalpique du modèle UNIQUAC (équation II.50). Suivant les

recommandations de *Holerbaum and Gmehling* [17], ils sont souvent dépendants de la température et doivent être introduits de la manière suivante :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{-A'_{ij}}{R.T}\right) \quad (2.18)$$

$$u_{ij} - u_{ii} = \Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$$

Où a, b, c et u sont les paramètres du modèles UNIQUAC.

#### II.4. Estimation des paramètres d'interaction binaire du NRTL et UNIQUAC :

Le calcul des paramètres d'interaction binaire est performé selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objective exprimée, pour le cas de ce travail, sous la forme suivante [18]:

$$\min f = -\sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} W_{ijk} (x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{Exp})^2 \quad (2.19)$$

Où  $W_{ijk}$  est le facteur de poids du composant  $i$  de la phase  $j$  pour le droit d'équilibre  $k^{eme}$ , et  $x^{cal}$  et  $x^{exp}$  dénote les compositions calculées et expérimentales, respectivement.

La régression de ces paramètres a été réalisée par minimisation des écarts relatifs entre les compositions expérimentales et celles calculées pour le système. Ce calcul est réalisé par le biais de méthodes d'optimisations sans ou avec contraintes, telles que celles basées sur les algorithmes génétiques, la méthode de recuit simulé, la méthode d'harmonie ...etc.

Les paramètres d'interaction binaire ainsi obtenus sont donnés dans le chapitre IV. Ainsi les notions de bases et les techniques d'optimisation utilisées dans ce travail sont résumées dans le chapitre III.

#### II.5. Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou **Root Mean Square Deviation (RMSD)** qui définie comme suivante [19]:

$$RMSD = \left(\frac{-f}{N_p \cdot N_b \cdot N_c}\right)^{0.5} \quad (2.20)$$

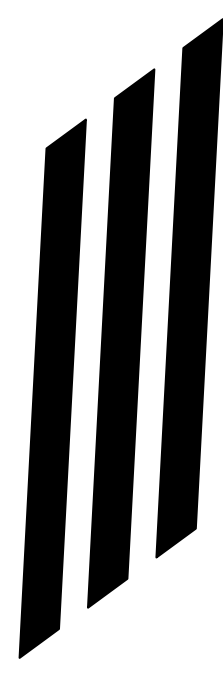
Où,  $N_p$ ,  $N_b$  et  $N_c$  sont le nombre de : phase, binodale et constituant respectivement.

## Références de chapitre II

- [1] John M. Prausnitz, Frederico W. Tavares, *AIChE J.* 50 (2004) 739–761.
- [2] Grossaman, I.E, Sargent.R.W.H. Optimal design of chemical plants with uncertain parameters, *AIChE J.* , 24(6):1021-1028, 1978.
- [3] Guor-Shiarn SHYU., Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A&M Universty (1995).
- [4] Null,H.R. Phase Equilibrium in process design,1970, John Wiley and sons, New York, NY
- [5] W.R. Esposito, C.A. Floudas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1841–1858.
- [6] P. Englezos, N. Kalogerakis, *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*, Marcel-Dekker, New York, 2001
- [7] Renon, H., and J. M. Prausnitz, Local Comositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 1968, 14, 135.
- [8] Scatchard, G., and G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 133.
- [9] Scott.R.L., *J.Chem.Phys.*1956, 25, 193.
- [10] Kang, Choon-Hyoung,. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase two-polymer systems, Ph.D Thesis, university of Delaware,(1988)
- [11] Abrams D.S, Prausnitz J.M. *Aiche.j*, 21-116 (1975).
- [12] Abram.D .S; Prausnitz .J. M, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems.* *AIChE J .USA*, 21, no 1, p.1975, 116-28.
- [13] G. Maurer and J. M. Prausnitz. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation., *Fluid Phase Equilibria*, 2(2) :91–99, 1978.
- [14] Sébastien Teychené,. *Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe*, Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2004).
- [15] Prausnitz, J. M., R. N. Lechenthaler and E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria," 3rd ed., Prentice-Hall (1999).
- [16] Bondi, A. *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses.* J. Wiley & sons, New York, 1968.
- [17] K. Fischer, J. Gmehling., Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 112, Issue 1, November 1995, Pages 1-22

- [18] S.A. Ahmad, R.S. Tanwar, R.K. Gupta, A. Khanna. Interaction parameters for multi-component aromatic extraction with sulfolane, *Fluid Phase Equilibria* 220 (2004), pp.189-198
  
- [19] M. Mohsen-Nia et al, Liquid + liquid equilibria for ternary mixtures of (solvent + aromatic hydrocarbon + alkane), *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 1111-1118.

# Chapitre III



**III.1. Introduction**

L'optimisation joue un rôle très important dans le domaine de génie des procédés, elle cherche à analyser et à résoudre analytiquement ou numériquement les problèmes qui consistent à déterminer la meilleure solution d'un ensemble des solutions.

Aujourd'hui, tous les problèmes de génie des procédés décrits par un modèle mathématique sont optimisés. La qualité des résultats et des prédictions dépend de la pertinence de l'algorithme d'optimisation, de l'efficacité de l'algorithme et des moyens pour le traitement numérique.

L'optimisation de l'équilibre liquide-liquide est un travail très important sur le plan de la conception d'équipements de séparation tels que : distillation, extraction, absorption. Les algorithmes génétiques (AG) figurent parmi les méthodes non-déterministes qui sont capables de maîtriser de telles situations. Ce chapitre est dédié à l'optimisation à l'aide des AG.

**III.2. Les algorithmes génétiques****III.2.1. Définitions**

Les AG sont des algorithmes d'optimisation stochastique qui s'inspirent fortement des mécanismes de l'évolution biologique liés aux principes de sélection et d'évolution naturelle pour les transposer à la recherche de solutions adaptées au problème qu'on cherche à optimiser.

Un AG fera évoluer un ensemble de solutions, appelé population, aléatoirement initialisé, dans le but de guider efficacement la recherche vers de bonnes solutions dans l'espace de recherche. La recherche est réglée par trois opérateurs qui sont appliqués successivement pendant deux phases : la phase de coopération qui fait appel aux opérateurs de sélection et de croisement et la phase d'adaptation individuelle qui fait appel à l'opérateur de mutation pour générer de nouveaux gènes. Pendant la phase de coopération, les solutions sont comparées puis combinées entre elles pour produire de nouvelles solutions admissibles qui héritent des caractéristiques prédominantes contenues dans les solutions de la population courante.

Les AG utilisent un codage des éléments de l'espace de recherche et non pas les éléments eux-mêmes. Cette étape associe à chacun des points de l'espace de recherche une



structure de données, appelée chromosome, qui synthétise toute l'information liée à ces derniers.

### III.2.2 Organisation des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques manipulent en général un codage des paramètres. La première étape dans la mise en œuvre d'un algorithme génétique consiste à définir et à coder convenablement le problème. A chaque paramètre (ou variable)  $X_k$

Du problème à optimiser, correspond un gène. Le gène est défini par une séquence de symboles (nombres binaires, nombres entiers, alphabet, etc.) de longueur  $n_b$  l'équivalent de l'ADN génétique. Un ensemble de gènes (les variables du problème) forme un *chromosome* (figure IV.1). Si le problème à résoudre comporte une seule variable, alors le chromosome comportant un seul gène [1]

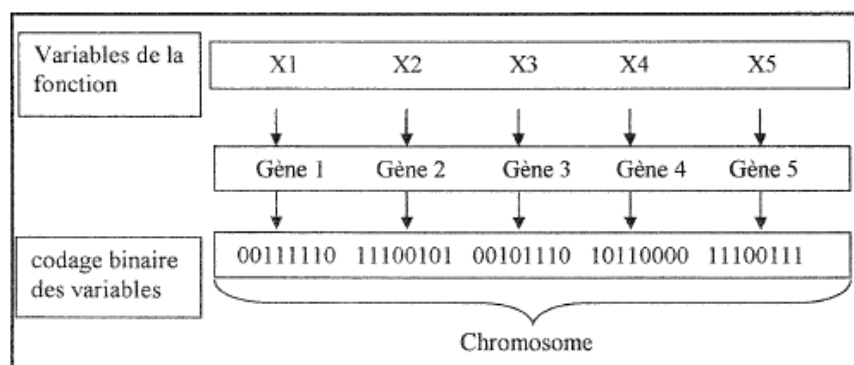


Figure (IV.1) : structure d'un chromosome

La *population* est un ensemble de plusieurs chromosomes simulant différentes solutions potentielles au problème d'optimisation.

### III.2.3. Fonctionnement d'un algorithme génétique

La structure générale de fonctionnement d'un algorithme génétique décrite par *Mélanie* en 1996[2] est la suivante :

- 1- génération aléatoire d'une population de chromosomes.
- 2- Evaluation de la fonction objective (fitness) de chaque chromosome.
- 3- Création d'une nouvelle population en répétant les étapes suivantes jusqu'à ce que la nouvelle population soit complète :
  - a) sélection de deux chromosomes parents en fonction de leur fitness.

- b) Avec une probabilité de croisement, croiser les deux parents pour former deux nouveaux chromosomes (enfants). Si les deux parents ne sont pas croiser, les enfants sont une réplique exacte des parents
  - c) Avec une probabilité de mutation, muter les nouveaux enfants.
  - d) Placer les deux nouveaux enfants dans la population.
- 4- utilisation de la nouvelle population pour la prochaine exécution de l'algorithme.
  - 5- Si la condition d'arrêt est satisfaite, alors arrêter la recherche et retenir la meilleure solution. Dans le cas contraire, continuer à l'étape 6.
  - 6- Retourner à l'étape 2.

Chaque itération de cette procédure est appelée *génération*. L'ensemble de toutes les générations est appelé *lancement*. A la fin d'un lancement il y a souvent dans la population finale un ou plusieurs chromosomes hautement adaptés à la fonction. La procédure décrite ci-dessus est la base de la plupart des applications des algorithmes génétiques.

#### **III.2.4. Opérateurs génétiques :**

Les opérateurs génétiques permettent de manipuler la population, ils ne travaillent pas seulement sur un individu, mais sur l'ensemble de la population. Les opérateurs génétiques jouent un rôle important dans la réussite d'un AG. Les principaux sont l'opérateur de sélection, l'opérateur de croisement et l'opérateur de mutation.

Chacun de ces opérateurs agit selon certains critères qui leur sont propres. Ces opérateurs effectuent un processus qui modifie la nature de l'individu, ce changement a pour but de trouver une meilleure combinaison des individus et ainsi trouver une solution optimale [3].

##### **III.2.4.1. Génération de la population initiale :**

Un des avantages des algorithmes génétiques sur les autres méthodes d'optimisation est qu'ils manipulent simultanément un ensemble de solutions et non une solution unique

Ils commencent avec plusieurs solutions représentées par les chromosomes. Ces chromosomes dont le nombre est constant (fixé par l'opérateur) sont généralement générés de façon aléatoire. Chaque chromosome est considéré être une solution potentielle au problème posé. Cette population initiale servira au lancement de l'algorithme génétique et évoluera d'une génération à une autre grâce à des opérations simples qui ne font intervenir que des copies et des échanges de morceaux de chromosomes. Il s'agit de la reproduction qui fait appel aux opérateurs de croisement de mutation et de sélection [4].

**III.2.4.2. La sélection :**

La procédure de recherche par les algorithmes génétiques est une procédure itérative qui manipule une population initiale de solutions arbitraires pour l'amener vers un état où les individus de la population sont améliorés. L'évolution de la population vers l'optimum est due à des opérations de croisement, de mutation et de sélection, qui sont effectuées à chaque à chaque génération. Si la sélection s'opère à partir de la fonction d'adaptation, alors la population tend à s'améliorer. Selon la théorie de Darwin sur l'évolution, ce sont les meilleurs individus (ceux qui sont adaptés à l'environnement) qui survivent et procréent. Les chromosomes qui sont sélectionnés pour former la nouvelle génération sont donc sélectionnés en fonction de leur adaptation (*fitness*). Un individu a d'autant plus de chance d'être sélectionné qu'il présente une performance élevée.

Il semble que deux éléments guident le processus d'évolution dans la recherche génétique. Il s'agit de la pression de sélection et de la diversité de la population. La pression de sélection définit en quelque sorte un degré d'adaptation que doit avoir un chromosome pour être sélectionné comme une solution prometteuse. La diversité de la population se mesure par la similitude des gènes des chromosomes. Plus la population comporte des chromosomes qui se ressemblent, moins on explore l'espace de solutions. Ces deux facteurs sont intimement liés : Ainsi, une augmentation de la pression de sélection entraîne la diminution de la diversité génétique de la population et vice versa. En d'autres termes, une forte pression de sélection peut entraîner une convergence prématurée vers la solution. Une pression de sélection faible peut cependant entraîner une recherche inefficace. Il est donc important de trouver le juste équilibre entre ces deux facteurs.

Plusieurs techniques de sélection peuvent être utilisées pour la sélection des meilleurs chromosomes en vue de la reproduction. Citons entre autres la méthode de la 'roue biaisée', la méthode de 'Boltzmann', la méthode 'par tournoi', la méthode de 'classement', la méthode de 'mise à l'échelle', etc. nous décrivons ici trois méthodes de sélection, notamment les méthodes de la roulette, de classement et de tournois.

**III.2.4.2.1. La méthode de roulette :**

Les chromosomes qui participent à la reproduction sont sélectionnés en fonction de leur *fitness*. Nous pouvons illustrer cette méthode par une cible divisée en plusieurs secteurs, chacun ayant une largeur proportionnelle au fitness du chromosome qui lui est associé (voir la figure IV.2). Supposons que pour sélectionner un secteur, nous tirons une flèche sur la cible. Evidemment, les secteurs ayant une plus grande surface auront une chance plus élevée d'être sélectionnés. A la figure IV.2, nous présentons une cible divisée en 4 secteurs de largeurs proportionnelles aux fitness (arbitraires), de la 4 chromosomes donnés.

Nous pouvons voir que le secteur 2 représente à elle seule près de 80% de la cible. Le chromosome qui lui est associé est un *super individu* qui aura plus de chance d'être sélectionné plusieurs fois pour participer à la reproduction. Il s'ensuit alors que les individus dans les générations futures seront essentiellement constitués de ses descendants. En quelques générations, le super individu peut provoquer l'élimination complète de ses congénères. On obtient alors une population homogène contenant un seul type d'individu, conduisant à une convergence prématurée vers un optimum, probablement local [5].

Exemple de fitness :

1 : 0.25

2 : 10.528

3 : 1.256

4 : 0.985

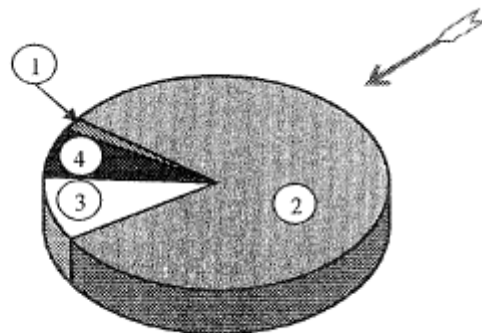


Figure (IV.2) : cible divisée en secteurs proportionnels au fitness

La méthode de sélection de la roulette peut être simulée par l'algorithme suivant :

- 1- calculer la somme (SOM) des fitness de tous les chromosomes
- 2- Générer un nombre aléatoire ( $\alpha$ ) dans l'intervalle (0,SOM)
- 3- Parcourir la population en faisant la sommation des fitness des chromosomes. Dès que la somme (SOM) devient supérieure à ( $\alpha$ ), arrêter et sélectionner le chromosome se trouvant à cet emplacement.

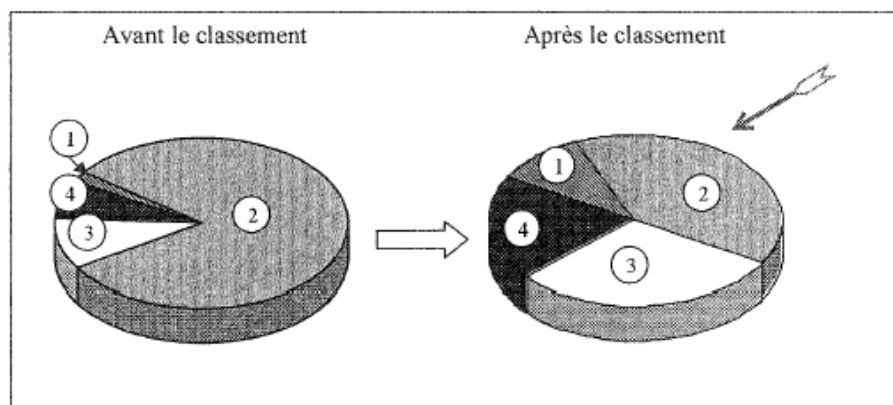
#### III.2.4.2.2. La méthode du classement par range:

C'est une méthode qui permet de corriger la méthode précédente, en empêchant les individus 'forts' d'éliminer les plus 'faibles'. Elle modifie les fitness originaux afin de réduire ou d'amplifier artificiellement les écarts individus. La méthode de classement procède d'abord à un classement des chromosomes en fonction de leurs fitness. Ensuite chaque chromosome reçoit la valeur 1, le suivant reçoit la valeur 2 et ainsi de suite jusqu'au meilleur qui reçoit la valeur de fitness de classement égale au nombre de chromosomes dans la population. En utilisant l'exemple des fitness de la méthode précédente (figure IV.2), nous présentons la procédure d'attribution des fitness dans la méthode de classement (figure IV.3).

Fitness originaux	Rang	Fitness attribués
Chromosome 1 : 0.25	1	Chromosome 1 : 1.0
Chromosome 2 : 10.528	4	Chromosome 2 : 4.0
Chromosome 3 : 1.256	3	Chromosome 3 : 3.0
Chromosome 4 : 0.985	2	Chromosome 4 : 2.0

**Figure (IV.3) :** Attribution des fitness de classement

La sélection n'opère plus sur le fitness réel du chromosome, mais sur le fitness de classement. A la figure IV.4, nous pouvons voir comment la situation change en procédant par la méthode du classement. Après le classement, un plus grand nombre de chromosomes a la chance d'être sélectionné. Cette méthode permet d'éviter les effets des super individus, mais en contrepartie, elle peut contribuer à ralentir la convergence, parce que le meilleur chromosome ne diffère pas beaucoup des autres.



**Figure (IV.4) :** cible divisée en secteurs proportionnels aux fitness de classement

## III.2.4.2.3. Sélections par tournois :

Cette technique consiste à partir de  $n$  individus de choisir le meilleur individu qui pourra participer à un tournoi, on organise autant de tournois qu'il y a d'individus à sélectionner. Le nombre  $n$  permet de donner plus ou moins de chance aux individus moins forts. Avec un nombre élevé de participation, un individu faible est presque sur de prendre lors tournoi [6].

## III.2.4.3. Le croisement :

Le croisement est motivé par l'espoir que la nouvelle population sera meilleure que l'ancienne. C'est une opération qui permet d'exploiter les meilleurs chromosomes de l'espace de solution. Le croisement est défini par la probabilité de croisement ( $P_c$ ) dont la valeur est généralement fixée par l'opérateur. La procédure du croisement est effectuée de la façon suivante : deux chromosomes parents sont sélectionnés de façon arbitraire et un mécanisme de tirage au sort est ensuite employé. Si un nombre aléatoire (entre 0 et 1) généré par l'algorithme est inférieur ou égal à ( $P_c$ ), les deux chromosomes parents doivent subir un croisement. Une position arbitraire ( $k_c$ ) est déterminée le long de la chaîne de caractères ( $1, \lambda - 1$ ) de ces chromosomes et deux nouveaux chromosomes enfants sont alors créés en échangeant tous les caractères compris entre la position 1 et ( $k_c$ ) des chromosomes parents. Si le nombre aléatoire généré par l'algorithme est supérieur à ( $P_c$ ), alors aucun croisement n'est admis pour ce couple de chromosomes parents.

Les nouveaux enfants reproduits sont une copie exacte des parents.

Si la probabilité de croisement est fixée à  $P_c = 1$  (soit 100%), alors tous les enfants sont reproduits par croisement. Si elle est fixée à  $P_c = 0$  (soit 0%), aucun chromosome enfant n'est issu d'un croisement de deux parents.

La première étape du croisement est de déterminer un point de coupure, à partir du point, on sépare les gènes des chromosomes pour les échanger avec l'autre chromosome, on obtiendra deux nouveaux chromosomes. La figure (IV.5) donne le résultat de croisement entre deux chromosomes parents (A,B) donnant naissance à deux enfants (A' et B').

Chaque nouveau chromosome (enfant) ainsi créé combine les caractéristiques de deux chromosomes parents [7].

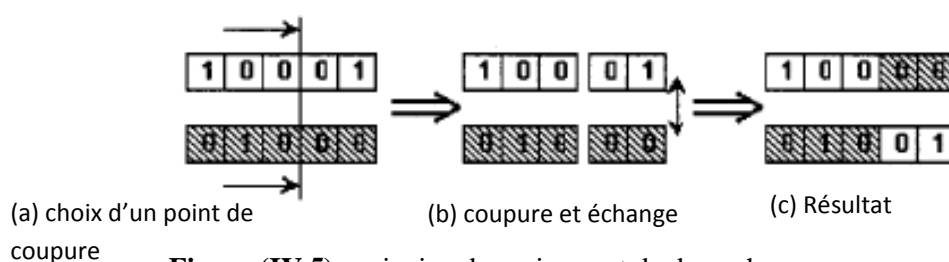


Figure (IV.5) : principe du croisement de deux chromosomes

Le croisement permet donc l'exploiter les ressources existantes tandis que la mutation permet de chercher de nouvelles variétés.

Il existe plusieurs méthodes de croisement :

**III.2.4.3.1. Croisement à un point :**

A partir d'un point de coupure, choisi au hasard, sur deux génotypes, on échange les parties situées après le point de coupure choisi pour permettre de créer de nouveaux génotypes. La figure (IV-6) illustre le cheminement du croisement à un point de coupure.

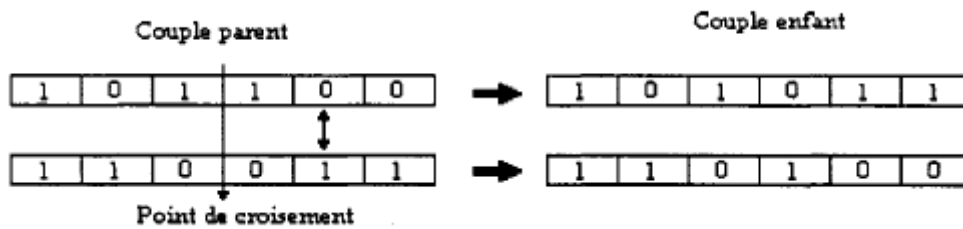


Figure (IV.6) : croisement à un point.

**III.2.4.3.2. Croisement à deux points :**

Selon le hasard, on choisit deux points de croisement et on échange les parties entre les deux-points. La figure (IV-7) illustre le cheminement du croisement à deux points de coupure.

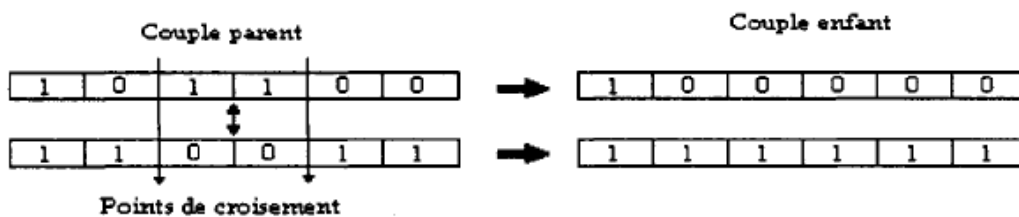


Figure (IV.7) : croisement à deux points.

**III.2.4.3.3. Croisement à k points :**

Cette méthode de croisement consiste en une génération à k points de coupure de la méthode de croisement à deux-points. La figure (IV-8) illustre le cheminement du croisement à k points de coupure, dans cet exemple k=4 [3].

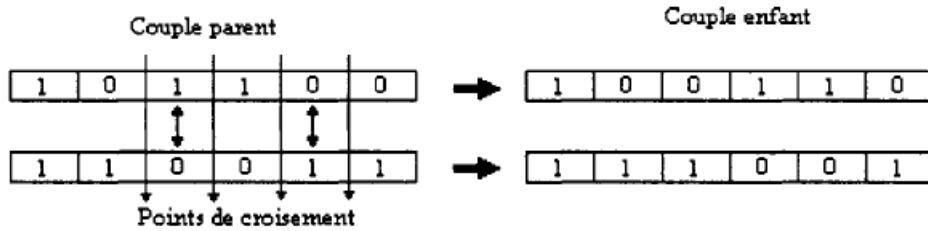


Figure (IV.8) : croisement à k points.

III.2.4.3.4. Croisement uniforme

Le croisement uniforme peut être vu comme un croisement multipoint avec un nombre de points de coupure qui n'est pas connu a priori. On utilise un masque binaire de la même longueur que les génotypes qui est généré aléatoirement pour chaque couple. On applique un masque sur les deux individus, ce masque doit être de même taille que le génotype. Par la suite, on applique les opérations de base, on échange des parties du génotype. Un « 0 » à la nième position du masque laisse inchangé les symboles à la nième position des deux génotypes, un « 1 » déclenche un échange des symboles correspondants. Le masque est généré aléatoirement. La figure (IV-9) illustre le cheminement du croisement uniforme.

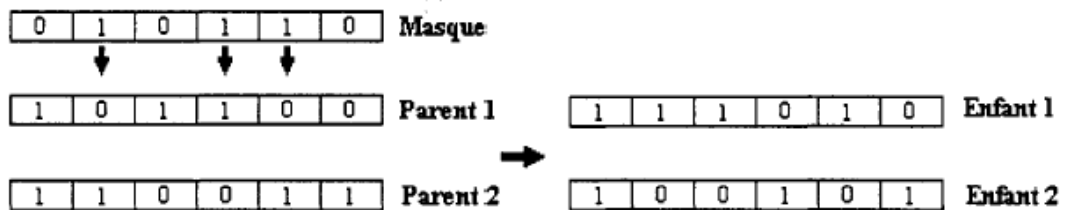


Figure (2.9) : Croisement uniforme

III.2.4.4. La mutation :

La mutation est une altération occasionnelle et aléatoire d'une position dans la chaîne de caractères des enfants issus de l'étape de croisement. Le paramètre principal de la mutation est la probabilité de mutation ( $P_m$ ) qui est fixée par l'opérateur. Dans cette étape, un tirage au sort est effectué pour chaque chromosome enfant en générant un nombre aléatoire compris entre 1 et 0. si le nombre aléatoire généré est inférieur à ( $P_m$ ), le chromosome subit une mutation. Dans un codage binaire, un ou plusieurs bits sont inversée, ainsi 0 devient 1 et 1 devient 0. Si le nombre aléatoire du tirage au sort est supérieur à ( $P_m$ ), le chromosome ne subit aucune modification.

Une probabilité de mutation  $P_m = 1$  (soit 100%) entraîne une mutation de tous les chromosomes de la population. Si elle vaut 0 (soit 0%), aucun changement n'intervient dans les



chromosomes enfants issus de l'étape de croisement. La mutation empêche généralement l'algorithme génétique de tomber dans un optimum local. Cependant elle ne doit pas être utilisée fréquemment sinon la recherche devient complètement aléatoire.

La figure (IV.10) illustre la mutation du chromosome enfant (A') issu de l'étape de croisement précédent. La mutation de bit situé à la position  $km = 8$  permet d'obtenir un nouveau chromosome (A'') [5].

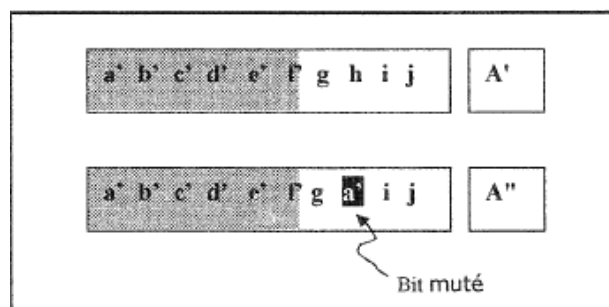


Figure (IV.10) : principe de la mutation d'un chromosome

On peut remarquer qu'aucun croisement entre A et B ne pouvait générer le chromosome A''. La mutation a donc permis de créer une nouvelle variété génétique. Elle apparaît comme une sorte d'exploration dans l'espace des solutions.

Il existe diverses méthodes pour la mutation.

#### III.2.4.4.1. Mutation aléatoire

Dans le cas du codage binaire, c'est une technique population, si un gène qui doit muter est égal à 1, la valeur du gène est inversée à 0, et vice-versa. La figure (IV-11) illustre le fonctionnement de la mutation aléatoire.

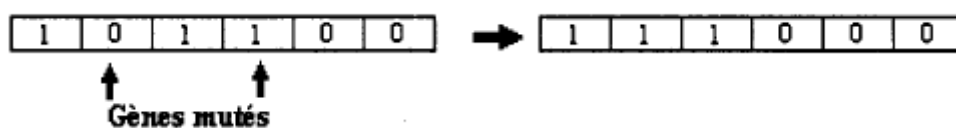


Figure (IV.11) : représentation d'une mutation aléatoire

#### III.2.4.4.2. Mutation uniforme

La mutation uniforme consiste à appliquer un masque sur un individu à l'aide d'une variable aléatoire de distribution uniforme sur l'espace de recherche. La mutation d'un gène quelconque est effectuée lorsque le gène du masque est égal à 1. La figure (IV-12) illustre le fonctionnement de la mutation uniforme.

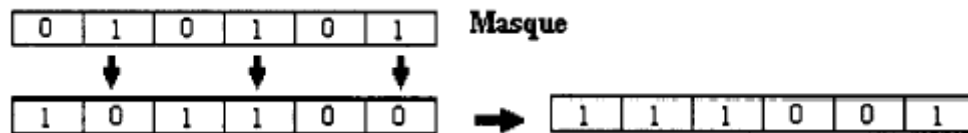


Figure (IV.12) : représentation d'une mutation uniforme

#### III.2.4.5. Remplacement de la population :

Cette opération consiste à incorporer les nouvelles solutions dans la population, chacune des nouvelles solutions est évaluée. Comme dans le processus de l'évolution, les plus forts sont appelés à survivre et les plus faibles sont appelés à mourir. Les solutions qui ont un plus petit facteur de fitness sont appelées à disparaître pour introduire les nouvelles solutions qui sont généralement meilleures [7].

### III.2.5. Les paramètres d'un AG :

Les opérations d'un AG sont guidées par un certain nombre de paramètres fixés à l'avance. La valeur de ces paramètres a une grande influence sur la réussite ou non d'un AG. Les principaux sont :

#### III.2.5.1. La taille de la population

Si la taille est très élevée, le temps de calcul peut s'avérer très important, par contre s'il est trop petit, l'algorithme peut converger rapidement vers une mauvaise solution.

#### III.2.5.2. Le nombre de générations

Le nombre de génération est un paramètre qui permet d'éviter de s'enliser dans une convergence partielle et permet d'arrêter l'AG lorsque le nombre maximal est atteint. Il est préférable qu'il soit assez grand afin de mieux visualiser la convergence de la solution.

**III.2.5.3. La probabilité de croisement :**

La probabilité dépend généralement de la fonction de performance. Plus elle est élevée, plus la population subira des changements importants. En général, cette probabilité est comprise entre 0.5 et 0.9.

**III.2.5.4. La probabilité de mutation :**

Cette probabilité est généralement faible puisqu'un taux élevé risquerait de conduire l'AG vers une solution non optimale.

**Références bibliographiques de chapitre III**

- [1] Goldberg D., Algorithmes génétiques, Adisson Wesley, France, 1994.
- [2] Melanie, M. (1996). An Introduction to Genetic Algorithms. Cambridge, Mass: MIT Press, 205p.
- [3] P. Baudet, C. Azzaro-Pantel, S. Domenech et L. Pibouleau, Algorithmes génétique et modèle de simulation pour l'ordonnancement d'un atelier discontinu de chimie, Congrès d'Ordonnancement, Toulouse, France, Juin 2000.
- [4] Christophe Bontemps, Principes Mathématiques et Utilisations des Algorithmes Génétiques, Congrès d'Ordonnancement, Toulouse, France, Juin 1995.
- [5] Depama Jean, Développement d'un algorithme génétique pour l'optimisation de réseaux des échangeurs de chaleurs, Thèse de Doctorat, université de Montréal, Décembre (2003).
- [6] *THE CHEMICAL ENGINEERS' RESSOURCE PAGE*. Pinch Technology: Basics for the Bedinners. In site de The chemical engineers' ressource page. [En ligne] <http://www.cheresources.com/pinchtech3.html>. (Page consultée le 10 octobre 2007).
- [7] M. Izadifar, O.D. Baik. Application of genetic algorithm for determination of the effective diffusivity of andrographolide in plant materials, Biochemical Engineering Journal 33 (2007) 178–187.

# Chapitre IV



## Introduction

Dans ce chapitre nous allons présentés les nouveaux paramètres d'interaction résultants par la minimisation de la fonction objective pour tous les systèmes étudiés du modèle NRTL et UNIQUAC, ainsi que les résultats concernant la prédiction des équilibres liquide-liquide par ce modèle, utilisant les représentations graphiques et leurs discussions.

### IV.1. Calcul des paramètres d'interactions :

Les paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC pour tous les systèmes étudiés sont optimisés en minimisant la fonction objective définie dans le chapitre II ( Eq.2.19) en utilisant tous les résultats expérimentaux choisis. La technique d'algorithmes génétiques décrits dans le chapitre III, est utilisée pour la minimisation. Les paramètres d'interactions optimisés sont utilisés pour calculer les données d'équilibre par le modèle NRTL et UNIQUAC.

L'erreur standard, entre les fractions molaires expérimentales trouvées dans la littérature et celles calculées par le modèle NRTL et UNIQUAC, a été estimée par le biais de la RMSD (Root-Mean Square Deviation) qu'est exprimée comme suit:

$$\text{RMSD} = 100 \sqrt{\frac{\sum_j^M \sum_i^N (x_{ij}^{I,\text{exp}} - x_{ij}^{I,\text{calc}})^2 + (x_{ij}^{II,\text{exp}} - x_{ij}^{II,\text{calc}})^2}{2MN}} \quad (\text{IV. 1})$$

Avec :

M : Nombre de lignes d'équilibre.

N : Nombre de composés.

Les meilleures valeurs des paramètres d'interaction (optimales) obtenues pour les différents systèmes étudiés sont montrées dans le tableau suivant:

Système	Réf.	UNIQUAC paramètres (cal/mol)			RMSD
		i-j	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	
Benzène(1)+n-heptane(2)+[BMIM][BF <sub>4</sub> ](3)	[1]	1-2	1016.4	-600.7	<b>0.0582</b>
		1-3	958.2	1002.5	
		2-3	745	-481.4	
Benzène(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	1693.2	1941.9	<b>0.0842</b>
		1-3	1255.9	-364.0	
		2-3	1534.9	1958.4	
Thiophène(1)+n-heptane(2)+[BMIM][BF <sub>4</sub> ](3)	[1]	1-2	-221.3	-447.5	<b>0.0824</b>
		1-3	1579.4	960.8	
		2-3	1170.8	-586.7	
Thiophène(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	638.5	-355.5	<b>0.0157</b>
		1-3	107.1	1235.6	
		2-3	872.7	1721.4	
1-propanol(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	-127.8	1124.3	<b>0.0109</b>
		1-3	1019.2	-523.8	
		2-3	879.8	-66.7	
1-pentanol(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	768.3	210.3	<b>0.0664</b>
		1-3	902.8	48.4	
		2-3	287.0	-630.8	
Ethanol(1)+Hexène(2)+[E-2,3dmim][EtSO <sub>4</sub> ](3)	[2]	1-2	625.4	2085.1	<b>0.0377</b>
		1-3	817.0	783.2	
		2-3	168.5	862.7	
Ethanol(1)+Heptène(2)+[E-,3dmim][EtSO <sub>4</sub> ](3)	[2]	1-2	968.7	2315.3	<b>0.0485</b>
		1-3	2047.2	1732.7	
		2-3	2321.0	2054.3	
Ethanol (1) + TAEE (2) + [Emim][EtSO <sub>4</sub> ] (3)	[3]	1-2	115.2	710.7	<b>0.0567</b>
		1-3	126.8	-180.1	
		2-3	1207.3	1004.6	
Ethanol(1)+Heptane(2)+[Bmim][MeSO <sub>4</sub> ](3)	[4]	1-2	2181.5	1130.4	<b>0.0713</b>
		1-3	-32.8	937.9	
		2-3	1036.5	-268.4	

**Tableau V.2** : Paramètres d'interaction de NRTL pour les dix systèmes obtenus par GA.

Système	Réf.	UNIQUAC paramètres (cal/mol)			RMSD
		i-j	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	
Benzène(1)+n-heptane(2)+[BMIM][BF <sub>4</sub> ](3)	[1]	1-2	1501	-196	<b>0.1082</b>
		1-3	659.1	-104.2	
		2-3	91.1	173.4	
Benzène(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	985.9	690.4	<b>0.0957</b>
		1-3	857.6	1048.2	
		2-3	1164	-135.1	
Thiophène(1)+n-heptane(2)+[BMIM][BF <sub>4</sub> ](3)	[1]	1-2	-481.1	377.2	<b>0.0768</b>
		1-3	-583.8	341.8	
		2-3	510.3	-88.90	
Thiophène(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	148.2	-725.1	<b>0.1065</b>
		1-3	-234.2	627.7	
		2-3	-18.2	912.4	
1-propanol(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	147.6	467.1	<b>0.1159</b>
		1-3	1024.3	604.8	
		2-3	152.1	-536.4	
1-pentanol(1)+n-heptane(2)+[DMIM][MP](3)	[1]	1-2	-210.5	844.2	<b>0.0785</b>
		1-3	1472.1	751.3	
		2-3	234.5	1482.4	
Ethanol(1)+Hexène(2)+[E-2,3dmim][EtSO <sub>4</sub> ](3)	[2]	1-2	-581.7	392.5	<b>0.1258</b>
		1-3	150.7	-573.2	
		2-3	471.9	982.1	
Ethanol(1)+Heptène(2)+[E-,3dmim][EtSO <sub>4</sub> ](3)	[2]	1-2	734.5	677.7	<b>0.0712</b>
		1-3	399	1105.7	
		2-3	789.1	1210	
Ethanol (1) + TAE (2) + [Emim][EtSO <sub>4</sub> ] (3)	[3]	1-2	147.8	1384.1	<b>0.1100</b>
		1-3	2381.2	927.8	
		2-3	1272.7	2113.9	
Ethanol(1)+Heptane(2)+[Bmim][MeSO <sub>4</sub> ](3)	[4]	1-2	926.4	50.00	<b>0.0898</b>
		1-3	1659.6	184.4	
		2-3	1183.2	-17.2	

**Tableau IV.2 :** Paramètres d'interaction de l'UNIQUAC pour les dix systèmes obtenus par GA.

Les tableaux (IV.1 et IV.2) sont montrés les résultats de l'estimation des paramètres d'interactions pour les 10 systèmes ternaires étudiés dans ce travail, exprimés par les erreurs standards, entre les fractions molaires expérimentales et calculées

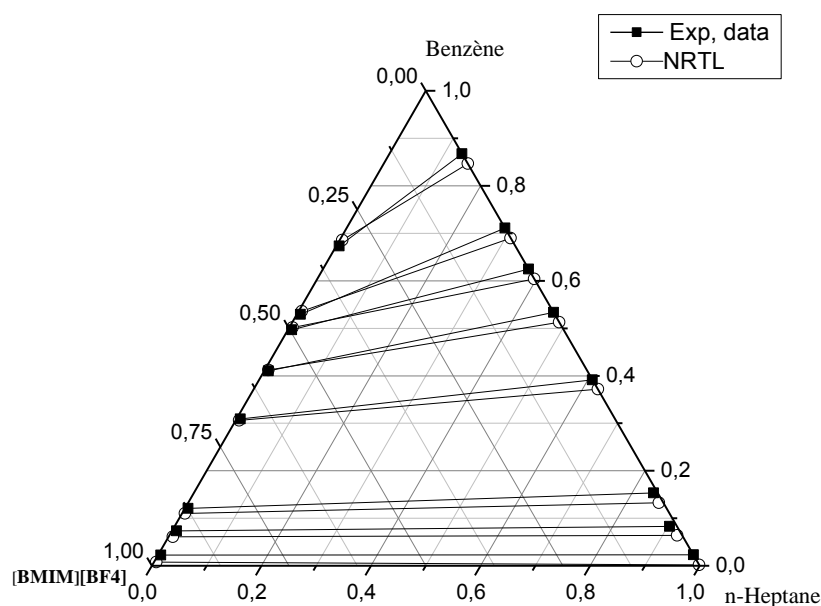
Ces résultats sont confirmés la fiabilité des paramètres d'interaction estimés par AG ainsi que la capacité du modèle NRTL et UNIQUAC de corrélérer successivement les données d'équilibre liquide-liquide, avec une erreur standard moyenne marquée pour tous les 10 systèmes étudiés de 5.32 % et 9.78% pour NRTL



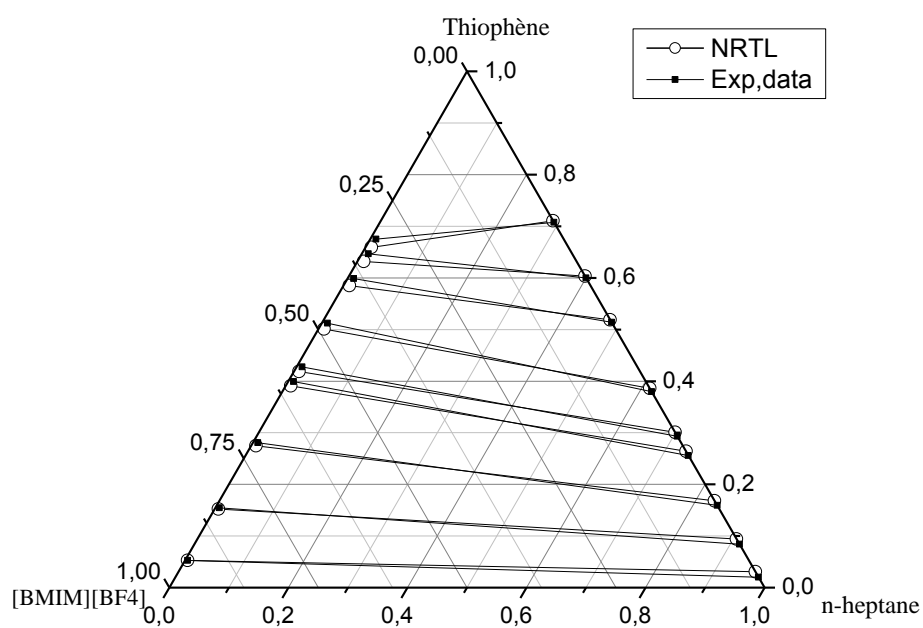
et UNIQUAC respectivement. Ces résultats sont considérés extrêmement satisfaisants surtout pour l’NRTL.

## IV.2. Prédiction de l’équilibre liquide-liquide

Les paramètres d’interactions obtenus sont utilisés pour calculer les données d’équilibre liquide-liquide pour les dix systèmes ternaires étudiés (*voir l’annexe*). Les figures ci-dessous présentes, une comparaison entre les données d’équilibre prédictives avec celles issues de l’expérimentales pour deux systèmes ternaires.



**Figure IV.1** : Diagramme d’équilibre liquide-liquide du système ternaire : Benzène + n-heptane + [BMIM][BF<sub>4</sub>] à 298.15 K



**Figure IV.2 :** Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système ternaire : Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF<sub>4</sub>] (3) à 298.15 K

D'après les figures ci-dessus, on constate une très bonne concordance entre les compositions calculées à l'équilibre et ceux expérimentales.

---

**Références bibliographiques de chapitre IV**

- [1] A. L. Revelli. (2010), 'Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement'. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. *Inst. Nat. Polytech, Lorraine*.
- [2] T. Banerjee, K. K. Verma, A. Khanna. (2008), 'Liquid-liquid equilibrium for ionic liquid systems using COSMO-RS: Effect of cation and anion dissociation'. *AICHE J. 54, 1874-1885*
- [3] A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto. (2006), 'A comparative study on solvents for separation of tert-amyl ethyl ether and ethanol mixtures. New experimental data for 1-ethyl-3-methyl imidazolium ethyl sulfate ionic liquid'. *Chem.Eng. Sci 61, 6929 – 6935*
- [4] A. B. Pereiro, A. Rodriguez. (2008), 'Azeotrope-breaking using [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] ionic liquid in an extraction column', *Separation and Purification Technology J 62, 733–738*

# CONCLUSIÓN GENERAL



## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons passé en revue la synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, qui présentent une nouvelle génération de solvants moins toxique, moins inflammable et moins polluante. Les liquides ioniques, sels liquides qui satisfont ces critères, sont envisagés comme alternatives des solvants organiques.

D'autre part, les données expérimentales des équilibres liquide-liquide ternaires, ont été exploitées pour l'optimisation des paramètres d'interaction pour prédire l'équilibre en utilisant les algorithmes génétiques. Avec ces paramètres d'interaction, les données expérimentales ont été corrélées et les résultats montrent que les compositions calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues.

# Annexe



## Annexe

### Données d'équilibre pour tous les 10 systèmes étudiés dans ce travail

**Tableau .1:** Données d'équilibre pour le système : Benzène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF<sub>4</sub>] (3) à 298.15 K

Phase riche en n-heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.0229	0.0019	0.9771	0.9981	0	0	0.0223	0.0073	0.0053	0.0043	0.9724	0.9484
0.083	0.0620	0.9036	0.9021	0.0134	0.0089	0.0735	0.0585	0.0085	0.0075	0.9181	0.8940
0.1536	0.1326	0.8391	0.8593	0.0073	0.0081	0.1208	0.1058	0.006	0.0050	0.8732	0.8492
0.3916	0.3706	0.6084	0.6264	0	0	0.309	0.2940	0.0071	0.0061	0.6839	0.6599
0.5337	0.5127	0.4663	0.4873	0	0	0.4106	0.3956	0.0075	0.0065	0.5819	0.5579
0.6248	0.6038	0.3752	0.3962	0	0	0.4967	0.4817	0.007	0.0060	0.4963	0.4723
0.7109	0.6899	0.2891	0.3099	0	0.00012	0.5292	0.5142	0.0067	0.0057	0.4641	0.4401
0.8676	0.8466	0.1324	0.1534	0	0	0.6731	0.6581	0.0056	0.0046	0.3213	0.2973

**Tableau .2:** Données d'équilibre pour le système : Benzène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3) à 298.15 K

Phase riche en n-heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$ <small>1.0e<sup>-03</sup></small>	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.0335	0.0225	0.9665	0.9655	0	0	0.0269	0.0254	0.00054	0.5300	0.9725	0.9486
0.1048	0.0938	0.8952	0.8942	0	0	0.0375	0.0360	0.0004	0.3900	0.9621	0.9381
0.206	0.1950	0.794	0.7930	0	0	0.055	0.0535	0.00053	0.5200	0.9444	0.9205
0.4246	0.4136	0.5754	0.5744	0	0	0.0787	0.0772	0.00039	0.3800	0.9209	0.8969
0.588	0.5770	0.412	0.4110	0	0	0.0982	0.0967	0.00038	0.3700	0.9014	0.8774
0.6921	0.6811	0.3079	0.3069	0	0	0.1017	0.1002	0.00048	0.4700	0.8978	0.8738
0.8665	0.8555	0.1335	0.1325	0	0	0.1186	0.1171	0.00024	0.2300	0.8812	0.8572
0.9332	0.9222	0.0668	0.0658	0	0	0.1233	0.1218	0.00017	0.1600	0.8765	0.8525

## Annexe

**Tableau .3:** Données d'équilibre pour le système : Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF<sub>4</sub>] (3) à 298.15 K

Phase riche en n-heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.0308	0.0198	0.9692	0.9682	0	0	0.0528	0.0513	0.0044	0.0044	0.9428	0.9188
0.0939	0.0829	0.9061	0.9051	0	0	0.152	0.1505	0.0067	0.0067	0.8412	0.8173
0.1684	0.1574	0.8316	0.8306	0	0	0.2749	0.2734	0.0081	0.0081	0.7169	0.6930
0.264	0.2530	0.736	0.7350	0	0	0.3905	0.3890	0.0088	0.0088	0.6006	0.5767
0.3007	0.2897	0.6993	0.6983	0	0	0.4184	0.4169	0.0089	0.0089	0.5726	0.5487
0.3858	0.3748	0.6142	0.6132	0	0	0.5007	0.4992	0.0095	0.0095	0.4898	0.4658
0.5187	0.5077	0.4813	0.4803	0	0	0.5849	0.5834	0.0101	0.0101	0.405	0.3810
0.6034	0.5924	0.3966	0.3956	0	0	0.6319	0.6304	0.0108	0.0108	0.3573	0.3333
0.7104	0.6994	0.2896	0.2886	0	0	0.6592	0.6577	0.0097	0.0097	0.3311	0.3071

**Tableau .4:** Données d'équilibre pour le système : Thiophène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3) à 298.15 K

Phase riche en n-heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$ <small>1.0e<sup>-03</sup></small>	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.0284	0.0174	0.9716	0.9706	0	0	0.0314	0.0299	0.0008	0.7900	0.9678	0.9438
0.0554	0.0444	0.9446	0.9436	0	0	0.0443	0.0428	0.0007	0.6900	0.955	0.9310
0.0986	0.0876	0.9014	0.9004	0	0	0.0704	0.0689	0.0006	0.5900	0.9291	0.9050
0.1861	0.1751	0.8139	0.8129	0	0	0.0951	0.0936	0.0007	0.6900	0.9042	0.8802
0.3424	0.3314	0.6576	0.6566	0	0	0.1335	0.1320	0.0007	0.6900	0.8658	0.8418
0.531	0.5200	0.469	0.4680	0	0	0.1687	0.1672	0.0004	0.3900	0.8309	0.8069
0.6828	0.6718	0.3172	0.3162	0	0	0.181	0.1795	0.0004	0.3900	0.8186	0.7946
0.7787	0.7677	0.2213	0.2203	0	0	0.1938	0.1923	0.0003	0.2900	0.8059	0.7819
0.8983	0.8873	0.1017	0.1007	0	0	0.2137	0.2122	0.0002	0.1900	0.7861	0.7621

**Tableau .5:** Données d'équilibre pour le système : 1-propanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3) à 298.15 K



## Annexe

Phase riche en n-heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.0015	0.0004	0.9985	0.9975	0	0	0.173	0.1715	0.0053	0.0053	0.8217	0.7977
0.0158	0.0147	0.9842	0.9832	0	0	0.3108	0.3093	0.0113	0.0113	0.6779	0.6539
0.0216	0.0205	0.9784	0.9774	0	0	0.4443	0.4428	0.0222	0.0222	0.5335	0.5095
0.0309	0.0298	0.9691	0.9681	0	0	0.5582	0.5567	0.0335	0.0335	0.4083	0.3843
0.0363	0.0352	0.9637	0.9627	0	0	0.6398	0.6383	0.0628	0.0628	0.2974	0.2734
0.0381	0.0370	0.9619	0.9609	0	0	0.6831	0.6816	0.0745	0.0745	0.2424	0.2184
0.0544	0.0533	0.9456	0.9446	0	0	0.7087	0.7072	0.1211	0.1211	0.1702	0.1462
0.0744	0.0733	0.9256	0.9246	0	0	0.6982	0.6967	0.1645	0.1645	0.1373	0.1133

**Tableau .6:** Données d'équilibre pour le système : 1-pentanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3) à 298.15 K

Phase riche en n-heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.0017	0.0006	0.9983	0.9973	0	0	0.2945	0.2930	0.0121	0.0121	0.6934	0.6694
0.0038	0.0027	0.9962	0.9952	0	0	0.5187	0.5172	0.046	0.0460	0.4353	0.4113
0.0055	0.0044	0.9945	0.9935	0	0	0.5871	0.5856	0.1021	0.1021	0.3108	0.2868
0.0101	0.0090	0.9899	0.9889	0	0	0.6121	0.6106	0.1663	0.1663	0.2216	0.1976
0.0223	0.0212	0.9777	0.9767	0	0	0.554	0.5525	0.3381	0.3381	0.1079	0.0839

**Tableau .7:** Données d'équilibre pour le système : Ethanol(1) + Hexène (2) + [E-2,3dmim][EtSO4] (3) à 313.15 K

Phase riche en Hexène						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$ <small>1.0e-03</small>	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0	0.0000	0.9997	0.9987	0.0003	0.3000	0	0	0.0804	0.0814	0.9196	0.9186
0.003	0.0030	0.9967	0.9957	0.0003	0.3000	0.1183	0.1168	0.1299	0.1299	0.7518	0.7278
0.0119	0.0119	0.9879	0.9869	0.0002	0.2000	0.2213	0.2198	0.1504	0.1504	0.6283	0.6043
0.0097	0.0097	0.9898	0.9888	0.0005	0.5000	0.3032	0.3017	0.1707	0.1707	0.5261	0.5021
0.0102	0.0102	0.9895	0.9885	0.0003	0.3000	0.3277	0.3262	0.1817	0.1817	0.4906	0.4666
0.0133	0.0133	0.9864	0.9854	0.0003	0.3000	0.3417	0.3402	0.2025	0.2025	0.4558	0.4318
0.0128	0.0128	0.9869	0.9859	0.0003	0.3000	0.359	0.3575	0.2104	0.2104	0.4306	0.4066
0.0195	0.0195	0.9802	0.9792	0.0003	0.3000	0.4109	0.4094	0.2256	0.2256	0.3635	0.3395

## Annexe

**Tableau .8:** Données d'équilibre pour le système : Ethanol(1) + Heptène (2) + [E-2,3dmim][EtSO4] (3) à 313.15 K

Phase riche en Heptène						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.022	0.0220	0.9715	0.9705	0.0065	0.0065	0	0	0.02	0.0185	0.98	0.9815
0.0309	0.0309	0.9621	0.9611	0.007	0.0070	0.035	0.0335	0.038	0.0380	0.927	0.9030
0.0143	0.0143	0.9757	0.9747	0.01	0.0100	0.045	0.0435	0.049	0.0490	0.906	0.8820
0.0116	0.0116	0.9774	0.9764	0.011	0.0110	0.055	0.0535	0.06	0.0600	0.885	0.8610
0.0122	0.0122	0.9818	0.9808	0.006	0.0060	0.081	0.0795	0.097	0.0970	0.822	0.7980
0.016	0.0160	0.976	0.9750	0.008	0.0080	0.11	0.1085	0.134	0.1340	0.756	0.7320
0.0154	0.0154	0.9786	0.9776	0.006	0.0060	0.139	0.1375	0.17	0.1700	0.691	0.6670
0.0234	0.0234	0.9556	0.9546	0.021	0.0210	0.25	0.2485	0.394	0.3940	0.356	0.3320

**Tableau.9:** Données d'équilibre pour le système : Ethanol (1) + TAE (2) + [Emim][EtSO4] (3) à 298.15 K

Phase riche en n-heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0	0	1	1	0	0	0	0	0.0159	0.0159	0.9841	0.9601
0.0084	0.0084	0.9916	0.9906	0	0	0.0806	0.0791	0.0145	0.0145	0.9049	0.8809
0.0166	0.0166	0.9831	0.9821	0.0003	0.0003	0.1407	0.1392	0.016	0.0160	0.8433	0.8193
0.0222	0.0222	0.9776	0.9766	0.0002	0.0002	0.1895	0.1880	0.0173	0.0173	0.7932	0.7692
0.0327	0.0327	0.967	0.9660	0.0003	0.0003	0.2366	0.2351	0.016	0.0160	0.7474	0.7234
0.0461	0.0461	0.9537	0.9527	0.0002	0.0002	0.3038	0.3023	0.0188	0.0188	0.6774	0.6534
0.0808	0.0808	0.919	0.9180	0.0002	0.0002	0.4059	0.4044	0.019	0.0190	0.5753	0.5511
0.1035	0.1035	0.8961	0.8951	0.0004	0.0004	0.4725	0.4710	0.0327	0.0327	0.4948	0.4708
0.1691	0.1691	0.8304	0.8294	0.0005	0.0005	0.5603	0.5588	0.0477	0.0477	0.392	0.3680
0.2031	0.2031	0.7964	0.7954	0.0005	0.0005	0.5922	0.5907	0.0543	0.0543	0.3535	0.3295
0.2965	0.2965	0.7018	0.7008	0.0017	0.0017	0.6476	0.6461	0.0798	0.0798	0.2726	0.2486
0.4961	0.4961	0.4817	0.4807	0.0222	0.0222	0.6703	0.6688	0.1994	0.1994	0.1303	0.1063

## Annexe

**Tableau.10:** Données d'équilibre pour le système : Ethanol(1) + Heptane (2) + [Bmim][MeSO<sub>4</sub>] (3) à 298.15 K

Phase riche en Heptane						Phase riche en liquide ionique					
$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
0.002	0.0009	0.998	0.9970	0	0	0.041	0.0395	0.001	0.0011	0.958	0.9594
0.004	0.0029	0.996	0.9950	0	0	0.066	0.0645	0.001	0.0012	0.933	0.9343
0.005	0.0039	0.995	0.9940	0	0	0.104	0.1025	0.001	0.0012	0.895	0.8963
0.007	0.0059	0.93	0.9290	0	0	0.133	0.1315	0.003	0.0020	0.864	0.8400
0.008	0.0069	0.992	0.9910	0	0	0.157	0.1555	0.009	0.0080	0.834	0.8100
0.01	0.0089	0.99	0.9890	0	0	0.181	0.1795	0.019	0.0180	0.8	0.7760
0.01	0.0089	0.99	0.9890	0	0	0.225	0.2235	0.022	0.0210	0.753	0.7290
0.015	0.0139	0.985	0.9840	0	0	0.277	0.2755	0.034	0.0330	0.689	0.6650
0.028	0.0269	0.972	0.9710	0	0	0.326	0.3245	0.046	0.0450	0.628	0.6040
0.041	0.0399	0.959	0.9580	0	0	0.372	0.3705	0.058	0.0570	0.57	0.5460
0.048	0.0469	0.951	0.9500	0.001	0.0031	0.402	0.4005	0.082	0.0810	0.516	0.4920
0.073	0.0719	0.927	0.9260	0	0	0.44	0.4385	0.105	0.1040	0.455	0.4310
0.108	0.1069	0.892	0.8910	0	0	0.471	0.4695	0.131	0.1300	0.398	0.3740
0.116	0.1149	0.884	0.8830	0	0	0.496	0.4945	0.173	0.1720	0.331	0.3070
0.124	0.1229	0.876	0.8750	0	0	0.504	0.5025	0.217	0.2160	0.279	0.2550
0.144	0.1429	0.856	0.8550	0	0	0.512	0.5105	0.261	0.2600	0.227	0.2030