

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 l'environnement

Titre

**Etude expérimental de l'équilibre liquide-liquide du
système ternaire (Eau + Dichlorométhane + sel)**

Présentée par :

Labeled imane

Devant le jury composé de :

Président : Pr. Hasseine Abdelmalek

Encadreur : AbdKrim Merzougui

Examineur : Dr. Laiadi Djemoui

Promotion Juin 2015

Remerciement

Au premier lieu, nous tenons à remercier Dieu qui nous a donné le courage
volonté pour terminer ce travail.

Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui nous ont aidés à élaborer, ce
travail en particulier

Dr. AbdKrim Merzougui pour son aide et ces orientations précieuses.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, Pr. Hasseine Abdelmalek
et Dr. Laiadi Djemoui pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de juger
notre travail.

Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants du département de chimie
industrielle, qui ont contribué à notre formation.

Table de Matière

Table de Matière

	INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE		
I.1	Extraction Liquide-Liquide	3
I.1.1	Présentation Principe de base de l'extraction liquide – liquide	3
I. 1. 2	Principe de base de l'extraction liquide - liquide	5
I.2.	Paramètres de l'extraction	5
I.2.1	Expression du partage	5
I.2.2.	Efficacité d'une extraction	8
I.2.3	Facteur de séparation	8
I.3.	Classification des extraction	8
I.4.	Propriétés de l'Extraction	9
I.5.	Propriétés du Diluant	11
I.5.1	les diluant inertes	11
I.5.2	Les diluants actifs	11
Chapitre II Solutions d'électrolytes et thermodynamique		
II.1	Introduction	12
II-2	L'eau comme solvant	12
II-2-1	La structure de la molécule d'eau	12
II-2-2	La liaison hydrogène	13
II-2-3	L'eau en présence d'autres molécules d'eau	15
A	Forces et potentiels intermoléculaires à courte et longue distances	16
B	Classification des modèles d'eau	17
B.1	Les modèles à trois sites	18
B.2	Les modèles à quatre sites	18
B.3	Les modèles à cinq sites	18
C	Paramètres des modèles d'eau en simulation moléculaire et quelques résultats des propriétés de l'eau	19
II-2-4	La solvatation dans les solutions aqueuses des sels	21

Table de Matière

A	Modélisation de la molécule d'eau en présence d'ions en simulation moléculaire	21
B	La structure solvatée d'un électrolyte	23
II .3	Les électrolytes	25
II-3-1	Généralités sur les électrolytes	25
A	Définitions	25
B	États de référence	26
C	Solutions réelles et coefficient d'activité	27
D	Fugacité et coefficient de fugacité	28
E	Propriétés des électrolytes	29
a	Le coefficient d'activité moyen	29
b	Le coefficient osmotique	30
c	La molalité	30
d	Les coefficients d'activité dans l'échelle des molalités	31
e	Les coefficients d'activité et osmotique en fonction du coefficient de fugacité	32
Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSION		
III.1	Procédure expérimentale	33
III.1.1	Produits chimiques utilisés	33
III.2	Mode opératoire	33
III.2.1.	Courbe d'étalonnage	33
III.2.2	Construction des droites de conjugaison	35
III.3	Discutions du résultat	35
III.3.1	solubilité des sels inorganique dans l'eau et Dichlorométhane	35
III.4	Equilibre liquide-liquide du system Eau-DCM-SEL	36
III.4.1	Distribution de sel	38
III.4.2	Comparaison de l'effet de selsur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+Dichloromethane	39
	Conclusion générale	
	LISTE DES FIGURE	
	LISTE DES TABLEAUX	
	BIBLIOGRAPHIE	

Introduction générale

Introduction générale

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation que demeure plus fortement utilisée recouvrant ainsi un champ d'application industrielles et analytique très importante telles que le nucléaire (purification de l'uranium) la pétrochimie (séparation d'hydrocarbure aromatique et aliphatique) ou encore à la détoxification des effluents industriels pollués pour protection de l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets).

La sélection de l'extraction liquide-liquide comme une technique de séparation dépend de grand part de la distribution de soluté entre les deux phases liquides.

Les plusieurs moyens pour changer cette distribution dans un chemin désirable existent mais l'un des moyens la plus utilisé de nos jours ce qui est appelé l'effet de sel «**Salting-Out**».

En effet l'addition d'un sel a une solution aqueuse a une grande influence sur la solubilité d'un composé organique.

Si la solubilité augmente on a l'effet de «**Salting-In**» dans le cas contraire où il y'a une diminution de solubilité, c'est le «**Salting-Out**» [1].

Le but ce travail est d'étudier expérimentalement l'équilibre liquide-liquide du système binaire partiellement miscible : Eau-Dichlorométhane-sel (NaCl, KCl ou NaNO₃) à 20C°.

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

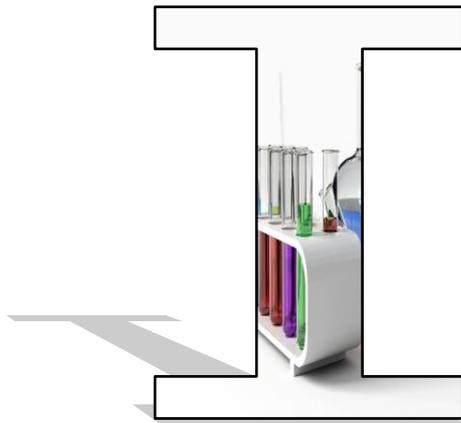
- Une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, trois chapitres et une conclusion générale.
- Dans le chapitre 1, on réunir toutes les informations disponibles dans la littérature pour caractériser et expliquer le phénomène de l'extraction liquide-liquide. Des définitions ainsi que des notions de bases sont brièvement rappelées.
- Dans le 2^{ème} chapitre, nous exposerons brièvement l'état des connaissances de la structure moléculaires des solutions. Nous rappellerons ce qu'est la molécule d'eau et nous résumerons les principaux modèles développés en simulation moléculaire pour la décrire. Puis, nous décrirons

Introduction générale

le comportement des ions en présence de l'eau. Nous allons également résumer les spécificités de la thermodynamique des solutions d'électrolytes

- Une présentation des principaux produits utilisés et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que le mode opératoire et les méthodes d'analyses feront l'objet du 3^{ème} chapitre et nous serons présentés les résultats d'équilibre obtenus.

chapitre



GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1 Extraction Liquide-Liquide

I.1.1. Présentation

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique.

C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc.

Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [2,3]:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotropique
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives (Figure I.1):

- La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en oeuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc.

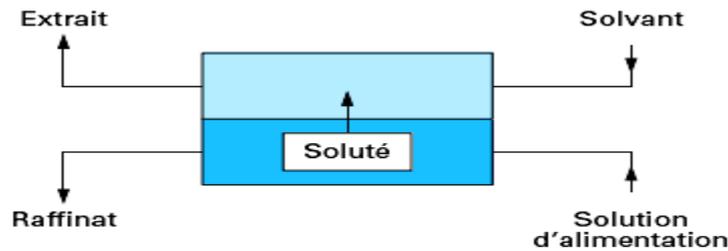


Figure I.1 : Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide (Etage théorique)

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans.

Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [4].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Le Tableau I.1 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgie	Nucléaire	Environnementale
Applicatis	Production d'aromatiques * Purification du Pétrole * Alkylation	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides...	Récupération des antibiotiques et Vitamines * Purification des produits génétiques	Récupération purification des métaux	Traitement Des déchets	Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sousproduits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et Développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement et de procédés	Optimisation et développement du procédé

Tableau I.1 : Application de l'Extraction Liquide-Liquide [5]

I. 1. 2 - Principe de base de l'extraction liquide - liquide

Le principe de l'extraction liquide –liquide est fondé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire [6,7]:

$$\mu_{aqu} = \mu_{org} \quad (I.1)$$

μ : Potentiel chimique.

org: Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu: Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu_{aqu} = \mu_{aqu}^{\circ} + RT \ln a_{aqu} \quad (I.2)$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\circ} + RT \ln a_{org} \quad (I.3)$$

$$\frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \exp \left[\frac{\Delta_{\mu}}{RT} \right]^{\circ} = P \quad (I.4)$$

a : Activité chimique de M.

Δ_{μ}° : Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

T: Température en C°.

R: Constante des gaz parfaits.

P: Constante de partition.

I.2. Paramètres de l'extraction

I.2.1 Expression du partage

Nous supposons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon:



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K:

$$K = \frac{a_M^-}{a_M} \quad (\text{I.5})$$

Avec:

a_M : Activité de M dans la phase aqueuse

a_M^- : Activité de M dans la phase organique

L'activité chimique "a" est liée à la concentration [M] par la loi Nernst (dans l'échelle des molarités):

L'expression de l'activité de M devient alors:

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o} \quad (\text{I.6})$$

Avec

γ_M : Coefficient d'activité de l'espèce M.

$[M]$: Concentration molaire de l'espèce M.

C_o : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol/L

L'expression (I.6) devient alors:

$$K = \frac{[M^-] \gamma_{M^-}}{[M] \gamma_M} \quad (\text{I.7})$$

En fonction de la concentration du milieu aqueux, trois cas peuvent se présenter:

- 1) Les solutions sont très diluées; concentrations très inférieures à mol/L, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations.

En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{C_{org}}{C_{aqu}} \quad (\text{I.8})$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors:

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (\text{I.9})$$

- 2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants.

L'expression de la constante d'équilibre devient:

$$K = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \text{cte} \quad (\text{I.10})$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit:

$$K' = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (\text{I.11})$$

- 3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (I.7).

Pour évaluer le degré d'extraction, on utilise le coefficient de distribution D , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase.

Si l'espèce métallique M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (\text{I.12})$$

$[\overline{M}]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

$[M]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

Une extraction dite faible, si le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$).

Une forte extraction, si le coefficient de distribution est supérieur à 1 ($D \gg 1$) [8].

I.2.2. Efficacité d'une extraction

L'efficacité dans l'extraction liquide-liquide peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E\% = 100 \times \frac{C_{org} \times V_{org}}{C_{aqu} \times V_{aqu}} = 100 \times \frac{D}{D + (V_{aqu} / V_{org})} \quad (\text{I.12})$$

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux $V_{aqu} = V_{org}$

$$E\% = 100 \times \frac{D}{D + 1} \quad (\text{I.13})$$

I.2.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions:

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{I.14})$$

D_M : Coefficient de distribution de l'espèce M

D_N : Coefficient de distribution de l'espèce N.

I.3. Classification des extractants

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses.

Cette diversité est le fruit de types de réactions gouvernant le transfert du soluté.

Lo, Baird et Hanson [9] classifient les phénomènes d'extraction en quatre catégories principales :

- Les extractants solvatants.
- Les extractants échangeurs de cations.
- Les extractants chélatants.
- Les extractants échangeurs d'anions.

D'autre part KERTES A.S. et KING C.J. [10] par le biais d'un article référence (cité plus de 300 fois) structurent l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques en trois catégories essentielles :

- Extraction de l'acide par solvataion à l'aide d'extractants possédant un oxygène donneur d'électron lié à un atome de carbone (alcool, esther, cétones...), ils incluent sous cette rubrique la partition des acides carboxyliques entre la phase aqueuse et des hydrocarbures aliphatique ou aromatiques.

- Extraction des acides avec des composés organophosphorés.

- Extraction des acides avec un transfert de proton ou avec formation de paire d'ions, les extractants de cette catégorie renferment les amines aliphatiques de masse molaire élevée.

Les deux premières catégories d'extractants impliquent la solvataion de l'acide par des liaisons donneur/accepteur, qui doivent être distinguées des liaisons covalentes ou ioniques considérés plus fortes.

La 3^{ème} catégorie correspond à un échange d'anions avec l'acide.

La distinction entre les deux premières catégories est basée sur la force des liaisons de solvataion et la spécificité de chacune des solvations.

La solvataion avec des alcools, des éthers et des cétones (des composés avec un oxygène donneur d'électron lié à un atome de carbone) n'est pas considérée comme étant particulière ; les liaisons engagés entre l'hydrogène de l'acide et l'oxygène donneur d'électrons de l'extractant sont si faibles qu'un nombre important de molécules d'extractant est nécessaire pour avoir une extraction efficace.

D'un autre coté, les composés organophosphorés (significativement plus basiques) rendent le processus d'extraction plus spécifique et le nombre de complexation est plus important.

I.4. Propriétés de l'Extractant

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace.

Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire

- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.

- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise.

Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée.

Souvent, un 2^{ème} élément est introduit dans la phase organique (diluante) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).

- Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.

- La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace.

Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable :

La décantation devient alors quasiment impossible.

- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.

- Pour la mise en oeuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération.

L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seuls les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.

- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus.

Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les

plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple).

Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [11,12,13].

I.5. Propriétés du Diluant

Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment.

Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial.

Deux types de diluant peuvent être utilisés :

I.5.1 les diluant inertes

qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique.

Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide [14 –15].

I.5.2 Les diluants actifs

qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2^{ème} phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant–soluté [13,17,18].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- insolubilité avec l'eau.
- Faible viscosité.
- Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120 Kg m⁻³.
- Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10N m⁻¹.
- Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une température d'ébullition supérieure à 170 C° dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation.

Le mélange extractant + diluant constitue le solvant.

chapitre

II

Solutions d'électrolytes et thermodynamique

II.1 Introduction

Les mélanges électrolytiques sont définis, d'une manière générale, comme un milieu homogène formé d'un constituant largement prédominant, le solvant (souvent l'eau), au sein duquel sont dispersées d'autres espèces chimiques, appelées également électrolytes et formant les solutés (acides, bases, sels).

Ces espèces se dissocient, totalement ou partiellement dans le solvant et forment d'autres espèces chargées, appelées ions qui sont à l'origine de la conductivité électrique des solutions électrolytiques.

Les phénomènes de dissociation rendent la représentation des propriétés d'équilibre des solutions ioniques plus complexes, d'une part parce qu'il ne faut pas considérer seulement les espèces initialement introduites dans le mélange, mais toutes les espèces effectivement présentes ; d'autre part, parce que les déviations à l'idéalité de ces solutions dépendent de plusieurs phénomènes physico-chimiques mis en jeu par différents constituants du mélange, tels que les interactions, à moyenne et courte distance, s'exerçant entre les molécules de solvant, la formation de paires d'ions, etc.

II-2- L'eau comme solvant

Cette section présente une brève description de la structure moléculaire des solutions d'électrolytes.

Dans un premier temps, nous rappelons ce qu'est une molécule d'eau.

Ensuite, nous décrirons comment les molécules d'eau se comportent en solution, et finalement, en présence de sels.

II-2-1-La structure de la molécule d'eau

La particularité de l'eau provient de sa structure moléculaire.

Dans celle-ci, l'atome d'oxygène est lié aux deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes mettant en jeu un doublet d'électrons. L'angle **H-O-H** est voisin de $104,5^\circ$ (figure II.1).

La molécule est électriquement neutre mais elle est polarisée.

En effet, la densité d'électrons est plus grande près du noyau d'oxygène que près des noyaux d'hydrogène.

L'oxygène montre une surcharge négative (c'est un centre de charge négative) tandis que les hydrogènes sont appauvris en électrons et apparaissent comme des centres de charge positive.

C'est la conséquence de l'électronégativité de l'oxygène, qui est supérieure à celle de l'hydrogène.

Bien que la molécule d'eau soit globalement neutre, ses atomes constitutifs possèdent des charges partielles dont la somme s'annule dans la molécule entière.

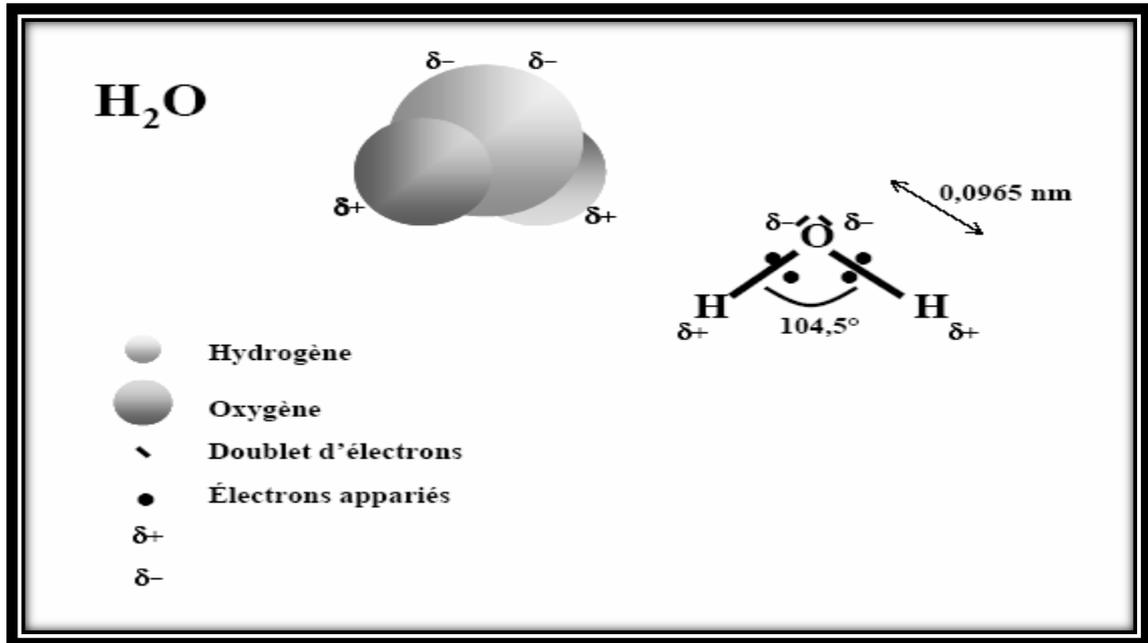


FIG II.1 Structure de la molécule d'eau.

II-2-2-La liaison hydrogène

L'eau est également caractérisée par une forte structuration de la phase condensée du fait de l'existence de liaison hydrogène.

L'origine de la liaison hydrogène est essentiellement électrostatique et de type dipôle-dipôle.

L'hydrogène lié à un atome électronégatif porte une fraction de charge positive très localisée qui interagit fortement avec le dipôle produit par l'autre atome électronégatif fonctionnant comme accepteur.

Chaque molécule d'eau a la capacité d'établir quatre liaisons hydrogène, appelées également liaisons d'association.

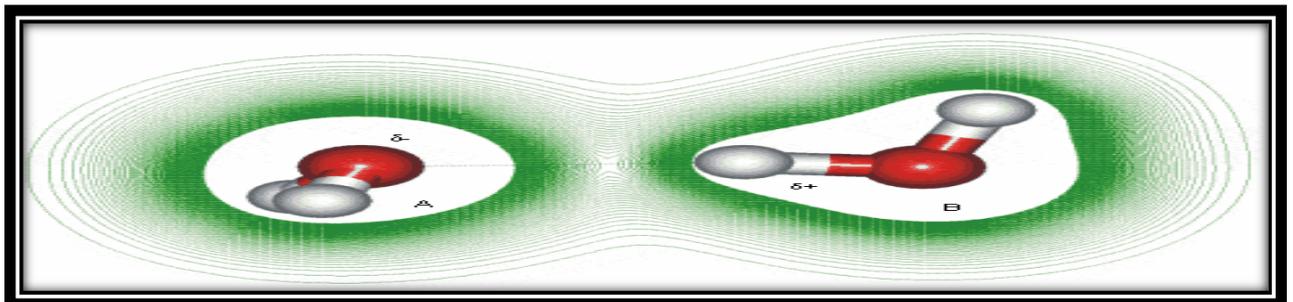


FIG.II.2 Formation de liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

Etant donné que l'eau n'est entourée que de molécules semblables, le nombre de liaisons possible est équivalent au nombre de liaisons de valence, formant une structure mouvante, se brisant et se reformant perpétuellement (figure II.3).

L'énergie requise pour établir une liaison hydrogène varie entre 10 et 40 kJ/mole.

Par comparaison, la liaison covalente est d'environ 460 kJ/mole.

C'est la raison pour laquelle on qualifie les liaisons hydrogène de liaisons de faible énergie, ou liaisons faibles.

La liaison hydrogène possède en effet trois caractéristiques qui la rendent particulière et avantageuse dans toutes les réactions physico-chimiques :

- La liaison hydrogène est directionnelle (comme la liaison covalente) : la liaison O=H s'aligne dans l'axe de sa liaison de valence.

Cette disposition explique la structure cristallographique de la glace par exemple. Sa polarité permet également aux ions (atome ou molécule ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons) de s'isoler des autres molécules, empêchant leur combinaison avec les ions d'autres molécules et de signe opposé.

- La liaison hydrogène est souple.

La majorité des liaisons hydrogène s'établissent avec une énergie de 10 et 40 kJ/mole et entre 27 et 37°C environ .

C'est à ces températures qu'elles sont les plus flexibles sans pour autant être fragiles ni instables; elles peuvent se tordre, se rompre mais également se restaurer et évoluer en fonction de la température ou de la pression, ce que ne peuvent pas réaliser les liaisons covalentes, beaucoup trop énergétiques et donc rigides dans les mêmes conditions.

- Enfin, la liaison hydrogène permet de transférer des ions hydrogène (H⁺ ou protons) entre les molécules qu'elle relie.

Elle donne lieu à la réaction bien connue :



dont la constante d'équilibre à 25 C° est 10⁻¹⁴.

Cette réaction est essentielle au développement des réactions chimiques en solution aqueuse.

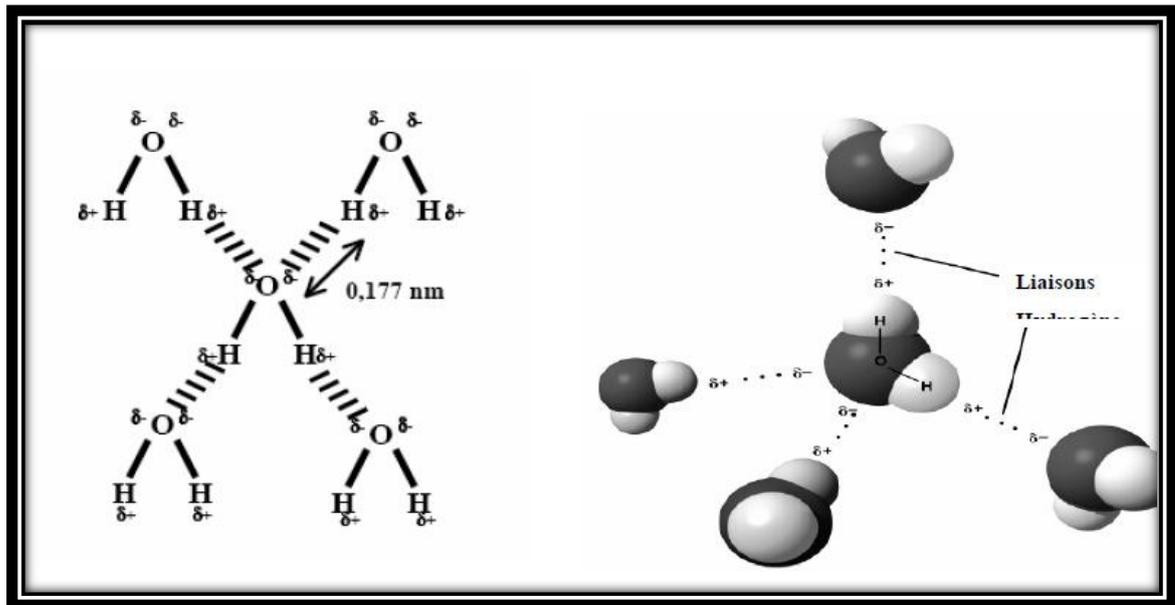


FIG II.3 Réseau partiel des liaisons hydrogène dans la molécule d'eau.

II-2-3- L'eau en présence d'autres molécules d'eau

Avec l'avancement des études théoriques et de la modélisation, plusieurs modèles ont été développés pour décrire la molécule d'eau.

De nombreux modèles ont été proposés pour la simulation de l'eau, en se basant sur les approximations de la mécanique moléculaire.

Le premier modèle mettant en évidence la structure de l'eau est celui de Roentgen (1892), il suppose que l'eau liquide est constituée de deux types de molécules, les molécules liquides et les molécules sous forme de glace.

En 1933, Bernal et Fowler ont considéré que les propriétés de l'eau proviennent de la géométrie tétraédrique de chaque molécule [19].

En revanche, Smailov (1946) a proposé un modèle 'interstitiel', qui suppose que l'eau liquide a la structure de la glace.

En se basant sur la même hypothèse, Pauling a considéré l'eau liquide comme hydrate avec des structures de type "clathrate" [20].

Plus tard, Pople (1951) [21] a proposé un modèle pour des molécules d'eau qui ont une structure tétraédrique, où les quatre liaisons hydrogène sont en mouvement dans la glace, sans que celles-ci se cassent au moment de la fusion [21].

Avec le développement de la technologie informatique, l'eau a fait l'objet de plusieurs études de simulation, soit par la méthode de Monte Carlo soit par la dynamique moléculaire.

L'une des premières simulations de l'eau est celle de Barker et Watts en 1969 [22].

Ils ont utilisé la méthode de Monte Carlo en prenant le potentiel intermoléculaire de paire proposé dans les travaux de Rowlinson [23].

Ainsi, ils ont pu déterminer l'énergie, la chaleur spécifique et la fonction de distribution radiale de l'eau. Ben-Naim et Stillinger (1972) [24], quant à eux, ont proposé un modèle simple avec un site interactif [20].

Toutes les approches citées ici ont pour but de décrire et de prédire les différentes propriétés physiques de l'eau, en se basant sur des fonctions d'énergie, la structure et la géométrie des molécules d'eau et les interactions qui dérivent de ces molécules.

A. Forces et potentiels intermoléculaires à courte et longue distances

La simulation moléculaire consiste à représenter les interactions entre les molécules et les atomes, par l'intermédiaire des potentiels intermoléculaires.

L'un des potentiels utilisés est de type Lennard-Jones (U_{LJ}), qui décrit les forces de dispersion et de répulsion.

$$U_{LJ}(r) = 4\tau \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{II.1})$$

σ et τ sont les paramètres de Lennard-Jones, représentant respectivement le diamètre de sphère dure des particules et la profondeur du puits. r étant la distance qui sépare deux particules en interaction.

Le potentiel de Lennard-Jones est usuellement tronqué à une distance critique r_c , pour laquelle ce potentiel devient très petit.

Ce potentiel représente les interactions répulsives et attractives à courte distance.

À une distance intermédiaire, on observe essentiellement des interactions d'attraction qui sont représentées par ce même potentiel, mais elles sont non-directionnelles et en compétition avec les interactions électrostatiques directionnelles.

Pour les molécules polaires ou portant des charges partielles, on voit apparaître les interactions électrostatiques à longue distance, qui sont représentées par le potentiel de Coulomb (U_{Coul}) :

$$U_{Coul}(r_{ab}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (\text{II.2})$$

Z_a, Z_b : charges des sites a et b des différentes molécules, respectivement.

r_{ab} : la distance entre les sites a et b .

ϵ_0 : la constante diélectrique du vide.

B. Classification des modèles d'eau

L'un des modèles les plus simples pour décrire l'eau a été introduit par Ben-Naim en 1971 [25]. Il s'agit d'un modèle bidimensionnel.

Dans son modèle, chaque molécule est représentée par un disque, qui interagit avec les autres molécules par un potentiel du type Lennard-Jones d'une part, et par des liaisons hydrogène (trois par molécule) qui dépendent de l'orientation des disques.

Ce modèle est appelé modèle MB (Mercedes-Benz) à cause de la forme représentative de l'eau qui ressemble au logo du constructeur d'automobiles Mercedes-Benz.

Les trois axes représentent, pour deux d'entre eux la position des atomes d'hydrogène, et le troisième le site électronégatif de l'oxygène.

Dans ce modèle, l'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau est la somme de l'énergie d'attraction et de répulsion, ainsi que celle des interactions qui dépendent de l'orientation des liaisons hydrogène.

Le modèle MB ne permet de prédire que qualitativement certaines propriétés de l'eau pure, telles que le volume, la densité, la fonction d'énergie libre en température, l'enthalpie et l'entropie, ainsi que la solvation [26,27].

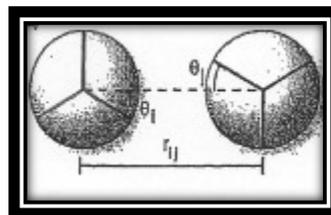


FIG.II.4 Modèle MB pour la représentation de l'eau en simulation moléculaire.

Le tableau suivant résume les différents types de modèles développés, classés selon le nombre de sites considérés, que nous exposerons brièvement.

Tableau.II.1 Classification des différents types de modèles, selon le nombre de sites.

Modèles à trois Sites	Modèles à quatre sites	Modèles à cinq sites
TIPS [21] SPC [22] TIP3P [23] SPC/E [24]	BF [25] TIPS2 [26] TIP4P [23] TIP4P-Ew [27] TIP4P/Ice [28] TIP4P/2005 [29]	BNS [30] ST2 [30] TIP5P [31] TIP5P-E [32]

B. 1 Les modèles à trois sites

Les trois sites d'interactions considérés dans ces modèles (voir tableau II .1) correspondent aux trois atomes de la molécule d'eau (figure II .5-a).

Chaque atome se voit assigner une charge ponctuelle, caractérisé par les paramètres de Lennard-Jones.

Etant donné la simplicité et l'efficacité de ces modèles dans les calculs, ils sont très utilisés en dynamique moléculaire.

La plupart des modèles utilisent une géométrie rigide reproduisant la géométrie de la molécule d'eau.

Le modèle SPC suppose un angle tétraédrique idéal (soit 109° au lieu de $104,5^\circ$ pour l'angle HOH).

Le modèle SPC/E a ajouté une correction au modèle SPC, permettant de mieux représenter la masse volumique et la constante de diffusion que le modèle SPC.

B .2 Les modèles à quatre sites

Dans ces modèles, la charge négative est située sur un pseudo-atome, placé près de l'oxygène le long de la bissectrice de l'angle HOH (figure II.5, schéma b).

Ceci améliore la représentation de la distribution de la charge électrostatique autour de la molécule d'eau.

Cette approche a été utilisée par le modèle de Bernal-Fowler (BF) [20], cité plus haut.

B.3 Les modèles à cinq sites

Dans ce cas, la charge négative se situe sur des sites fictifs, représentant les doublets non liants de l'atome d'oxygène.

Le modèle BNS est l'un des anciens modèles développé par Ben-Naim et Stillinger, suivi du modèle ST2 de Stillinger et Rahman [20].

Le modèle le plus récent est TIP5P, proposé par Mahoney et Jorgensen [28].

Ce modèle apporte des améliorations dans la géométrie pour les dimères d'eau, permettant ainsi une meilleure reproduction de la fonction de distribution radiale et la température de la densité maximale de l'eau.

C. Paramètres des modèles d'eau en simulation moléculaire et quelques résultats des propriétés de l'eau

Le tableau suivant résume les caractéristiques d'un certain nombre des modèles évoqués cidessus et contient les valeurs des paramètres utilisés pour la représentation de la molécule d'eau.

Nous avons également présenté sous forme de tableau quelques résultats des propriétés de l'eau à savoir le moment dipolaire, la constante diélectrique et le coefficient de diffusion.

La figure suivante représente quelques géométries utilisées pour les différents types de modèles (tableau II.2), qu'on peut classer selon le nombre de sites considérés pour définir le modèle.

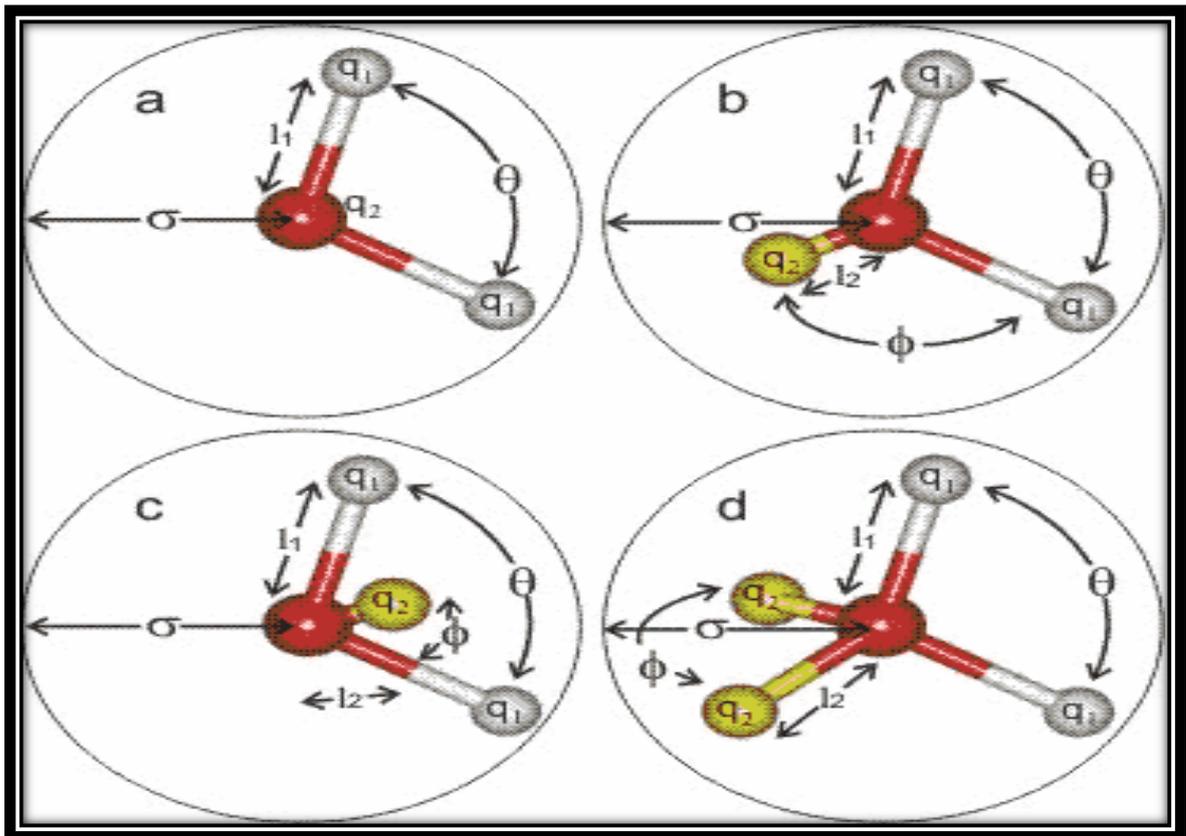


FIG.II.5 Différentes configurations de l'eau.

a, b et c : géométrie plane. d : géométrie tétraédrique

Tableau II.2 Paramètres moléculaires des modèles d'eau [29].

Modèle	Type *	σ (Å)	τ (kJ/mol)	l_1 (Å)	l_2 (Å)	Z1	Z2	θ °	φ
SPC	a	3,166	0,65	1	-	+0,41	-0,82	109,47	-
SPC/E	a	3,166	0,65	1	-	+0,4238	- 0,847 6	109,47	-
TIP3P	a	3,1506 1	0,6364	0,9572	-	+0,417	-0,834	104,2	-
TIP4P	c	3,1536 5	0,648	0,9572	0,15	+0,52	-1,034	106	127
TIP4P/Ew	c	3,1643 5	0,68094 6	0,9572	0,125	+0,5242 2	- 1,048 4	104,2	52,26
TIP4P/200 5	c	3,1589	0,7749	0,9572	0,154 6	+0,5564	- 1,112 8	104,52	52,26
TIP5P	d	3,12	0,6694	0,957 2	0,7	+0,241	- 0,24 1	104,5 2	109,4 7

* : Type du modèle selon la figure 5 qui illustre les distance l_1 et l_2 ainsi que les angles θ et Z_1 , Z_2 : les charges partielles positive et négative respectivement, de la molécule d'eau.

Tableau II. 3 Valeurs de quelques propriétés d'eau obtenues par quelques modèles d'eau en simulation moléculaire, à 25 C° et 1 bar [30].

Modèle	Moment dipolaire	Constante diélectrique	Coefficient de diffusion (10 ⁻⁵ *cm ² /s) SPC 2,27
SPC	2,27	65	3,85
SPC/E	2,35	71	2,49
TIP3P	2,35	82	5,19
TIP4P	2,18	53	3,29
TIP4P-Ew	2,32	62,9	2,44
TIP4P/2005	2,305	60	2,08

TIP5P	2,29	81,5	2,62
Valeurs expérimentales	2,95	78,5	2,27

II-2-4- La solvation dans les solutions aqueuses des sels

Grâce à sa polarité, l'eau est un excellent solvant.

Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté.

Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs.

L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques, et dissocie donc facilement les ions.

A. Modélisation de la molécule d'eau en présence d'ions en simulation moléculaire

Dans les différents travaux proposés pour l'étude des solutions aqueuses, l'eau est représentée par le modèle SPC/E, tandis que les ions sont représentés par le potentiel de Lennard-Jones.

Les interactions au sein de la solution (eau + ions) sont donc décrites par l'expression suivante :

$$U(r_i, r_j) = 4\tau_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \quad (\text{II.3})$$

Les règles de mélange utilisées pour les paramètres du potentiel de Lennard-Jones entre l'espèce i et l'espèce j sont :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \text{et} \quad \tau_{ij} = \sqrt{\tau_i \tau_j} \quad (\text{II.4})$$

r_{ij} représente la distance entre l'espèce i et l'espèce j .

Le tableau suivant regroupe les valeurs des paramètres utilisés par quelques auteurs, pour la simulation des solutions aqueuses.

La simulation moléculaire forme un ensemble de méthodes prometteuses pour la détermination des propriétés d'équilibres et de transport des solutions aqueuses dans les procédés industriels.

Ceci explique qu'un nombre toujours croissant de recherches se développent qui ont pour but, via la simulation moléculaire, de mieux comprendre la structure et le comportement des ions au sein d'un solvant, particulièrement l'eau [29].

Tableau II.4 Paramètres utilisés en simulation des solutions aqueuses

atome/ion	σ (Å)	τ (kJ/mol)	Z	Auteurs
O H Na+ Cl- Br-	3,169 2,583 4,4 4,54	0,6502 0,4184 0,4184 0,4184	-0,8476 +0,4238 +1 -1 -1	[31]
OH- O H Cl- HCl H Cl- H2O O H Na+ K+ Ca++	3,233 2,083 3,791 0 4,062 3,166 0 2,69 3,952 2,763	0,632 0,231 0,566 0 0,566 0,65 0 0,5411 0,0299 1,107	-1,3 0,3 -1 0,18 -0,18 -0,8476 0,4238 1 1 2	[32]
F- Cl- Br-	3,143 3,785 3,854	0,6998 0,5216 0,5216	-1 -1 -1	[33]
ILi+ Na+ K+ Ca++	4,168 2,337 2,876 3,25 3,019	0,5216 0,67 0,5216 0,5216 0,5216	-1 +1 +1 +1 +2	
H2O O H Na+ Cl-	3,166 0 2,85 3,75	0,6506 0 0,234 0,538	-0,8476 0,4238 1 -1	[34]
O H Na+ Cl-	3,1656 0 2,35 4,4	0,65 0 0,544 0,419	-0,82 +0,41 +1 -1	[35]

Ces paramètres ont été utilisés pour déterminer les nombres de solvation des ions, l'énergie de solvation et l'étude du phénomène de diffusion, pour avoir une meilleure image des interactions entre les ions et l'eau.

La plupart de ces travaux ont été menés à des faibles concentrations en ions.

B. La structure solvatée d'un électrolyte

La figure suivante est un schéma explicite du phénomène de la solvatation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogène créées entre les molécules du solvant.

Les cavités d'hydratation sont également représentées, qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvatation.

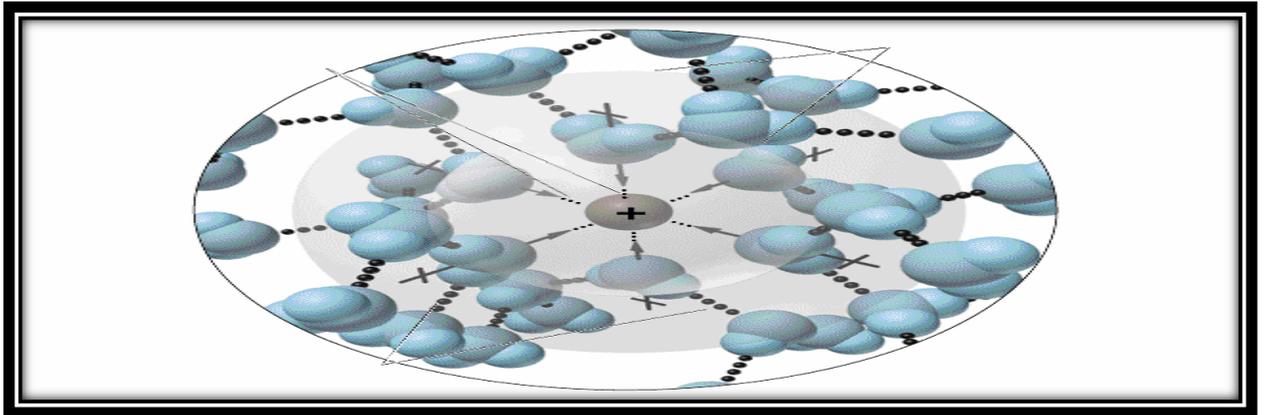


FIG.II. 6 Phénomène de la solvatation de l'eau avec un cation.

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion.

Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attirent par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

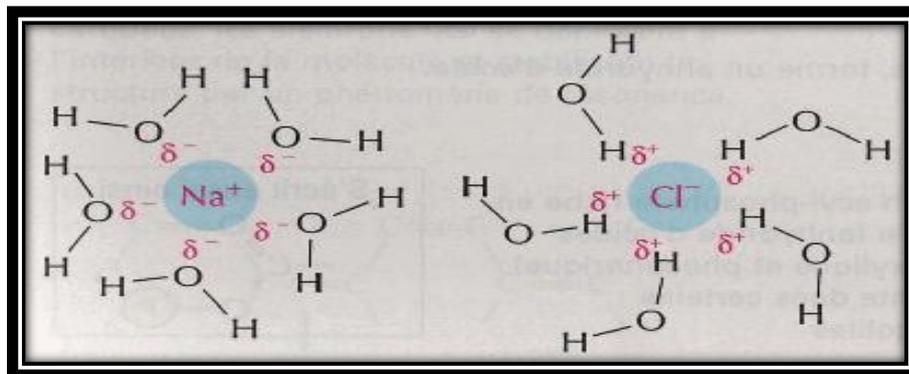


FIG II.7. Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène.

solvatation est d'autant plus importante que les ions sont petits, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion [36].

Hribar et Col ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature.

En utilisant la méthode de Monte Carlo, ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux [37].

Il faut noter que les résultats obtenus en simulation sont qualitativement satisfaisants mais ne reproduisent pas parfaitement les données expérimentales.

Par contre, ils sont utilisés pour avoir une meilleure explication des phénomènes physiques qui existent au sein des solutions aqueuses.

Nous résumons quelques résultats obtenus dans les différents travaux sous forme de tableau, présenté ci-dessous.

Tableau II .5 Quelques résultats de la simulation moléculaire à 25 °C.

atome/ion	Nombre de solvation	Diamètre solvaté (Å)	Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)*10 ⁻⁹	Énergie libre de solvation (Kcal/mol)	Auteurs
Li+ Na+ K+ FCl-	4,16 3,61 2,46 5,6 3,69	3,1 2,99 2,75 3,48 3,24	1,61 1,69 2,89 1,53 2,71		[36]
Cl- Br-			2,1 2,2		[31]
Cl- Na+ OH-				-70,7 -76,7 -93,3	[32]
Na+ (mol/l) 0,55 1 1,58 2,06 Cl- (mol/l) 0,55 1 1,58 2,06			1,2 1,2 0,9 0,9 1,4 1,1 0,8 0,7		[34]
Li+ Na+ K+ FCl- Br-	3,29 3,5 4,01 4,12 4,35 4,55				[37]
Li+ Na+ K+ F- Cl- Br-			3,19 3,03 3,04 2,96 3,09 2,9		[38]

Les points importants à retenir de tous ces travaux sont :

La structure de l'eau dépend systématiquement du diamètre de l'ion.

Plus le diamètre ionique est petit, plus il influence la structure locale de l'eau.

La structure des molécules d'eau peut être interprétée par une compétition entre les interactions ion-eau, dues principalement aux effets des densités des charges et les interactions eau-eau, issues des liaisons hydrogène.

II-3-Les électrolytes :

L'objectif final de ce travail consiste à développer des modèles pour décrire des équilibres de phases en présence d'électrolytes.

Ces modèles se fondent sur des notions de thermodynamique générale que nous ne rappellerons pas ici.

De nombreux ouvrages existent pour cela [39,40].

Mentionnons simplement que la grandeur de base est le potentiel chimique μ_i défini à partir de l'énergie de Gibbs, G , mais qui peut également être obtenu à partir de l'énergie d'Helmholtz, A :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T,V,n_{j \neq i}} \quad (\text{II.5})$$

Le lien entre la structure moléculaire et le potentiel chimique fait l'objet du chapitre suivant.

Dans ce qui suit, nous décrivons certains concepts qui ont été développés spécifiquement pour les solutions d'électrolytes [41].

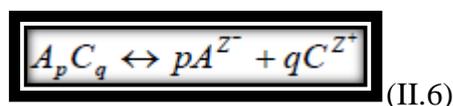
De nombreux auteurs fournissent des données expérimentales qui utilisent ces concepts (coefficient d'activité moyen, coefficient osmotique).

L'objectif de cette section est de rappeler ces définitions et de montrer comment elles sont calculées à partir des grandeurs habituelles en thermodynamique classique (coefficients de fugacité, énergie libre, enthalpie libre, ...).

II-3-1- Généralités sur les électrolytes

A. Définitions

Un électrolyte ou sel est un composé qui se dissocie dans un solvant en ions suivant la réaction ci-dessous :



p et q sont les coefficients stoechiométriques respectifs de l'anion A^{Z^-} et du cation issus de la dissociation de l'électrolyte $ApCq$, tandis que Z^- et Z^+ sont les valeurs du nombre de charges de chaque ion.

Ces grandeurs sont reliées entre elles par le principe de l'électroneutralité :

$$p|Z^-| = q|Z^+| \quad (\text{II.7})$$

L'électrolyte est dit « fort » si la dissociation est totale, l'équilibre II-6 est alors totalement déplacé vers la droite.

Si la dissociation est partielle, il y a coexistence de la forme moléculaire du soluté et des espèces ioniques issus de la dissociation et on parlera d'un électrolyte « faible ».

La proportion de chaque espèce dans la solution est déterminée par la constante d'équilibre K (constante de dissociation).

$$K = \frac{[a_A]^p [a_C]^q}{[a_{AC}]} \quad (\text{II.8})$$

a_A : l'activité de l'anion A

a_C : l'activité du cation C

a_{AC} : l'activité de l'électrolyte AC

La dissociation dépend fortement de la nature du solvant.

Celle-ci est prise en compte dans l'équation (II.7) par l'utilisation de l'activité a qui dépend de la concentration en électrolyte et du solvant.

B. États de référence

D'une façon générale, l'activité d'un constituant i est définie par rapport à un état de référence du potentiel chimique μ :

$$\mu_i - \mu_i^{ref} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{ref}} \quad (\text{II.9})$$

R est la constante des gaz parfaits, T est la température. f est la fugacité du constituant i .

L'indice *ref* correspond à l'état de référence.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{ref}} \quad (\text{II.10})$$

Ce qui donne :

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i \quad (\text{II.11})$$

Pour le ou les solutés on choisit comme référence le plus souvent l'état infiniment dilué, dans le solvant considéré.

On parle alors de convention asymétrique.

Cette convention est utilisée de façon très générale dans le cas des ions pour lesquels l'état de référence est la dilution infinie dans le solvant, tous les autres ions étant à concentration nulle.

Notons que dans le cas de solvants mixtes, l'état de référence dépend de la composition du solvant

. Ceci ne sera pas gênant dans nos travaux, puisque l'activité n'interviendra que pour les solvants purs.

Pour les solvants, l'état de référence est généralement le corps pur à l'état liquide, et à la pression et la température de l'équilibre. Ainsi,

$$f_s^{ref} = \lim_{x_s \rightarrow 1} f_s \quad (\text{II.12})$$

x_s : désignant la fraction molaire du solvant

C. Solutions réelles et coefficient d'activité

Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés d'une solution réelle et celles d'une solution idéale définie par la condition de proportionnalité entre la Fugacité en mélange et la fraction molaire (Lewis) sont appelées « grandeurs d'excès ».

Ainsi se trouve défini l'enthalpie libre d'excès :

$$G^E = G - G^{id} \quad (\text{II.13})$$

Ou :

$$G^{id} = \sum n_i \mu_i^{ref} + \sum n_i RT \ln x_i \quad (\text{II.14})$$

Ce qui peut être écrit comme :

$$G^E = \sum n_i (\mu_i - \mu_i^{id}) = \sum n_i RT \ln \frac{f_i}{f_i^{id}} \quad (\text{II.15})$$

n_i correspond au nombre de moles du constituant i .

En introduisant les coefficients d'activité γ_x , on a:

Pour les solvants :

$$f_i = f_i^{ref} \gamma_{i,x} x_i = f_i^{id} \gamma_{i,x} \quad (\text{II.16})$$

Pour les solutés :

$$f_i = f_i^{ref} \gamma_{i,x} x_i = f_i^{id} \gamma_{i,x} \quad (\text{II.17})$$

Ce qui fournit la relation entre l'enthalpie libre d'excès et les coefficients d'activité :

$$G^E = \sum n_i RT \ln \gamma_{i,x} \quad (\text{II.18})$$

Notons que le coefficient d'activité défini ci-dessus est basé sur les fractions molaires, d'où l'indice x .

Les coefficients d'activité peuvent également être calculés à l'aide de la relation :

$$RT \ln \gamma_{i,x} = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (\text{II.19})$$

D. Fugacité et coefficient de fugacité

Les équations permettant le calcul de la fugacité f_i et du coefficient de fugacité ϕ_i ($\phi_i = f_i/P_{xi}$) d'un constituant en mélange dérivent de l'expression de l'énergie résiduelle d'Helmholtz, qui est donnée par le modèle d'équation d'état [39].

Le coefficient de fugacité s'exprime très simplement en fonction du potentiel chimique résiduel [39] :

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{P_{xi}} = \mu_i(T, P) - \mu_i^\#(T, P) \quad (\text{II.20})$$

Où # indique la propriété à l'état de gaz parfait.

On peut également écrire le coefficient de fugacité sous la forme suivante :

$$RT \ln \varphi_i = \left. \frac{\partial A}{\partial N_i} \right|_{T,V} - RT \ln Z \quad (\text{II.21})$$

Avec :

Z : facteur de compressibilité,

$$Z = \frac{PV}{NRT} \quad (\text{II.22})$$

C'est ainsi qu'est calculé le coefficient de fugacité à partir d'une fonction de l'énergie libre $A(T, V, N)$.

E. Propriétés des électrolytes

a- Le coefficient d'activité moyen

Dans le cas des solutions d'électrolytes, la présence de cations implique nécessairement la présence d'anions pour assurer l'électroneutralité, d'où l'introduction de la notion de coefficient d'activité moyen γ .

Pour une solution d'électrolyte fort $p q$ dans un solvant s :

$$G = \sum N_i \mu_i = N_s \mu_s + N_+ \mu^+ + N_- \mu^- \quad (\text{II.23})$$

Sachant que :

$$N_+ = qN_{sel} \text{ et } N_- = pN_{sel} \quad \text{d'où: } N_{sel} = \frac{N_+ + N_-}{p + q} \quad (\text{II.24})$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + N_{sel} RT q \ln \gamma_+ + N_{sel} RT p \ln \gamma_- \quad (\text{II.25})$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + N_{sel} RT \ln \gamma_+^q + N_{sel} RT \ln \gamma_-^p \quad (\text{II.26})$$

Et comme le nombre de moles d'ion (N_{ion}) est proportionnel au nombre de moles en sel (N_{sel}):

$$N_{ion} = N_+ + N_- = (p + q)N_{sel} \quad (\text{II.27})$$

$$G = G^{id} + N_s RT \ln \gamma_s + \frac{(N_+ + N_-)}{p + q} RT \ln \gamma_+^q \gamma_-^p \quad (\text{II.28})$$

On ne peut pas séparer expérimentalement le produit, , d'où l'introduction d'une notion géométrique d'un seul coefficient moyen de l'ion :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^q \gamma_-^p)^{1/(p+q)} \quad (\text{II.29})$$

On écrit alors :

$$\ln \gamma_{\pm}^x = \frac{1}{p+q} (p \ln \gamma_{-,x} + q \ln \gamma_{+,x}) \quad (\text{II.30})$$

b- Le coefficient osmotique

Le coefficient d'activité moyen du solvant est généralement exprimé à l'aide d'une grandeur différente, appelée le coefficient osmotique (Φ).

Le coefficient osmotique est une grandeur sans dimension et fonction de la température.

Il est relié à l'activité du solvant par la relation suivante :

$$\Phi = - \frac{\ln a_s x_s}{\sum_j x_j} \quad (\text{II.31})$$

a_i : l'activité du solvant.

x_j : la fraction molaire des ions.

x_s : la fraction molaire du solvant s .

c- La molalité

Pour l'étude des solutions d'électrolytes, beaucoup de modèles se basent sur des concentrations en soluté exprimées en molalité, et non en fraction molaire.

La molalité d'un soluté i dans un solvant s est définie par le rapport de son nombre de moles sur la masse de solvant en kg :

$$m_i = \frac{n_i}{m_s} = \frac{x_i}{x_s \cdot M_s} \quad (\text{II.32})$$

x_j et x_s sont les fractions molaires du soluté i et du solvant s . M_s est la masse molaire du solvant en kg.

On peut passer de la fraction molaire à la molalité et inversement.

d- Les coefficients d'activité dans l'échelle des molalités

En modélisation, les coefficients d'activité ou coefficients osmotiques sont généralement calculés dans l'échelle des fractions molaires, alors que les valeurs expérimentales sont déterminées dans l'échelle des molalités.

Une relation entre la fraction molaire et la molalité permet de passer des coefficients exprimés dans l'échelle des fractions molaires à des coefficients exprimés en molalité.

En échelle de fraction molaire, de l'équation I-11, le potentiel chimique s'écrit [39] :

$$\mu_i = \mu_{i,x}^{ref} + RT \ln \gamma_{i,x} x_i \quad (\text{II.33})$$

Au contraire en échelle de molalité on a :

$$\mu_i = \mu_{i,m}^{ref} + RT \ln \gamma_{i,m} m_i \quad (\text{II.34})$$

D'où :

$$\frac{\mu_{i,x}^{ref} - \mu_{i,m}^{ref}}{RT} = \ln \frac{\gamma_{i,x} x_i}{\gamma_{i,m} m_i} \quad (\text{II.35})$$

En utilisant la définition (I-25) et en considérant que l'état de référence est à dilution infinie, dans ces conditions :

$$\gamma_{i,x} \rightarrow 1 \text{ et } \gamma_{i,m} \rightarrow 1 \quad (\text{II.36})$$

$$\frac{\mu_{i,x}^{ref} - \mu_{i,m}^{ref}}{RT} = \ln \frac{x_i}{m_i} = \ln (M_s x_s) \quad (\text{II.37})$$

Le passage du coefficient d'activité moyen dans l'échelle de la fraction molaire au coefficient d'activité moyen dans l'échelle de la molalité, est alors exprimé par la relation suivante :

$$\gamma_{i,m} = \gamma_{i,x} x_s \quad (\text{II.38})$$

En terme de molalité, le coefficient d'activité moyen s'écrit donc :

$$\ln \gamma_{\pm,m} = \frac{1}{\nu_+ + \nu_-} (\ln \gamma_{+,x} + \ln \gamma_{-,x}) + \ln x_s \quad (\text{II.39})$$

e- Les coefficients d'activité et osmotique en fonction du coefficient de fugacité

Dans le cas de systèmes d'électrolytes, les modèles développés au cours de ce travail nous avons considéré, outre les données volumiques, des coefficients d'activité moyens et des coefficients osmotiques.

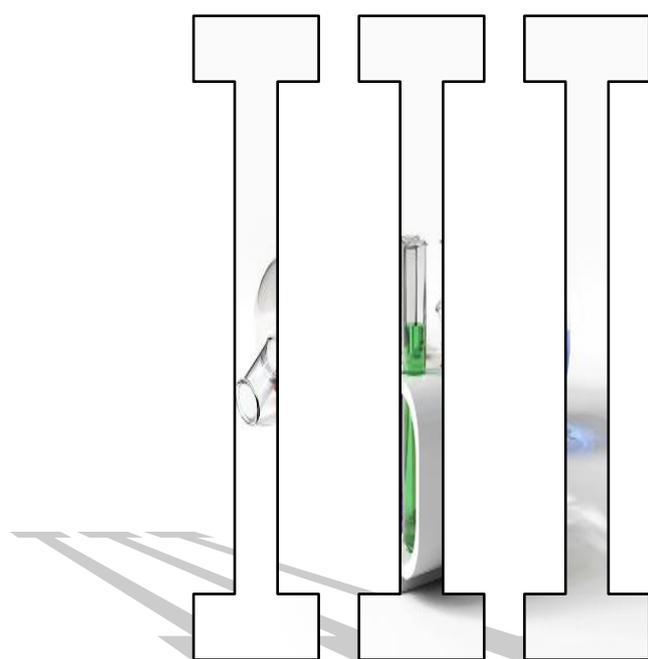
Il faut donc exprimer ces deux grandeurs en fonction des coefficients de fugacité calculés.

Le coefficient d'activité moyen et le coefficient osmotique peuvent être exprimés en fonction du coefficient de fugacité par les relations suivantes, déduites des équations II-11 et II-20 :

$$\gamma_{i,x} = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^{\text{réf}}} \quad (\text{II.40})$$

$$\Phi = \frac{-x_s \ln \left(\frac{\varphi_s}{\varphi_s^{\text{réf}}} x_s \right)}{\sum_i^{\text{ions}} x_i} \quad (\text{II.41})$$

chapitre



RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente tous les résultats d'équilibre liquide-liquide obtenus expérimentalement pour les systèmes binaire Eau+Dichlorométhane+sel utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions.

III.1 Procédure expérimentale

III.1.1 Produits chimiques utilisés

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude ainsi que leur source, leur degré de pureté, certaines de leurs propriétés physiques telles que le poids moléculaire, la densité, et l'indice de réfraction sont montrés dans le tableau suivant :

Caractéristique Substance	Provenance	Pureté (%)	Poids moléculaire "M" (g/mole)	Densité ")"(20 4	Indice de réfraction " " 20n _D
Chlorure de Sodium (NaCl)	Prolabo (MERCK Eurolab)	99.99%	58.44	/	/
Chlorure de Potassium (KCl)	Prolabo (MERCK Eurolab)	99.99%	74.50	/	/
Nitra de sodium (NaNo3)	Prolabo (MERCK Eurolab)	99.99%	84.9947	/	/
Eau (H2O)	Prolabo (MERCK Eurolab)	99.99%	18	0,998205	1,3333
Dichlorométhane (DCM)	Prolabo (MERCK Eurolab)	99.99%	84.9	1 326.00	1,445

Tableau III.1 Caractéristiques des produits utilisés

III.2.Mode opératoire

III.2.1. Courbe d'étalonnage:

A l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires de Eau et Dichlorométhane (DCM) de composition bien déterminée, et on mesure l'indice de réfraction de chaque mélange. On note pour chaque fois la composition et l'indice qui correspondant. L'ensemble des résultats sont représentés par la figure ci-dessous.

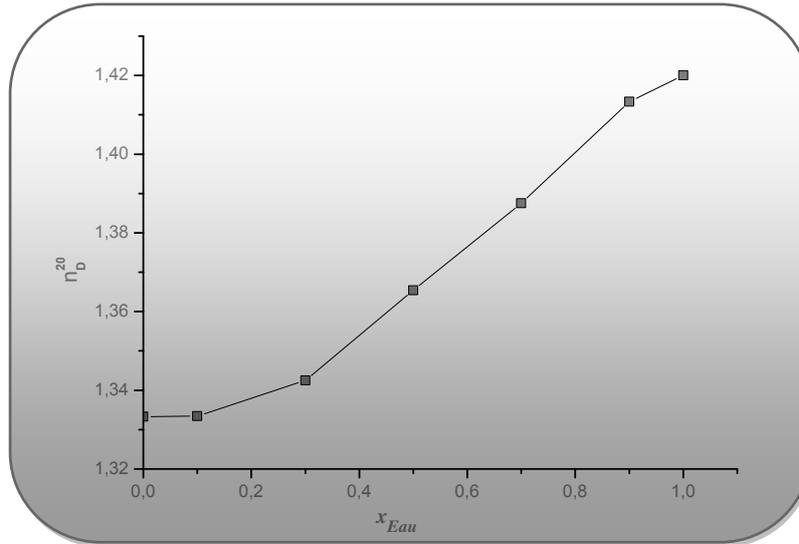


Fig III .1 : courbe d'étalonnage,Eau-DCM

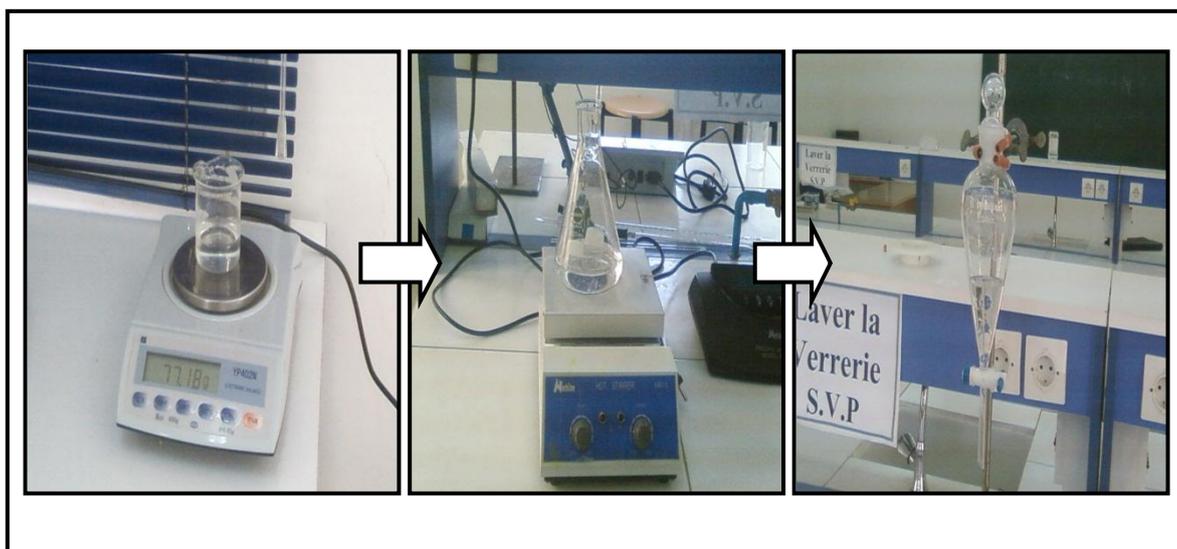
III.2.1. Construction des droites de conjugaison

Des quantités connues de solvant(Dichlorométhane), de l'eau et du sel sont bien déterminée et mélangées dans un bécher à une température constante de 20°C.

Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique (Nahita Modèle 690/1) et après 20 heures au repos dans des ampoules à décanter (Nahita d'une capacité de 250ml), les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

On peut déterminer la composition de chaque phase sans sel à partir de la mesure de l'indice de réfraction du mélange binaire (Eau+DCM) après élimination de sel (par l'évaporation), en se référant à la courbe d'étalonnage tracée auparavant.

Les différentes étapes précédentes sont rassemblées dans la figure (III.1).



1° Détermination des masses. 2° Agitation. 3° Décantation.

Figure III.2: Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide.

III.3 Discussions des résultats

III.3.1 solubilité des sels inorganique dans l'eau et Dichlorométhane

Des solutions de composition variable et de concentration saturée sont préparées en mélangeant à 20°C le sel avec de l'eau (et dichlorométhane) jusqu'à dissolution complète. La nature du sel utilisé est présentée dans le tableau ci-dessous

Sel	Solubilité dans l'eau (%massique)*		Solubilité dans DCM (%massique)*
	Exp	Lit	
NaCl	34.5	35.8	0.312
KCl	32.92	34.03	0.356
NaNO ₃	86.45	87.60	0.851

Tableau III.2. La solubilité de NaCl, KCl et NaNO₃ dans l'eau et DCM à T=20°C

III.4. Equilibre liquide-liquide du system Eau-DCM-SEL

Les résultats sont montrés dans les tableaux suivants:

KCl					
Phase Aqueuse			Phase organique		
X1	X2	X3	X1	X2	X3
98,7200	1,28	0	0,262	99,7380	0
93,7213	1,01222	5,26646	0,24465	99,5129	0,24242
86,2292	0,79697	12,97388	0,21815	99,3827	0,39916
80,1233	0,64996	19,22675	0,19035	99,1242	0,68548
76,0652	0,54507	23,38976	0,16152	98,9984	0,84013
69,1078	0,41365	30,47858	0,07951	98,6102	1,31034
65,6105	0,36647	34,02299	0,04022	98,1813	1,77847

Tableau III.3 : Données d'équilibre pour le système ; Eau/DCM/KCl à T=20°C

NaCl					
Phase Aqueuse			Phase organique		
1	2	3	1	2	3
98.7200	1,28	0	0,262	99.7380	0
92.0161	1,02336	6,9605	0,24002	99.3608	0,39916
84.5002	0,81264	14,68715	0,21351	99.2578	0,52874
78.1774	0,6314	21,19122	0,18117	98.9515	0,86729
74.2215	0,52839	25,25016	0,15457	98.9008	0,94462
67.4274	0,41084	32,16176	0,08989	98.4702	1,43992
64.4184	0,37152	35,21003	0,0379	97.9746	1,98746

Tableau III.4 : Données d'équilibre pour le système ; Eau/DCM/NaCl à T=20°C

NaNO ₃					
Phase Aqueuse			Phase organique		
1	2	3	1	2	3
98.7200	1,28	0	0,262	99.7380	0
94.6735	0,89598	4,43051	0,22732	99.5052	0,2675
88.2283	0,67032	11,10136	0,17997	99.2140	0,60606
83.8042	0,51345	15,68234	0,14299	99.0169	0,84013
76.6712	0,35698	22,97179	0,12566	98.6162	1,2581
64.9362	0,20483	34,85893	0,10722	98.0098	1,88297
54.6182	0,10694	45,27482	0,09795	97.3691	2,53292

Tableau III.5: Données d'équilibre pour le système ; Eau/DCM/NaNO₃ à T=20°C

Ces résultats expérimentaux en fonction des fractions molaires sont représentés sur les diagrammes suivants :

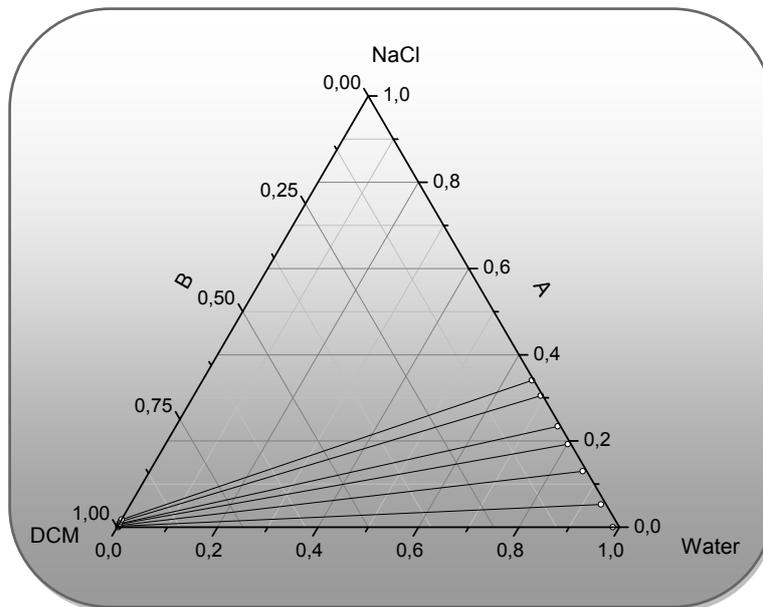


Figure III.3: Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-DCM-NaCl ,à 20°C

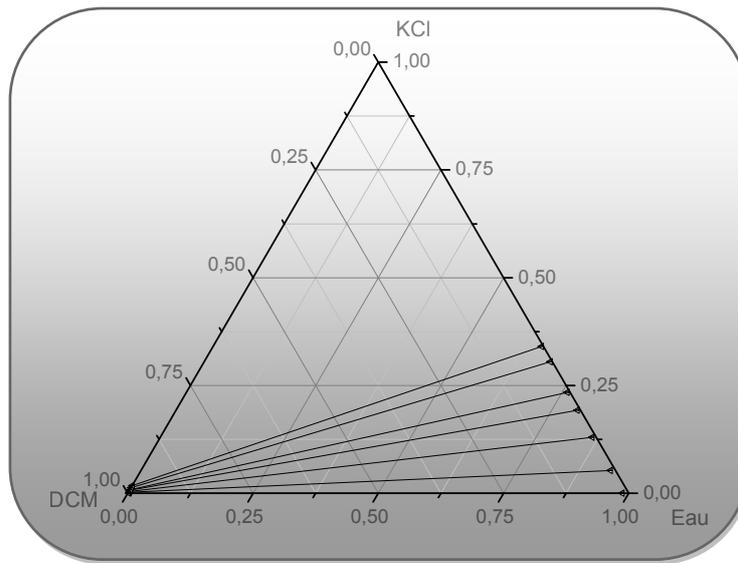


Figure III.4 : Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-DCM-KCl ,à 20°C

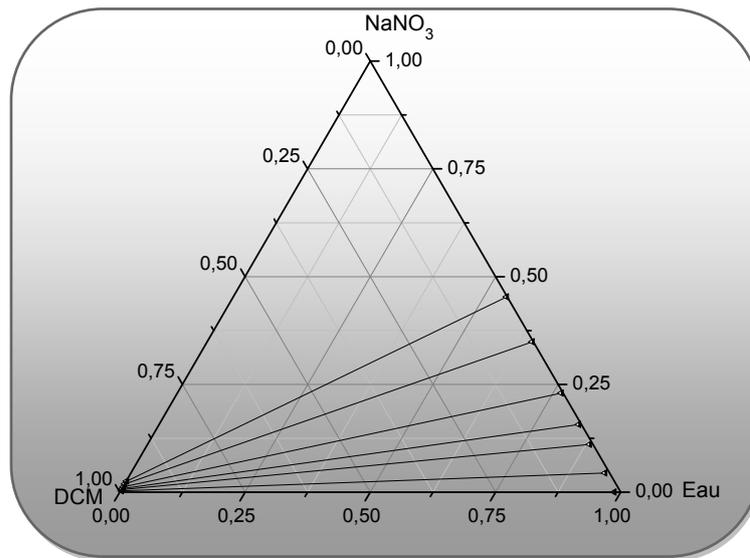


Figure III.5: Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-DCM-NaNO₃,à 20°C

III.4.1. Distribution de sel

La figure III.6, montre la distribution des sels (KCl,NaCl,NaNO₃), il peut être remarqué que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité des sels dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Il est bien clair d'après cette figure que la distribution pour le cas de NaNO₃ est plus grande que celle de KCl,NaCl dans les mêmes phases.

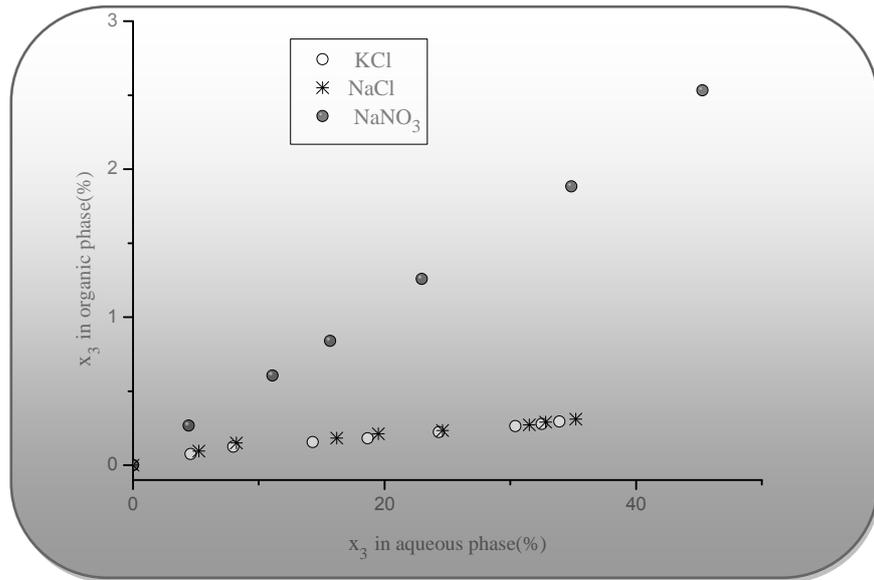


Figure III.6: Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +DCM à 25°C.

III.4.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+Dichloromethane

Dans cette partie sont comparés les effets de sel engendrés par les trois sels *KCl*, *NaCl*, *NaNO₃* comme montré par les figures suivants :

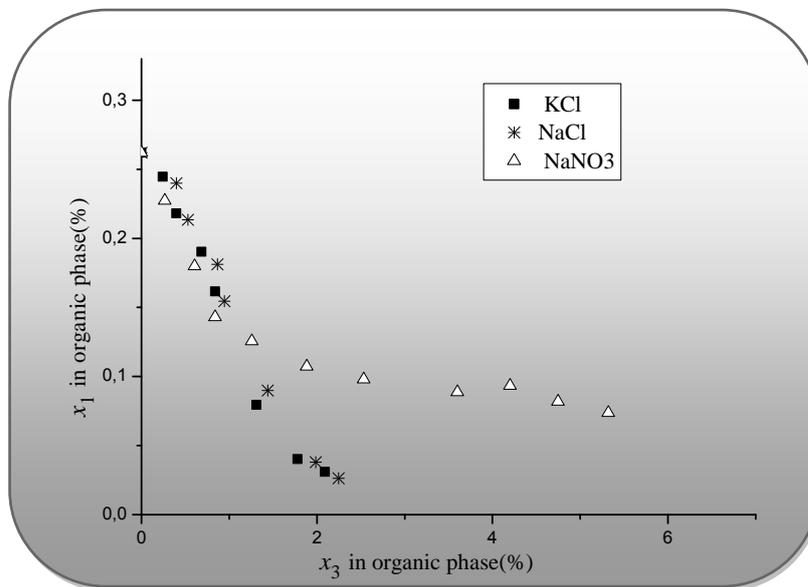


Figure III.7: Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, Eau +DCM à 25°C.

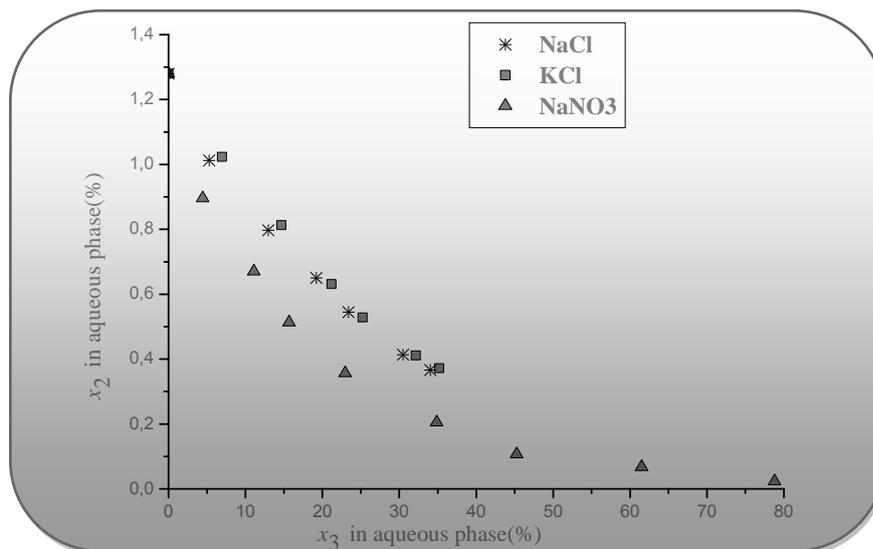


Figure III.8 : ‘Saltin-out’ efficacité pour le système Eau +DCM, à 25°C.

Les courbes de distributions représentées dans les figures III.7 et III.8 concernant le chlorure de potassium (KCl), le chlorure sodium (NaCl) et le nitrate de sodium (NaNO₃), respectivement, confirment que l’addition des sels a effectivement altéré la distribution de dichlorométhane (solvant) entre les deux phases liquides (engendré la diminution des solubilités mutuelles de l’eau et de Dichlorométhane).

La figure III.7 montre bien que la quantité d’eau diminue dans la phase organique avec l’augmentation de la concentration de sel.

La figure III.8, montre bien que la quantité de DCM diminue dans la phase aqueuse et par conséquent augmente dans la phase organique. Ces résultats confirment que l’addition des trois sels (KCl, NaCl, NaNO₃), a provoqué le ‘Salting-out’ de DCM de la phase aqueuse vers la phase organique.

. Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécule d’eau autour des molécules organiques causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d’eau se rassemblent autour des ions du sel encourageant ainsi la migration des molécules de dichlorométhane vers la phase organique.

Cependant le ‘salting-out’ de DCM par NaNO₃ est plus prononcé que par le NaCl et KCl. Cette figure montre aussi une certaine similarité dans l’influence de NaCl et KCl sur la distribution de DCM entre les deux phases. Ceci peut être expliqué par les faibles solubilités des deux sels dans la phase organique.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide constitue un phénomène très important vis-à-vis des procédés de séparation, et ce en raison du fait que la présence d'un sel peut affecter nettement l'équilibre thermodynamique du système.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de sel dans le cas de système binaire partiellement miscibles.

Nous avons étudié le système binaire : Eau/Dichlorométhane, en présence de sels tels que le chlorure de potassium (KCl), le chlorure sodium (NaCl) et le nitrate de sodium (NaNO_3) à 20°C.

Pour cela nous avons pu remarquer, lorsqu'on augmente le pourcentage de sel (NaCl, KCl ou NaNO_3) a bien favorisé l'extraction du solvant (DCM) de la phase aqueuse vers la phase organique et le « *Salting-out* » dans le cas du NaNO_3 est le plus important que les autres sels.

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre
I.1	Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide (Etage théorique)
II.1	Structure de la molécule d'eau.
II.2	Formation de liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.
II.3	Réseau partiel des liaisons hydrogène dans la molécule d'eau
II.4	Modèle MB pour la représentation de l'eau en simulation moléculaire
II.5	Différentes configurations de l'eau. a, b et c : géométrie plane. d : géométrie tétraédrique
II.6	Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation
II.7	Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).
III.1	courbe d'étalonnage Eau-DCM
III.2	Les étapes initiales pour atteindre l'équilibre liquide-liquide
III.3	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-DCM NaCl , à 20°C
III.4	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-DCM-KCl ,à 20°C
III.5	Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-DCM-NaNO ₃ ,à 20°C
III.6	Distribution du sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +DCM à 25°C.
III.7	Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le système binaire, Eau +DCM à 25°C.
III.8	'Saltin-out' efficacité pour le système Eau +DCM, à 25°C.
III.9	courbe d'étalonnage Eau-DCM

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre
I.1	Application de l'Extraction Liquide-Liquide
II.1	Classification des différents types de modèles, selon le nombre de sites
II.2	Paramètres moléculaires des modèles d'eau .
II.3	Valeurs de quelques propriétés d'eau obtenues par quelques modèles d'eau en simulation moléculaire, à 25 C° et 1 bar .
II.4	Paramètres utilisés en simulation des solutions aqueuses
II.5	Quelques résultats de la simulation moléculaire à 25 °C
III.1	Caractéristiques des produits utilisés
III.2	La solubilité de NaCl, KCl et NaNO ₃ dans l'eau et DCM à T=20°C
III.3	Données d'équilibre pour le système ; Eau/DCM/KCl à T=20°C
III.4	Données d'équilibre pour le système ; Eau/DCM/NaCl à T=20°C
III.5	Données d'équilibre pour le système ; Eau/DCM/NaNO ₃ à T=20°C

BIBLIOGRAPHIE

Référence	
[1]	Jose M.Marco, Maria I.Galan, and Jose Costa .J.Chem .Eng . Data 1988,33,524-527.
[2]	COTE G Extraction liquide-liquide Techniques de l'Ingénieur, fascicules J 2760
[3]	COULSON J.M. and RICHARDSON J.F. Chemical Engineering Vol.2, 3rd Edition, 585-602 Pergamon Press Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt, 1977.
[4]	TREYBAL RE. Liquide Extraction. 2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill, 1963.
[5]	CUSACK RW, GLATZ DJ. Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems. Chem Eng 1996; July: 94-103.
[6]	D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
[7]	A. B.Idrissi, Thèse Doctorat en Sciences des Agrossources, Université Toulouse, France, 2006.
[8]	M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
[9]	LO TC, BAIRD MH, HANSON C. Handbook of Solvent Extraction. Ed. Wiley Interscience, 1983; NewYork
[10]	KERTES AS, KING CJ. Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids. Biotechnol Bioeng 1986; 28: 269-282.
[11]	CUSACK RW. Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction. Chem Eng Prog 1996; April: 56-63.
[12]	CUSACK RW, GLATZ DJ. Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems. Chem Eng 1996; July: 94-103.
[13]	AIRES BARROS MR, CARBAL JMS. Liquid-Liquid Extraction. Recovery Process for Biological Materials. Ed John Wiley & Sons, 1993; 223-246.
[14]	KIRSCH T and MAURER G. Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acid between Water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine. Fluid Phase Equilibria 1998; 142: 235-266
[15]	SABOLOVA E, SCHLOSSER S, MARTAK J. Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water + Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant. J Chem Eng Data 2001; 46: 735-745.
[16]	SABOLOVA E, SCHLOSSER S, MARTAK J. Liquid-Liquid Equilibria of

BIBLIOGRAFIE

	Butyric Acid in Water + Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant. <i>J Chem Eng Data</i> 2001; 46: 735-745.
[17]	DONG HH, YEON KH, WON HH. Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping. <i>Korean journal of chemical engineering</i> 1998; (17)5: 528-533.
[18]	SENOL A. Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent. <i>Chem Eng Journal</i> 2001; 83: 155-163.
[19]	P.Ungerer, B.Tavitian and A.Boutin, Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry : Monte Carlo Methods, <i>Ed.Technip</i> (2005).
[20]	K.A.Dill, T.M.Truskett, V.Vlachy, B.Hribar and S.H.Lee, Modeling Water, the Hydrphobic Effect, and Ion Solvation, <i>Annu.Rev.Biophys.Biomol.Struct.</i> , 34 (2005) 173.
[21]	J.A.Pople, Molecular Association in Liquids.II. A Theory of the Structure of Water, <i>Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences</i> , 205 (1951) 163.
[22]	J.A.Barker and R.watts, Structure of Water : A Monte Carlo Calculation, <i>Chem.Phys. Lett.</i> , 3 (1969) 161.
[23]	J.S.Rowlinson, The Lattice Energy of Ice and the Second Virial Coefficient of Water Vapour, <i>Trans.Faraday.Soc.</i> , 47 (1951) 120.
[24]	R.A.Horne, Water and Aqueous Solutions : Structure, Thermodynamics, and Transport Properties, <i>Ed.Wiley- Interscience</i> (1972).
[25]	A.Ben-Naim, Statistical Mechanics of "Waterlike" Particles in Two Dimensions.I. Physical model and Application of the Percus-Yevick Equation, <i>J.Chem.Phys.</i> , 54 (1971) 3682.
[26]	N.T.Southall and K.A.Dill, The Mechanism of Hydrophobic Solvation Depends on Solute Radius, <i>J.Phys.Chem.B</i> , 104 (2000) 1326.
[27]	K.A.T.Silverstein, A.D.J.Hayemt and K.A.Dill, A Simple Model of Water and the Hydrophobic Effect, <i>J.Am.Chem.Soc.</i> , 120 (1998) 3166.
[28]	M.W.Mahoney and W.L.Jorgensen, A five-site Model Liquid Water and the Reproduction of the Density Anomaly by Rigid, Non-Polarizable Models, <i>J. Chem. Phys.</i> , 112 (2000) 8910.
[29]	Source internet : http://www.sbu.ac.uk/water/ (2007).

BIBLIOGRAFIE

[30]	A.Chandra, Dynamical Behavior of Anion-Water and Water-water Hydrogen Bonds in Aqueous Electrolytes Solutions : A Molecular Dynamics Study, <i>J. Chem. Phys. B</i> , 107 (2003) 3899.
[31]	P.B.Balbuena, K.P.Johnston and P.J.Rosky, Molecular Dynamics Simulation of Electrolyte Solutions in Ambient and Supercritical Water.1. Ion Solvation, <i>J. Chem. Phys.</i> , 100 (1996) 2706
[32]	S.Koneshan, J.C.Rasaiah, R.M.Lynden-Bell and S.H.Lee, Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in aqueous Solutions at 25 °C, <i>J. Chem. Phys. B</i> , 102 (1998) 4193
[33]	R.Chitra and P.E.Smith, Molecular Dynamics Simulations of the Properties of Co-solvent Solutions, <i>J. Chem. Phys. B</i> , 104 (2000) 5854
[34]	Bouazizi, S.Nasr, N.Jaïdane and M.C.Bellissent-Funel, Local Order in Aqueous NaCl Solutions and Pure Water : X-ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations Study, <i>J. Chem. Phys. B</i> , 110 (2006) 23515
[35]	J.Zhou, X.Lu, Y.Wang and J.Shi, Molecular dynamics Study on Ionic Hydration, <i>Fluid Phase Equil.</i> , 194 (2002) 257
[36]	B.Hribar, N.T.Southall, V.Vlachy and K.A.Dill, How Ions Affect the Structure of Water, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124 (2002) 12302.
[37]	S.H.Lee and J.C.Rasaiah, Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility.2. Alkali Metal and Halide Ions Using the SPC/E Model for Water at 25 °C, <i>J. Phys. Chem.</i> , 100 (1996) 1420.
[38]	J.Vidal, Thermodynamique, Application Au Génie Chimique et à L'industrie Pétrolière, Ed.Technip (1997)
[39]	J.M.Prausnitz, N.Lichtenthaler Rüdiger and Gomes de Azevedo Edmundo, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, <i>Ed. Upper Saddle River (N.J) : Prentice Hall</i> (1999).
[40]	[44] : J.F.Zemaitis, D.M.Clark and M.Rafal, Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, <i>Design Institute for Physical Properties (DIPPR)</i> (1986).
[41]	A.Dhima, Solubilité des Gaz Naturels dans L'eau à Pression Elevée, IFP (1998).

Abstract

Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) data were obtained for the ternary system of water + Dichloromethane + salts at 20°C. The salts used were Sodium chloride (NaCl), potassium chloride (KCl) and sodium nitrate (NaNO₃). The systems were compared in terms of salting-out efficiency and solvation effects.

Key words: Liquid-liquid equilibrium; salt, solvation, salting-out.

Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire partiellement miscible Eau+ Dichlorométhane + sel ont été obtenus à 20°C. Les sels utilisés sont le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de potassium (KCl) et nitrate de sodium (NaNO₃). Les systèmes ont été comparés en termes d'efficacité de 'salting-out' et de solvation.

Mots clé : l'équilibre liquide-liquide ; miscibles ; solvation, 'salting-out'.

ملخص

البيانات التجريبية لتوازن سائل - سائل للنظام الثلاثي الماء + ثنائي الكلور ميثان ملح تم الحصول عليها عند 20 د مئوية . الأملاح المستعملة في هذا العمل هي كلوريد الصوديوم، كلوريد البوتاسيوم و نترات الصوديوم وتمت مقارنة النظام من حيث 'salting-out' ومن حيث الكفاءة

الكلمات المفتاحية: توازن سائل-سائل، ملح، اذابة، 'salting-out' .