



Université Mohamed Khider Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et technologie
Génie des procédés
Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Afren Amira

Le : samedi 6 juillet 2019

**Etude expérimentale de l'effet de sel $MgCl_2$ sur l'équilibre
liquide-liquide du système binaire Eau+Butanone.**

Jury :

M.	HASSEINE Abdelmalek	Pr	Université de Biskra	Président
M.	LAIADI Djemoui	MCB	Université de Biskra	Examineur
M.	MARZOUGUI Abdelkrime	MCA	Université de Biskra	Encadreur

Année universitaire : 2018 - 2019

Table de matière

Table de matière :

Dédicace	i
Remerciement	ii
Listes des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité sur l'extraction liquide-liquide.	
I- Extraction liquide-liquide.	3
I.1.introduction.	3
I.2.Définition.	3
I.2.1.Extraction:	3
I.2.2.solvant.	4
I.2.3.Extractant.	4
I.2.4.Diluant.	5
I.3.Principe physico-chimique.	5
I.4.Evaluation du pouvoir d'extraction.	6
I.4.1.Coefficient de partage ou de distribution.	6
I.4.2.Sélectivité.	6
I.4.3.Efficacité d'une extraction.	7
I.5.Principales méthodes d'extraction.	7
I.1.5.1. Extraction simple.	7
I.5.2.Extractions multiples.	7
I.5.2.1.Extraction à contacts multiples.	8
I.5.3.Extraction à contre-courants.	8

Table de matière

I.6. Critères de Choix du solvant.	9
I.7.Critères de choix du diluant.	9
I.8.Application de l'Extraction Liquide-Liquide.	10
I.9.Avantage, l'inconvénient et solution.	11
I.9.1. Avantage.	11
I.9.2.Inconvénient et solution.	12
I.10. Diagramme ternaire.	12

Chapitre II : Généralité sur les solutions électrolytes et l'effet de sel

II-1-Introduction	14
II.2. Solutions électrolytes.	14
II.2.1.Définition.	14
II.2.2.propriétés des électrolytes.	14
II.2.2.1. force ionique.	14
II.2.2.2.coefficient d'activité moyen.	15
II.2.2.3.coefficient osmotique.	15
II.2.2.4.Molalité.	16
II.3.Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide.	16
II.3.1.Définition.	16
II.4.Théories de L'effet de sel.	16
II. 4.1. Théorie d'hydratation.	16
II.4.2. Théorie électrostatique.	16
II.4.3 .Théorie de pression interne.	17
II.4.4. Théorie van der Waals.	18

Table de matière

II.5. Signification général de l'effet «salting out».	19
II.6. Application de l'effet de sel.	19
II.7. Solvatation dans les solutions aqueuses des sels.	20
Chapitre III: Etude expérimentale et résultats obtenues.	
III.1 Produits chimiques utilisés.	22
III.1.1. Eau.	22
III.1.2. solvant (butanone).	23
III.1.2.1. Formule, Propriétés et Structure.	23
III.1.2.2. Propriétés physiques.	24
III.1.1.3. Propriétés chimiques.	25
III.1.1.4. Utilisation.	26
III.1.3. chlorure de magnésium $MgCl_2$.	26
III.1.3. Avantages du chlorure de magnésium	26
III.2. Mode opératoire	27
III.2.1. Courbe d'étalonnage du système Eau-Butanone à 25°C	27
III.2.2. Construction des droites de conjugaison.	27
III.3. Equilibre liquide-liquide du système Eau-MEK-Sel.	28
III.3.1. Distribution de sel.	30
III.3.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+butanone.	31
III.4. Corrélation des données d'équilibre à l'aide de l'équation de Setschenow.	33
Conclusion	35
Référence	
Résumé	

Table de matière

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A ma très chère mère, cette fontaine d'amour et de
Tendresse, pour ces conseils et son soutien indéfectible.*

*A mon très cher père qui m'a énormément aidé dans ma vie avec sa sagesse et
ses conseils.*

Mes frères et sœurs, ma belle-sœur,

A mes chéris grands parents, mes oncles et tantes, mes cousines.

*A mes amies et mes collègues qui m'ont marquées de souvenirs Que je
n'oublierai jamais.*

Toute personne ayant une place dans mon cœur.

Amira

Remerciements:

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage et la force pour mener ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur, Dr. AbdelKrim Merzougui mon encadreur de recherche, qui m'a fait grand honneur de vouloir m'encadrer, et d'exprimer mes sentiments de gratitude pour sa bienveillance, ses conseils pertinents et son suivi.

Je remercie également les membres de jury, Pr. Hasséine Abdelmalek et Dr. Laïadi Djemoui qui ont accepté de lire ce modeste travail et de l'évaluer.

Mes remerciements vont aussi à tous mes enseignants du département de chimie industrielle M^{ed} Khider Biskra, qui ont participé à ma formation, et qui m'ont encouragés tout au long de mon cursus universitaire.

Je tiens à remercier aussi et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidées de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Liste des figures :

Figure I-1 : Extraction liquide-liquide.

Figure I-2: présentation du principe de l'extraction liquide-liquide.

Figure I-3 : Courbe de partage.

Figure I-4: Extraction simple.

Figure I-5: Extraction à contacts multiples.

Figure I-6: Schéma d'une colonne à contre-courants

Figure I-7 : Système ternaire : diagramme triangulaire

Figure I-8 : Diagramme ternaire.

Figure-II-1: Représentation schématique de la théorie de Théorie d'hydratation

Figure-II-2 : Représentation schématique de la théorie de Théorie électrostatique

Figure-II-3 : Représentation schématique de la théorie de la pression interne

Figure-II-4 : Représentation schématique de la théorie de Van Der Waals.

Figure-II-5 : Phénomène de la solvation d'un solide.

Figure-II-6 : Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.

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

Figure III.1:structure de méthyle éthyle cétone (Butanone).

Figure III.2: Chlorure de magnésium $MgCl_2$.

Figure.III.3: courbe d'étalonnage, Eau- butanone a 298.15 et 303.15K.

Figure III.4: Phases de l'expérience.

Figure III.5: Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-MEK- $MgCl_2$, à 25°C

Figure III.6: Les données d'équilibres (conodales) du système Eau-MEK- $MgCl_2$, à 30°C.

Figure III.7: Distribution de sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +MEK à 25°C et 30°C.

Figure III.8: Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le Système binaire, Eau +MEK à 25°C et 30°C.

Figure III.9 : 'Salting-out' efficacité pour le système Eau +MEK, à 25°C et 30°C.

Figure III.10 : Corrélation de Setschenow.

Liste des tableaux :

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

Tableau III.1. Caractéristiques des produits utilisés.

Tableau III.2. Principales propriétés de l'eau.

Tableau III.3. Présenté les Propriétés physiques.

Tableau III.4 : Données d'équilibre pour le système ; Eau/MEK/MgCl₂ à T=25°C et 30°C.

Tableau III.5 : Facteur de corrélation(R^2) et coefficient de Setschenow (k_{S1}) pour le système ternaire {Eau(1) +MEK(2) +MgCl₂(3)} à T= 298.15 et 303.15K.

Introduction
générale :

Introduction générale :

L'équilibre liquide-liquide est obtenu par mélange vigoureux de deux phases liquide, suivi de leur décantation puis de leur séparation afin de déterminer leurs compositions respectives. Comme pour la distillation, des données faibles concernant d'extraction. L'équilibre liquide-liquide sont sélectifs dans un mélange ternaire que se sépare en deux phases liquide, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaire que nous venons d'évoquer et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité, qu'illustrent déjà les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie dans le solvant polaire [1].

L'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant est parmi l'une des techniques séparatives les plus courantes, qui constitue une méthode de choix qui permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés à partir de solutions aqueuses. Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, permettant de conférer à la phase organique un comportement physique convenable [2].

Les solutions électrolytes (sels) sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé. Du fait de forts écarts à l'idéalité dans ces solutions, il est impératif d'utiliser des équations et des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques [3].

En effet l'addition d'un sel à de tels systèmes cause une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant l'hydratation des molécules organiques. Par conséquent ces derniers sont encouragées à migrer hors du milieu aqueux, donnant ce qui connu comme étant le phénomène de «salting-out».Inversement, par ajout d'un solvant polaire, les cages de solvation (hydratation) peuvent être détruites, créant une certaine disponibilité de molécules d'eau pour les molécules organiques qui deviennent hydratées, donnant cette fois le phénomène de «salting-in» [4].

Le travail présenté dans ce mémoire comporte donc deux aspects : expérimental et théorique.

Ce mémoire sera organisé de la manière suivante:

Une introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème, une revue bibliographique sur l'extraction liquide-liquide est présentée dans le chapitre I.

Nous présentons dans le deuxième chapitre une généralité sur les solutions électrolytes et l'effet de sel sur l'équilibre liquide- liquide.

Le troisième et dernier chapitre présente les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide du système Eau+Butanone+MgCl₂ à 25°C et 30°C. Ainsi que leurs discussions.

Finalement le travail est abouti par une conclusion générale.

Chapitre I :
Généralité sur
l'extraction
liquide-liquide.

I. Extraction liquide-liquide.

I.1.introduction.

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les séparations qu'elle permet de réaliser sont en réalité le résultat de la conjonction d'un grand nombre de phénomènes physico-chimiques [5].

I.2.Définition.

I.2.1.Extraction.

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles [6].

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dont elle est difficilement séparable à un autre dont elle sera isolable.

Conditions d'extraction:

- Les deux solvants doivent être non miscibles.
- La substance à extraire doit être beaucoup plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant original [7].

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles. A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait » [8].

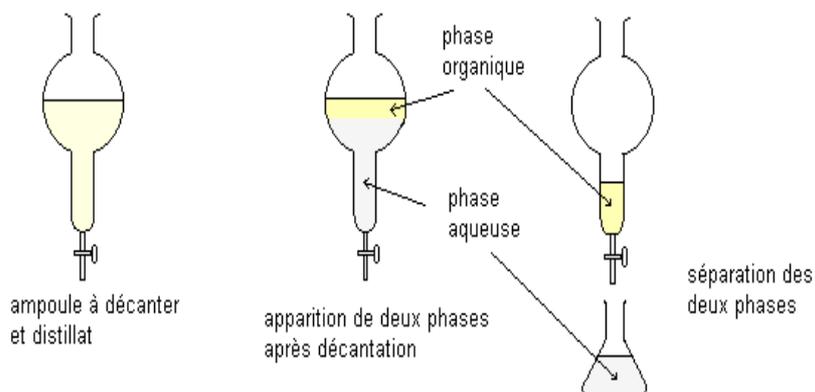


Figure. I.1.Extraction liquide-liquide.

I.2.2.Solvant.

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse [8].

I.2.3. Extractant.

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est:

- Relativement pas cher,
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
 - Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- Sa purification est facile après l'extraction,
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un Hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation [8].

I.2.4. Diluant.

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique. Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse; les phénomènes d'extractions peuvent être classés en quatre catégories essentielles:

- Echange d'anions: extractant basique.
- Echange de cations: extractant acide.
- Solvataion: extractant neutre.
- Chélation: agent chélatant.

Toutefois une cinquième catégorie existe, mais elle est peu utilisée dite « extraction par substitution » [8].

I.3.Principe physico-chimique.

L'ELL Il s'agit ici d'une des opérations les plus pratiquées dans un laboratoire de chimie organique. Elle consiste à transférer un composé d'une phase aqueuse à une phase organique ou inversement, en utilisant pour cela deux solvants (l'un aqueux et l'autre organique), non miscibles [9].

Généralement on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre solvant appelé solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme : d'extraire, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelé raffinat [6].

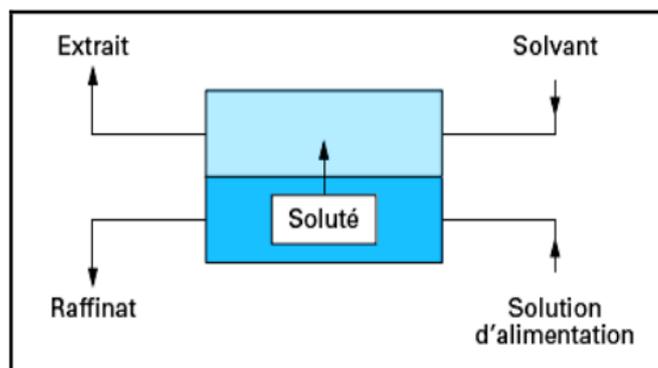


Figure I.2.présentation du principe de l'extraction liquide-liquide.

I.4. Evaluation du pouvoir d'extraction.

I.4.1. Coefficient de partage ou de distribution.

Le coefficient de distribution ou de partage « D » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat en équilibre

$$D = \frac{(C)_{org}}{(C)_{aqu}} \quad (I.1)$$

Où: (C)_{org} :La concentration du soluté dans la phase organique.

(C)_{aqu} :La concentration du soluté dans la phase aqueuse [10].

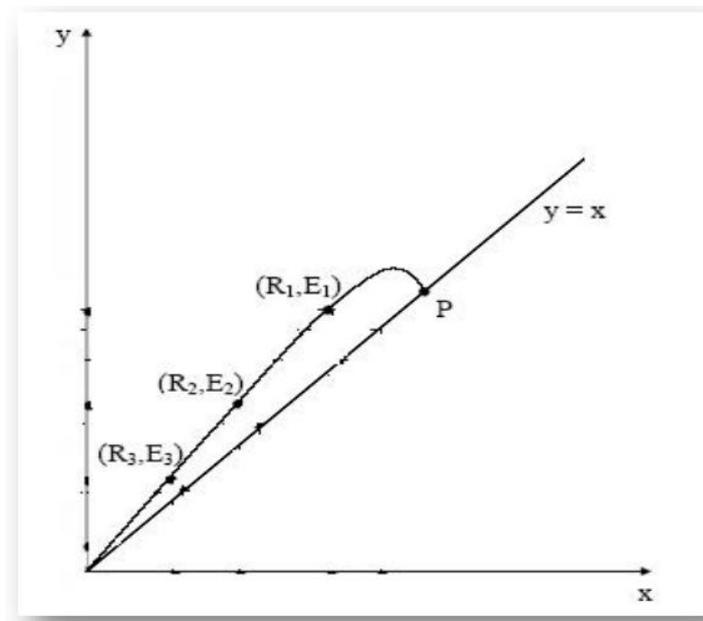


Figure I.3. Courbe de partage.

I.4.2. Sélectivité.

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant.

Ou plus simplement la sélectivité est le rapport des coefficients de partage du soluté et de diluant.

$$\beta = \frac{D_C}{D_A} = \frac{Y_C / X_C}{Y_A / X_A} \quad (I.2)$$

Le solvant est sélectif pour le constituant C (l'extrait s'enrichit en soluté) si:

$$D_C > D_A, \text{ donc } \beta > 1 \quad (\text{I.3})$$

Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si:

$$D_C < D_A, \text{ donc } \beta < 1 \quad (\text{I.4})$$

La sélectivité varie avec les facteurs dont dépendent D_C et D_A à savoir la température et les titres en soluté [10].

I.4.3. Efficacité d'une extraction.

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

$$E\% = 100 \times \frac{C_{org} \times V_{org}}{C_{aqu} \times V_{aqu}} = 100 \times \frac{D}{D + (V_{aqu} / V_{org})} \quad (\text{I.5})$$

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

Quand les volumes des deux phases sont égaux $V_{aqu} = V_{org}$ [11].

$$E\% = 100 \times \frac{D}{D + 1} \quad (\text{I.6})$$

I.5. Principales méthodes d'extraction.

I.5.1. Extraction simple.

Elle consiste à extraire en une seule opération un maximum de soluté S par le solvant B . La phase correspondant au solvant B qui a dissout une partie du soluté S est appelée couche extraite ou extrait. La phase correspondant au solvant A , appauvrie en substance S est appelée couche raffinée ou raffiné [17].

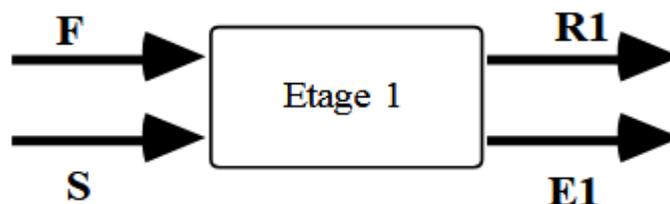


Figure. I.4. Extraction simple.

I.5.2.Extractions multiples.

L'extraction simple n'offre généralement pas un rendement satisfaisant. C'est pourquoi on réalise une ou plusieurs extractions sur le raffiné, jusqu'à obtention d'un rendement suffisant pour considérer que QA finale est négligeable par rapport à QB finale [17].

I.5.2.1.Extraction à contacts multiples.

Si l'extraction par un seul étage est insuffisante, le raffinat R_1 est traité par une nouvelle quantité de solvant S et par une succession d'extractions sur les raffinats successifs, il se forme le raffinat final R_n [15].

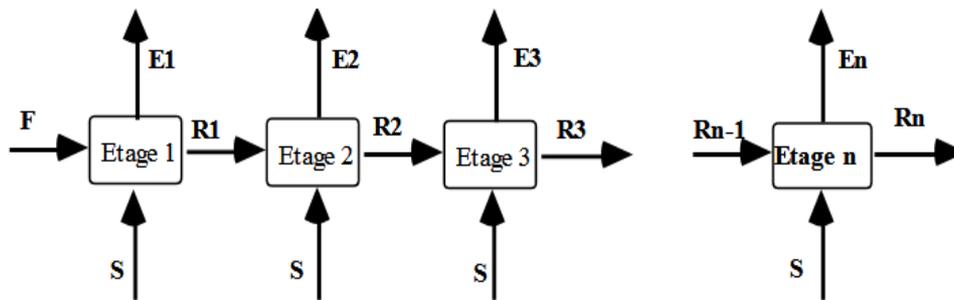


Figure. I.5.Extraction à contacts multiples.

I.5.3.Extraction à contre-courants.

Dans un montage convenable, par exemple une colonne d'extraction, au lieu de traiter le raffinat R_i qui sort de l'étage i par du solvant S pur, il est possible de le mettre au contact de l'extrait E_{i+1} qui sort de l'étage suivant $i+1$. Extraits et raffinats successifs circulent alors à contre-courants de façon à ce que finalement l'alimentation F soit au contact de l'extrait le plus riche, $E_1 \equiv E$ et que le solvant S soit au contact avec le raffinat le plus pauvre, $R_n \equiv R$.

Par suite l'étage i reçoit le raffinat R_{i-1} et l'extrait E_{i+1} . Il sort de l'étage i un raffinat R_i et un extrait E_i qui sont supposés en équilibre. R_{i-1} et E_i se correspondent par la courbe opératoire [15].

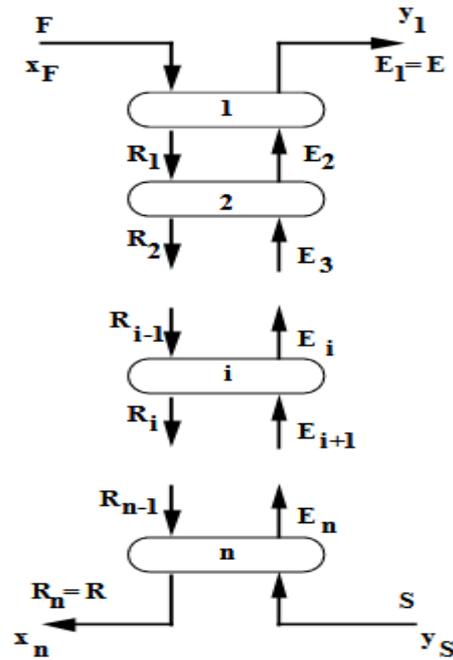


Figure I.6. Schéma d'une colonne à contre-courants.

I.6. Critères de Choix du solvant.

Le choix du solvant obéit à trois critères et nécessite la connaissance d'un paramètre physique caractéristique de ce solvant.

- Etat physique du solvant : Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- Miscibilité du solvant : Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- Solubilité : Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).
- Densité du solvant : il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au dessus ou en dessous de la phase aqueuse (à éliminer) dans l'ampoule à décanter [12].

I.7. Critères de choix du diluant.

Les diluants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agir sur la cinétique d'extraction. On distingue deux types de diluants : Diluants inertes (diluants) ; Diluants actifs (modificateurs).

➤ Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction.

Les composés souvent utilisés sont des alcanes à longue chaîne carbonée comme le : n-dodécane, n-heptane, n-hexane ou des composés cycliques comme le : xylène, toluène, lesquels sont des diluants non polaires. D'autre part les diluants inertes comme le : kérosène, benzène, paraffines à longue chaîne limitent la capacité du solvant. Par contre, les diluants actifs augmentent la capacité de l'extractant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction extractant-soluté.

➤ Les diluants actifs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés. Dans la formation des complexes acide-extractant, les diluants actifs donnent des interactions chimiques plus fortes que les diluants inertes et ils participent à la formation de liaison hydrogène.

Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes :

- Une solubilité totale avec l'extractant.
- Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.
- Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.
- Avoir une température d'ébullition si possible supérieure à 170°C.
- Une faible viscosité, inférieure à 6 mPa.s.
- Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une tension inter faciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³ [16].

I.8. Application de l'Extraction Liquide-Liquide.

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [8].

Tableau I.1: Application de l'Extraction Liquide-Liquide [11].

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgie	Nucléaire	Environnemental
Application	Production d'aromatiques *Purification du Pétrole	* 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 sous produits.
activité	Optimisation de Procédés	Optimisation et Développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement du procédé	Optimisation et développement du procédé

I.9. Avantage, l'inconvénient et solution.

I.9.1. Avantage.

L'ELL présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 ml, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100 µl, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
- La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en

chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode électrospray.

- La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique . . .) [13].

I.9.2.Inconvénients et solutions.

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.
- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE [13].

I.10.Diagramme ternaire.

Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires.

L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions [14].

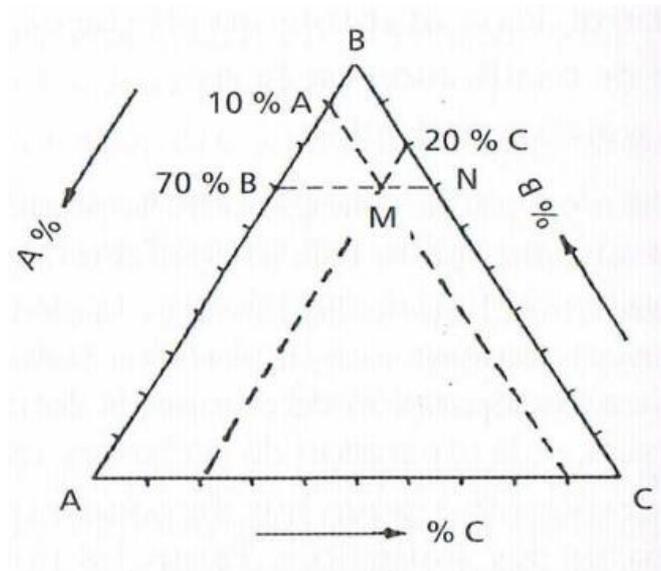


Figure I.7. Système ternaire : diagramme triangulaire.

A l'équilibre, ces systèmes biphasiques sont trivariants. A pression et température constantes, ils peuvent être représentés dans un système d'axes triangulaires.

Le triangle équilatéral a l'avantage de permettre une représentation équivalente pour tous les constituants.

Le triangle rectangle a l'avantage de pouvoir dilater l'échelle de l'un des axes. Il est souvent intéressant de limiter le tracé à la partie "utile".

Chaque sommet du triangle représente un composant pur. La teneur en soluté B, en solvant S et en diluant A est exprimée en % molaire, massique, volumique, etc... et est obtenue par une projection convenable sur l'axe choisi comme le montre la figure 8 [15].

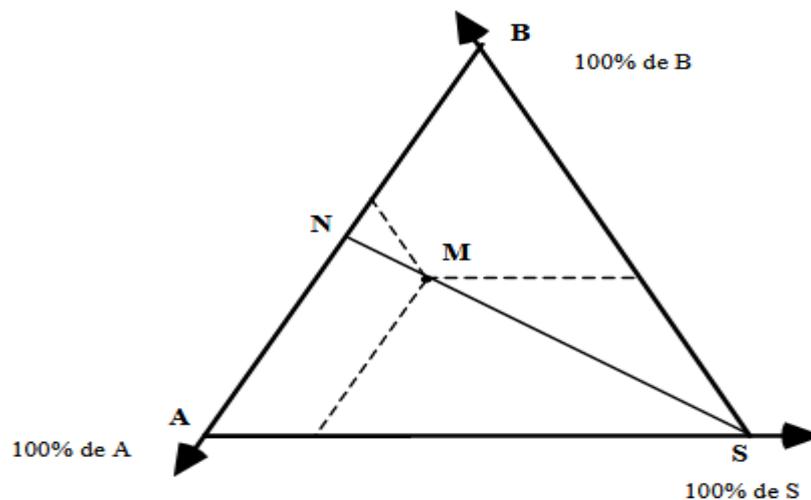


Figure I.8. Diagramme ternaire.

Chapitre II :
Généralité sur les
solutions électrolytes
et l'effet de sel.

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) [11].

La présence du sel dans la phase liquide a une influence substantielle sur l'équilibre du système et peut provoquer l'effet « salting-out » ou l'effet « salting-in », cette dernière effet peut être utilisée pour récupérer des sels à partir des solutions aqueuses concentrées [32].

II.2.Solutions électrolytes.

II.2.1.Définition.

Une solution électrolytique est de façon générale constituée de trois catégories d'espèces:

1. Les ions issus de la dissolution de sels ou de la dissociation d'électrolytes moléculaires.
2. Le solvant dont sa présence est indispensable afin de stabiliser les ions.
3. Eventuellement on trouve également des solutés moléculaires, que ce soit la forme moléculaire d'électrolytes partiellement dissociés ou bien d'autres molécules solubilisées dans la solution ionique.

Le degré de dissociation des électrolytes (sel) dépend fortement de la nature du solvant mis en œuvre. En effet, le pouvoir dissociant de celui-ci est, en particulier, en fonction de sa constante diélectrique D .

L'électrolyte est dit «fort» si la dissociation est totale, l'équilibre 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» [38].

II.2.2.propriétés des électrolytes.

II.2.2.1. force ionique.

La force ionique est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle caractérise les interactions mutuelles des ions contenus dans la solution (interactions entre ions positifs et négatifs, mais aussi entre ions de même signe...) Elle est calculée de la manière suivante :

$$F_i = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2 \quad (\text{II.1})$$

Où C_i représente la concentration ionique de l'ion i et z_i sa valence.

Elle s'exprime en mole·L⁻¹ [25].

II.2.2.2. coefficient d'activité moyen.

Dans une solution liquide le coefficient d'activité d'un ion donné (ex :) n'est pas mesurable car il est expérimentalement impossible de mesurer indépendamment le potentiel électrochimique d'un ion en solution.

C'est pourquoi on introduit la notion de coefficient d'activité moyen.

Le coefficient d'activité moyen d'une solution est noté $\bar{\gamma}$. Pour un électrolyte de type $A_{\nu+} B_{\nu-}$, il est égale a :

$$\bar{\gamma} = \sqrt{\gamma_{-}^{\nu-} \gamma_{+}^{\nu+}} \quad (\text{II.2})$$

Ou :

V_{+} : est le nombre total de moles de cations par mole de solution.

V_{-} : est le nombre total de moles d'anions par mole de solution

$V = v_{+} + v_{-}$: est le nombre total de moles d'ions par mole de solution

Le coefficient d'activité moyen est fréquemment déterminé a partir de la force ionique [4].

$\bar{\gamma}$ Correspond à la moyenne géométrique des coefficients d'activité du cation, γ_{+} et de l'anion, γ_{-} .

Il est noter que le coefficient d'activité moyen, peut être mesuré de plusieurs manières, mais expérimentalement,

il est impossible d'en tirer les coefficients d'activité individuelles γ_A et γ_B [31].

II.2.2.3. coefficient osmotique.

Le coefficient osmotique basé sur la molalité est définit comme suit :

$$\varphi = - \frac{\ln(x_n \gamma_n)}{M_n \sum_{i=1}^{N_{solv}} m_i} \quad (\text{II.3})$$

Où M est le poids moléculaire du solvant n ; m est la molalité, et x_n est la fraction molaire du solvant dans la phase liquide [23].

II.2.2.4. Molalité.

Quantité de matière de soluté par unité de masse de solvant: nombre de moles de soluté par une masse d'un kg de solvant ; mol/kg [30].

II.3. Effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide.

II.3.1. Définition

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel «salting effect». ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentration du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet «salting-out» et l'effet«salting-in», respectivement [21].

II.4. Théories de L'effet de sel.

II.4.1. Théorie d'hydratation.

La séparation des ions s'appelle dissociation, tandis que le processus par lequel les molécules de solvant entourent les ions de soluté s'appelle solvation. Si le solvant est de l'eau, ce processus s'appelle hydratation. On dit alors que les ions de soluté sont hydratés. Préciser que lorsqu'un solide covalent se dissout, la molécule entière est extraite de la structure solide [19].

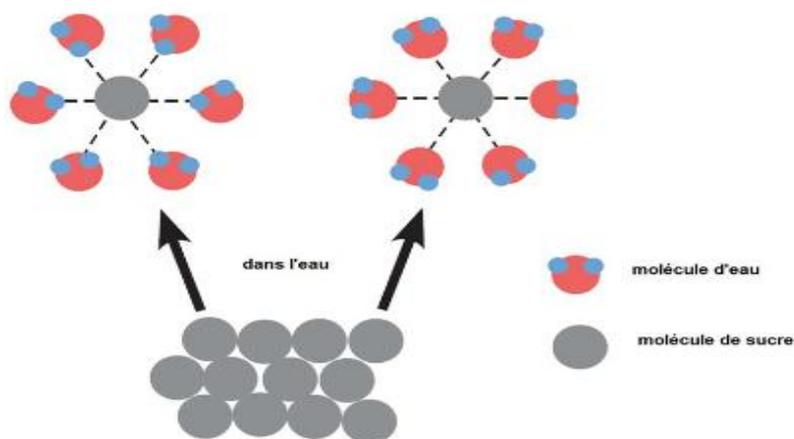


Figure II.1. Représentation schématique de la théorie de Théorie d'hydratation.

II.4.2. Théorie électrostatique.

Une lutte électrostatique s'engage entre les molécules d'eau et les forces d'attraction dans le cristal de soluté. Si celui-ci est soluble, l'attraction entre les molécules de

solvant et les ions de soluté augmente peu à peu jusqu'à ce qu'elle vainque les forces retenant les ions à la structure cristalline. Les ions de soluté sont donc amenés dans le solvant et deviennent complètement entourés par les molécules de solvant (le diagramme qui suit démontre le concept de solvation) [19].

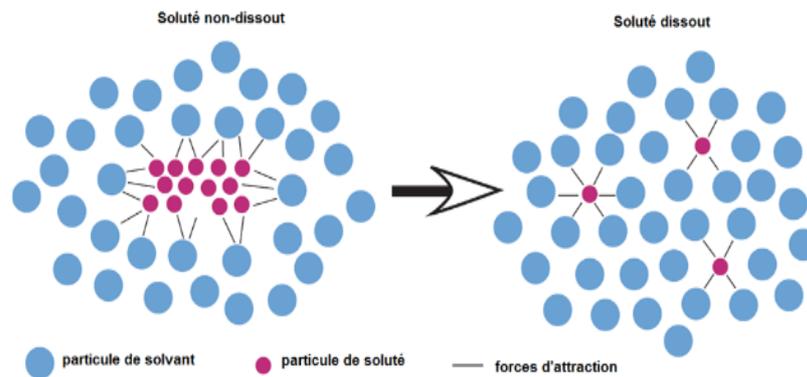


Figure II.2: Représentation schématique de la théorie de Théorie électrostatique.

II.4.3 .Théorie de pression interne.

En 1899, Euler a fait une observation empirique que la dissolution aqueuse de l'acétate d'éthyle a causée un rétrécissement du volume d'eau. Il a également noté que l'ordre croissant de ces contractions de volume sur la dissolution des différents sels était reliée, dans le même ordre, à une augmentation de l'effet «salting-out». Plus tard, selon le concept de la pression interne proposé par Tammann; et appliqué par Mc Devit et Long, une explication peut-être donnée parla contraction en volume totale lors de l'addition du sel dans l'eau. En d'autre terme c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvations rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non-électrolyte et ayant pour résultat l'effet «salting-out». Inversement, une augmentation du volume total lors de l'addition du sel produirait l'effet opposé connu comme «salting-in». Cette théorie est schématiquement représentée sur la figure (II.3) [28].

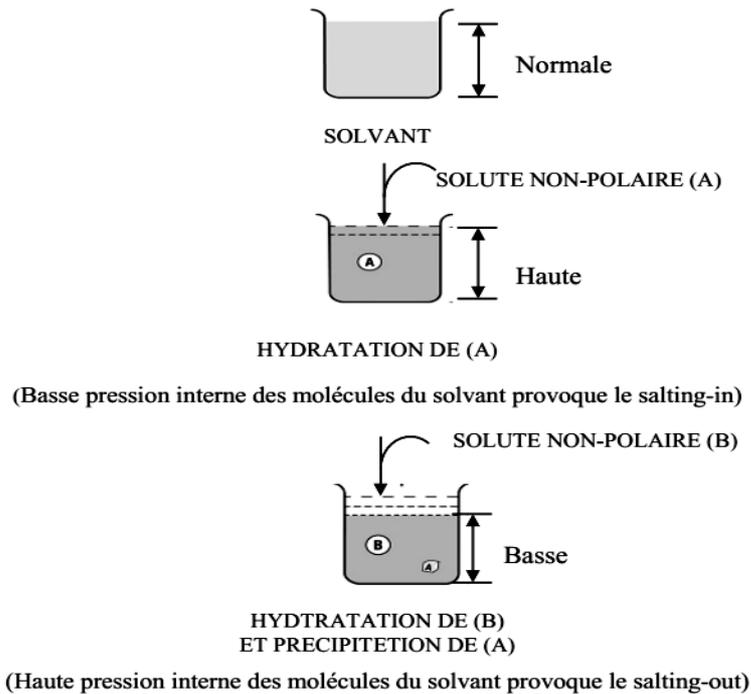


Figure II.3: Représentation schématique de la théorie de la pression interne

II.4.4. Théorie van der Waals.

Les théories des interactions électrostatiques entre un ion et une molécule neutre font intervenir des forces à courte portée. Ces forces varient en $1/r^4$ (r rayon de la molécule du non-électrolyte). Ceci laisse penser que d'autres types de forces de dispersion peuvent jouer un rôle et même être responsables d'effets spécifiques des ions [24].

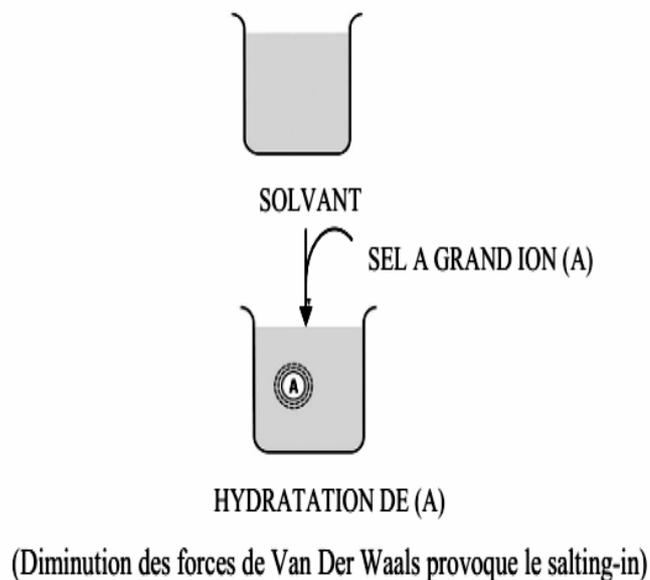


Figure II.4: Représentation schématique de la théorie de Van Der Waals.

Le concept des forces de Van Der Waals est soutenu par le fait qui a prévu l'effet «salting-in» des ions (également connu sous le nom d'hydrotropisme). Pour expliquer plus loin l'effet «salting-in», Des noyer et al ont démontré que la dissolution des sels à grands ions augmente la structure d'eau, diminue l'entropie du système, laquelle augmente la solubilité, et par conséquent cause le «salting-in». La théorie basée sur les forces de Van Der Waals explique seulement l'effet «salting-in» [28].

II.5. Signification général de l'effet <<salting out>>.

La présence d'un sel ou un soluté non volatile dans un mélange de solvants peut considérablement modifier sa composition d'équilibre liquide-liquide. Introduit forces ioniques qui affectant l'équilibre, si un électrolyte est ajouté à l'eau, il est généralement constaté que la solubilité d'un non électrolyte dans la solution ionique ainsi formée est inférieure à celle de l'eau pure. cela signifie que la solubilité diminue ceci est connu comme « salting out » effet. Le terme « salting out » est utilisé depuis si le sel est ajouté à une solution saturée d'un non électrolyte dans de l'eau, le résultat est d'amener le non électrolyte hors de la solution. Cet effet de « salting out » ne se limite pas à diluer 3 solution ou solutions de substance non polaires. Celui-ci sel peut être « salting out » par un autre et colloïdes substances polaires ont tendance à être « salting out » plutôt moins facilement que les substances sur-polaires [20].

II.6. Application de l'effet de sel.

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide a connu un grand développement, de par l'importance de ce phénomène et leurs applications dans divers secteurs : industriel, agricole, médical...etc. Ceci est aussi démontré par le grand nombre de travaux de recherches scientifiques menés au cours, qui sont rapportés dans la littérature et qui font intervenir ces espèces électrolytes.

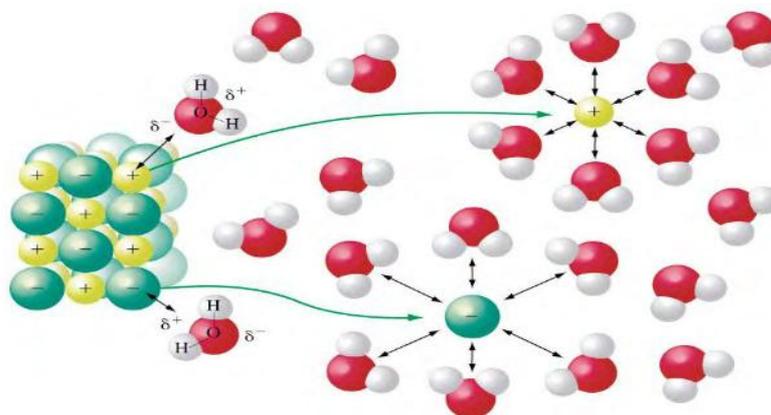
Cependant, l'effet de sel sur la distribution du soluté entre deux phases liquides dans les opérations d'extraction a suscité peu d'attention où le seul travail sur l'utilisation de la solution de sel est dû à Meissner et al qui ont étudié la déshydratation extractive d'une solution de méthyle éthyle cétone dans l'eau par le chlorure de calcium. Ce type d'étude peut être d'une signification importante dans de tels systèmes où le soluté préfère la phase aqueuse à la phase organique. Ramana Rao et Subba Reddy et al , Narayana et al ont étudié l'effet de chlorure de sodium, chlorure de calcium, chlorure d'ammonium et sulfate de potassium sur la distribution de l'acide acétique entre la phase aqueuse et la phase de benzène. Dans le système étudié, l'augmentation de la

concentration du soluté dans la phase du solvant s'est produite avec l'augmentation de la concentration en sel entre 10% et 20%. Les résultats ont montré que l'addition des sels peut changer favorablement la sélectivité d'un solvant.

L'effet de chlorure de sodium, chlorure de lithium, chlorure de magnésium et le chlorure de potassium sur la distribution de l'acide acétique, l'acide propénoïque et l'acide butyrique entre la phase de benzène et la phase aqueuse à la température 25°C a été étudié par Edwin et al, Maulin et al. Ces derniers ont trouvé que pour tous les systèmes étudiés, le système (Eau+Acide Acétique+Benzène) exhibe une solutropie avec l'addition du chlorure de magnésium et l'effet du chlorure de lithium diminue avec l'augmentation du nombre d'atome de carbone dans l'acide carboxylique [22].

II.7. Solvation dans les solutions aqueuses des sels.

Les solides se dissolvent dans un solvant lorsque leurs molécules ou leurs ions sont attirés par les molécules du solvant et se séparent du cristal. Les interactions existant en solution entre les molécules ou les ions séparés du solide et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé solvation [18].



FigII.5.Phénomène de la solvation d'un solide.

La molécule de l'eau a des propriétés complexes à cause de sa polarisation [26]. 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 dipôles négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les dipôles positifs.

L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques, elle dissocie donc facilement les ions [27].

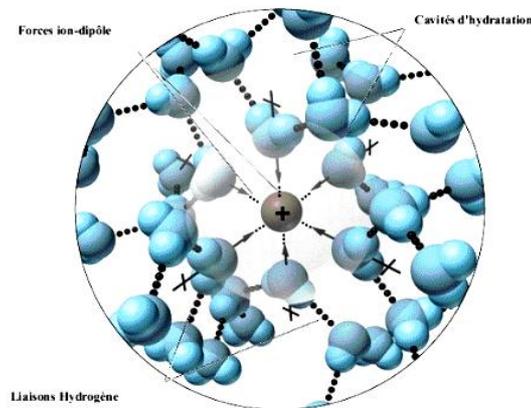


Figure II.6: Phénomène de la solvatation de l'eau avec un cation.

En général, les substances ioniques et polaires comme les acides, alcools et sels se dissolvent facilement dans l'eau, et les substances non-polaires comme les huiles et les graisses se dissolvent difficilement. Ces substances non-polaires restent ensemble dans l'eau car il est énergétiquement plus facile pour les molécules d'eau de former des liaisons hydrogène entre elles. Un exemple de soluté ionique est le sel de cuisine alias chlorure de sodium, NaCl, qui se sépare en cations Na^+ et anions Cl^- , chacun entouré de molécules d'eau. Les ions sont alors facilement transportés loin de leur matrice cristalline [29].

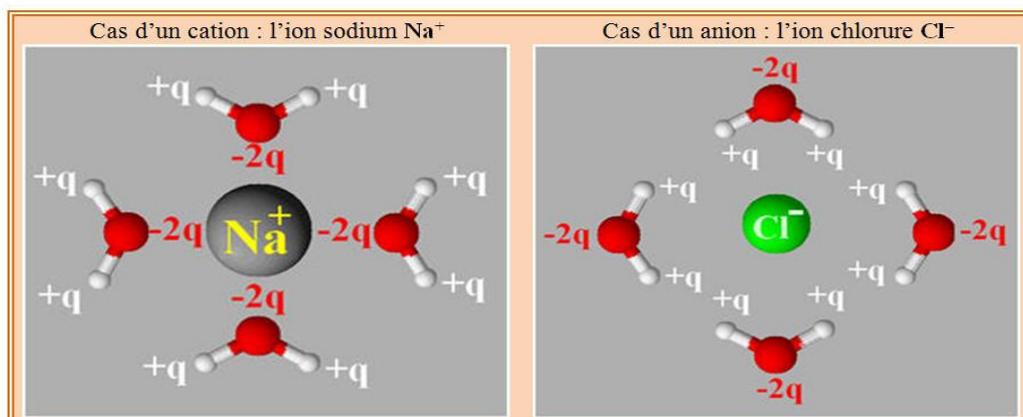


Figure (I.3): Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).

Chapitre III :
Etude expérimentale
et résultats obtenues.

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

III.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 :

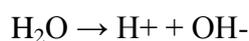
Tableau III.1. Caractéristiques des produits utilisés

Produit chimique	provenance	Point d'ébullition (c°)	Densité	Pureté %	Masse molaire (g/mol)
Eau distillée	Laboratoire	100	1	99.99%	18
Butanone	Laboratoire	79,6	0,805	99.9%	72.11
MgCl ₂	Laboratoire	-	-	99%	95.211

III.1.1.Eau.

La molécule d'eau, de formule H₂O, est le constituant essentiel de l'eau pure.

Celle-ci contient également des ions résultant de l'autoprotolyse de l'eau selon l'équation d'équilibre :



L'eau pure n'est pas présente dans la nature et doit être obtenue par des processus physiques.

- Apparence de l'eau : liquide transparent, et presque sans couleur avec une légère touche de bleu.

- Propriétés chimiques :

Formule brute H₂O [Isomères]

Masse molaire : 18,0153 g.mol⁻¹ (H : 11,19 %, O : 88,81 %)

- Propriétés physiques : les principales propriétés de l'eau sont résumées dans le tableau III.2 [28].

Tableau III.2. Principales propriétés de l'eau.

T° fusion	0 °C
T° ébullition	100 °C
Masse volumique	1,00 g·cm ⁻³
Viscosité dynamique	0,001 Pa.s à 20 °C
Tension superficielle	à 20 °C 0,072N/m
Conductivité électrique	5,5×10 ⁻⁶ S·m ⁻¹
C _p	1867 J.kg ⁻¹ .°K ⁻¹
C _v	1406 J.kg ⁻¹ .°K ⁻¹

III.1.2. Solvant.

Butanone, également appelée méthyle éthyle cétone ou MEK, est un composé organique de formule CH₃COCH₂CH₃. Cette cétone liquide incolore a une odeur forte et douce qui rappelle le caramel et l'acétone. Il est produit industriellement à grande échelle, et se produit également dans des traces dans la nature. Il est soluble dans l'eau et est couramment utilisé comme solvant industriel. [33]

III.1.2.1. Formule, Propriétés et Structure.

La formule moléculaire du butanone peut être écrite comme suit:



Le premier est celui que vous rencontrerez généralement, vous devez donc vous en souvenir. Le second est fourni pour référence au cas où vous le rencontrez.

Le butanone est un liquide incolore à la température ambiante. Il est relativement parfumé, ponctué par une odeur légèrement mentholée ou semblable à celle de l'acétone. Son point de fusion est de -86,67 C (-124 F) et son point d'ébullition de 79,59 C (175,26 F).

Ses structures bidimensionnelles et tridimensionnelles, illustrées à l'aide d'un modèle balle et bâton, sont fournies dans les images de cette leçon à titre de référence [34].

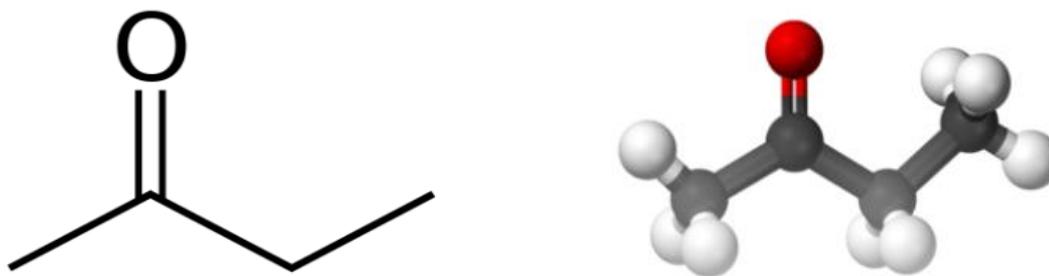


Figure III.1.:structure de méthyle éthyle cétone (Butanone).

III.1.2.2. Propriétés physiques.

La butanone est un liquide limpide, incolore, volatil, dont l'odeur forte et plutôt sucrée rappelle celle de l'acétone et peut être détectée dès 5,4 ppm.

Elle est très soluble dans l'eau (275 g/L) et miscible à de nombreux solvants organiques usuels, éthanol et éther di éthylique notamment [35].

Tableau III.3. Présenté les Propriétés physiques.

Nom Substance	Détails	
Butanone	Formule	C ₄ H ₈ O
	N° CAS	78-93-3
	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	72,1
	Point de fusion	- 86 °C (point de solidification)
	Point d'ébullition	79,6 °C
	Densité	0,805
	Densitégaz / vapeur	2,41
	Pression de vapeur	10,33 kPa à 20 °C
	Indiced'évaporation	2,7
	Point d'éclair	Entre - 10 °C et - 6 °C (encoupefermée)
	Températured'auto-inflammation	Environ 515 °C
	Limitesd'explosivitéo ud'inflammabilité (en vol dans l'air)	Limiteinférieure : 1,5 à 2 % Limitesupérieure : 10 à 13 %
Coefficient de partage n eau (log Pow)	0,29	

III.1.2.3. Propriétés chimiques.

Dans les conditions normales d'emploi, la butanone est un produit chimiquement stable. Elle peut cependant réagir avec les oxydants puissants, comme les acides chromique et nitrique, ou les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. L'oxydation de la butanone peut conduire à la formation de peroxydes en cas de stockage prolongé. La réaction du t-butoxyde de potassium solide avec une petite quantité de butanone liquide ou sous forme vapeur peut donner lieu à une inflammation en moins d'une minute. La substance peut également réagir violemment avec les hydrocarbures halogénés (par exemple le chloroforme) en présence d'une

base forte (comme la soude ou l'hydroxyde de potassium).

La butanone n'est pas corrosive pour les métaux mais attaque le cuivre en présence d'acétylène et de certaines matières plastiques [35].

III.1.2.4.Utilisation.

La butanone est principalement utilisée comme :

- Solvant dans la fabrication d'adhésifs et de revêtements (en particulier vinyliques, nitro cellulosiques et acryliques).
- Agent de déparaffinage des huiles minérales.
- Agent d'extraction de produits alimentaires.
- Intermédiaire de synthèse [35].

III.1.3. chlorure de magnésium $MgCl_2$.

Le chlorure de magnésium est un composé chimique de formule $MgCl_2$. On trouve le chlorure de magnésium dans le sel alimentaire ou de façon plus directe dans l'eau de mer. Attention cependant, le sel raffiné contient peu de chlorure de magnésium.

Le chlorure de magnésium est un sel marin cristallisé, qui n'a pas été raffiné. Il est extrait en faisant couler une petite quantité d'eau dans beaucoup de sel de mer.

L'eau se gorge alors des minéraux contenus dans le sel. On le trouve sous forme de poudre [36].



Figure III.2. Chlorure de magnésium $MgCl_2$.

III.1.3.1.Avantages du chlorure de magnésium.

- son point de congélation est très bas ($-34^{\circ}C$), ce qui augmente l'efficacité et la rapidité
- il sèche moins rapidement que le sel de déneigement ($NaCl$), donc une meilleure adhésion et une plus longue durée
- produit écologique

- moins irritant pour les yeux et pour la peau que le Chlorure de Calcium CaCl_2 [37].

II.2. Mode opératoire.

II.2.1. Courbe d'étalonnage.

A l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires d'eau distillée et de butanone de composition bien déterminée, et on mesure l'indice de réfraction (n_D) de chaque mélange.

On note pour chaque fois la composition et l'indice qui correspondent.

L'ensemble des résultats sont représentés sur la figure ci-dessous.

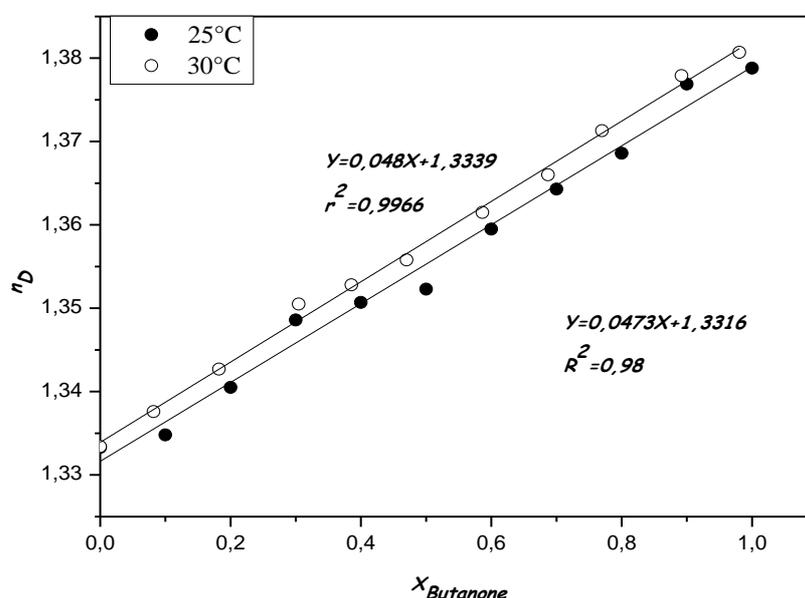


Figure.III.3: courbe d'étalonnage, Eau- butanone a 298.15 et 303.15K.

III.2.2. Construction des droites de conjugaison.

Des mesures connues de solvant (butanone), de l'eau et du sel sont bien déterminées et mélangées dans un bécher à deux températures différentes : 25°C puis 30° C. Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du sel sur un agitateur magnétique et après quelques heures de repos dans des ampoules à décanter, les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

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

Les différentes étapes de l'expérience sont représentées dans les images suivantes :

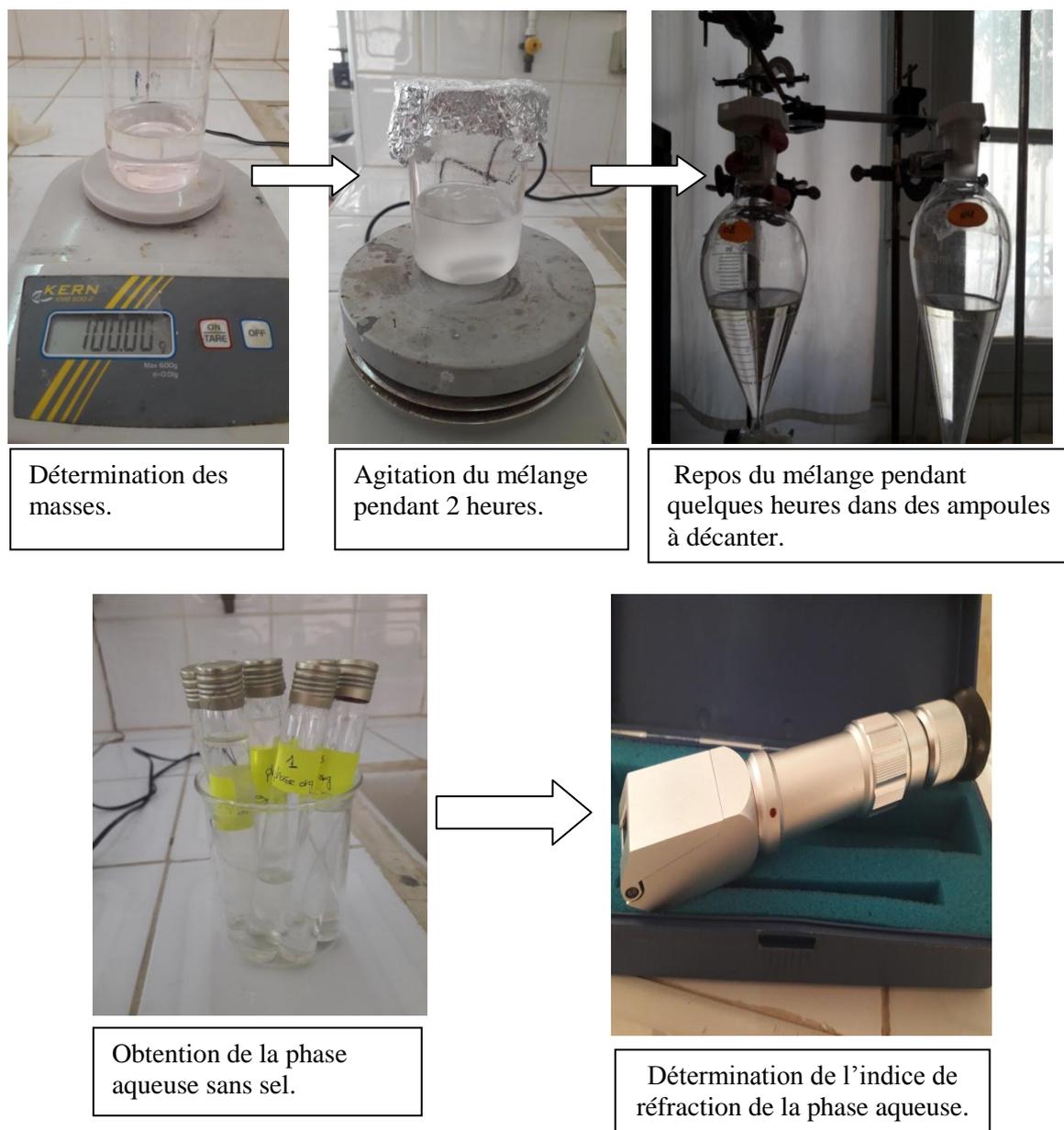


Figure III.4. Phases de l'expérience.

III.3. Equilibre liquide-liquide du système Eau-MEK-Sel.

Les résultats sont montrés dans le tableau (III.4) et représentés dans les diagrammes d'équilibre (III.5) et (III.6).

Tableau III.4 : Données d'équilibre pour le système ; Eau/MEK/MgCl₂ à T=25°C et 30°C.

MgCl ₂	Phase aqueuse			Phase organique		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
25°C	74.4	25.6	0	25.6	74.40	0.00
	83.93	14.74	1.33	7.34	92.62	0.04
	86.48	9.98	3.54	6.23	93.70	0.07
	86.03	7.59	6.38	5.14	94.76	0.10
	86.07	5.29	8.64	4.25	95.61	0.14
	84.64	1.72	13.64	3.71	96.12	0.17
	80.95	0.52	18.53	3.71	96.10	0.19
	75.99	0.05	23.96	3.59	96.20	0.21
	73.841	0.049	26.11	3.52	96.25	0.23
	30°C	75.20	24.8	0.00	11.91	92.71
84.46		14.15	1.39	7.25	93.85	0.04
86.72		9.45	3.83	6.08	94.93	0.07
86.9		6.82	6.28	4.98	95.61	0.09
86.89		4.91	8.20	4.27	95.99	0.12
84.81		1.75	13.44	3.88	95.99	0.13
81.44		0.28	18.28	3.83	95.72	0.18
76.31		0.06	23.63	4.08	95.85	0.20
73.98		0.06	25.96	3.93	92.71	0.22

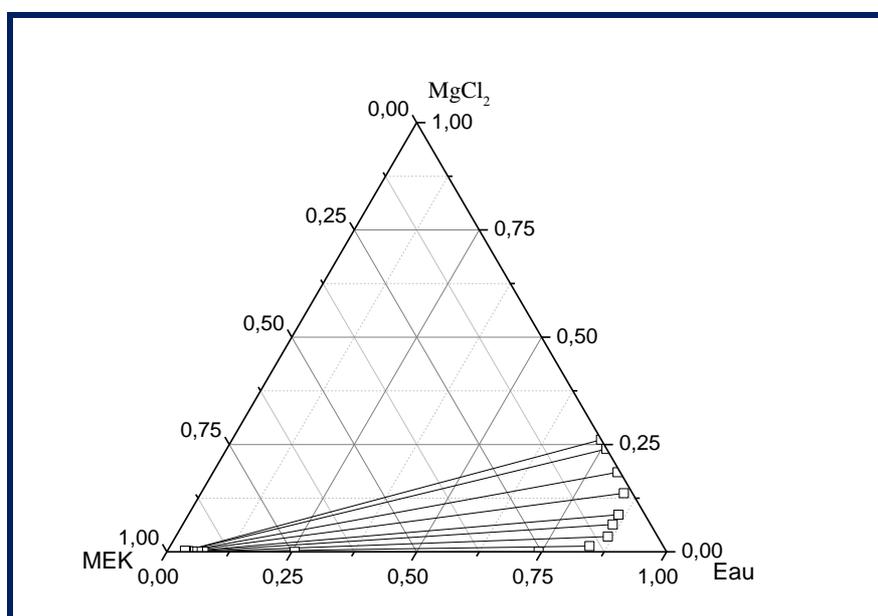


Figure III.5: Les données d'équilibres (conoidales) du système Eau-MEK-MgCl₂, à 25°C.

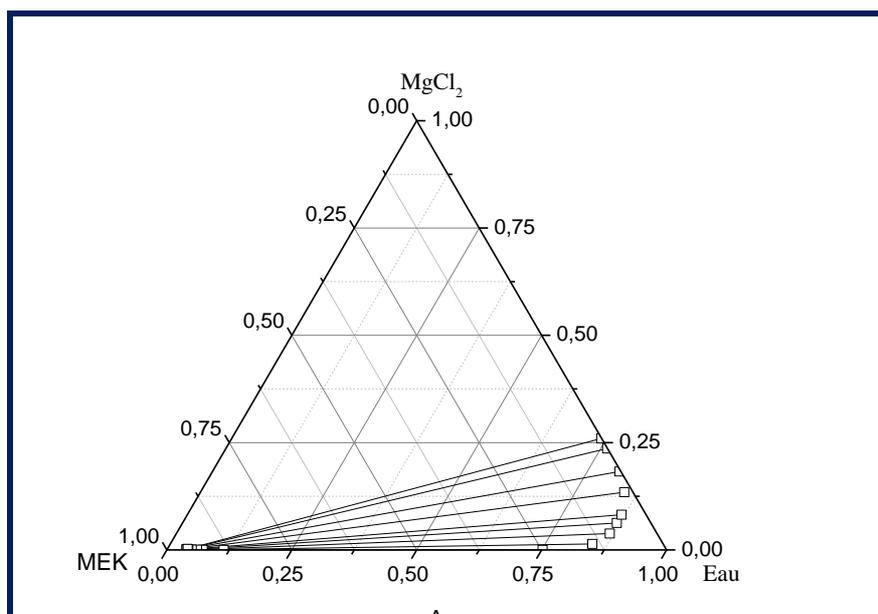


Figure III.6: Les données d'équilibres (conoïdales) du système Eau-MEK-MgCl₂, à 30°C.

III.3.1. Distribution de sel

La figure III.7, montre la distribution de sel (MgCl₂), on remarque que les courbes correspondantes sont en dessous de la bissectrice ce qui confirme la plus grande solubilité de sel dans la phase aqueuse par rapport à la phase organique. Il est bien clair d'après cette figure que la distribution de sel dans les mêmes phases.

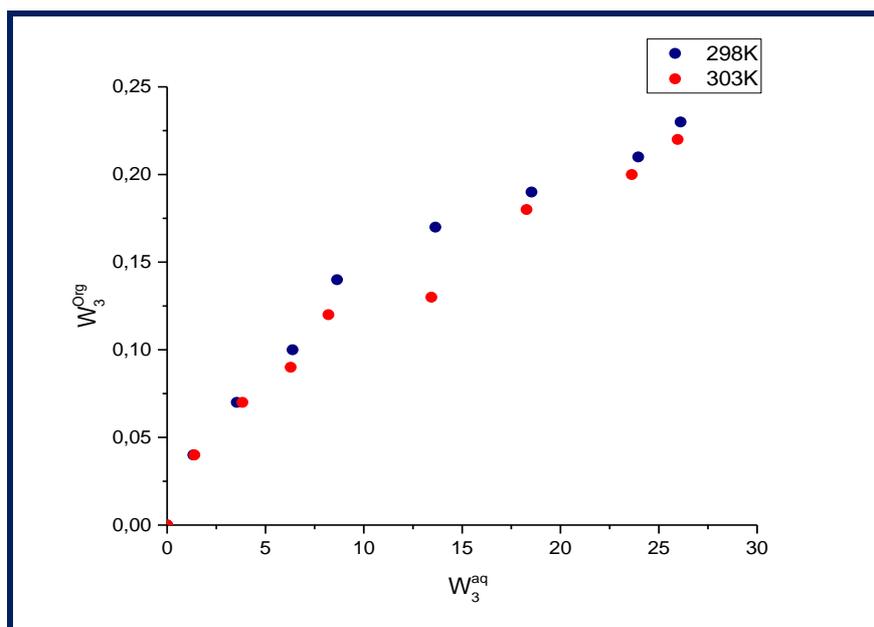


Figure III.7: Distribution de sel entre les deux phases, organique et aqueuse pour le système binaire, Eau +MEK à 25°C et 30°C.

III.3.2. Comparaison de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau+butanone.

Dans cette partie sont comparés les effets de sel dans les températures 25°C et 30°C comme montré par les figures suivants:

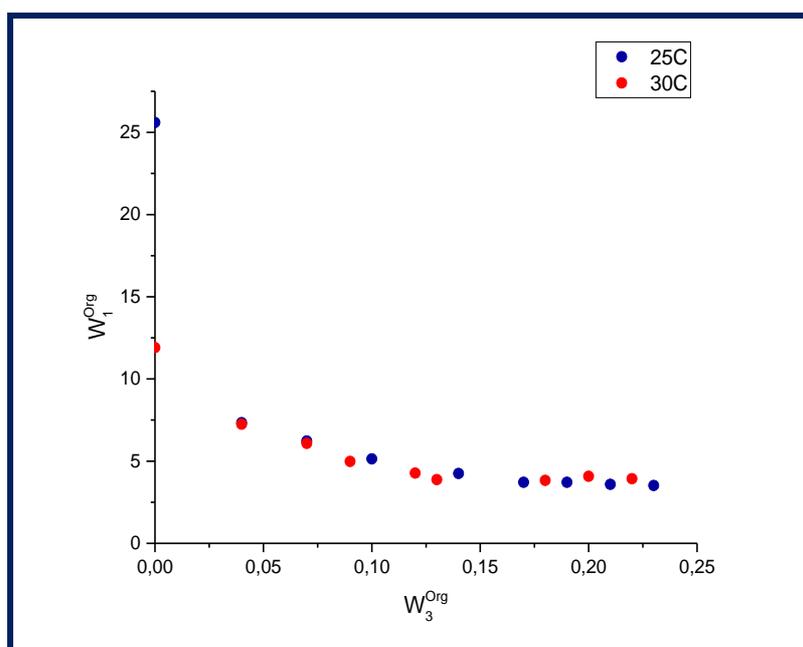


Figure III.8: Changement de concentration de l'eau dans la phase organique pour le Système binaire, Eau +MEK à 25°C et 30°C.

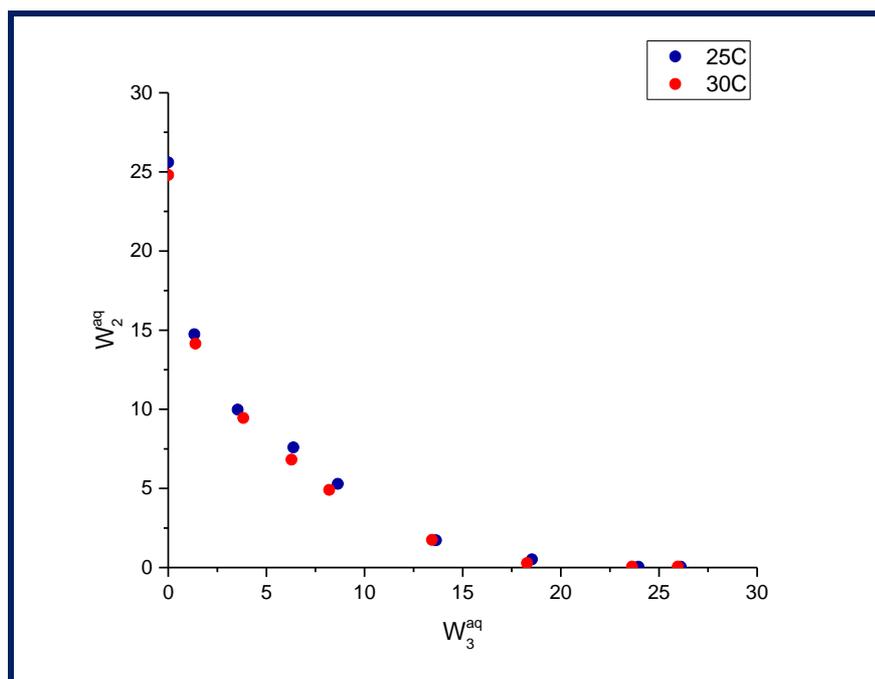


Figure III.9 : ‘Salting-out’ efficacité pour le système Eau +MEK, à 25°C et 30°C.

Les courbes de distributions représentées dans les figures **III.8** et **III.9** concernant le MgCl_2 à la température 25°C et 30°C respectivement, confirment que l’addition de sel a effectivement altéré la distribution de butanone (solvant) entre les deux phases liquides (engendré la diminution des solubilités mutuelles de l’eau et de butanone).

La figure **III.8** montre bien que la quantité d’eau diminue dans la phase organique avec l’augmentation de la concentration de sel.

La figure **III.9** montre bien que la quantité de MEK diminué dans la phase aqueuse et par conséquent augmenté dans la phase organique. Ces résultats confirment que l’addition de (MgCl_2) a provoqué le ‘Salting out’ de MEK 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 butanone vers la phase organique.

Cependant le ‘salting-out’ de butanone par MgCl_2 est plus prononcé. Cette figure montre aussi une certaine similarité dans l’influence des températures sur la distribution de MEK entre les deux phases.

III.5. Corrélation des données d'équilibre à l'aide de l'équation de Setschenow.

Les données expérimentales de l'ELL ont été analysées à l'aide de l'équation de Setschenow [39]. L'équation de Setschenow basée sur la solubilité du solvant organique dans l'eau en fonction de la concentration en sel. Pour la phase riche en eau, cette équation est donnée par:

$$\ln \left\{ \frac{w_2^0}{w_2 / (1 - w_3)} \right\} = k_{s1} w_3 \quad (\text{III.1})$$

et pour la phase riche en MEK, L'équation est défini comme suite :

$$\ln \left\{ \frac{w_1^0}{w_1 / (1 - w_3)} \right\} = k_{s1} w_3 \quad (\text{III.2})$$

Où w_1^0 et w_2^0 sont les solubilités de l'eau dans la phase riche en solvant et du solvant dans la phase riche en eau, respectivement, en absence du sel. Certains chercheurs ont suggéré qu'un terme quadratique pourrait être nécessaire, dans certains cas, pour la modélisation de la phase riche en solvants [40]. Ce terme peut être défini comme

$$\ln \left\{ \frac{w_1^0}{w_1 / (1 - w_3)} \right\} = k_{s1} w_3 + k_{s2} (w_3)^2 \quad (\text{III.3})$$

Où w_1 et w_3 représentent les solubilités de l'eau dans la phase riche en solvant et de solvant dans la phase riche en eau, respectivement, en présence du sel. On note que x_3 et k_{s1} sont la fraction massique du sel et le paramètre de Setschenow, respectivement.

Les tracés de Setschenow (c.-à-d. $\ln \left\{ \frac{w_2^0}{w_2 / (1 - w_3)} \right\}$ vs. w_3) sont donnés au figure (III.10) pour le système étudié. Les valeurs calculées du coefficient de Setschenow (k_{s1}) et coefficient de corrélation (R^2) sont figurent dans le tableau (III.5). Le coefficient de corrélation (R^2) pour toutes les corrélations était approximativement à l'unité et la linéarité des tracés indiquait le degré de cohérence thermodynamique des valeurs ELL mesurées pour le système ternaire.

Tableau III.5 : Facteur de corrélation(R^2) et coefficient de Setschenow (k_{S1}) pour le système ternaire {Eau(1) +MEK(2) +MgCl₂(3)} à T= 298.15 et 303.15K.

T(K)	le système	phase riche en eau ; k_{S1} (R^2)	phase riche en MEK, k_{S1} , k_{S2} (R^2)
298.15	Eau + MgCl ₂ + Butanone	3.78 (0.9803)	3.42,-6.58 (0.9705)
303.15	Eau + MgCl ₂ + Butanone	5.63 (0.9884)	3.38,-6.51 (0.9692)

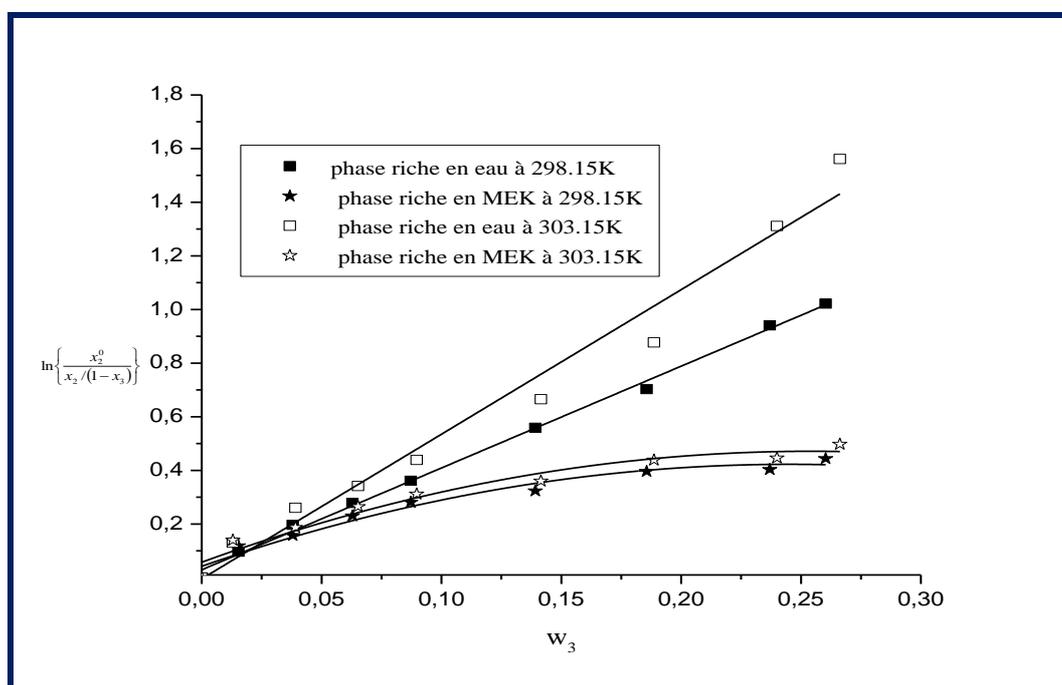


Figure III.10 : Corrélation de Setschenow.

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/butanone en présence du sel $MgCl_2$ à des températures différentes $25^{\circ}C$ et $30^{\circ}C$. Pour cela nous avons pu remarquer que lorsqu'on change de température la solubilité du sel a bien favorisé l'extraction du solvant MEK de la phase aqueuse vers la phase organique et le « salting-out ».

Les résultats obtenus sur l'effet de la température avaient une influence non significative sur le salting-out.

Référence :

- [1] DJELLOULI Amir : « Etude expérimentale de l'équilibre d'un système ternaire (eau-acide propanoïque-huile de Romarin) » ; mémoire de master ; université de biskra mai 2016.
- [2] «2 L'extraction liquide – liquide ou l'extraction par solvant est parmi l ... » ; [en ligne] disponible sur le site : <http://thesis.univ-biskra.dz/2123/2/Introduction.pdf> 16.10.2018.
- [3] Mme EUCHI née BOURAYOU NABILA « etude experimentale de l'effet de sel sur les equilibres liquides totalement et partiellement miscibles (Application de l'équation NRTL) » ; université mentouri de Constantine ; 31/01./2011.
- [4] Ahlem AIDAOUI «Etude expérimentale de l'effet de selsurl'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+AcideAcétique+Dichlorométhane)et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle)»; mémoire de Magister ; université de biskra ; 2012.
- [5] Gérard COTE« Extraction liquide-liquide - Techniques de l'Ingénieur » ; 10 juin 2017.
- [6]«Extraction liquide-liquide»; [en ligne] disponible sur le site : https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_6.htm
- [7] « Fiche technique Extraction PDF » ;[en ligne]disponible sur le site : <http://sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org/mod/resource/view.php?id=1534&redirect=1>; 18.10.2018
- [8] Mr El HABIRI Sid Ahmed «Extraction liquide ----liquide de Samarium liquide (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre (II) par le D2EHPA» ; mémoire de master ; université abou-bakr belkaid de Tlemcen ;15 juin 2014
- [9] « Extraction » ;[en ligne] disponible sur le site: <http://www.exchem.fr/Extraction.Htm>. 16.06.2019
- [10]AMARA DJIHAD «Etude expérimental de l'équilibre liquide-.liquide du système ternaire (Eau+glycérol+1-butanol)»; université de biskra ; 2015.
- [11] Labed imane « Etude expérimental de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (Eau+Dichlorométhane+sel) » ; mémoire de master ; université de Biskra ; 2015.

- [12] « Les techniques d'extraction - Web Sciences »; [en ligne] disponible sur le site : <http://www.web-sciences.com/fiches2d/fiche5/fiche5.php> 10-05-2019.
- [13] « Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés » ;[enligne] disponible sur le site : <https://www.ata-journal.org/articles/ata/pdf /2010/02/ata100009.pdf>; Emuri Abe, Stanilas Grassin Delyle, Jean Claude Alvarez ; 2010.
- [14] Guadjelia Zakaria Zaouïa Abdelkader «étude des équilibres liquide-liquide en utilisant le model uniquac» ; université de Biskra Oum el Bouaghi ; 2012/2013.
- [15] «extraction liquide-liquide pulsée»; [en ligne] disponible sur le site: http://www.aigep.fr/joomla/images/Manuel_Extraction_Puls%C3%A9e.pdf 4.5.2019
- [16] RAHMOUN Dalila «Expérimentation de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire : Eau+ glycérol+ 1-butanol à 293.15 et 303.15K » ;université de Biskra ; 2016.
- [17] « 1-Méthodes d'extraction - Pharmaetudes » ;[en ligne]disponible sur le site : http://www.pharmaetudes.com/ressources/cours_internat/section1/1-methodes-d-extraction.pdf
- [18] « 6.Propriétés des solutions pdf »; [en ligne] disponible sur le site : photochemistry.epfl.ch/ERC/ERC_16_Chapitre_6.pdf ; 11.5.2019
- [19] «les solutions »; [enligne] disponible sur le site : https://www.edu.gov.mb.ca/m12/frpub/ped/sn/chimie_11e/docs/reg_4.pdf 11-05-2019.
- [20] BAIDJI RAAFAT «Expérimentation de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire: (Eau+1-Propanol+Hexane) à T= 298K » ; mémoire de master ; université de Biskra ; 2017.
- [21] « Coefficient d'activité moyen - Chimie générale » ;[en ligne]disponible sur le site : http://www.chimiegenerale.com/coefficient_d_activite_moyen.php. 12-05-2019
- [22] Benkhetta Fatiha « Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide liquide des systèmes ternaires » ; mémoire de master; université de Biskra ; 2015.
- [23] BOUKHALFA NORA «validation d'un modèle thermodynamique pour les électrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvants » ; thèse de doctorat ; université de Constantine ; 2006.
- [24] GHIZELLAOUI SOUHEILA épouse BOUCEBAINE « étude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique « liquide-liquide » » ; Thèse de doctorat ; université de Constantine ; 31.10. 2012.

- [25] « Chapitre 3-Solutions Electrolytiques.pdf »; [en ligne] disponible sur le site : [https://elearning.univ-bejaia.dz/pluginfile.php/135406/mod_folder/content/0/Chapitre 3-Solutions Electrolytiques.pdf?forcedownload=1](https://elearning.univ-bejaia.dz/pluginfile.php/135406/mod_folder/content/0/Chapitre_3-Solutions_Electrolytiques.pdf?forcedownload=1) . 10.05.2019
- [26] «Chapitre 01 Solutions aqueuses.pdf » ;[en ligne]disponible sur le site : [http://fac.umc.edu.dz/snv/faculte/tc/2017/cours/Chapitre 01 Solutions aqueuses.pdf](http://fac.umc.edu.dz/snv/faculte/tc/2017/cours/Chapitre_01_Solutions_aqueuses.pdf). 13.05.2019.
- [27] « Glossaire de l'eau » ;[en ligne] disponible sur le site : [http:// www.crstra. dz/ glossaire-eau/telechargement/glossaire-de-l-eau-P-.pdf](http://www.crstra.dz/glossaire-eau/telechargement/glossaire-de-l-eau-P-.pdf) 13.05.2019.
- [28] Ahlem AIDAUI «Etude expérimentale de l'effet de selsur l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau+AcideAcétique+Dichlorométhane)et (Eau+ Ethanol+ Acétate d'éthyle)»; mémoire de Magister ; université de biskra ; 2012.
- [29] «La chimie de l'eau : notre santé en dépend ! - Medix : Nature & Sciences » ; [en ligne] disponible sur le site : <https://medix.fr/la-chimie-de-eau-notre-sante-en-depend/> ... 13-05-2019.
- [30] Mme H.Allouache «généralités sur les solutions » 14.05.2019.
- [31] Dr. Mohammed HADJ YUCEF «cours de chimie en solution pdf » ; université d'orane ; 2015-2016
- [32] GUERFI Henda & HACHEMI Houda «Etude expérimentale et modélisation de l'équilibre liquide –liquide de système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol) »; mémoire de master ; université de Biskra; 2013.
- [33] «BUTANONE - Définition et synonymes de butanone dans le» ; [en ligne] disponible sur le site : <https://educalingo.com/fr/dic-en/butanone> 24.05.2019.
- [34] «What is Butanone? - Formula & Uses | Study.com »; [en ligne] disponible sur le site : <https://study.com/academy/lesson/what-is-butanone-formula-uses.html> 24.05.2019
- [35] «Butanone ou Méthyléthylcétone - INRS »; [en ligne] disponible sur le site : Butanone ouMéthyléthylcétone - Edition : 2009 Page 2 / 9 (www.inrs.fr/fichetox)
- [36] «Chlorure de magnésium | Nigari »; [en ligne] disponible sur le site : <http://www.nigari.fr/chlorure-de-magnesium/> 24.05.2019
- [37] « Chlorure de magnésium Déneigement Chlorure de ... - Kali AG PDF » ; [en ligne] disponible sur le site : [http://www.potasse.ch/f/images/pdf/ industrie/ winterdienst_f.pdf](http://www.potasse.ch/f/images/pdf/industrie/winterdienst_f.pdf) 23.05.2019.

Référence :

[38] ROUANE Ali « Étude expérimentale de l'équilibre entre phase liquide des systèmes électrolytes-non électrolytes » ; mémoire de master; université d'el-oued ; 04.06.2018.

[39] F.L. El-Dossoki. The influence of cation; anion and temperature on the liquid-liquid equilibrium of some pentanols-water system. *Fluide phase equilibre*. 305(2011) 161-168.

[40] H.P. Meissner, C.A. Stokes. Solvent Dehydration by salying out *Ind. Eng. Chem.* 36 (1944) 816-820.

Résumé :

La présence du sel peut influencer la solubilité d'un constituant dans un autre, en l'augmentant ou en la diminuant donnant lieu au «Salting-out» et «Salting-in» respectivement. L'addition d'un sel dans une solution aqueuse introduit des forces ioniques qui affectent l'équilibre liquide-liquide et qui influent directement sur le coefficient de distribution du soluté.

Les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire partiellement miscible Eau+ butanone+ sel ont été obtenus à 25°C et 30°C. Le sel utilisé est le magnésium ($MgCl_2$). 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'.

Abstract

The presence of a salt can influence the solubility of one constituent in another; increasing it or decreasing it, leading to Salting-out and Salting-in, respectively. The addition of a salt in an aqueous solution introduces ionic forces which affect LLE and which influence directly the distribution coefficient of the solute.

Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) data were obtained for the ternary system of water + butanone + salt at 25°C and 30°C. The salt used is magnesium chloride ($MgCl_2$). The systems were compared in terms of salting-out efficiency and solvation effects.

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

المخلص:

وجود الملح قد يؤثر على قابلية ذوبان أحد المكونات في الآخر مما يؤدي إلى الزيادة أو النقصان "Salting-in", "salting-out" على التوالي. إضافة الملح في محلول مائي يقدم قوى أيونية تؤثر على توازن سائل-سائل والتي تؤثر بشكل مباشر على معامل توزيع المادة المذابة. البيانات التجريبية للتوازن سائل-سائل للنظام الثلاثي الماء+البيبتانول+ملح تم الحصول عليها في 25 و30 درجة مئوية.

الملح المستعمل في هذا العمل هو كلوريد المغنيزيوم. مقارنة النظام حسب الكفاءة و salting-out.

الكلمات المفتاحية: سائل-سائل , ملح , إذابه , salting-out .