

# TESIS DOCTORAL



“Investigación Experimental y Modelización de las Propiedades Termofísicas de Fluidos Complejos de Interés para la Formulación de Biocombustibles Ambientalmente Sostenibles.”

MOHAMED LIFI

TUTORES:

Dr. Fernando Aguilar Romero

Dra. Fatima Ezzahrae M'hamdi Alaoui

Burgos, El Jadida, 2021



*A mes parents...*

*'Les mots sont insuffisants pour exprimer mes sentiments les plus profonds, les plus nobles pour vous. Ma persévérance et ma résolution d'escalader les chemins tortueux de la vie, de continuer sereinement mon rêve dans les circonstances les plus difficiles ne sont rien d'autre que les ombres de votre acharnement perpétuel pour garder le bonheur et la joie autour de moi.'*

*A ma sœur Houda et mon frère Omar*

*A tous ceux qui me sont chers*



## **Remerciements**

Au terme de ce travail, je tiens à adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont pu à un moment ou un autre m'aider durant ma thèse, je tiens à en remercier certaines en particulier. Pour commencer, je remercie chaleureusement les personnes qui m'ont suivi et aidé : mes directeurs de thèse le professeur Fernando AGUILAR ROMERO et le professeur Fatima Ezzahrae M'HAMDI ALAOUI. Je les remercie pour leur disponibilité, et pour le temps qu'ils ont consacré pour orienter notre travail d'une manière pertinente, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant de réaliser ce mémoire au sein de leur équipe de recherches. J'ai été très sensible à ses remarques et recommandations. Ils m'ont permis par ses critiques d'améliorer ce travail qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir bien voulu être encadrants de ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont au professeur Eduardo A. MONTERO. Il a été généreux et m'a donné l'opportunité pour intégrer son équipe de recherche, ainsi qu'il m'a beaucoup aidé et supporté tout au long de ma thèse.

Je remercie Professeur Natalia MUÑOZ-RUJAs pour sa disponibilité, son aide, sa sympathie et ses remarques précieuses qui m'ont permis de bien faire cette thèse.

Je tiens également à remercier les professeurs Jean-Luc DARIDON et Guillaume GALLIERO, pour m'avoir permis de faire un séjour de recherche au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France), et en particulier Mr. Jean-Patrick BAZILE, pour son aide fournie durant mon séjour de recherche. Merci également à tout le personnel avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler au sein Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs : Mme. Catherine et Mr. Djamel.

Je remercie tous les thésards de l'Université de Burgos (Rajaa, Gabriel, Sandra, Laiana, Alberto, ...), les thésards de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (Rafik, Mohamed, Abdoul, Bich, Dahia, Nilson, ...) et les thésards de l'Université de Chouaib Doukkali (Rania, Yassine, Imane, Hachim, Mourad, ...) pour tous les bons moments que j'ai passé avec eux.

Je remercie chaleureusement tous mes amis de l'École Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida (Soukaina, Younes, Soumia, Daoud, Saida, Said, Ahmed, Sara, Hiba, ...) pour leurs supports, leurs disponibilités, leurs aides et leurs encouragements.

Pour vous laisser le loisir d'apprécier ce mémoire, je terminerai ici, mais je n'oublie évidemment pas ceux que je n'ai pas nommés ici et tous mes amis qui m'ont apporté leur soutien dans la réalisation de ce modeste travail.

## Table des matières

<i>Remerciements</i> .....	5
<i>Liste des figures</i> .....	11
<i>Liste des tableaux</i> .....	19
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	23
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b> .....	27
<i>Références / Referencias</i> .....	30
<b>Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	31
<b>I. Introduction</b> .....	33
<b>I.1 Antécédents à échelle internationale</b> .....	33
<b>I.2 Antécédents à échelle nationale</b> .....	35
<b>II. Panoramique des biocarburants</b> .....	37
<b>III. Objectifs de la thèse doctorale</b> .....	40
<b>IV. Structure de la thèse doctorale</b> .....	42
<b>V. Conclusion</b> .....	44
<b>VI. Références</b> .....	45
<b>Chapitre II : THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES DE FLUIDES COMPLEXES ET MODELISATION DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES PAR DES EQUATIONS D'ETAT</b> .....	47
<b>I. Introduction</b> .....	49
<b>II. Thermodynamique des systèmes de fluides complexes</b> .....	49
<b>II.1 Introduction sur la thermodynamique d'excès et de mélange</b> .....	49
<b>II.2 Mélanges idéaux et non idéaux :</b> .....	51
<b>II.3 Forces intermoléculaires :</b> .....	51
<b>II.4 Propriétés d'excès :</b> .....	53
<b>III. Modélisation des propriétés thermophysiques par les équations d'état</b> .....	54
<b>III.1 Introduction</b> .....	54
<b>III.2 Équations d'état cubiques</b> .....	55
<b>III.2.1 Équation d'état de Van der Waals</b> .....	57
<b>III.2.2 Redlich-Kwong (RK) et modifications</b> .....	58
<b>III.2.3 Soave-Redlich-Kwong (SRK)</b> .....	58
<b>III.2.4 Peng-Robinson (PR) 1978</b> .....	59
<b>III.2.4.1 Equation et utilisation :</b> .....	59
<b>III.2.4.2 Application : Enthalpie de mélange</b> .....	61
<b>III.3. Équations d'état théoriques</b> .....	63
<b>III.3.1 Équation d'état SAFT</b> .....	65
<b>III.3.2 Perturbed Chain-SAFT (PC-SAFT)</b> .....	68
<b>III.4 Équations à coefficient d'activité</b> .....	74
<b>III.4.1 Introduction</b> .....	74
<b>III.4.2 Les modèles semi-prédictifs</b> .....	75
<b>III.4.2.1 Le modèle de Wilson</b> .....	76
<b>III.4.2.2 Le modèle NRTL</b> .....	77
<b>III.4.2.2.1 Équation et utilisation</b> .....	77
<b>III.4.2.2.2 Application : Enthalpie de mélange</b> .....	78
<b>III.4.2.3 Le modèle UNIQUAC</b> .....	78
<b>III.4.2.3.1 Équation et utilisation</b> .....	78
<b>III.4.2.3.2 Application : Enthalpie de mélange</b> .....	79
<b>IV. Conclusion</b> .....	80
<b>V. Références</b> .....	81

<b>Chapitre III : DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ENTHALPIE DE MÉLANGE DES FLUIDES COMPLEXES</b> .....	<b>83</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>85</b>
<b>II. Technique expérimentale utilisée pour la détermination de l'enthalpie de mélange.</b> .....	<b>85</b>
<b>II.1 Description du calorimètre à flux isotherme.</b> .....	<b>85</b>
<b>II.2 Procédure expérimentale de mesure</b> .....	<b>89</b>
<b>II.3 Ajustement des données expérimentales.</b> .....	<b>92</b>
<b>II.4 Calcul des incertitudes</b> .....	<b>94</b>
<b>III. Conclusion</b> .....	<b>94</b>
<b>IV. Références</b> .....	<b>95</b>
<b>Chapitre IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS DE L'ENTHALPIE DE MELANGES DES FLUIDES COMPLEXES.</b> .....	<b>97</b>
<b>I. Introduction :</b> .....	<b>99</b>
<b>II. Composés purs :</b> .....	<b>101</b>
<b>III. Mesures des systèmes binaires et ternaires</b> .....	<b>103</b>
<b>III.1 Partie 1 : Systèmes binaires Hydrocarbure (1) + Hydrocarbure (2).</b> .....	<b>104</b>
<b>III.1.1 Résultats expérimentaux et ajustement</b> .....	<b>104</b>
<b>III.1.2 Discussion</b> .....	<b>109</b>
<b>III.2 Partie 2 : Systèmes ternaires 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3).</b> .....	<b>112</b>
<b>III.2.1 Résultats expérimentaux et ajustement</b> .....	<b>112</b>
<b>III.2.2 Discussion</b> .....	<b>117</b>
<b>III.3 Partie 3 : Systèmes binaires 2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2).</b> .....	<b>119</b>
<b>III.3.1 Résultats expérimentaux et ajustement</b> .....	<b>119</b>
<b>III.3.2 Discussion</b> .....	<b>123</b>
<b>III.4 Partie 4 : Systèmes ternaires 2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3).</b> .....	<b>125</b>
<b>III.4.1 Résultats expérimentaux et ajustement</b> .....	<b>125</b>
<b>III.4.2 Discussion</b> .....	<b>133</b>
<b>III.5 Partie 5 : Systèmes binaires 2-Méthoxyéthanol (1) + Alcool (2).</b> .....	<b>135</b>
<b>III.5.1 Résultats expérimentaux et ajustement</b> .....	<b>135</b>
<b>III.5.2 Discussion</b> .....	<b>138</b>
<b>III.6 Partie 6 : Systèmes ternaires 2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3) et 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3).</b> .....	<b>140</b>
<b>III.6.1 Résultats expérimentaux et ajustement</b> .....	<b>140</b>
<b>III.6.1 Discussion</b> .....	<b>152</b>
<b>IV. Conclusion</b> .....	<b>153</b>
<b>V. Références</b> .....	<b>154</b>
<b>Chapitre V : DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA MASSE VOLUMIQUE A HAUTE PRESSION, LA VITESSE DU SON ET L'INDICE DE REFRACTION A PRESSION ATMOSPHERIQUE DES FLUIDES COMPLEXES</b> .....	<b>157</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>159</b>
<b>II. Technique expérimentale de mesure de la masse volumique à haute pression</b> .....	<b>160</b>
<b>II.1 Description du densimètre de Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos</b> .....	<b>160</b>

II.2 Description du densimètre de Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour .....	163
II.3 Etalonnage.....	164
II.4 Ajustement des données expérimentales de la masse volumique .....	165
II.5 Propriétés dérivées.....	166
II.6 Incertitude de mesure.....	167
III. Technique expérimentale de mesure de la masse volumique à pression atmosphérique.....	168
IV. Technique expérimentale utilisée pour la mesure de l'indice de réfraction .....	169
V. Conclusion.....	170
VI. Références.....	171
<b>Chapitre VI : DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA VISCOSITE DYNAMIQUE ET CINEMATIQUE A PRESSION ATMOSPHERIQUE ET A HAUTE PRESSION DES FLUIDES COMPLEXES.....</b>	<b>173</b>
I. Introduction.....	175
II. Technique expérimentale de mesure de la viscosité à haute pression.....	176
II.1 Principe de fonctionnement du viscosimètre à corps chutant .....	176
II.2 Etalonnage.....	178
II.3 Ajustement des données expérimentales .....	179
II.4 Calcul des incertitudes .....	179
III. Détermination expérimentale de la viscosité à pression atmosphérique : viscosimètre capillaire Ubbelohde.....	180
IV. Détermination expérimentale de la viscosité à pression atmosphérique: Stabinger SVM 3000.....	182
V. Conclusion.....	184
VI. Références.....	185
<b>Chapitre VII : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA MASSE VOLUMIQUE, LA VITESSE DU SON, LA VISCOSITE DYNAMIQUE ET CINEMATIQUE, ET L'INDICE DE REFRACTION DES FLUIDES COMPLEXES.....</b>	<b>187</b>
I. Introduction :.....	189
II. Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction à pression atmosphérique des composés purs et leurs mélanges.....	190
II.1 Propriétés dérivées.....	190
II.2 Ajustement des données .....	191
II.2.1 Systèmes binaires.....	191
II.2.2 Systèmes ternaires .....	192
II.3 Résultats expérimentaux .....	192
II.3.1 Partie 1 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) .....	193
II.3.2 Discussion.....	200
II.3.3 Partie 2 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) + hydrocarbure (3).....	201
II.3.4 Discussion.....	212
II.3.5 Partie 3 : 2-méthoxyéthanol (1) + alcool (2).....	214
II.3.6 Discussion.....	221
III. Conclusion.....	223
IV. Références.....	224
<b>Chapitre VIII : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA MASSE VOLUMIQUE ET LA VISCOSITE A HAUTE PRESSION DES FLUIDES COMPLEXES.....</b>	<b>225</b>

<i>I. Mesure de la Masse volumique à haute pression et à haute température</i> .....	227
<i>I.1 Introduction</i> .....	227
<i>I.2 Mesures du Laboratoire de Génie Énergétique de Burgos (Mélange binaire : 1-propanol (1) + 2-(2-méthoxyethoxy)éthanol)</i> .....	230
<i>I.2.1 Résultats expérimentaux</i> .....	230
<i>I.2.2 Volume d'excès</i> .....	240
<i>I.2.3 Propriétés dérivées</i> .....	245
<i>I.3 Mesures du Laboratoire de Fluides Complexes et leurs Réservoirs de Pau (Mélange binaire : 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol (1) + 2-propanol)</i> .....	248
<i>I.3.1 Résultats expérimentaux</i> .....	248
<i>I.3.2 Volume d'excès</i> .....	255
<i>I.3.3 Propriétés dérivées</i> .....	258
<i>II. Mesure de la viscosité à haute pression et à haute température</i> .....	261
<i>II.1 Introduction</i> .....	261
<i>II.2 Mesures Mélange binaire : 2-(2-éthoxyethoxy)éthanol) + 2-propanol</i> .....	262
<i>II.2.1 Résultats expérimentaux</i> .....	262
<i>III. Conclusion</i> .....	269
<i>IV. Références</i> .....	271
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i> .....	277
<i>CONCLUSIÓN GENERAL</i> .....	280
<i>ANNEXES</i> .....	283
<i>Annexe 1 : Résultats expérimentaux d'enthalpie de mélange des fluides complexes</i> .....	283
<i>Annexe 2 : Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction des fluides complexes</i> .....	297
<i>Annexe 3 : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes</i> .....	313
<i>Articles Publiés</i> .....	329

**Liste des figures**

Figure 2. 1 : Volume des sphères dures et covolume. a) faible densité, b) phases denses.....	56
Figure 2. 2 : Modèle moléculaire utilisé dans l'approche SAFT. Dans ce cas, le modèle comprend six segments sphériques de diamètre $a$ avec quatre sites d'association.....	66
Figure 2. 3: Schéma de perturbation pour la caractérisation des interactions intermoléculaires au sein du formalisme SAFT.....	67
Figure 2. 4: Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977).....	69
Figure 2. 5: Les contributions de l'énergie résiduelle d'Helmholtz.....	70
Figure 3. 1: Équipement expérimental pour la détermination d'enthalpie d'excès.....	86
Figure 3. 2: Schéma de la cellule de mesure du calorimètre à flux isotherme.....	86
Figure 3. 3: Vue générale de l'équipement expérimental utilisé pour la détermination d'enthalpie de mélange.....	88
Figure 3. 4: Représentation des lignes de dilution utilisées pour mesurer l'enthalpie du mélange des systèmes ternaires.....	91
Figure 4. 1 :Enthalpie de mélange $H^E$ des systèmes heptane + hydrocarbures. À $T = 313.15$ K: (■), cyclohexane (1) + heptane (2); (●), 1-hexène (1) + heptane (2); (▲), heptane (1) + méthylcyclohexane (2). (—), les valeurs calculées à 313.15 K avec l'équation de Redlich-Kister.....	107
Figure 4. 2 :Enthalpie de mélange $H^E$ des systèmes isoctane + hydrocarbures. À $T = 313.15$ K: (■), isoctane (1) + cyclohexane (2), présent travail; (□), Harsted et al. [1]; (●), 1-hexène (1) + isoctane (2), présent travail; (▲), isoctane (1) + méthylcyclohexane (2), présent travail. (—), valeurs calculées à 313.15 K avec l'équation de Redlich-Kister.....	108
Figure 4. 3 :Enthalpie de mélange $H^E$ des systèmes 1-hexène + hydrocarbures. À $T = 298.15$ K: (□), 1-hexène (1) + heptane (2), présent travail; (▲), Wang et al [2]; (○), 1-hexène (1) + isoctane (2), présent travail; (Δ), Wang et al. [3]. À $T = 313.15$ K: (■), 1-hexène (1) + heptane (2), présent travail; (●), 1-hexène (1) + isoctane (2), présent travail. (----), les valeurs calculées à 298.15 K avec l'équation de Redlich-Kister. (—), les valeurs calculées à 313.15 K avec l'équation de Redlich-Kister.....	108
Figure 4. 4 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système méthylcyclohexane + cyclohexane. À $T = 313.15$ K: (■), méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (2), présent travail. (—), les valeurs calculées à 313.15 K avec l'équation de Redlich-Kister.....	109
Figure 4. 5 :Enthalpie de mélange $H^E$ de 1-hexène (1) + cyclohexane (2). À $T = 298.15$ K: (□), données expérimentales; (Δ), données de la Réf. [5]; (◇), données de la Réf. [6]; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister. À $T = 313.15$ K: (■), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister.....	114
Figure 4. 6 :Enthalpie de mélange $H^E$ de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2). À $T = 298.15$ K: (□), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister. À $T = 313.15$ K: (■), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister.....	114
Figure 4. 7 :Enthalpie de mélange $H^E$ de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2). À $T = 313.15$ K: (■), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec	

l'équation de Redlich-Kister.....	115
Figure 4. 8 :Contours pour les valeurs de <b>H123E</b> du système 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à T = 313.15 K.....	116
Figure 4. 9 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système 2-(2-métoxyethoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à T = 313.15 K: (●), données expérimentales; (—), modèle NRTL; (----), modèle UNIQUAC.....	117
Figure 4. 10 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2). À T = 298.15 K: (□), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (■), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.....	122
Figure 4. 11 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2). À T = 298.15 K: (□), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (■), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.....	122
Figure 4. 12 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2). À T = 298.15 K: (□), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (■), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.....	123
Figure 4. 13 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2). À T = 298.15 K: (●), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (○), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.....	130
Figure 4. 14 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2). À T = 298.15 K: (●), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (○), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.....	130
Figure 4. 15 :Enthalpie de mélange $H^E$ du système isooctane (1) + heptane (2). À T = 298.15 K: (●), données expérimentales; (▲), données de la Réf. [16]; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées	

Liste des figures

avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (○), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC..... 131

Figure 4. 16 :Contours pour les valeurs de **H123E** du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3): (a), à 298.15 K; (b), à 313.15 K.... 132

Figure 4. 17 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3), (a), à T = 298.15 K; (b), at T = 313.15 K; (●), données expérimentales; (—), modèle NRTL; (----), modèle UNIQUAC..... 133

Figure 4. 18 :Enthalpie de mélange  $H^E$  of 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2). À T = 298.15 K: (●), données expérimentales; (◆), Cobos et al. [24]; (▲), Reddy et al. [25]; (—), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (○), données expérimentales; (----), valeurs calculées par l'équation Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC..... 137

Figure 4. 19 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2). À T = 298.15 K: (▲), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (Δ), données expérimentales; (---), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. .... 137

Figure 4. 20 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). À T = 298.15 K: (■), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (□), données expérimentales; (---), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. .... 138

Figure 4. 21 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 1-hexène (1) + méthylcyclohexane (2). À T = 298.15 K: (●), données expérimentales; (▲), données de la Réf. [5]; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À T = 313.15 K: (○), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (----), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. .... 146

Figure 4. 22 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2). À T = 313.15 K: (▲), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC..... 146

Figure 4. 23 :Contours pour les valeurs de **H123E** à 298.15 K pour les systèmes: (a), 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3); (b), 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3). .... 147

Figure 4. 24 :Contours pour les valeurs de **H123E** à 313.15 K pour les systèmes : (a), 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3); (b), 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3); (c), 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3)..... 148

Figure 4. 25 :Enthalpie de mélange  $H^E$  pour le système 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3): (a), à T = 298.15 K; (b), à 313.15 K; (●), données expérimentales; (—), le modèle NRTL; (----), le modèle UNIQUAC..... 150

Figure 4. 26 :Enthalpie de mélange  $H^E$  pour le système 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex

Liste des figures

(3): (a), à $T = 298.15$ ; (b), à $313.15$ K; (●), données expérimentales; (—), le modèle NRTL; (----), le modèle UNIQUAC.....	151
Figure 4. 27 :Enthalpie de mélange $H^E$ pour le système 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à $T = 313.15$ K: (●), données expérimentales; (—), le modèle NRTL; (----), le modèle UNIQUAC.....	152
Figure 5. 1 : Eléments du système de mesure de la masse volumique à haute pression dans le Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos.....	161
Figure 5. 2 : Vue générale des éléments de mesure de masse volumique à haute pression dans le Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos.....	162
Figure 5. 3 : Vue générale du système de mesure de la masse volumique à haute pression au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour.....	163
Figure 5. 4 : Eléments du système de mesure de la masse volumique à haute pression du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour.....	164
Figure 5. 5 : Le Densimètre DSA 5000 d'Anton Paar USA Inc .....	168
Figure 6. 1 : Vue générale du viscosimètre à corps chutant trouvé au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France).....	176
Figure 6. 2 : Schéma de la cellule de mesure du viscosimètre de chute corporelle. (Extrait de : thèse de G. Watson, référence [2]). .....	178
Figure 6. 3 : Vue globale du viscosimètre capillaire, du bain thermostatique et de l'analyseur dans le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour.....	182
Figure 6. 4 : Vue globale du viscosimètre SVM 3000 dans le laboratoire de génie énergétique de la Universidad de Burgos.....	183
Figure 6. 5 : Détail de la cellule de mesure de viscosité dans le viscosimètre SVM 3000 [8,9] .....	183
Figure 6. 6 : Schéma du viscosimètre SVM 3000 où les éléments suivants sont détaillés : 1) Cellule de mesure de viscosité, 2) Rotor de mesure, 3) Aimant, 4) Cellule de mesure de masse volumique, 5) Moteur, 6) Boîtier de l'équipement [8,9].....	184
Figure 7. 1 :Masse volumique, $\rho$ , des systèmes binaires: (a) 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (■), données expérimentales de $\rho$ à $298.15$ K; (—), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à $298.15$ K; (□), données expérimentales de $\rho$ à $313.15$ K; (----), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à $313.15$ K. ....	194
Figure 7. 2 :Vitesse du son, $u$ , des systèmes binaires: (a) 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (▲), données expérimentales de $u$ à $298.15$ K; (—), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à $298.15$ K; (Δ), données expérimentales de $u$ à $313.15$ K; (----), valeurs calculées avec l'équation	

polynomiale à 313.15 K. ....	195
Figure 7. 3 :Indice de réfraction, $n_D$ , des systèmes binaires: (a) 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (◆), données expérimentales de $n_D$ à 298.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 298.15 K; (◇), données expérimentales de $n_D$ à 313.15 K; (----), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 313.15 K. ....	196
Figure 7. 4 :Volume d'excès, $V^E$ , des systèmes binaires : (a) 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (□), données calculées de $V^E$ à 298.15 K; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; (■), données calculées de $V^E$ à 313.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K. ....	197
Figure 7. 5 :Variation de la compressibilité isentropique, $\Delta K_s$ , des systèmes binaires : (a) 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (d), données calculées de $\Delta k_s$ à 298.15 K; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; (■), données calculées de $\Delta K_s$ à 313.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K. ....	198
Figure 7. 6 :Variation de l'indice de réfraction, $\Delta n_D$ , des systèmes binaires : (a) 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (d), données calculées de $\Delta n_D$ à 298.15 K; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; (■), données calculées de $\Delta n_D$ à 313.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K. ....	199
Figure 7. 7 :Masse volumique, $\rho$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (●), à 298.15 K et (○), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de $\rho$ avec l'équation polynomiale; (----), valeurs calculées de $\rho$ avec l'équation d'état de PC-SAFT. ....	202
Figure 7. 8 :Vitesse du son, $u$ , des systèmes binaires: (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). À 298.15 K: (▲), présent travail et (○), Luning-Prak et al. <sup>92</sup> À 313.15 K: (Δ), présent travail et (-), Luning-Prak et al. <sup>92</sup> (—), valeurs calculées de $u$ avec l'équation polynomiale. ....	203
Figure 7. 9 :Indice de réfraction, $n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (■), à 298.15 K et (□), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de $n_D$ avec l'équation polynomiale. ....	204
Figure 7. 10 :Compressibilité isentropique, $\Delta k_s$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (■), à 298.15 K et (□), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de $\Delta k_s$ avec l'équation polynomiale. ....	205
Figure 7. 11 :Masse volumique, $\rho$ , du système ternaire: 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3); (a), à 298.15 K; (b), à 313.15 K; (●), $x_1=0.1$ ; (■), $x_1=0.2$ ; (▲), $x_1=0.3$ ; (◆), $x_1=0.4$ ; (○), $x_1=0.5$ ; (□), $x_1=0.6$ ; (Δ), $x_1=0.7$ ; (◇), $x_1=0.8$ ; (-), $x_1$ du système binaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); (+), $x_2$ du système binaire : isooctane (1) + heptane (2); (—), valeurs calculées de $\rho$ avec l'équation polynomiale; (----), valeurs calculées de $\rho$ avec l'équation d'état PC-SAFT. ....	206
Figure 7. 12 :Volume d'excès, $V^E$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-	

Liste des figures

éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (◆), à 298.15 K et (◇), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $V^E$  avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; (----), valeurs calculées de  $V^E$  avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K. .... 207

Figure 7. 13 :Lignes de contours du volume d'excès,  $V^E$ , de système ternaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à 0.1MPa; (a), à 298.15 K et (b), à 313.15 K. .... 208

Figure 7. 14 :Variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (●), à 298.15 K et (○), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\Delta n_D$  avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K ; (----), valeurs calculées de  $\Delta n_D$  avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K..... 209

Figure 7. 15 :Lignes de contours de la variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , de système ternaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à 0.1MPa; (a), à 298.15 K et (b), à 313.15 K. .... 210

Figure 7. 16 :Variation de compressibilité isentropique,  $\Delta k_s$ , des systèmes binaires: (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (◆), à 298.15 K et (◇), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\Delta k_s$  avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K ; (----), valeurs calculées de  $\Delta k_s$  avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K..... 211

Figure 7. 17 :Valeurs expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , en fonction de la fraction molaire  $x_1$  pour les systèmes binaires : (a), 2-methoxyethanol (1) + 1-butanol (2), (●), ce travail à 298.15 K, (◆), Roy et al. [13] à 298.15 K, (▲), Mozo et al. [15] à 298.15 K, (○), ce travail à 313.15 K; (b), 2-methoxyethanol (1) + 2-butanol (2), (▲), ce travail à 298.15 K, (Δ), ce travail à 313.15 K; and (c), 2-methoxyethanol (1) + 1-propanol (2), (■), ce travail à 298.15 K, (◆), Roy et al. [13] à 298.15 K, (□), ce travail à 313.15 K, (Δ), Zarei et al. [14] à 313.15 K. (—), valeurs calculées de la masse volumique avec l'équation polynomiale; (----), valeurs calculées de la masse volumique avec l'équation d'état de PC-SAFT..... 215

Figure 7. 18 :Viscosité dynamique,  $\eta$ , des systèmes binaires : (a), 2-methoxyethanol (1) + 1-butanol (2), (●), ce travail à 298.15 K, (◆), Roy et al. [13] à 298.15 K, (○), ce travail à 313.15 K; (b), 2-methoxyethanol (1) + 2-butanol (2), (▲), ce travail à 298.15 K, (Δ), ce travail à 313.15 K; et (c), 2-methoxyethanol (1) + 1-propanol (2), (■), ce travail à 298.15 K, (◆), Roy et al. [13] à 298.15 K, (□), ce travail à 313.15 K. (—), valeurs calculées de la viscosité dynamique avec l'équation polynomiale..... 216

Figure 7. 19 :Viscosité cinématique,  $\nu$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); et (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). (◆), à 298.15 K et (◇), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\mu k$  avec l'équation polynomiale..... 217

Figure 7. 20 :Indice de réfraction,  $n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); and (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). (■), à 298.15 K et (□), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $n_D$  avec l'équation polynomiale..... 218

Figure 7. 21 :Volume d'excès,  $V^E$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); et (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). (●), à 298.15 K and (○), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $V^E$  avec l'équation de Redlich-Kister..... 219

Figure 7. 22 :Variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); et (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). (●), à 298.15 K and (○), à 313.15 K. (—),

valeurs calculées de $\Delta nD$ avec l'équation de Redlich-Kister.....	220
Figure 8. 1 :Valeurs expérimentales des masses volumiques, $\rho$ , pour le système binaire [x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol]: (a) à 1 MPa, (b) à 70 MPa, and (c) à 140 MPa: (+), composé pur 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, (●), composé pur 1-propanol, (◆), $x_1 = 0.1511$ , (▲), $x_2 = 0.3260$ , (■), $x_3 = 0.5018$ , (-), $x_4 = 0.6750$ ; (—) l'équation de Tait-like, (---) l'équation d'état de PC-SAFT, et (- - -) l'équation de Peng–Robinson.....	236
Figure 8. 2 :Valeurs des volumes d'excès pour le système binaire x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la fraction molaire à différentes températures, (a) à 1 MPa, (b) à 140 MPa, Où : ○, 298.15 K; △, 313.15 K; □, 333.15 K; ●, 353.15 K; ▲, 373.15 K; □, 393.15 K; ◆ Pal et Kumar <sup>3</sup> à 308.15 K; ◇, Pal et Kumar <sup>3</sup> à 318.15 K (c) à T = 313.15 K, et (d) à T = 393.15 K, Où : ○, 0.1 MPa; ◇, 1 MPa; △, 10 MPa; □, 50 MPa; ● 100 MPa; □ 140 MPa; (—), l'équation de RedlichKister (5).....	243
Figure 8. 3 :Variation de la compressibilité thermique ( $\square T$ ) pour système binaire x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression (p), pour diverses fractions molaires : (a) $x_1 = 0$ ; (b) $x_1 = 0.5$ et (c) $x_1 = 1$ : (□) 293.15 K; (□) 353.15 K; (○) 373.15 K ; (△) 393.15 K.....	246
Figure 8. 4 :Variation de la dilatation thermique isobare ( $\square p$ ) pour système binaire x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression (p), pour diverses fractions molaires : (a) $x_1 = 0$ ; (b) $x_1 = 0.5$ et (c) $x_1 = 1$ : (□) 293.15 K; (□) 353.15 K; (○) 373.15 K ; (△) 393.15 K.....	247
Figure 8. 5 :Valeurs expérimentales des masses volumiques, $\rho$ , pour le système binaire [x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol]: (a) à 0.1 MPa, (b) à 40 MPa, and (c) à 70 MPa: (+), composé pur 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, (-), composé pur 1-propanol, (○), $x_1 = 0.05$ , (■), $x_2 = 0.10$ , (□), $x_3 = 0.15$ , (▲), $x_4 = 0.20$ , (△), $x_1 = 0.325$ , (◆), $x_2 = 0.50$ , (◇), $x_3 = 0.675$ , (+), $x_4 = 0.845$ ; (—) l'équation de Tait-like et (- - -) l'équation d'état de PC-SAFT. ....	252
Figure 8. 6 :Valeurs des volumes d'excès pour le système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol en fonction de la fraction molaire à différentes températures, (a) à 0.1 MPa, (b) à 20 MPa, (c) à 70 MPa, Où : ▲, 293.15 K; ◆, 313.15 K; ■, 333.15 K; ●, 353.15 K; ▲, l'équation de Redlich-Kister (5). ....	257
Figure 8. 7 :Variation de la compressibilité thermique ( $\square T$ ) pour système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol en fonction de la pression (p), pour diverses fractions molaires : (a) $x_1 = 0$ ; (b) $x_1 = 0.5$ et (c) $x_1 = 1$ : (□) 293.15 K; (□) 313.15 K; (○) 333.15 K ; (△) 353.15 K.....	259
Figure 8. 8 :Variation de la dilatation thermique isobare ( $\square p$ ) pour système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol en fonction de la pression (p), pour diverses fractions molaires : (a) $x_1 = 0$ ; (b) $x_1 = 0.5$ et (c) $x_1 = 1$ : (□) 293.15 K; (□) 353.15 K; (○) 373.15 K ; (△) 393.15 K.....	260
Figure 8. 9 :Valeurs expérimentales des viscosités, $\eta$ , pour différentes fractions molaires du système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1 - x) 2-propanol versus (a) pression à 293,15 K, (b) la pression à 353,15 K, (c) température à 0,1 MPa, et (d) la température à 70 MPa. (+), composé pur 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, (●), composé pur 1-propanol, (○), $x_1 = 0.05$ , (■), $x_2 = 0.10$ , (□), $x_3 = 0.15$ , (◆), $x_4 = 0.20$ , (◇), $x_1 = 0.325$ , (▲), $x_2 = 0.50$ , (△), $x_3 = 0.675$ , (-), $x_4 = 0.845$ ; (—) l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modifiée.....	267

## Liste des tableaux

**Liste des tableaux**

Tableau 2. 1 : Paramètres pour les équations d'état : VdW et SRK.....	59
Tableau 2. 2 : Modèles à coefficient d'activités.....	75
Tableau 3. 1 : Calcul de l'incertitude de la mesure de l'enthalpie de mélange réalisée selon le document EA-4/02 [7]. Estimation de la mesure optimale .....	94
Tableau 4. 1 : Caractéristiques des composés purs utilisés.....	102
Tableau 4.2 : Propriétés des composés purs utilisés.....	103
Tableau 4.3 :Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes Binaires 1-hexène (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2) à 298,15 K.....	104
Tableau 4.4 :Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 1-hexène (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2), heptane (1) + méthylcyclohexane (2), cyclohexane (1) + heptane (2), isooctane (1) + méthylcyclohexane (2), isooctane (1) + cyclohexane (2) et méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (1). .....	105
Tableau 4.5 :Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) and 1-hexène (1) + cyclohexane (2) à 298.15 K.....	112
Tableau 4.6 :Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2), 1-hexène (1) + cyclohexane (2) à 313.15 K. ....	113
Tableau 4.7 :Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour le système ternaire étudié 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à 313,15 K.....	115
Tableau 4.8 :Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) and 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) à (298.15 et 313.15) K. ....	119
Tableau 4.9 :Données des composants purs pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78). ....	120
Tableau 4.10 :Valeurs des paramètres ajustés $A_{12}$ and $B_{12}$ (Eq. (2.22)) pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78) et la valeur de la fonction objective correspondante (Eq. (2.23)) les systèmes binaires étudiés à $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ : .....	120
Tableau 4.11 :Valeurs du paramètre ajusté dépendant de la température $k_{12}$ (Eq. (2.22)) de l'équation d'état Peng-Robinson (PPR-78) à $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ : .....	120

## Liste des tableaux

Tableau 4.12 :Ensemble de paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) at (298.15 and 313.15) K. ....	121
Tableau 4.13 :Ensemble des paramètres nécessaires pour la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) and isooctane (1) + heptane (2) á (298.15 and 313.15) K. ....	125
Tableau 4.14 :Ensemble des paramètres nécessaires pour la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par les modèles NRTL and UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) and isooctane (1) + heptane (2) à (298.15 and 313.15) K. ....	126
Tableau 4.15 :Données des composants purs pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78). ....	127
Tableau 4.16 :Valeurs des paramètres ajustés $A_{12}$ et $B_{12}$ (Eq. (2.22)) pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78) et la valeur de la fonction objective correspondante (Eq. (2.23)) les systèmes binaires étudiés à $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ :.....	127
Tableau 4.17 :Valeurs du paramètre ajusté dépendant de la température $k_{12}$ (Eq. (2.22)) de l'équation d'état Peng-Robinson (PPR-78) à $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ : .....	127
Tableau 4.18 :Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour le système ternaire étudié 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Heptane (2) + Isooctane (3) á (298.15 and 313.15) K.....	128
Tableau 4.19 :Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister pour les systèmes binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) and 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 et 313.15) K. ....	135
Tableau 4.20 :Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange $H^E$ par les modèles NRTL and UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 et 313.15) K.....	136
Tableau 4. 21 : Ensemble de paramètres nécessaires à la représentation graphique de $H^E$ par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2), méthylcyclohexane (1) + 1-hexène (2) à (298.15 et 313.15) K.....	140
Tableau 4.22 : Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3) et 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 298.15 K.....	141
Tableau 4. 23 :Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3), 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) et 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) á 313.15 K. ....	143
Tableau 5. 1 : Calcul de l'incertitude associée à la masse volumique expérimentale à l'aide de EA-4/02 [21]. ....	167

## Liste des tableaux

Tableau 6. 1 : Calcul de l'incertitude associée à la viscosité expérimentale. ....	180
Tableau 7. 1 :Caractéristiques des composés purs utilisés. ....	193
Tableau 8. 1 :Pureté et données liées aux produits chimiques. ....	229
Tableau 8. 2 :Masses volumiques expérimentales, $\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures T et pressions p. ....	230
Tableau 8. 3 :Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des masses volumiques en utilisant l'équation de Tait pour le système binaire x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol. ....	237
Tableau 8. 4 :Paramètres caractéristiques du modèle PC-SAFT pour le 2-(2-méthoxyéthoxy) éthanol et le 1-propanol. ....	237
Tableau 8. 5 :Température critique $T_c$ , pression critique $P_c$ , facteur acentrique $\omega$ des composants purs 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol et 1-propanol. ....	237
Tableau 8. 6 :Valeurs des paramètres $z_i$ de l'équation de Redlich-Kister et de l'écart type correspondant, $\sigma$ , pour la corrélation des volumes d'excès du système binaire x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à 298,15 K et 393,15 K pour différentes pressions, et à 1 MPa et à 140 MPa pour toutes les températures mesurées. ....	244
Tableau 8. 7 :Masses volumiques expérimentales, $\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire x 1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures T et pressions p. ....	248
Tableau 8. 8 :Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des masses volumiques en utilisant l'équation de Tait pour le système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol. ....	252
Tableau 8. 9 :Paramètres caractéristiques du modèle PC-SAFT pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol. ....	253
Tableau 8. 10 :Valeurs des paramètres $z_i$ de l'équation de Redlich-Kister et de l'écart type correspondant, $\sigma$ , pour la corrélation des volumes d'excès du système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol, à 0.1 MPa , à 20 MPa et à 140 MPa pour toutes les températures mesurées. ....	257
Tableau 8. 11 : Pureté et données liées aux produits chimiques. ....	262
Tableau 8. 12 : Viscosités dynamiques expérimentales, $\eta$ (mPa.s), pour le système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol à différentes températures T et pressions p. ....	263
Tableau 8. 13 :Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des viscosités dynamiques en utilisant l'équation de VFT modifiée pour le système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol. ....	268



## **INTRODUCTION GENERALE**

Charbon, pétrole et gaz naturel comme combustibles fossiles sont utilisés comme source principale d'énergie pour les secteurs industriels et de transport. Les combustibles fossiles étant une source non renouvelable représentent plus de 80% de l'approvisionnement mondial en énergie primaire [1]. La demande en énergie augmente en suivant à une tendance exponentielle en raison de la forte croissance de la population mondiale. Si le rythme actuel en matière de consommation se maintient, les réserves actuelles du pétrole et de gaz seront complètement épuisées d'ici la fin du siècle [2 et 3]. En outre, le secteur du transport est bien connu par sa dépendance presque totale aux combustibles fossiles. Les carburants liquides utilisés dans les automobiles sont particulièrement des carburants à base de pétrole comme l'essence, le diesel, le gaz de pétrole liquéfié et le gaz naturel [4]. Ces ressources non renouvelables dégradent l'environnement et contribuent au changement climatique. A cet égard, l'alarme d'accélération du réchauffement climatique déplace le centre d'intérêt du monde vers les sources d'énergies alternatives. Les biocarburants sont le meilleur remède à la crise du pétrole brut et le changement climatique, comme étant une source d'énergie renouvelable dérivée directement des plantes. La majeure partie de l'essence utilisée au Brésil, en Australie, en Inde, aux États-Unis d'Amérique et dans l'Union Européenne est mélangée à des biocarburants tels que l'éthanol et les bio-éthers. La formulation d'une nouvelle essence implique l'utilisation d'éthers de glycol, d'éthers et d'alcools comme additifs oxygénés à l'essence en raison de leurs propriétés réductrices des émissions polluantes et de leur capacité à augmenter l'indice d'octane [5].

Les propriétés thermophysiques des mélanges liquides contenant des additifs oxygénés, en particulier la masse volumique, la viscosité et les équilibres de phase, sont nécessaires dans des intervalles de température et de pression les plus larges possibles pour la conception, le fonctionnement et la sécurité de plusieurs processus dans l'industrie pétrolière, ce qui est impossible de déterminer expérimentalement l'ensemble de ces propriétés pour chaque fluide et mélange dans ses conditions de pression et de température désirées. De ce fait, l'utilisation des modèles thermodynamiques reste la solution la plus fiable. La modélisation est un outil qui permet de déterminer les phénomènes physiques sans recours à l'expérience physique. Les chercheurs ont toujours essayé de mettre en équation des phénomènes physiques, de résoudre ces équations et de comparer les résultats de calcul obtenus aux données expérimentales.

Lorsque la comparaison est satisfaisante, ces équations reçoivent alors le label de « modèles mathématiques ». La conception de tout procédé rentable nécessite donc des données expérimentales précises et des modèles thermodynamiques fiables.

Dans ce cadre, la présente thèse se situe dans le contexte pétrolier des activités du laboratoire. Il comporte deux volets fondamentaux, d'une part, l'étude du comportement thermophysique des fluides et leurs mélanges (enthalpie de mélange, viscosité dynamique et cinématique, masse volumique, vitesse du son, indice de réfraction, volume d'excès, compressibilité isotherme et isentropique, dilatation isentropique) et d'autre part, la modélisation de ces propriétés thermophysiques par des équations empiriques et des modèles physiques en fonction de la pression et de la température.

Les objectifs généraux du développement de cette thèse de doctorat sont :

- ✓ La mesure de l'enthalpie des mélanges binaires et ternaires des composés oxygénés avec des hydrocarbures et des alcools présents dans les nouveaux carburants de faible impact environnemental, à pression atmosphérique et à deux températures (298,15 et 313,15) K, et la mesure est faite grâce à un calorimètre à flux isotherme.
- ✓ La mesure de la masse volumique des composés oxygénés purs et leurs mélanges binaires et ternaires avec les différents hydrocarbures et alcools. La mesure est faite à l'aide de deux densimètres : le premier est un densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM qui permet de mesurer la masse volumique à haute pression (0,1 MPa jusqu'à 140 MPa) et à haute température (293,15 K jusqu'à 393,15) K, et le deuxième est un densimètre Anton Paar DSA 5000 M à pression atmosphérique et une température allant de 293,15 K jusqu'à 333,15 K et ce densimètre permet aussi de mesurer la vitesse du son des différents mélanges étudiés. Ainsi le calcul des propriétés dérivées comme le volume d'excès, la compressibilité isotherme et isentropique, la dilatation isentropique.
- ✓ La mesure de l'indice de réfraction à pression atmosphérique des composés purs étudiés et leurs mélanges à l'aide d'un réfractomètre numérique automatique (Dr. Kernchen: Abbemat). Et par la suite le calcul de la variation de l'indice de réfraction.
- ✓ La mesure de la viscosité des composés oxygénés purs et leurs mélanges avec des différents hydrocarbures et alcools, et cette mesure est faite à l'aide de trois

viscosimètres: le premier est un viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 qui permet de mesurer la viscosité dynamique et cinématique à une pression atmosphérique et une température allant de 293,15 K jusqu'à 353,15 K, le deuxième est un viscosimètre capillaire qui permet de mesurer la viscosité cinématique à une pression atmosphérique et à différentes températures, et le troisième est un viscosimètre à corps chutant, qui permet de mesurer les viscosités dynamiques à haute pression (0,1 MPa jusqu'à 70 MPa) et à haute température (293,15 K jusqu'à 353,15 K).

- ✓ Modélisation des propriétés thermophysiques comme la masse volumique et l'enthalpie des mélanges étudiés, contenant des composés oxygénés, à pression et température élevées, à l'aide des équations d'état de type PC-SAFT, Peng Robinson, NRTL et UNIQUAC.



## **INTRODUCCIÓN GENERAL**

El carbón, el petróleo y el gas natural como combustibles fósiles se utilizan como principal fuente de energía para los sectores industrial y de transporte. Los combustibles fósiles, que son una fuente no renovable, representan más del 80% del suministro mundial de energía primaria [1]. La demanda de energía está aumentando, siguiendo una tendencia exponencial debido al fuerte crecimiento de la población mundial. Si continúa el ritmo actual de consumo, las reservas actuales de petróleo y gas se agotarán por completo a finales de siglo [2 y 3]. Además, el sector del transporte es bien conocido por su dependencia casi total de los combustibles fósiles. Los combustibles líquidos utilizados en los automóviles son, en particular, los combustibles derivados del petróleo como la gasolina, el diésel, el gas licuado de petróleo y el gas natural [4]. Estos recursos no renovables degradan el medio ambiente y contribuyen al cambio climático. En este sentido, la alarma de un calentamiento global acelerado cambia el enfoque del mundo hacia fuentes de energía alternativas. Los biocombustibles son el mejor remedio para la crisis del petróleo crudo y el cambio climático, como fuente de energía renovable derivada directamente de las plantas. La mayor parte de la gasolina utilizada en Brasil, Australia, India, Estados Unidos de América y la Unión Europea se mezcla con biocombustibles como el etanol y los bioéteres. La formulación de una nueva gasolina implica el uso de éteres, éteres y alcoholes de glicol como aditivos oxigenados de la gasolina debido a sus propiedades reductoras de las emisiones contaminantes y su capacidad para aumentar el índice de octano [5].

Las propiedades termofísicas de las mezclas líquidas que contienen aditivos oxigenados, en particular la densidad, la viscosidad y el equilibrio de fases, se requieren dentro de los rangos de temperatura y presión más amplios posibles para el diseño, operación y seguridad de muchos procesos en la industria del petróleo, lo cual es imposible de determinar experimentalmente. todas estas propiedades para cada fluido y mezcla bajo las condiciones de presión y temperatura deseadas. Por lo tanto, el uso de modelos termodinámicos sigue siendo la solución más confiable. El modelado es una herramienta para determinar fenómenos físicos sin recurrir a la experiencia física. Los investigadores siempre han intentado equiparar los fenómenos físicos, resolver estas ecuaciones y comparar los resultados computacionales obtenidos con los datos experimentales. Cuando la comparación es satisfactoria, estas ecuaciones reciben la

etiqueta de "modelos matemáticos". Por tanto, el diseño de cualquier proceso rentable requiere datos experimentales precisos y modelos termodinámicos fiables.

En este contexto, esta tesis se sitúa en el contexto petrolero de las actividades del laboratorio. Tiene dos componentes fundamentales, por un lado, el estudio del comportamiento termofísico de los fluidos y sus mezclas (entalpía de mezcla, viscosidad dinámica y cinemática, densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, exceso de volumen, compresibilidad isotérmica e isentrópica, isentrópica expansión) y por otro lado, el modelado de estas propiedades termofísicas mediante ecuaciones empíricas y modelos físicos en función de la presión y la temperatura.

Los objetivos generales del desarrollo de esta tesis doctoral son:

- ✓ Medida de la entalpía de mezclas binarias y ternarias de oxigenados con hidrocarburos y alcoholes presentes en nuevos combustibles de bajo impacto ambiental, a presión atmosférica y a dos temperaturas (298.15 y 313.15) K, y la medición se realiza mediante calorímetro de flujo isotérmico.
- ✓ Medida de la densidad de oxigenados puros y sus mezclas binarias y ternarias con los distintos hidrocarburos y alcoholes. La medición se realiza mediante dos densímetros: el primero es un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM que mide la densidad a alta presión (0,1 MPa hasta 140 MPa) y a alta temperatura (293,15 K hasta 393,15) K, y el segundo es un densímetro Anton Paar DSA 5000 M a presión atmosférica y una temperatura que va desde 293,15 K hasta 333,15 K y este densímetro también puede medir la velocidad del sonido de las diferentes mezclas estudiadas. Así, el cálculo de propiedades derivadas tales como volumen de exceso, compresibilidad isotérmica e isentrópica, expansión isentrópica.
- ✓ Medición del índice de refracción a presión atmosférica de los compuestos puros estudiados y sus mezclas mediante un refractómetro digital automático (Dr. Kernchen: Abbemat). Y luego el cálculo de la variación del índice de refracción.
- ✓ La medición de la viscosidad de oxigenados puros y sus mezclas con diferentes hidrocarburos y alcoholes, y esta medición se realiza mediante tres viscosímetros: el primero es un viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000 que mide la viscosidad dinámica y cinemática a presión atmosférica y temperatura en un rango de 293,15 K hasta 353,15 K, el segundo es un viscosímetro capilar qui permite de medir la viscosidad cinemática a presión atmosférica y diferentes temperaturas, y el tercero es un viscosímetro de cuerpo descendente, que puede medir

## Introducción general

viscosidades dinámicas a alta presión (0,1 MPa hasta 70 MPa) y a alta temperatura (293,15 K hasta 353,15 K).

- ✓ Modelización de propiedades termofísicas como densidad y entalpía de las mezclas estudiadas, que contienen oxigenados, a alta presión y temperatura, utilizando ecuaciones de estado como PC-SAFT, Peng Robinson, NRTL y UNIQUAC.

**Références / Referencias**

- [1] Union, E. (2009). Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. Official Journal of the European Union, 5.
- [2] Akansu, S. O., Dulger, Z., Kahraman, N., & Veziroğlu, T. N. (2004). Internal combustion engines fueled by natural gas—hydrogen mixtures. *International journal of hydrogen energy*. 29, 14, 1527-1539.
- [3] Subramanian, K. A., Singal, S. K., Saxena, M., & Singhal, S. Utilization of liquid biofuels in automotive diesel engines: an Indian perspective. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 29, 1, 65-7.
- [4] Rahman SA, Masjuki HH, Kalam MA, Abedin MJ, Sanjid A, Sajjad H. Production of palm and Calophyllum inophyllum based biodiesel and investigation of blend performance and exhaust emission in an unmodified diesel engine at high idling conditions. *Energy Conversion and Management*. 2013, 76, 362-367.
- [5] Scarlat, N., Dallemand, J.F. Recent developments of biofuels/bioenergy sustainability certification: a global overview, *Energy Policy*. 2011, 39, 3, 1630-1646

## **Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## **I. Introduction**

### **I.1 Antécédents à échelle internationale**

L'étude du comportement thermophysique des mélanges de fluides présente un grand intérêt pour l'industrie. Les opérations d'ingénierie telles que la conception, la simulation et le contrôle de processus, qui impliquent, entre autres, la réalisation de bilans énergétiques, nécessitent une connaissance précise des propriétés thermophysiques et du comportement des mélanges. Même lors de l'utilisation de modèles permettant d'évaluer les propriétés thermophysiques sans être mesurés, et les modèles doivent être comparés aux données expérimentales. L'obtention des données expérimentales d'une manière attentive et méthodique est d'une grande importance pour le développement et la vérification ultérieure des différentes théories de l'état liquide et leur simulation par ordinateur [1].

Au niveau mondial, la sensibilisation des gouvernements et des citoyens à la nécessité de contrôler les émissions de gaz à effet de serre, principalement le dioxyde de carbone, a favorisé l'utilisation de carburants renouvelables dans le transport. L'industrie pétrochimique fait donc un effort important dans la recherche et le développement de nouveaux carburants (essence et diesel) afin d'obtenir la durabilité environnementale [1].

La durabilité signifie « répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre à leurs propres besoins ». Il comporte trois axes interdépendants et se renforcent mutuellement : (a) le développement économique, (b) le développement social et (c) la protection de l'environnement. Ils peuvent être intégrés dans la société par le biais de ce que l'on appelle communément une « infrastructure de qualité » qui comprend trois piliers fondamentaux de la durabilité :

- Règlements techniques ;
- Évaluation de la conformité ;
- Métrologie.

Son exécution efficace permettra la durabilité et la création du bien-être dans la société. Un outil essentiel pour garantir tous ces aspects nécessaires au développement durable des nations est leur capacité à déterminer des mesures précises et fiables.

L'économie mondiale est fortement dépendante des combustibles fossiles dérivés du pétrole. L'utilisation de ces combustibles suscite des inquiétudes pour la sécurité des approvisionnements énergétiques, pour leur influence sur le changement climatique et, en général, pour d'autres aspects économiques, sociaux et environnementaux. En outre, dans ce sens, il est nécessaire de combiner les exigences de qualité imposées par les réglementations des différentes administrations [2-6] avec les intérêts du secteur privé des fabricants du secteur [7-9].

Les biocarburants sont une alternative au pétrole qui répond aux préoccupations susmentionnées. Diverses études reflètent ce potentiel, tant dans les pays développés que dans les pays en développement [10-14]. Afin d'introduire cette alternative de manière compétitive sur le marché international et d'assurer sa demande globale, il est nécessaire d'évaluer, de prévoir et de répondre au niveau mondial aux multiples questions du monde de la technologie, de l'économie et du commerce et de l'impact environnemental et sociologique. Dans ce sens, la prise en compte de la pleine compatibilité environnementale des biocarburants a été remise en question par certains auteurs [15].

En mars 2007, le Conseil de l'Europe a convenu d'atteindre 20% d'emplois dans les énergies renouvelables sur toute la consommation d'énergie pour l'ensemble de l'UE en 2020, avec l'objectif suivant pour les biocarburants :

- "... un objectif minimum contraignant de 10% doit être atteint par tous les États membres pour la part des biocarburants dans la consommation totale de diesel et d'essence pour les transports en 2020, afin d'être rentable. Le caractère contraignant de cet objectif est approprié et est subordonné à sa production durable, à la disponibilité commerciale de biocarburants de deuxième génération et à la modification de la directive sur la qualité des carburants en conséquence pour permettre des niveaux de mélange adéquats ".

La proposition de modification de la directive 98/70 / CE sur la qualité des carburants (Union européenne 2007 [4]), qui avait été partiellement modifiée par la directive 2003/17 / CE (Union européenne 2003 [2]), visait à contribuer à réduire la pollution atmosphérique et les émissions de gaz à effet de serre provenant des carburants de transport et des applications stationnaires, ainsi que de soutenir les stratégies de l'UE sur la qualité de l'air et le changement climatique. La directive 2009/28 / CE relative à la

promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables (Union européenne 2009) [16], qui :

- Établit un cadre commun pour la promotion de l'énergie produite à partir de sources renouvelables.
- Fixe des objectifs nationaux obligatoires en ce qui concerne la part de l'énergie produite à partir de sources renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie et la part de l'énergie produite à partir de sources renouvelables dans les transports.
- Établit des règles concernant les transferts statistiques entre les États membres, les projets communs entre les États membres et avec des pays tiers, les garanties d'origine, les procédures administratives, l'information et la formation, et l'accès au réseau électrique pour l'énergie produite à partir de sources renouvelables.
- Définit les critères de durabilité pour les biocarburants et les bioliquides.

La directive 2009/28 / CE prend de manière décisive la promotion de critères de durabilité applicables aux biocarburants et le développement des biocarburants de deuxième et troisième générations dans l'Union européenne et dans le monde, ainsi que le renforcement de la recherche agricole et la création de connaissances dans ces domaines. Conformément à cela, et compte tenu de la demande mondiale croissante de biocarburants et de bioliquides et des incitations à leur utilisation, on considère que ces incitations ne devraient pas avoir pour effet d'encourager la destruction de sols riches en biodiversité. Ces ressources épuisables, dont la valeur pour toute l'humanité est reconnue dans divers instruments internationaux, doivent être préservées.

Avec l'ajout croissant de produits biologiques à l'essence et au diesel, l'assurance qualité de ces produits et l'adaptation à leur utilisation dans les systèmes de transformation de l'automobile et de l'énergie devient plus importante. Cependant, jusqu'à présent, il n'y a pas de consensus international sur les spécifications techniques des biocarburants.

## **I.2 Antécédents à échelle nationale**

Le Maroc, à l'instar de l'ensemble des pays, subit les effets des changements climatiques avec les spécificités que lui confèrent sa position géographique et la diversité de ses écosystèmes. C'est la raison pour laquelle le Maroc a ratifié la CCNUCC en décembre 1995 et a donc rejoint les pays Parties à la Convention à la deuxième conférence des Parties (Juillet 1996 à Genève). En ratifiant cette convention,

le Royaume du Maroc s'est engagé dans le processus mondial de lutte contre le réchauffement global de la planète par la limitation de ses émissions de GES et la mise en place de stratégies d'adaptation et d'atténuation compatibles avec sa politique de développement durable. En abritant, en 2001 à Marrakech, la septième Conférence des Parties (COP 7), le Maroc a contribué à rendre opérationnel le Protocole de Kyoto qu'il a ratifié en 2002. La stratégie du Maroc en matière de lutte contre les changements climatiques est basée sur la mise en œuvre d'une politique d'atténuation des émissions de gaz à effet de serre, qui lui permet de contribuer à son développement global grâce à l'introduction des technologies propres.

Le Maroc, en 2016 a organisé aussi la vingtième Conférence des Parties (COP 22) de la CCNUCC. Une telle occasion permettrait au pays de mettre en avant toutes les avancées entreprises dans le cadre d'une économie verte sobre en carbone. Cet engagement marque le début d'une mutation vers une nouvelle politique climatique en cohérence avec l'évolution socio-économique du pays.

Le Maroc considère les énergies renouvelables comme étant les meilleurs contributeurs dans la limitation des impacts de la production d'énergie sur l'environnement, en diminuant les émissions de gaz à effet de serre, en réduisant les effets négatifs sur l'air, l'eau et les sols, et en ne produisant pas de déchets. Bref, le Maroc est donc appelé à jouer un rôle important dans la lutte contre le réchauffement climatique et le développement durable.

Le Maroc jouit d'un potentiel très important dans les énergies renouvelables dont l'énergie solaire, l'énergie hydraulique et l'énergie éolienne. Ces énergies ne produisent aucun déchet et ne génèrent aucun risque particulier, mais ces filières présentent également des contraintes, au niveau du coût, de la disponibilité dans le temps et l'espace, et produisent surtout l'énergie électrique, alors que les besoins du pays comprennent également des besoins thermiques et en biocarburants.

L'énergie de biomasse au Maroc représente un potentiel actuellement très peu développé et devrait retenir l'attention des acteurs nationaux. Parmi les composantes de l'énergie de biomasse, on trouve la valorisation des résidus organiques par fermentation méthanique, avec un potentiel annuel au Maroc qui dépasse les 85 millions de tonnes, cette source d'énergie semble être ignorée dans les prévisions officielles de développement des énergies renouvelables. Pourtant ces déchets sont la source principale des GES s'ils restent abandonnés dans l'environnement ou bien utilisés comme amendement direct sans prétraitement préalable. C'est une énergie dont le coût est compétitif. Elle est moins

polluante que les énergies fossiles et produit toutes les formes d'énergie (thermique, électrique, carburant), avec une disponibilité dans l'espace et le temps, ce qui permet la production d'énergie de façon décentralisée dans le lieu même des besoins. Parmi les technologies modernes, qui gagnent davantage d'importance dans le monde entier, on trouve la méthanisation des déchets organiques divers (liquides et solides) dans des bioréacteurs fermés, ou les microbes adaptés produisent le biogaz, dont essentiellement le méthane [17-19]. Le biogaz est valorisable en énergie thermique, biocarburant ou électrique [20].

Les principaux projets nationaux sont les projets Biogaz Agricole, Ben Sergao-Agadir et certaines stations de traitement à Fezand-Marrakech [21]. Dernièrement, L'Agence Nationale pour le Développement des Énergies Renouvelables et de l'Efficacité Energétique (ADEREE), en partenariat avec la Société allemande de coopération internationale et l'institut de gestion du flux de matière appliquée, a élaboré un plan pour les futurs projets dans le domaine de la biomasse. L'analyse présentée a déduit qu'un grand potentiel est constaté dans la région de Souss-Massa-Draa et dans la province d'Essaouira. Selon ADEREE, le projet peut couvrir jusqu'à 22% des besoins en énergie de la région. Malgré ses énormes ressources en biomasse, le Maroc n'exploite actuellement que moins de 1% de ses potentialités en raison du lourd investissement initial et du manque de connaissances concernant les techniques et les processus de production d'énergie [21].

## **II. Panoramique des biocarburants**

L'environnement a rendu nécessaire la recherche de carburants de substitution. Les biocarburants se sont opposés à ces problèmes. Une biomasse est définie comme la fraction biodégradable de produits, de déchets et de résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris des substances végétales et animales), de la foresterie et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, et de la fraction biodégradable des déchets industriels et déchets municipaux. L'utilisation de biocarburants, sources d'énergie renouvelables, permet de réduire l'approvisionnement et la consommation de pétrole et la réduction de l'effet de serre.

Les biocarburants sont utilisés en grande partie sous forme de complément aux carburants fossiles ou d'additifs, d'où la nomination des additifs oxygénés pour carburant. Cependant, un additif oxygéné n'est rien d'autre qu'un carburant contenant un composé chimique contenant de l'oxygène, il aide le carburant à brûler plus efficacement et à réduire certains types de pollution atmosphérique. Il peut également

réduire les émissions mortelles de monoxyde de carbone et la formation de smog. Le carburant oxygéné fonctionne en permettant au carburant dans les véhicules de brûler plus complètement. En plus d'être une combustion plus propre, l'additif oxygéné contribue également à réduire la quantité de combustibles fossiles non renouvelables consommés. Les éthers et les alcools s'utilisent dans ce contexte comme additifs oxygénés et parmi les alcools les plus utilisés, on peut souligner le bioéthanol.

L'alcool éthylique est considéré comme le carburant le plus écologique pour l'environnement en raison de la réduction des émissions pendant le processus de combustion et du fait qu'il est obtenu à partir de matières premières renouvelables. L'avantage d'utiliser du bioéthanol est sa teneur en oxygène [22], contrairement à l'essence. Cela affecte l'augmentation de l'indice d'octane du carburant, ce qui est bénéfique du point de vue de l'environnement. Aussi, il contribue également à réduire les émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures (benzène), de plomb, d'oxydes de soufre, d'azote et de particules dans les gaz d'échappement et des gaz à effet de serre. La teneur en oxygène de l'éthanol est d'environ 35%, ce qui réduit les émissions de CO dans les gaz d'échappement d'environ 12 à 30%. L'ajout de bioéthanol d'environ 10% aux mélanges d'essence réduit les émissions de monoxyde de carbone CO en moyenne de 20% (17-33%), les émissions de NO<sub>x</sub> d'environ 15% et de HC émis environ 10%. L'utilisation d'essences mélangées avec du bioéthanol réduit la teneur en SO<sub>2</sub> d'environ 30% en améliorant les processus de combustion du carburant dans les moteurs (températures et pression plus élevées), par rapport aux essences standard. Le fait que l'éthanol soit produit à partir de matières premières renouvelables et compte tenu de l'ensemble des coûts de fabrication de l'éthanol, en tenant compte de toutes les étapes de sa production, semble être le carburant le plus respectueux de l'environnement. Le dioxyde de carbone, produit de la combustion d'éthanol, n'augmente pas le contenu net total du gaz dans l'atmosphère.

L'analyse de cycle de vie de l'éthanol montre que la consommation totale d'énergie pour la production d'éthanol, en tenant compte de l'énergie utilisée pour la production d'engrais, des opérations agro-techniques, du transport des matières premières et des produits, ainsi que du traitement de l'éthanol indique un effet énergétique positif, c'est-à-dire que la quantité d'énergie consommée pour produire de l'éthanol est inférieure à l'énergie obtenue de la combustion [22].

Le bioéthanol peut également être produit à partir de déchets de bois (2<sup>ème</sup> génération). À cette fin, on utilise des enzymes appropriées permettant d'obtenir de l'éthanol à partir de cellulose. Cela se fait en transformant la biomasse lignine-cellulose par l'enzyme en sucres appropriés, fermentés pour produire de l'éthanol. Une telle action peut avoir un aspect environnemental et contribuer à réduire les émissions toxiques de gaz d'échappement et le dioxyde de carbone dans l'atmosphère [22].

L'alcool éthylique peut être utilisé sous forme pure comme carburant autonome ou dans un mélange d'essence ou de diesel. Selon la législation européenne en vigueur, il est largement utilisé comme additif à 5% dans l'essence (conformément à la norme européenne pour gazole selon DIN EN 228). La norme permet de l'utiliser également sous forme transformée, après le processus d'estérification, sous forme d'éther éthyl-tert-butyle, en quantité ne dépasse pas 15%. Il peut également être utilisé sous forme d'ester éthylique d'acides gras supérieurs mélangés avec du carburant diesel. L'utilisation du bioéthanol en tant qu'additif dans l'essence nécessite une déshydratation préalable régie par les réglementations en vigueur [22, 23].

L'utilisation de bioéthanol facilite l'alimentation en puissance et de la combustion complète du moteur, ce qui réduit l'opacité de la fumée. L'ajout d'éthanol, qui est un bon détergent, facilite la propreté des injecteurs, des bouteilles et des tuyaux de carburant. L'utilisation de mélanges à forte teneur en éthanol permet de réduire la formation de dépôts sur les éléments du moteur, car l'éthanol n'est pas aromatique et, en raison de la forte polarité, montre les propriétés de nettoyage [24]. Les voitures équipées de moteurs à essence traditionnels peuvent utiliser du carburant dont la teneur maximale en mélange à l'éthanol atteint 10%, sans qu'il soit nécessaire de régler le moteur. Bien que l'utilisation d'alcools purs nécessite des modifications réglementaires.

Des alcools lourds peuvent être ajoutés aux essences et en particulier au gazole. Toutefois, il est signalé que le butanol peut être utilisé comme carburant pour les moteurs à combustion interne, uniquement avec un allumage par étincelle. Sa valeur énergétique est comparable à celle de l'essence et à la chaleur d'évaporation. Le butanol en tant que carburant ou additif pour carburant pour moteurs diesel n'a pas encore été utilisé [25]. Les recherches ont montré que l'utilisation du butanol comme carburant était plus favorable que l'éthanol. Le butanol a un pouvoir calorifique supérieur, qui est de 29,2 MJ / dm<sup>3</sup>. Il a une chaleur de vaporisation relativement basse et il est moins

corrosif que l'éthanol (température de fusion de  $-89,5$  °C, température d'ébullition de  $117,2$  °C, température d'éclair de  $36$  °C et température d'auto-inflammation de  $340$  °C). Ces propriétés augmentent son utilité tant comme additive pour l'essence que comme biocarburant. Actuellement, le butanol n'est utilisé que comme additif à l'essence, car les moteurs fonctionnant uniquement avec ce composé n'ont pas été construits [26].

Diverses recherches [27,28] ont été menées pour étudier des mélanges à base d'éthers de glycol avec du carburant diesel et les résultats ont montré une réduction significative de la quantité de polluants toxiques tels que les émissions de CO, d'hydrocarbures et de particules. De plus, les résultats de cette recherche démontrent que l'ajout d'oxygène à l'éther de glycol est plus convaincant que l'ajout d'oxygène à l'alcool. En effet, l'intégration de l'éther de glycol au carburant diesel entraîne la baisse du nombre de propriétés de viscosité tandis que la stabilité à l'oxydation du carburant et des résidus de carbone de Conradson reste constante [27]. Les éthers de glycol sont formés en combinant les trois composants suivants, l'hydrocarbure, alcool et chaînes éther, avec des propriétés à la fois non polaires et polaires, qui fournissent des caractéristiques de solvabilité polyvalentes. En fait, les éthers de glycol sont utilisés pour diverses applications, principalement pour les solvants industriels. Ils sont également utilisés comme additifs dans le carburant diesel [28].

### **III. Objectifs de la thèse doctorale**

Par ailleurs, les besoins industriels poussent la recherche à trouver de nouvelles sources d'énergie et à savoir les traiter de la façon la plus optimale possible. Le contexte de concurrence entre les industries et les besoins de développer des énergies qui soient les plus propres possibles exigent des connaissances détaillées dans le domaine de la thermodynamique, afin de réussir le choix des systèmes qui impactent moins l'environnement. Pour parvenir à ces objectifs, il est indispensable d'être capable d'étudier ces nouveaux systèmes par le biais de la détermination de ses propriétés thermophysiques, par des recherches expérimentales ainsi que l'élaboration des modèles scientifiques qui adhèrent plus ou moins aux observations et prévoient les résultats pour d'autres conditions. En outre, l'obtention de ces propriétés thermophysiques des systèmes par des recherches expérimentales facilitera le développement et la vérification des différentes théories et différents modèles de ces systèmes. L'objectif

général de ce sujet de thèse est la détermination expérimentale des propriétés thermophysiques fondamentales qui conduisent, par l'usage des équations de la thermodynamique, à la connaissance directe des propriétés des fluides d'intérêt qui sont: 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-méthoxyéthanol, mélangés avec des différents hydrocarbures comme: heptane, isooctane, cyclohexane, méthylcyclohexane, 1-héxane. Ainsi que des alcools comme : 1-butanol, 2-butanol, 1-propanol et 2-propanol. Cette connaissance des propriétés thermophysiques des fluides va être sous forme des données de base afin de créer des procédés et des produits à faible impact écologique. La recherche des propriétés thermophysiques des mélanges formés par des additifs oxygénés et des divers hydrocarbures de substitution s'inscrit parmi les axes de recherche du groupe de Laboratoire de Génie Énergétique du Département de Génie Electromécanique de l'Université de Burgos en collaboration avec le groupe du Laboratoire de Sciences de l'Ingénieur Pour l'Energie de l'Université de Chouaib Doukkali. Les principaux objectifs fixés pour établir cette thèse doctorale sont cités comme suit :

- ✓ La mesure de l'enthalpie des mélanges binaires et ternaires des composés oxygénés avec des hydrocarbures et des alcools présents dans les nouveaux carburants de faible impact environnemental, à pression atmosphérique et à deux températures (298,15 et 313,15) K, et la mesure est faite grâce à un calorimètre à flux isotherme.
- ✓ La mesure de la masse volumique des composés oxygénés purs et leurs mélanges binaires et ternaires avec les différents hydrocarbures et alcools. La mesure est faite à l'aide de deux densimètres : le premier est un densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM qui permet de mesurer la masse volumique à haute pression (0,1 MPa jusqu'à 140 MPa) et à haute température (293,15 K jusqu'à 393,15) K, et le deuxième est un densimètre Anton Paar DSA 5000 M à pression atmosphérique et une température allant de 293,15 K jusqu'à 333,15 K et ce densimètre permet aussi de mesurer la vitesse du son des différents mélanges étudiés. Ainsi le calcul des propriétés dérivées comme le volume d'excès, la compressibilité isotherme et isentropique, la dilatation isentropique.
- ✓ La mesure de l'indice de réfraction à pression atmosphérique des composés purs étudiés et leurs mélanges à l'aide d'un réfractomètre numérique automatique

(Dr. Kernchen: Abbemat). Et par la suite le calcul de la variation de l'indice de réfraction.

- ✓ La mesure de la viscosité des composés oxygénés purs et leurs mélanges avec des différents hydrocarbures et alcools, et cette mesure est faite à l'aide de deux viscosimètres: le premier est un viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 qui permet de mesurer la viscosité dynamique et cinématique à une pression atmosphérique et une température allant de 293,15 K jusqu'à 353,15 K, et le deuxième est un viscosimètre à corps chutant, qui permet de mesurer les viscosités dynamiques à haute pression (0,1 MPa jusqu'à 70 MPa) et à haute température (293,15 K jusqu'à 353,15 K).
- ✓ Modélisation des propriétés thermophysiques comme la masse volumique et l'enthalpie de mélange des mélanges étudiés, contenant des composés oxygénés, à pression et température élevées, à l'aide des équations d'état de type PC-SAFT, Peng Robinson, NRTL et UNIQUAC.

#### **IV. Structure de la thèse doctorale**

Dans le présent chapitre, on présente le panorama actuel du développement des biocarburants, l'approche suivie pour la recherche, et les objectifs et la structure de la thèse doctorale.

Le chapitre 2 va encapsuler une introduction générale sur les propriétés thermodynamiques d'excès et de mélange, ainsi que la modélisation des propriétés thermophysiques par des équations d'état (PC-SAFT, Peng-Robinson, NRTL, UNIQUAC, ...) qui décrivent le comportement des fluides complexes et leurs mélanges.

Le chapitre 3 est une étude dédiée pour expliquer le principe de fonctionnement du calorimètre à flux isotherme utilisé pour la mesure de l'enthalpie de mélange des mélanges binaires et ternaires formés par des composés oxygénés avec les différents hydrocarbures et alcools étudiés dans ce travail. La description de l'équipement, la procédure de mesure expérimentale, la détermination de l'incertitude de l'équipement, ainsi que les équations utilisées pour l'ajustement des données expérimentales d'enthalpie de mélange seront aussi détaillées dans ce chapitre.

Le chapitre 4 est consacré pour les résultats expérimentaux d'enthalpie de mélange obtenus par le calorimètre à flux isotherme à 298,15 K et 313,15 K des différents

mélanges binaires et ternaires étudiés. L'ajustement des données expérimentales d'enthalpie de mélange en utilisant l'équation de Redlich-Kister et sa version modifiée, ainsi que la modélisation des données par les équations d'état de Peng-Robinson, NRTL et UNIQUAC seront présentés dans ce chapitre.

Le chapitre 5 est consacré à détailler le principe de fonctionnement du densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM, du densimètre Anton Paar DSA 5000 M et du réfractomètre ABBEMAT, ainsi que la description des équipements, la procédure de mesure expérimentale, le mode d'étalonnage et de détermination de l'incertitude de l'équipement, et aussi les équations utilisées pour la corrélation des données expérimentales.

Dans le chapitre 6, nous avons dévoilé le principe de fonctionnement du viscosimètre à corps chutant pour la mesure de la viscosité dynamique à haute pression et à haute température, du viscosimètre Capillaire (Ubbelohde) pour la mesure de la viscosité cinématique et du viscosimètre Anton Paar Stabinger pour la mesure de la viscosité dynamique, de la viscosité cinématique et de la masse volumique à pression atmosphérique. La conception expérimentale de chaque viscosimètre utilisé sera décrite, ainsi que la méthodologie de mesure expérimentale et les essais d'étalonnage avec la détermination de l'incertitude des équipements sont aussi détaillés dans ce chapitre.

Dans le chapitre 7, nous avons rassemblé les résultats expérimentaux de la masse volumique, de la vitesse du son, de la viscosité dynamique et cinématique, et de l'indice de réfraction obtenues à pression atmosphérique et à (298,15 et 313,15) K et mesurés par le densimètre Anton Paar DSA 5000 M, le viscosimètre Stabinger SVM 3000 et le réfractomètre ABBMAT-WR des différents mélanges. Ainsi que, les propriétés dérivées calculées à partir des données expérimentales de la masse volumique, la vitesse du son et de l'indice de réfraction, et qui sont : le volume d'excès, la compressibilité isentropique, la variation de compressibilité isentropique et la variation de l'indice de réfraction. L'ajustement et la modélisation des données expérimentales seront aussi présentés dans ce chapitre.

Au final, le chapitre 8 présente les résultats expérimentaux de la masse volumique à haute pression (0,1 MPa jusqu'à 140 MPa) et à haute température (293,15 K jusqu'à 393,15 K) obtenus par le densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM des composés oxygènes purs et leurs mélanges binaires avec des alcools. Les résultats

expérimentaux de la viscosité dynamique à haute pression (0,1 MPa jusqu'à 70 MPa) et à haute température (293,15 K jusqu'à 353,15 K) obtenus par le viscosimètre à corps chutant des fluides purs et leurs mélanges, ainsi que l'ajustement et la modélisation des données expérimentales sont aussi présentés dans ce chapitre.

## **V. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse sur l'état actuel des biocarburants, et de leurs intérêts comme additifs oxygénés pour la reformulation des combustibles. Ensuite, un panorama actuel du développement des biocarburants qui sont utilisés en grande partie sous forme de complément aux carburants fossiles. Et par la suite, nous avons présenté les différents objectifs et la structure de la présente thèse doctorale.

## VI. Références

- [1] Zambrano Carranza, J.R, “Desarrollo De Un Viscosímetro De Hilo Vibrante Para La Caracterización Termofísica A Alta Presión De Nuevos Biocombustibles”. Universidad de Valladolid, 2014.
- [2] Unión Europea, Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. 2003.
- [3] Petillion F., VIEWLS Project. Report on the Legal Issues Regarding Biofuels for Transport. Brussels, Belgium, Comisión Europea. 2005.
- [4] Unión Europea, Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and the introduction of a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions from the use of road transport fuels. 2007.
- [5] Unión Europea, Regulation 2007/715/EC of the European Parliament and of the Council on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information. 2007.
- [6] Ministerio de Industria, T. y C., ORDEN ITC/2877/2008 por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte. Madrid, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. 2008.
- [7] Worldwide Fuel Charter, Worldwide biofuels harmonisation. 2006.
- [8] Worldwide Fuel Charter, Worldwide biofuels harmonisation: Biodiesel Guidelines. 2008.
- [9] Worldwide Fuel Charter, Worldwide biofuels harmonisation: Ethanol Guidelines. 2008.
- [10] Girard P., Fallot A., Review of Existing and Emerging Technologies for the Production of Biofuels in Developing Countries. Energy for Sustainable Development 2006; 2(X): 92-108.
- [11] Unión Europea, Biofuels in the European Union: A Vision for 2030 and Beyond, Biofuels Research Advisory Council. 2006.
- [12] United Nations, Sustainable Bioenergy: A Framework for Decision Makers. UNEnergy/ FAO. 2007.
- [13] Comisión Europea Joint Research Center, Biofuels in the European Context: Facts and Uncertainties. Geel, Belgium, Comunidad Europea. 2008.
- [14] Hoekman, S. K. (2009). "Biofuels in the U.S.: Challenges and Opportunities."Renewable Energy 34: 14-22.
- [15] Searchinger, T. D. e. a. (2009). "Fixing a Critical Climate Accounting Error." Science 326: 527-528.
- [16] Unión Europea (2009). Directiva 2009/28/EC del parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
- [17] Afilal, M. E., Belkhadir, N., Daoudi, H., & Elasri, O. (2013). Fermentation méthanique des différents substrats organiques (Methanic fermentation of different organic substrates). J. Mater. Environ. Sci, 4(1), 11-16.
- [18] El Asri, O., Mahaouch, M., & Afilal, M. E. (2015). The evaluation and the development of three devices for measurement of biogas production. Phys Chem News, 75, 75-85.
- [19] Favennec, J. P., Adedjoumon, C., Duhamel, B., Giri, J., Gilles, H., & Tronche, A. L'ENERGIE EN AFRIQUE A L'HORIZON.

- [20] ME, A., & ELFARH, A. Le mixe énergétique et les GES au Maroc: Évaluation des Scenarios et mesures prévues. *Espace Géographique et Société Marocaine*, (26).
- [21] Kousksou, T., Allouhi, A., Belattar, M., Jamil, A., El Rhafiki, T., Arid, A., & Zeraouli, Y. (2015). Renewable energy potential and national policy directions for sustainable development in Morocco. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 46-57.
- [22] Wysocka, J., Doslak, J., Haller, P., Kardasz, P., & Jaworska, E. (2015). The use of Alcohols and their Compounds as Biofuel and Gasoline Blends. *Journal of Civil & Environmental Engineering*, 5(5), 1.
- [23] Mofijur, M. G. R. M., Rasul, M. G., Hyde, J., Azad, A. K., Mamat, R., & Bhuiya, M. M. K. (2016). Role of biofuel and their binary (diesel–biodiesel) and ternary (ethanol–biodiesel–diesel) blends on internal combustion engines emission reduction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 265-278.
- [24] Mohammedi, K., Yamani, N., Boudaoud, S., Behar, O., & Khellaf, A. (2015). Greening MENA Power Plants through Renewable Energy Integration: CSP vs PV Case Study.
- [25] Mollenhauer, K., & Tschöke, H. (Eds.). (2010). *Handbook of diesel engines* (Vol. 1). Berlin: Springer.
- [26] KAMIŃSKI, W., Tomczak, E., & Gorak, A. (2011). Biobutanol-production and purification methods atmosphere, 2(3).
- [27] Bhupendra, S. C., Ram, K. S., Cho, H. M., Lim, H. C. Practice of diesel fuel blends using alternative fuels. A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, 59, 1358-1368.
- [28] Xinxue, L., Guomin, X., Yanwei, W., Yijiang, H. Density, Viscosity, and Excess Properties for Binary Mixture of Diethylene Glycol Monoethyl Ether + Water from 293.15 to 333.15 K at Atmospheric Pressure. *Chin. J. Chem. Eng.* 2009, 17, 6, 1009–1013.

**Chapitre II : THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES DE  
FLUIDES COMPLEXES ET MODELISATION DES  
PROPRIETES THERMOPHYSIQUES PAR DES  
EQUATIONS D'ETAT**

## Chapitre II : Thermodynamique des systèmes de fluides complexes et modélisation des propriétés thermophysiques par des équations d'état

## **I. Introduction**

La simulation des procédés et leur optimisation exigent que les propriétés thermophysiques et les équilibres de phases des mélanges traités soient bien connues. Cette connaissance repose sur des mesures expérimentales, mais elle découle également de méthodes de calcul fondées sur les principes de la thermodynamique qui en contrôlent et en assurent la cohérence, et leur confèrent un vaste champ d'application. L'étude des propriétés des liquides a longtemps attiré l'attention des scientifiques. La connaissance des propriétés thermophysiques des liquides est essentielle pour la conception de plusieurs types d'équipements industriels. De nombreuses applications en ingénierie font référence à des systèmes de fluides où des mélanges complexes subissent des changements de température, de pression et/ou de composition du fait de réactions de chauffage, de compression, de détente, de mélange, de séparation ou de réactions chimiques. La thermodynamique des systèmes complexes est un sujet d'étude fondamental en génie énergétique et il existe de bonnes références à ce sujet [1-5]. La pratique courante consiste à mélanger plusieurs composants liquides de nature et de polarité différente et cette situation engendre un état de fluides très complexe dont la compréhension devient vraiment difficile. De plus, les propriétés thermophysiques des mélanges liquides peuvent également fournir des informations sur les interactions intermoléculaires entre les constituants des mélanges.

Ce chapitre est consacré à la thermodynamique des systèmes de fluides complexes et modélisation des propriétés thermophysiques par des équations d'état. La première partie se focalise sur la thermodynamique d'excès et de mélange, les mélanges idéaux et non idéaux, les différents types des forces intermoléculaires et les propriétés d'excès. Ensuite, la deuxième partie sera consacrée aux équations d'état cubiques, équations d'état théoriques et équations à coefficient d'activité.

## **II. Thermodynamique des systèmes de fluides complexes**

### **II.1 Introduction sur la thermodynamique d'excès et de mélange**

De nombreuses applications en ingénierie se réfèrent à des systèmes de fluide où des mélanges à plusieurs composants qui subissent des changements de température, pression et/ou composition à la suite du chauffage, compression, expansion, mélange, séparation ou réactions chimiques. La thermodynamique des systèmes complexes est un

sujet d'étude fondamental en génie énergétique, dont plusieurs références ont traité ce sujet (Van Ness 1964 [1]. Reid, Prausnitz et al. 1987 [2]. Criado-Sancho and Casas-Vazquez 1997 [3]. Poling, Prausnitz et al. 2000 [4]. Prausnitz, Lichtenthaler et al. 2000 [5]).

L'étude thermodynamique de l'état liquide est d'une importance capitale autant d'un point de vue technologique que d'un point de vue scientifique. Du fait que la plupart des processus industriels se déroulent à l'état liquide, comme l'extraction, l'absorption, la distillation ou l'adsorption, donc des études appropriées dans ce sens seront d'une importance vitale.

L'industrie chimique fait face à des problèmes récurrents qui exigent la connaissance de l'équation d'état d'un liquide pur ou un mélange liquide ainsi que celle de l'enthalpie de vaporisation, l'équilibre vapeur-liquide, la capacité calorifique, enthalpie de mélange, masse volumique, viscosité... D'un point de vue scientifique, l'étude de l'état liquide est extrêmement intéressante car pour une large mesure de ses caractéristiques, sa compréhension reste toujours délicate à comprendre.

En effet, Il y a deux raisons principales de l'abondance des travaux expérimentaux et théoriques sur les propriétés des mélanges liquides. La première raison repose sur le fait qu'elle fournit une méthode pour l'étude des interactions intermoléculaires d'espèces différentes, et la deuxième raison réside dans l'apparition des nouveaux phénomènes qui ne se manifestent pas dans les substances pures. Les propriétés d'un mélange liquide dépendent des forces intermoléculaires, et par conséquent, l'existence de ces interactions intermoléculaires fait que les mélanges liquides ne se comportent pas idéalement. La mesure dans laquelle les mélanges s'écartent de ce comportement idéal est exprimée par des fonctions thermodynamiques dites en excès. Grâce aux informations fournies par ces propriétés, l'effet des interactions moléculaires sur la structure du liquide peut être compris, en vérifiant l'intensité des différents types d'interaction ainsi que leur variation avec la composition, la température et la pression. Le modèle de dissolution idéal ne représente pas convenablement le comportement de la plupart des systèmes d'intérêt pratique, cependant, il est important non seulement comme un cas de validité pour certains systèmes, mais aussi comme une référence par rapport à laquelle des mélanges non idéaux peuvent être comparés [6].

## **II.2 Mélanges idéaux et non idéaux :**

Le modèle moléculaire d'un mélange liquide idéal est celui dans lequel les molécules de différentes espèces sont semblables les uns aux autres, les molécules d'un composant peuvent remplacer les molécules d'un autre composant sans produire aucune variation au niveau de la structure spatiale du mélange ou de l'énergie des interactions intermoléculaires présentes.

Le comportement idéal des mélanges liquides est caractérisé par l'augmentation de l'entropie du système lorsque les particules sont mélangées, l'enthalpie et l'énergie interne de mélange sont nulles, et il n'y a pas de changement de volume. Dans les mélanges idéaux se produisent des interactions, mais la moyenne des interactions A-B dans le mélange est la même que la moyenne des interactions A-A et B-B dans les liquides purs. Par contre, les mélanges non idéaux sont constitués par des molécules dont la moyenne des interactions A-A, A-B et B-B sont toutes différentes.

Lorsque des liquides purs sont mélangés, les interactions spécifiques entre les molécules provoquent une enthalpie de mélange, et une contribution supplémentaire au changement d'entropie apparaît également. Tout cela en raison de la façon dont les particules d'un type tendent à rester ensemble au lieu de se mélanger librement avec les autres types.

## **II.3 Forces intermoléculaires :**

Les systèmes étudiés sont des mélanges de composés organiques non électrolytiques, en état liquide et qui ne réagissent pas chimiquement entre eux. Les propriétés des composés et de leurs mélanges dépendent des interactions intermoléculaires qui se produisent. Ces interactions dépendent de facteurs structurels et de facteurs énergétiques.

Chaque processus de mélange s'accompagne d'une rupture des structures et de la formation ultérieure de nouvelles structures. C'est pour cette raison que la connaissance thermodynamique de ces processus et le processus énergétique global fournit des informations précises sur la nature et l'intensité de ces liens, c'est-à-dire sur les différentes forces intermoléculaires présentes dans le mélange liquide.

La liaison covalente est l'union qui explique le maintien de l'unité structurale d'un composé organique. En plus de cette liaison intramoléculaire, des interactions peuvent

se produire entre des molécules, beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes, mais qui sont souvent responsables des propriétés physiques des composés organiques. Ce type d'interactions intermoléculaires revêt une importance particulière à l'état solide et à l'état liquide, situations dans lesquelles les molécules sont en contact intime. La fusion, les points d'ébullition et les solubilités des composés organiques montrent les effets de ces forces. Il existe plusieurs types principaux d'interactions intermoléculaires qui provoquent l'association des molécules pour former des solides et des liquides:

- ✓ Les forces électrostatiques qui se produisent entre les particules chargées (ions) et entre les dipôles permanents, les quadripôles et les multiples d'ordre supérieur. Les forces de Van der Waals sont des forces intermoléculaires de type électrostatique établies entre des molécules polaires et non polaires.
- ✓ Les forces d'induction se produiront entre un dipôle permanent (ou quadripôle) et un dipôle induit, c'est-à-dire un dipôle induit dans une molécule avec des électrons polarisables.
- ✓ Les forces de dispersion et de répulsion, qui se produisent entre des molécules non polaires.
- ✓ Les forces (chimiques) spécifiques, responsables des associations et des solvatations, c'est-à-dire de la formation de liaisons chimiques très faibles. Les liaisons d'hydrogène et les complexes de transfert de charge sont les meilleurs exemples de ce type de force.

La liaison d'hydrogène n'est pas une vraie liaison mais une forme d'attraction particulièrement forte entre les dipôles. Bien que la liaison hydrogène soit une forme d'attraction intermoléculaire, elle est beaucoup plus faible qu'une liaison covalente normale. L'énergie de ce type d'interaction peut aller de 8 à 40 kJ / mol.

Ainsi, les forces intermoléculaires influencent sur les propriétés thermophysiques des composés organiques de la façon suivante:

- ✓ Point d'ébullition : c'est la température à laquelle le composé liquide devient gazeux. Pour qu'un composé se vaporise, les forces qui retiennent les molécules doivent se rompre. Cela signifie que le point d'ébullition d'un composé dépend de l'attraction entre les molécules.

- ✓ Point de fusion : c'est la température à laquelle un solide devient liquide. Le facteur qui détermine le point de fusion est le tassement des molécules dans le réseau cristallin, plus elles s'adaptent au cristal, plus l'énergie nécessaire pour briser le réseau est grande, et donc plus le point de fusion est élevé.

En plus d'affecter les points d'ébullition et de fusion, les forces intermoléculaires déterminent la solubilité des composés organiques.

#### II.4 Propriétés d'excès :

L'un des domaines les plus inconnus de la physique actuelle est l'état liquide, puisqu'il n'existe pas de théorie microscopique expliquant de manière adéquate le comportement des liquides moléculaires à température ambiante ou leurs mélanges. Pour étudier le comportement de ces fluides, nous devons revoir les concepts thermodynamiques fondamentaux utilisés dans le traitement des mélanges liquides.

L'étude thermodynamique des mélanges liquides conduit à la détermination de certaines variations présentées par leurs propriétés physiques vis-à-vis de l'idéalité. Ces variations sont appelées « fonctions en excès » et sont le résultat d'interactions moléculaires, qui ont leur origine dans divers facteurs structurels et énergétiques, qui se manifestent à la fois dans les liquides purs et leurs mélanges. Ses connaissances sont essentielles dans le développement et l'amélioration des théories des mélanges liquides, qui permettent de prédire les différents facteurs qui conditionnent les interactions moléculaires, responsables des effets thermiques et de transport qui sont produits dans le processus d'un mélange réel.

Les propriétés thermodynamiques des mélanges, en particulier des mélanges liquides, sont habituellement exprimés par rapport aux propriétés des espèces chimiques pures qui les forment. Ceci est à l'origine de l'introduction des fonctions de mélange,  $\Delta M_{mél}$ , qui expriment la différence entre la valeur qui porte une ampleur physique pour le mélange  $M$ , et la même ampleur relative aux composants purs  $M_i$ , dans les mêmes conditions de pression et de température, en vérifiant:

$$\Delta M_{mél} = M - \sum_i x_i M_{m,i}^* \quad (2.1)$$

Où :

- ✓  $M$  : fonction de dissolution.

- ✓  $M_{m,i}^*$  : fonction molaire du composant pur  $i$ .
- ✓  $x_i$  : fraction molaire du composant  $i$ .

La variation de la fonction molaire idéale de mélange est donnée par:

$$\Delta M_{mél}^{id} = M^{id} - \sum_i x_i M_{m,i}^* \quad (2.2)$$

Pour cette fonction thermodynamique de mélange  $\Delta M_{mél}$ , on définit la fonction thermodynamique de l'excès  $M^E$ , qui représente l'écart, positif et négatif, de la valeur d'une certaine propriété thermodynamique d'une solution par rapport à celle qui aurait une solution idéale prise comme référence. C'est-à-dire que la fonction d'excès est définie comme la différence entre la fonction de mélange réelle et la fonction de mélange idéale correspondante à la même pression, température et composition.

$$M^E = \Delta M_{mél} - \Delta M_{mél}^{id} \quad (2.3)$$

Si nous remplaçons l'équation (2.1) et (2.2) dans l'expression (2.3), nous obtenons:

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.4)$$

### III. Modélisation des propriétés thermophysiques par les équations d'état

#### III.1 Introduction

Les propriétés thermophysiques des substances pures et leurs mélanges dans des intervalles de températures et de pressions sont nécessaires et importantes dans l'industrie pétrolière telle que la production, le stockage et le transport. Les données expérimentales sont toujours préférables, mais bien souvent elles sont manquantes et imprécises dans des conditions particulières telles que les mélanges avec des traces d'impuretés. Dans tous les cas, l'information reste cruciale et cela conduit à l'utilisation des modèles thermodynamiques performants. La modélisation est un outil précieux pour l'acquisition des connaissances, indispensables pour la conception et la construction d'une unité de production et pouvant être utilisé pour orienter des vérifications expérimentales. Au cours d'une simulation ou d'une optimisation de processus, des milliers d'évaluations des propriétés thermophysiques dans différentes conditions de fonctionnement sont nécessaires. Des modèles peu coûteux, tels que les équations d'état, qui peuvent être utilisés dans une large plage de températures, de pressions et de compositions, sont essentiels pour ces activités.

Une équation d'état exprime mathématiquement la relation entre la pression, la température et le volume molaire d'un système donné, afin de décrire les propriétés thermophysiques des fluides ainsi que la prédiction des équilibres de phases. Il existe une très grande variété des équations d'état, dont la plupart sont applicables dans des conditions précises et pour des composés particuliers, mais principalement elles peuvent être classées selon la nature des équations :

- Les équations d'état de nature empirique, qui contiennent un grand nombre de paramètres spécifiques aux constituants et aux conditions de pression et de température dans lesquelles ils sont étudiés engendrant des domaines où elles se révèlent assez précises.
- Les équations d'état théoriques, qui sont basées sur la thermodynamique statistique. Le nombre de paramètres de ces équations est assez faible et présentent un sens physique réel. Elles peuvent être utilisées dans un large intervalle de conditions mais elles sont moins précises que les précédentes et sont assez complexes à appliquer.
- Les équations semi-empiriques, qui combinent les caractéristiques des deux types précédents. Les plus connues sont les équations d'état cubiques. Elles s'appliquent avec précision dans le domaine des hautes pressions et températures. Cependant les équations les plus connues et les plus souvent utilisées dérivent directement de l'équation de Van der Waals 1873 [7].

### **III.2 Équations d'état cubiques**

Une grande variété des équations d'état dérivant de la théorie de Van der Waals, sont décrites dans la littérature. Elles sont dites équations d'état cubique du fait que la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données passe par la résolution d'une équation du troisième degré. Cependant le présent travail n'a considéré que les équations les plus utilisées qui ont montré des capacités importantes dans la prédiction des propriétés thermophysiques. Il faut aussi noter que le choix d'une équation par rapport à une autre reste contourné par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée, comme il sera montré dans la présente étude.

Les équations d'état cubiques prennent une forme polynomiale du troisième degré en  $V_m$  ou  $Z$ :

$$\begin{cases} V_m^3 + AV_m^2 + BV_m + C = 0 \\ Z^3 + A'Z^2 + B'Z + C' = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

On remarque donc que les équations cubiques peuvent présenter trois solutions réelles, les solutions extrêmes correspondant aux volumes molaires des phases liquides et gaz. De manière générale, les équations d'état cubiques prennent la forme générique suivante:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T,x)}{(V_m - c_1 b(x))(V_m - c_2 b(x))} = \frac{RT}{V_m - b(x)} \frac{a(T,x)}{(V_m^2 - d_1 b(x)V_m - d_2 b(x)^2)} \quad (2.6)$$

Où  $c_1, c_2, d_1$  et  $d_2$  sont des coefficients dépendant de la forme de l'équation d'état. Le terme  $a$  est un paramètre physique qui correspond à un terme de cohésion (mesure de la force d'attraction moléculaire). Il dépend de la température et de la composition (dans le cas des mélanges). Le terme  $b$  est aussi un paramètre physique, que l'on appelle également covolume. La grandeur  $V_m - b$  est appelé le volume molaire effectif (voir la Figure (2.1)).

Le covolume correspond globalement au volume minimal des molécules. Dans le cas d'un mélange, il correspond à une taille minimale moyenne.

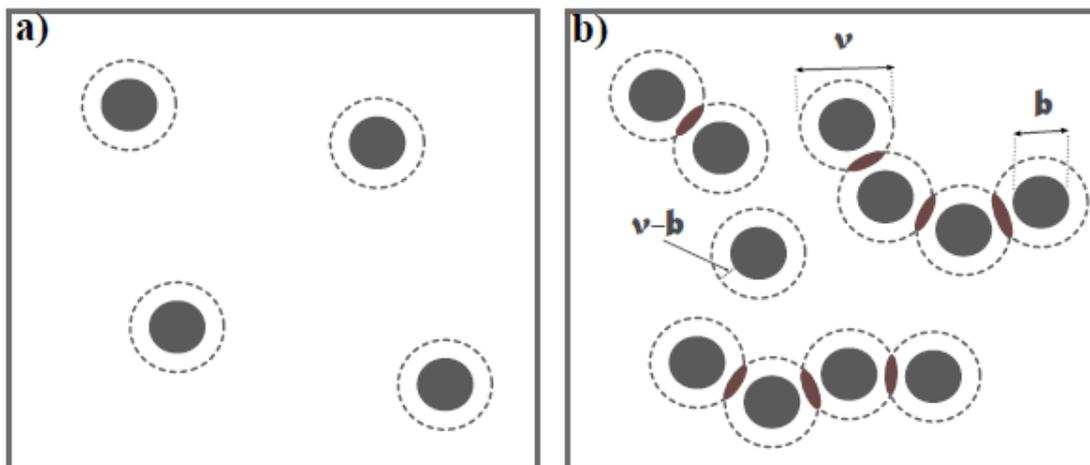


Figure 2.1 : Volume des sphères dures et covolume. a) faible densité, b) phases denses.

Dans le cadre d'un mélange, les paramètres  $a$  et  $b$  sont classiquement exprimés par les équations suivantes :

$$\begin{cases} a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j a_{ij} \\ b = \sum_{i=1}^m x_i b_i \end{cases} \quad (2.7)$$

Où  $x$  est le vecteur de la composition du mélange,  $m$  le nombre de composés, et  $a_{ij}$  le paramètre d'interaction binaire (terme d'attraction) entre le composé  $i$  et le composé  $j$ . Toutefois, Cette forme est souvent utilisée dans les équations d'état cubiques.

Enfin, il faut souligner que les équations d'état cubiques ne sont généralement pas pratiques pour représenter à la fois le comportement volumétrique et les pressions de vapeur. C'est pourquoi, il existe diverses équations d'état, chacune étant plus particulièrement destinée à un type d'utilisation précis. Dans la suite de cette section, quelques équations d'état cubiques classiques sont présentées.

### III.2.1 Équation d'état de Van der Waals

L'équation d'état de Van der Waals est fondamentale pour la compréhension du comportement des fluides en thermodynamique. Pour ce travail, Van der Waals reçoit le prix Nobel en 1910, même si cette équation n'est pas la plus utilisée et recommandée dans les études menées actuellement dans ce sens.

La forme la plus classique de cette équation pour un composé pur est de la forme :

$$\left(P + \frac{a}{v_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (2.8)$$

Où  $a$  et  $b$  sont les deux constantes mentionnées en dessus (terme d'attraction et taille), dépendant de l'espèce étudiée. On peut montrer également que :

$$\begin{cases} a = a^* \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b = b^* \frac{RT_c}{P_c} \end{cases} \quad (2.9)$$

avec  $a^* = 27/64$  et  $b^* = 1/8$

Dans le cas des systèmes complexes, il existe différentes règles de mélange.

La plus classique, adaptée à l'équation de Van der Waals, est la règle déjà présentée dans le paragraphe précédent, en équation (2.7).

Cette fois ci,  $a_{ij}$  correspond aux interactions moléculaires entre  $i$  et  $j$ , et  $b$  est appelé "covolume moyen du fluide". À noter qu'il n'y a pas de méthode générale pour déterminer les  $a_{ij}$  en fonction des  $a_i$  des composés purs (ce qui est souvent l'un des enjeux de la thermodynamique).

L'équation de Van der Waals est une équation célèbre, mais pas tellement utilisée dans la pratique, car il existe depuis les premiers travaux de nouvelles équations d'état

Chapitre II : Thermodynamique des systèmes de fluides complexes et modélisation des propriétés thermophysiques par des équations d'état

(dérivées de cette dernière) plus performantes, comme les équations de Peng-Robinson (PR) ou Soave-Redlich-Kwong (SRK).

### III.2.2 Redlich-Kwong (RK) et modifications

La forme la plus classique de l'équation Redlich-Kwong est de la forme :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0.5}}{(V_m(V_m + b))} \quad (2.10)$$

Où  $a$  et  $b$  sont uniquement fonction des composés chimiques, et de la composition:

$$\begin{cases} a = a^* \frac{R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \\ b = b^* \frac{R^2 T_C}{P_C} \end{cases} \quad (2.11)$$

avec  $a^* \approx 0,42748023$  et  $b^* \approx 0,08664035$

L'équation de Redlich-Kwong est très pratique pour le calcul de propriétés thermodynamiques de phases vapeur. Elle s'applique à des systèmes à basses pressions (<10 atm) pour des systèmes faiblement non idéaux.

Il existe plusieurs modifications, ou évolutions, de l'équation de Redlich-Kwong :

- Soave-Redlich-Kwong (décrite ci-après),
- Peng-Robinson 1978 (décrite ci-après),
- Redlich-Kwong Aspen,
- Redlich-Kwong-Soave-Mathias Redlich-Kwong-Soave-Sandler,
- Redlich-Kwong-Soave-MHV2 :
- et probablement des centaines d'autres...

### III.2.3 Soave-Redlich-Kwong (SRK)

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (généralement appelée SRK) est de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a_c \alpha(T)}{(V_m(V_m + b))} \quad (2.12)$$

Avec

$$\begin{cases} a(T) = a^* \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T) \\ b = b^* \frac{R T_C}{P_C} \end{cases} \quad (2.13)$$

Où

$$a^* \approx 0,427480 \text{ et } b^* \approx 0,086640$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.14)$$

Avec  $m = M_0 + M_1 \omega + M_2 \omega^2$  (voir Tableau (2.1)).

Chapitre II : Thermodynamique des systèmes de fluides complexes et modélisation des propriétés thermophysiques par des équations d'état

SRK est très utile et recommandée pour les applications dans les procédés pétrochimiques, et plus précisément pour la modélisation thermodynamique des hydrocarbures. Avec Peng-Robinson, cette équation est essentielle et relativement irremplaçable pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur sous pression.

Tableau 2.1 : Paramètres pour les équations d'état : VdW et SRK.

Paramètre	VdW	SRK
$c_1$	0	0
$c_2$	0	-1
$a^*$	27/64	$1/[9(2^{1/3}-1)]$
$b^*$	0	$(2^{1/3}-1)/3$
$M_0$	0.5	0.48
$M_1$	1.588	1.574
$M_2$	-0.1757	-0.176

### III.2.4 Peng-Robinson (PR) 1978

#### III.2.4.1 Equation et utilisation :

L'équation d'état cubique de Peng-Robinson 1978 [8] peut être s'exprimer par l'équation suivante:

$$P = \frac{RT}{v-b_m(x)} - \frac{a_m(T,x)}{[v-r_1b_m(x)][v-r_2b_m(x)]} \quad (2.15)$$

Avec

$$\begin{cases} r_1 = -1 - \sqrt{2} \\ r_2 = -1 + \sqrt{2} \end{cases}$$

$$R = 8.314462618 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$X = \frac{-1 + \sqrt{6\sqrt{2}+8} - \sqrt[3]{6\sqrt{2}-8}}{3} \approx 0.253076587$$

Et

$$b_i = \tau_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.16)$$

Avec

$$\tau_b = \frac{X}{X+3} \approx 0.0777960739$$

$$a_i = \tau_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (2.17)$$

Avec  $\tau_a = \frac{8(5X+1)}{49-37X} \approx 0.457235529$

Si  $\omega_i \leq 0.49$   $m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$   
(2.18)

Si  $\omega_i > 0.491$   $m_i = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3$   
(2.19)

Où;  $p$ : Pression;  $T$ : Température;  $v$ : Volume molaire;  $r_1$  et  $r_2$ : deux constantes universelles qui dépendent seulement à l'équation d'état cubique de Peng-Robinson;  $R$ : Constante des gaz parfaits;  $b_i$  et  $a_i$ : Covolume molaire et paramètre cohésif du composant pur  $i$ , respectivement;  $p_{c,i}$ : Pression critique expérimentale;  $T_{c,i}$ : Température critique expérimentale;  $\omega_i$ : Facteur acentrique expérimental du composant pur  $i$ . Des règles de mélange ont été appliquées pour calculer les valeurs de  $a_m(T, x)$  et  $b_m(x)$  pour un mélange:

$$a_m(T, x) = \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^P x_i x_j \sqrt{a_i(T) a_j(T)} \times [1 - k_{ij}(T)], \quad b_m(x) = \sum_{i=1}^P x_i b_i \quad (2.20)$$

Où;  $p$ : nombre de composants dans le mélange;  $x_i$ : Fraction molaire du composant  $i$ . Le paramètre  $k_{ij}(T)$  est le paramètre d'interaction binaire présentant les interactions moléculaires entre les molécules  $i$  et  $j$ , son estimation est encore difficile à déterminer malgré la simplicité du système. Cependant, la méthode fréquente consiste à adapter le paramètre  $k_{ij}(T)$  pour générer ensuite les données expérimentales des mélanges étudiés. L'équation d'état de Peng-Robinson fournit la valeur du paramètre  $k_{ij}(T)$ , définie comme une équation dépendante de la température, avec une méthode de contribution de groupe [9,10] utilisant la forme suivante:

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \left[ \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) (\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left( \frac{298.15}{T/K} \right)^{\left( \frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \right] - \left( \frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2}{2 \sqrt{\frac{a_i(T) a_j(T)}{b_i b_j}}} \quad (2.21)$$

Où,  $T$ : Température;  $N_g$ : Nombre de différents groupes exprimé par la méthode.  $A_{kl} = A_{lk}$  and  $B_{kl} = B_{lk}$  sont des paramètres constants ( $l$  et  $k$ : deux groupes différents

et  $A_{kk} = B_{kk} = 0$ ) déterminés par Jaubert et *al.* [9,10].  $\alpha_{ik}$ : Fraction de la molécule  $i$  occupée par le groupe  $k$ . Afin de calculer le paramètre  $k_{ij}$  entre deux molécules  $i$  et  $j$  à une température définie, il est important de connaître les termes énumérés comme suit:  $(p_{c,i}, p_{c,j})$ : Pression critique des deux composants  $i$  et  $j$ ;  $(T_{c,i}, T_{c,j})$ : Température critique des deux composants  $i$  et  $j$ ;  $(\omega_i, \omega_j)$ : Facteur acentrique des deux composants  $i$  et  $j$  and  $(\alpha_{ik}, \alpha_{jk})$ : Décomposition de chaque molécule en groupes élémentaires.

### III.2.4.2 Application : Enthalpie de mélange

Il est impossible d'utiliser l'équation d'état de Peng-Robinson pour prédire les données mesurées d'enthalpie de mélange  $H^E$  dans cette étude car les groupes « O » et « OH » ne sont pas encore définis. Malgré cela, il est concevable d'utiliser une version simplifiée l'équation d'état de Peng-Robinson dans laquelle chaque molécule est considérée comme un seul groupe [11]. L'équation  $k_{ij}$  dépendante de la température en utilisant la version simplifiée de Peng-Robinson est donnée par:

$$k_{12}(T) = \frac{A_{12} \cdot \left(\frac{298.15}{T/K}\right)^{\left(\frac{B_{12}}{A_{12}} - 1\right)} - \left(\frac{\sqrt{a_1(T)}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2(T)}}{b_2}\right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_1(T) \cdot a_2(T)}}{b_1 \cdot b_2}} \quad (2.22)$$

Par conséquent, les deux paramètres  $A_{12}$  and  $B_{12}$  pour un système binaire spécifique peuvent être ajustés en utilisant les mesures disponibles. Pour les systèmes binaires étudiés dans cette étude, ces deux paramètres ont été calculés par minimisation de la fonction objectif exprimée comme suit:

$$ObjF = \sum_i^N \left( \frac{H_i^{E,exp} - H_i^{E,calc}}{H_i^{E,exp}} \right)^2 \quad (2.23)$$

Où;  $H_i^{E,exp}$ : données expérimentales de l'enthalpie de mélange  $H^E$ ;  $H_i^{E,calc}$ : données calculées de l'enthalpie de mélange  $H^E$  et  $N$ : nombre des données expérimentales de l'enthalpie de mélange  $H^E$ .

En fait, l'enthalpie de mélange  $H^E$  est défini par l'équation suivante:

$$H^E(T, v, x) = h^{res}(T, v, x) - \sum_{i=1}^P x_i h_{pure\ i}^{res}(T, v_{pure\ i}) \quad (2.24)$$

Avec;  $h^{res}$ : Enthalpie molaire résiduel;  $h_{pure\ i}^{res}$ : Enthalpie molaire résiduel du composant pur  $i$ ;  $v_{pure\ i}$ : Volume molaire du composant pur  $i$  à la même température  $T$  et pression  $p$  du mélange.

L'enthalpie molaire résiduel,  $h^{res}(T, v, x)$ , est donné par l'expression suivante :

$$h^{res}(T, v, x) = \frac{RTb_m(x)}{v - b_m(x)} - \frac{a_m(T, x) \cdot v}{[v - r_1 b_m(x)][v - r_2 b_m(x)]} + \frac{1}{b_m(x) \cdot (r_1 - r_2)} \left[ a_m(T, x) - T \cdot \left( \frac{\partial a_m}{\partial T} \right)_x \right] \ln \left[ \frac{v - r_1 b_m(x)}{v - r_2 b_m(x)} \right] \quad (2.25)$$

L'expression d'enthalpie molaire résiduel  $h_{pure\ i}^{res}$  pour le composant pur  $i$  est déduite de l'équation précédente:

$$h_{pure\ i}^{res}(T, v_{pure\ i}) = h^{res}(T, v_{pure\ i}, x_i = 1) \quad (2.26)$$

Conformément à l'équation précédente, nous pouvons dériver l'expression de  $h_{pure\ i}^{res}$  donnée comme suit:

$$h_{pure\ i}^{res}(T, v_{pure\ i}) = \frac{RTb_i}{v - b_i} - \frac{a_i \cdot v}{[v - r_1 b_i][v - r_2 b_i]} + \frac{1}{b_i \cdot (r_1 - r_2)} \left[ a_i - T \cdot \left( \frac{\partial a_i}{\partial T} \right) \right] \ln \left[ \frac{v - r_1 b_i}{v - r_2 b_i} \right] \quad (2.27)$$

Aussi, en se basant sur l'équation (2.25), la dérivée de  $a_m$  par rapport à  $T$  s'écrit:

$$\left( \frac{\partial a_m}{\partial T} \right)_x = \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^P x_i x_j \left[ (1 - k_{ij}) \frac{a_j \frac{da_i}{dT} + a_i \frac{da_j}{dT}}{2\sqrt{a_i a_j}} - \sqrt{a_i a_j} \frac{dk_{ij}}{dT} \right] \quad (2.28)$$

Où;

$$\frac{da_i}{dT} = -m_i \sqrt{\tau_a \frac{R^2 T_c}{P_c}} \times \sqrt{\frac{a_i}{T}} \quad (2.29)$$

$$\frac{dk_{ij}}{dT} = \frac{\theta_{ij}(E'_{ij} - \Delta'_{ij}) - \theta'_{ij}(E_{ij} - \Delta_{ij})}{\theta_{ij}^2} \quad (2.30)$$

$$E_{ij} = -\frac{1}{2} \left[ \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left( \frac{298.15}{T/K} \right)^{\left( \frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \right] \quad (2.31)$$

$$\Delta_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 \quad \text{with } \delta_i(T) = \frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} \quad (2.32)$$

$$\theta_{ij} = 2\delta_i \delta_j \quad (2.33)$$

$$\delta'_i = \frac{d\delta_i}{dT} = \left(\frac{da_i}{dT}\right) / (2b_i\sqrt{a_i}) \quad (2.34)$$

$$\theta'_{ij} = \frac{d\theta_{ij}}{dT} = 2(\delta'_i\delta_j + \delta_i\delta'_j) \quad (2.35)$$

$$\Delta'_{ij} = \frac{d\Delta_{ij}}{dT} = 2(\delta_i - \delta_j)(\delta'_i - \delta'_j) \quad (2.36)$$

$$E'_{ij} = \frac{dE_{ij}}{dT} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) \frac{A_{kl}}{T} \left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1\right) \left(\frac{298.15}{T/K}\right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1\right)} \right] \quad (2.37)$$

Il est évident que la détermination de  $H^E$  dépend du paramètre  $k_{ij}$  et des dérivées successives du paramètre  $k_{ij}$  par rapport à la température. Pour une valeur  $k_{ij}$  constante, ces dérivées sont donc égales à zéro [8].

### III.3. Équations d'état théoriques

Les outils de modélisation de processus modernes sont équipés d'une variété de modèles thermodynamiques et de grandes banques de données de paramètres qui permettent de calculer les propriétés thermophysiques de substances pures et de mélanges [12-14]. Cependant, la majorité de ces modèles ne sont précis que pour décrire le comportement thermodynamique de fluides composés de molécules relativement simples. Il s'agit de molécules dans lesquelles les forces intermoléculaires les plus importantes sont la répulsion et la dispersion (interactions de Van der Waals [15]), ainsi que de faibles forces électrostatiques dues aux dipôles, quadripôles, etc. Selon l'application, on peut utiliser une équation d'état cubique standard, telle que Peng-Robinson [16], Soave-Redlich-Kwong [17], etc., un modèle de composition local, une théorie des états correspondants, une méthode de contribution de groupe, ou une approche plus fondamentale telle que la théorie des perturbations.

Néanmoins, de nombreux fluides d'intérêt industriel (par exemple, des électrolytes, des solvants polaires, des polymères, des cristaux liquides et des plasmas) ne relèvent pas de la catégorie ci-dessus. Leur caractéristique distinctive est la présence de forces d'attraction fortes et fortement directionnelles entre les molécules. Ces forces intermoléculaires sont plus fortes que celles dues à la dispersion ou à de faibles interactions électrostatiques, souvent d'un ordre de grandeur ou plus, mais toujours plus faibles que celles caractéristiques des véritables liaisons chimiques. Ces forces qui sont

principalement électrostatiques, provoquent une agrégation et résultent des espèces associées telles que des dimères, des trimères et des espèces à chaîne plus grande, et dans certains cas, des structures ramifiées en réseau ou en anneau. En raison du mouvement thermique, les espèces associées se forment et se séparent continuellement.

Dans les fluides tels que les alcools, les acides et l'eau, l'association est due aux interactions intermoléculaires entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène, appelées liaisons hydrogène. L'atome d'hydrogène est petit et capable de former une liaison électrostatique compacte entre les atomes d'oxygène de deux molécules différentes. Dans d'autres cas, l'association peut impliquer une forme faible de liaison chimique ou être dominée par un effet de transfert de charge. Cependant, la plupart des interactions d'association sont une synergie des contributions électrostatiques et de transfert de charge avec des effets coopératifs (multi moléculaires) [18].

La formation d'espèces associées a un effet profond sur les propriétés des fluides. En comparaison avec les fluides contenant de petites molécules non polaires (par exemple, le méthane, l'argon, l'oxygène), les fluides contenant de petites molécules d'association (par exemple, l'oxyde nitrique, le méthanol, l'eau) présentent des chaleurs élevées, des pressions de vapeur basses et des températures et pressions critiques élevées. À des températures et pressions modérées, les fluides associés et non polaires se mélangent mal. Même dans des conditions où ils se mélangent plus facilement (températures et pressions plus élevées), ils présentent des chaleurs de mélange molaires importantes. Par conséquent, la modélisation des fluides d'association nécessite un traitement spécial.

Bien que les modèles de propriétés physiques bien établis puissent également être utilisés pour associer des systèmes, leurs limites deviennent rapidement évidentes. Les méthodes de corrélation classiques exigent des règles de mélange complexes et non physiques ainsi que des paramètres binaires dépendant de la température, et la capacité de prévision obtenue est généralement très médiocre.

Compte tenu de ce qui précède, au cours des deux dernières décennies, de nombreux efforts de recherche ont été consacrés à la déduction des équations d'état basées sur un cadre statistique plus rigoureux, ce qui peut conduire à des meilleures capacités de prévision, même pour des systèmes pour lesquels des données expérimentales relativement fiables sont disponibles. En particulier, l'équation d'état de SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [19] s'est avérée remarquablement efficace pour

modéliser des fluides qui associent des systèmes tels que les systèmes aqueux et les réfrigérants [20] et des systèmes non sphériques tels que les polymères.

### III.3.1 Équation d'état SAFT

La plupart des équations d'état couramment utilisées dans l'industrie chimique, telles que celles de Soave-Redlich-Kwong [16] ou de Peng-Robinson [17], sont des modifications de l'équation d'état Van der Waals et sont basées sur l'idée d'un terme de référence à sphère dure avec des faibles forces de dispersion à longue distance traitées au niveau du champ moyen. Des molécules sphériques, ou presque sphériques, et des molécules qui interagissent via des faibles forces attractives peuvent être décrites avec une certaine précision avec ces approches. Cependant, ils peuvent ne pas produire des prédictions fiables pour des molécules hautement non sphériques et/ou possédant des forces attractives hautement directionnelles telles que les liaisons hydrogène.

Par conséquent, au cours des dernières années, des efforts considérables ont été investis dans le développement des théories pour les fluides d'association de molécules en chaîne. Les théories les plus réussies pour de tels systèmes trouvent leur origine dans les travaux de Wertheim [21-24]. L'approche SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) fournit une équation d'état à base moléculaire sous sa forme fondamentale. Elle a été utilisée avec succès pour corrélérer et prédire les résultats expérimentaux pour une grande variété de substances incorporant à la fois la forme moléculaire et l'association.

Dans l'approche SAFT, les molécules des fluides sont considérées comme des chaînes composées d'un nombre fixe de segments sphériques en interaction (monomères) et éventuellement d'un certain nombre de sites attractifs à court terme, dans lesquels une association entre deux molécules peut se produire. Les segments se repoussent à des distances très courtes et s'attirent à de plus grandes distances. Différents fluides sont constitués de molécules de différents diamètres et nombres de segments.

La théorie de base de SAFT considère les molécules comme des chaînes flexibles formées par  $m$  segments sphériques tangentiels. Chaque segment de la chaîne a le même diamètre  $a$ . Les interactions dispersives entre les segments sont modélisées via un potentiel intermoléculaire approprié. Les attractions anisotropes, telles que les liaisons hydrogène, sont modélisées en incorporant un certain nombre de sites d'association à courte portée sur la molécule. La Figure (2.2) illustre un modèle moléculaire typique de SAFT. La molécule est composée de six segments de diamètre  $a$  et de quatre sites

d'association différents. Ce type de modèle offre une grande flexibilité pour l'approximation de molécules réelles.

La théorie de SAFT tente de corriger le comportement du gaz idéal en appliquant la procédure de perturbation suivante (voir Figure (2.2)) à des particules de gaz parfait, qui ne possèdent pas de volume et n'interagissent pas :

- Étape 1. Le fluide est supposé être constitué en des sphères uniques de taille égale; seuls les effets de sphère dure (c'est-à-dire les répulsions entre les sphères en raison de leur volume) sont pris en compte.
- Étape 2. Les forces dispersives (attractives) d'un segment à l'autre sont prises en compte, les effets de l'énergie de dispersion étant décrits par la partie négative d'un modèle de potentiel intermoléculaire approprié.
- Étape 3. Un ou deux sites de chaîne sont ajoutés à chaque monomère et les molécules de chaîne sont formées par leur liaison.
- Étape 4. Des sites d'association sont introduits, conduisant à la formation de complexes d'association.

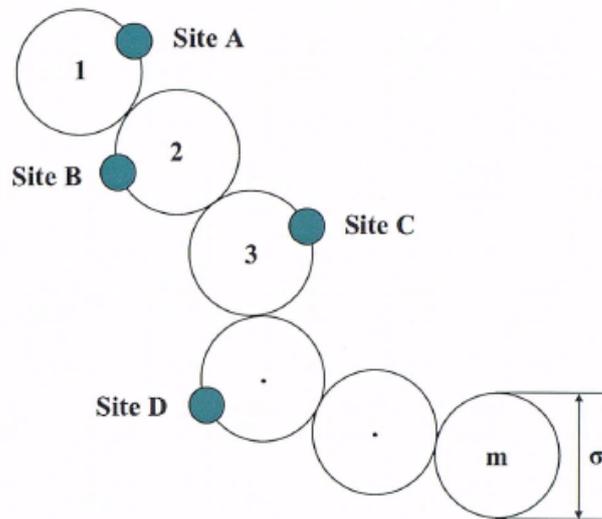


Figure 2.2 : Modèle moléculaire utilisé dans l'approche SAFT. Dans ce cas, le modèle comprend six segments sphériques de diamètre  $\sigma$  avec quatre sites d'association.

Suite à la procédure de perturbation ci-dessus, l'énergie libre de Helmholtz,  $A$ , peut être exprimée comme la somme d'un terme idéal, avec quatre termes supplémentaires correspondant aux étapes de perturbation.

$$A = A^{idéal} + A^{hs} + A^{attr} + A^{chain} + A^{assoc} \quad (2.38)$$

Il existe déjà une vaste documentation sur SAFT. Dans cette section, nous donnons un aperçu de ce travail ainsi que des précédentes contributions qui ont conduit à ce type de méthodologie pour les calculs de propriétés thermophysiques.

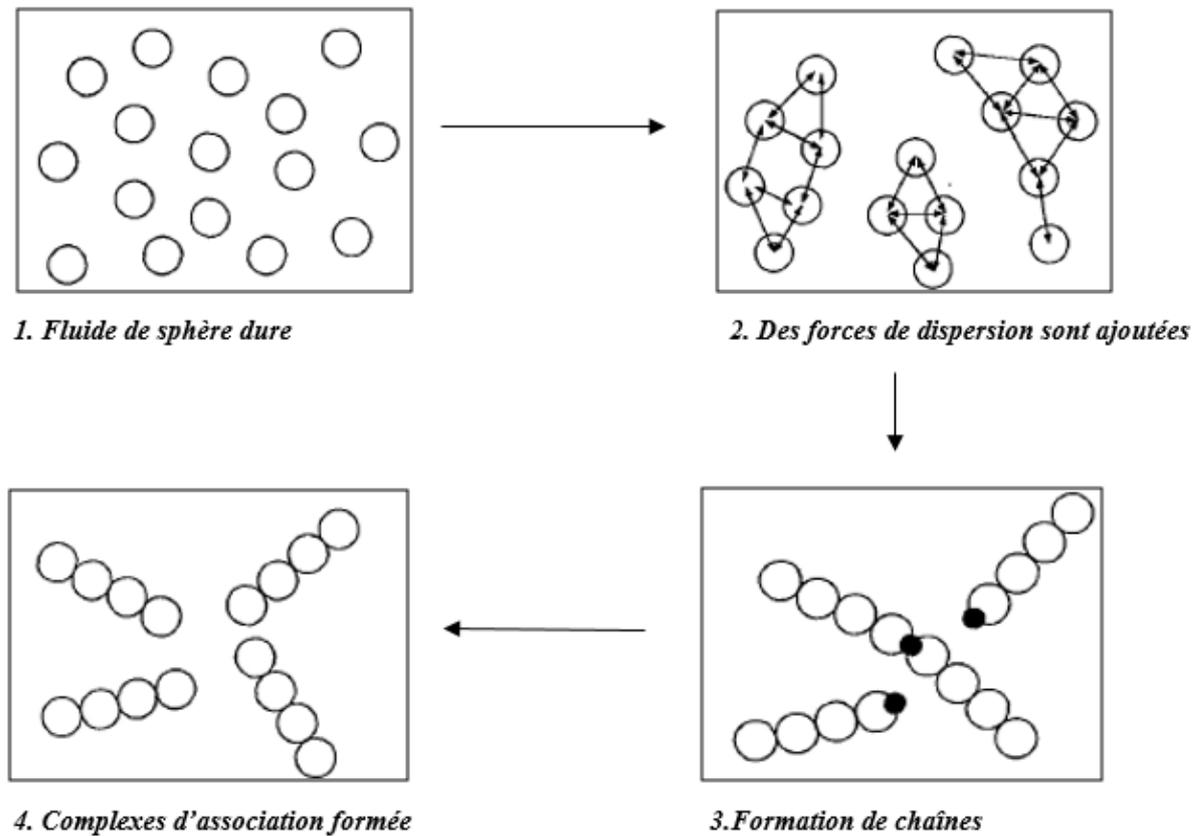


Figure 2.3: Schéma de perturbation pour la caractérisation des interactions intermoléculaires au sein du formalisme SAFT.

Les variations de l'équation d'état de Van der Waals sont basées sur un terme de référence de type sphère dure représentant les interactions répulsives et un terme de champ moyen pour prendre en compte la dispersion et toute autre force à longue portée. Toutefois, pour les molécules hautement non sphériques et associées, une référence plus appropriée est celle qui incorpore la longueur de la chaîne (forme moléculaire) et l'association moléculaire, car ces deux facteurs ont un effet considérable sur la structure du fluide. D'autres interactions (forces de dispersion ou dipolaires, par exemple) peuvent ensuite être traitées via un terme de perturbation. La théorie de Wertheim fournit une méthode pour décrire la thermodynamique du fluide de référence dans un tel schéma. La théorie de perturbation thermodynamique de Wertheim au premier ordre (TPT-1) a été testée pour déterminer l'association pure de sphères dures et étendue à leurs mélanges par Chapman et *al.* [25] et Joslin et *al.* [26] et appliqués aux fluides de

molécules avec un ou deux sites pour étudier les effets de l'association moléculaire sur les propriétés de coexistence de phase de Jackson et *al.* [27].

### III.3.2 Perturbed Chain-SAFT (PC-SAFT)

Dans ce travail, l'équation d'état PC-SAFT a été choisie parmi les équations d'état qui ont été développées pour les systèmes étudiés dans ce travail à savoir les glycol éthers, les éthers, les alcools et les hydrocarbures.

L'équation PC-SAFT a été développée par Gross et Sadowski [28] qui ont dérivé l'expression de dispersion pour les molécules en chaîne par l'application de la théorie de perturbation de Barker-Henderson [29] et l'ajustement des constantes appropriées du modèle sur les propriétés des n-alcanes.

L'équation d'état développée, utilise donc le même terme de chaîne et d'association que l'équation SAFT car le fluide de chaînes dures est conservé comme référence pour la théorie de perturbation.

- **Le modèle moléculaire**

Le modèle SAFT à chaîne perturbée (PC-SAFT) [28] adopte la théorie de perturbation de second ordre, appliquée au système de référence des chaînes dures au lieu des sphères dures pour développer un terme de dispersion  $A^{disp}$ . Alors que les contributions pour décrire la formation de la chaîne dure ainsi que l'association sont identiques à celles du modèle SAFT d'origine, le terme de dispersion a été modifié pour tenir compte de l'influence de la forme non sphérique de la molécule sur le nombre d'interactions intermoléculaires, et il est donc fonction du numéro de segment  $m$ .

Dans ce modèle, les molécules sont conçues pour être des chaînes composées de segments sphériques. Le potentiel de paires pour le segment d'une chaîne est donné par un potentiel de puits carré modifié, suggéré par Chen et Kreglewski [29].

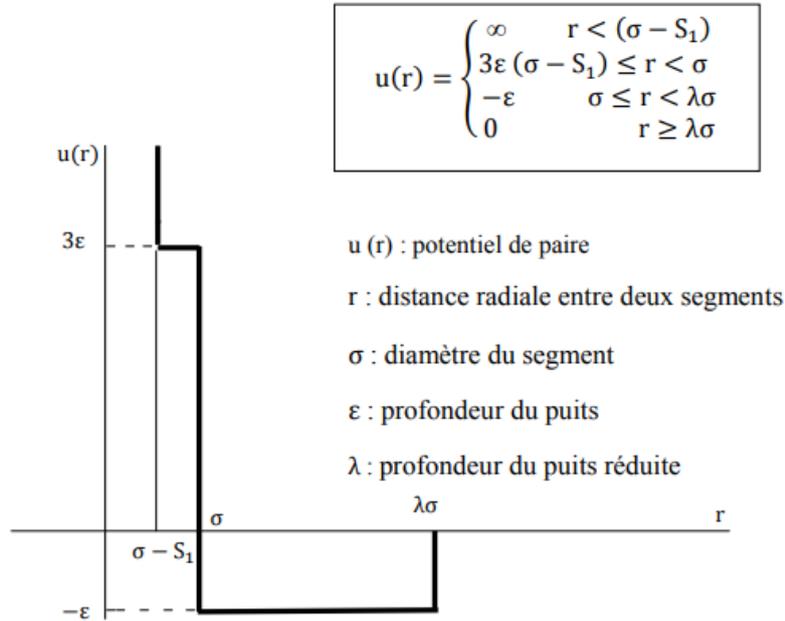


Figure 2. 4: Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977).

▪ **Description du modèle**

Selon les théories de perturbation, les interactions de molécules peuvent être divisées en une partie répulsive et une contribution due à la partie attractive du potentiel. Pour calculer la contribution répulsive, un fluide de référence dans lequel aucune attraction n'est présente est défini. Les interactions attractives sont traitées comme une perturbation du système de référence.

Dans le cadre de la théorie des perturbations de Barker et Henderson [30], un fluide de référence avec une répulsion dure et un diamètre de segment dépendant de la température  $d(T)$  peut être utilisé pour décrire la répulsion soft de molécules.

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (2.39)$$

L'équation d'état complète est donnée comme la somme des contributions de chaîne dure ( $hc$ ), de perturbation qui tient compte des interactions attractives ( $disp$ ) et d'association ( $assoc$ ) (Figure (2.5)).

En terme de l'énergie résiduelle d'Helmholtz, cette équation est donnée par :

$$\check{\alpha} = \frac{A}{NKT} = \check{\alpha}^{hc} + \check{\alpha}^{disp} + \check{\alpha}^{assoc} \quad (2.40)$$

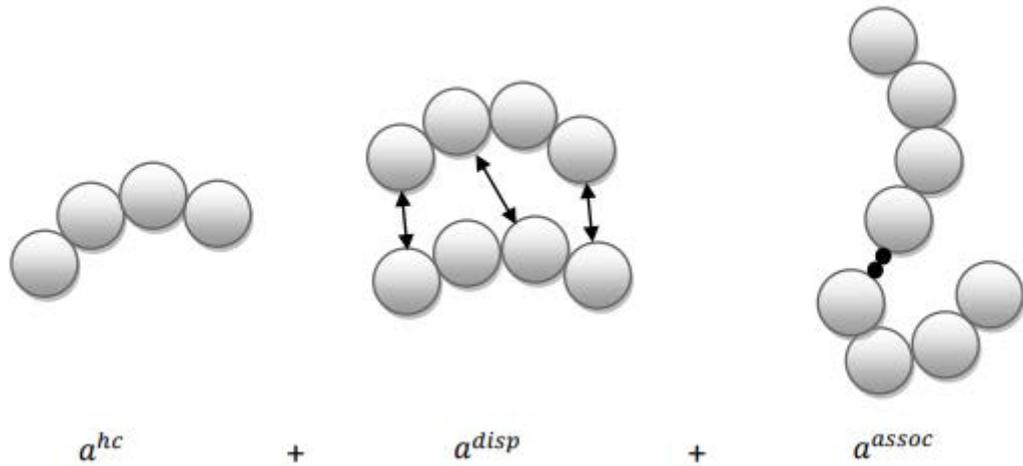


Figure 2. 5: Les contributions de l'énergie résiduelle d'Helmholtz

Les différentes contributions de l'équation PC-SAFT sont présentées dans ce qui suit :

♦ La contribution de chaîne dure

Le fluide de référence à chaîne dure est constitué de segments sphériques ne présentant aucune interaction attrayante. Il est défini par deux paramètres, à savoir le nombre de segments  $m$  et le diamètre des segments  $\sigma$ . L'énergie de Helmholtz de ce système de référence est décrite par une expression développée par Chapman et *al.* [25], qui s'appuie sur la théorie des perturbations thermodynamiques du premier ordre de Wertheim [21-24].

$$\check{\alpha}^{hc} = \bar{m}\check{\alpha}^{hs} + \check{\alpha}^{chaîne} \quad (2.41)$$

$$\check{\alpha}^{hc} = \bar{m}\check{\alpha}^{hs} + \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (2.42)$$

Où  $\check{\alpha}^{hc}$  est l'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dure,  $x_i$  est la fraction molaire de la chaîne du composé  $i$ ,  $m_i$  est le nombre de segments dans la chaîne,  $g_{ii}^{hs}$  la fonction de distribution radiale pour les segments du composé  $i$  dans un système de sphères dures, et  $\sigma_{ii}$  c'est le diamètre de segments du composé  $i$ .

Où le nombre de segments moyen dans le mélange est défini par :

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.43)$$

L'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dure  $\check{\alpha}^{hs}$  est donnée par :

$$\check{\alpha}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (2.44)$$

Et la fonction de distribution radiale pour le fluide de sphère dure est :

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (2.45)$$

Où  $\zeta_n$  sont les fractions de volume partiel données par la relation suivante :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (2.46)$$

Où  $\rho$  est la masse volumique de nombre totale des molécules.

Le diamètre de segment dépendant de la température est défini par :

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (2.47)$$

Où  $\sigma_i$  c'est le diamètre de segment dépendant de la température et  $\frac{\epsilon_i}{k}$  la Profondeur du potentiel.

♦ La contribution de dispersion

Pour déterminer la contribution des attractions dispersives à l'énergie de Helmholtz d'un système, PC-SAFT applique la théorie de la perturbation de Barker et Henderson [30] au système de référence à chaîne dure au lieu du système à sphère dure. Ainsi, l'influence de la forme non sphérique des molécules sur les interactions de dispersion attractives est explicitement prise en compte.

$$\check{\alpha}^{disp} = \check{\alpha}_1 + \check{\alpha}_2 \quad (2.48)$$

$$\check{\alpha}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (2.49)$$

Avec

$$C_1 = \left( 1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (2.50)$$

$$C_1 = \left( 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (2.51)$$

Les termes suivants sont donnés comme suit :

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.52)$$

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.53)$$

En outre, en plus des paramètres susmentionnés (le numéro de segment  $m$  et le diamètre de segment  $\sigma$ ), un paramètre supplémentaire est nécessaire pour décrire l'interaction segment-segment : le paramètre d'énergie de dispersion  $\varepsilon/k$ . Les trois paramètres sont déterminés en ajustant simultanément les données de la masse volumique de liquide et de pression de vapeur d'un composant pur.

Pour modéliser les mélanges, les règles de combinaison conventionnelles Berthelot – Lorentz sont appliquées :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.54)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.55)$$

L'équation (55) contient un paramètre d'interaction binaire ajustable  $k_{ij}$ , utilisé pour corriger l'énergie de dispersion dans le mélange. Si nécessaire, cela est déterminé à partir de l'ajustement aux données d'équilibre de phase du mélange binaire. Le paramètre  $k_{ij}$  restera le seul paramètre adapté aux données binaires et il est généralement indépendant de la température. Pour la description des systèmes ternaires, il est supposé que le système est dominé par des interactions à deux molécules.

Les séries  $I_1$  et  $I_2$  dépendent uniquement de la masse volumique et du nombre de segment :

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.56)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (2.57)$$

Où les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  dépendant du nombre de segment sont donnés par :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2,i} \quad (2.58)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2,i} \quad (2.59)$$

Les constantes  $a_{0,i}$ ,  $a_{1,i}$ ,  $b_{0,i}$ ,  $b_{1,i}$  sont données dans les travaux de Gross et Sadowski [18].

♦ La contribution d'association

La contribution due aux interactions d'association à courte portée (liaison hydrogène) est considérée par un modèle d'association proposé par Chapman et *al.* [21-24] basé sur la théorie des perturbations thermodynamiques du premier ordre de Wertheim (TPT1).

Dans cette théorie, une molécule est supposée avoir un ou plusieurs sites d'association pouvant former des liaisons hydrogène. L'association entre deux sites d'association est caractérisée par deux paramètres supplémentaires : l'énergie d'association  $\frac{\varepsilon^{A_i B_i}}{k}$  et le volume effectif d'une interaction d'association  $K^{A_i B_i}$ . Par conséquent, un composé d'association est caractérisé par cinq paramètres de composants purs.

Le nombre de sites d'association d'une molécule et les interactions possibles site à site ont un effet profond sur la structure du fluide, et donc sur le comportement de la phase. De ce fait, le choix de nombre de sites d'association doit être fait soigneusement.

L'énergie d'Helmholtz pour le terme d'association est donnée par :

$$\tilde{\alpha}^{assoc} = \sum_i x_i \sum_{A_i} \left( \ln X_{A_i} - \frac{X_{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.60)$$

Où  $X_{A_i}$  est la fraction des molécules  $i$  qui ne sont pas liées au site d'association  $A$ , définit par :

$$X_{A_i} = \left( 1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j}^{nsite} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (2.61)$$

Avec

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs}(d_{ij}) K^{A_i B_j} \sigma_{ij}^3 \left( \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{KT}\right) - 1 \right) \quad (2.62)$$

La force des interactions croisées entre deux composés d'association différents peut être déterminée à l'aide de simples règles de combinaison des paramètres de composant pur, comme suggéré par Wolbach et Sandler [31], sans introduire de paramètres binaires :

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (2.63)$$

$$K^{A_i B_j} = \sqrt{K^{A_i B_i} K^{A_j B_j}} \left( \frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2}(\sigma_{ii} \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (2.64)$$

Ce sont ces règles qui sont utilisées dans le cas de l'équation PC-SAFT. Un seul paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  est utilisé pour la correction du terme dispersif.

Cinq paramètres doivent être ajustés pour un composé associé quelconque  $i$  :

- ✓ Le nombre du segment  $m_i$  ;
- ✓ Le paramètre de l'énergie du segment  $\frac{\varepsilon_i}{k}$  ;
- ✓ L'énergie d'association  $\frac{\varepsilon^{A_i B_i}}{k}$  ;

- ✓ Le volume d'association effectif  $K^{A_i B_i}$  ;
- ✓ Le diamètre du segment  $\sigma_i$ .

### III.4 Équations à coefficient d'activité

#### III.4.1 Introduction

Les modèles de coefficient d'activité ( $\gamma$ ) sont des modèles basés sur le calcul des grandeurs d'excès (notamment le potentiel chimique). La force de ce type de modèles est de prendre en compte les interactions variées ("unlike interactions") et de différentes "forces" entre les molécules (liaisons hydrogène, dipôle-dipôle, Van der Waals, ioniques...). Cependant, en conséquence, ces modèles ne prennent en compte que les phases denses, où les interactions sont les plus fortes.

Il est important de préciser que ce type de méthodes suppose la connaissance des données thermodynamiques des corps purs pour chaque composé (par exemple les enthalpies/entropies de changement d'état), au contraire de l'utilisation des équations d'état. Ensuite, les modèles de coefficient d'activité séparent généralement en deux contributions les causes de non-idéalité :

- ✓ La contribution enthalpique (ou résiduelle),
- ✓ La contribution entropique (ou combinatoire).

Pour rappel, l'enthalpie libre de mélange à deux constituants s'écrit (utilisation de Gibbs-Duhem) :

$$G(T, P, N_A, N_B) = N_A G_{m,A}^{pur} + N_B G_{m,B}^{pur} + \Delta G_{mél} \quad (2.65)$$

Avec

$$\Delta G_{mél} = \Delta H_{mél} - T \Delta S_{mél} \quad (2.66)$$

Classiquement, la référence employée pour exprimer un équilibre est la phase pure pour chaque espèce. L'équation ci-dessus apparaît donc naturellement dans la relation entre les potentiels chimiques ( $G_{m,i}^{pur} = \mu_i^{pur}$  et  $\mu_i = \mu_i^{pur} + RT \ln(a_i)$  avec  $a_i = \frac{f_i}{f_i^{pur}}$  où  $f_i$  est la fugacité du corps  $i$  dans le mélange réel et  $f_i^{pur}$  la fugacité du corps  $i$  dans l'état standard à la même température  $T$  que le mélange réel.

Le coefficient d'activité traduit les effets de mélange et trouve son origine dans le terme  $\Delta G_{mél}$ . Dans le cas idéal,  $\gamma_i = 1$ , sachant que  $\mu_{i,mél} = RT \ln(x_i)$ ,  $\Delta S_{mél}$  s'écrit :

$$\Delta S^{m, idéal} = -(N_A + N_B)R(x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (2.67)$$

Cela correspond à une loi de mélange idéale : uniquement une contribution entropique (arrangement des molécules dans la solution).

Lorsque l'on considère l'écart à l'idéalité, à la fois la contribution enthalpique (interactions moléculaires) ET entropique (considérations de forme) sont affectées et sont intégrées dans le(s) coefficient(s) d'activité  $\gamma_i$ , via l'enthalpie libre d'excès  $G^E$  :

$$G_m^E(T, P, x) = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i) \quad (= \Delta G_{mél} - RT(x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x))) \quad (2.68)$$

Dans le cadre des modèles à coefficient d'activité, il est fréquent d'exprimer le coefficient d'activité comme une somme des deux contributions, enthalpique/résiduelle et entropique/combinatoire :

$$\forall i, \ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{res}) + \ln(\gamma_i^{comb}) \quad (2.69)$$

Enfin, il existe deux grandes catégories de modèles : les modèles semi-prédictifs (nécessitent des paramètres ajustables) et les modèles prédictifs (pas besoin de ce type de paramètres, ou pas sous cette forme contraignante), voir aussi Tableau (2.2), et dans ce travail nous allons juste traiter les modèles semi-prédictifs et plus précisément les modèles NRTL et UNIQUAC.

Tableau 2. 2 : Modèles à coefficient d'activités

Semi-prédictifs	Prédictifs
Van Laar	UNIFAC
Margules	UNIFAC (modifié)
Wilson	Scatchard Hildebrand
Hildebrand	Flory-Huggins
Polynomial $\gamma$	COSMO-RS
NRTL	ADF-COSMO
eNRTL	COSMO-SAC
NRTL-SAC	-
UNIQUAC	-

### III.4.2 Les modèles semi-prédictifs

Les modèles semi-prédictifs sont des modèles nécessitant des données expérimentales. Généralement, des paramètres d'interaction sont établis à partir de celles-ci, et permettent l'usage de la méthode de manière plus large (à toutes les températures désirées). Il existe plusieurs types de modèles semi-prédictifs, avec des approches plus ou moins complexes. Parmi les modèles les plus simples, on retrouvera les équations :

- ✓ de Van Laar,
- ✓ de Margules.

Ensuite, on trouve des modèles plus complexes basés sur le concept de composition locale, comme les modèles :

- ✓ de Wilson,
- ✓ **NRTL**,
- ✓ **UNIQUAC**.

### III.4.2.1 Le modèle de Wilson

Le modèle de Wilson [32], est un modèle thermodynamique à enthalpie libre d'excès. C'est un modèle classique du Génie des Procédés pour la prédiction d'équilibres liquide-vapeur ou de l'estimation d'enthalpie libre d'excès de mélanges miscibles.

Dans sa forme initiale, le modèle de Wilson exprime  $\Delta G^E$  sous la forme:

$$\frac{G_m^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln(1 - \sum_j x_j A_{ij}) \quad (2.70)$$

Où  $x_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  et  $A_{ij}$  des paramètres ajustables tels que  $A_{ii} = 0$  et  $A_{ij} \neq A_{ji} \neq 0$ .

Le coefficient d'activité s'écrit ainsi :

$$\ln(\gamma_i) = -\ln(1 - \sum_j x_j A_{j/i}) + 1 - \sum_j [x_j(1 - A_{i/j}) / (1 - \sum_k x_k A_{k/j})] \quad (2.71)$$

Les deux paramètres  $A_{ij}$  et  $A_{ji}$  sont positifs si l'écart à l'idéalité est ( $\ln(\gamma) > 1$ ), et ils sont négatifs dans le cas contraire ( $\ln(\gamma) < 1$ ).

Si les deux paramètres correspondants sont de signes opposés, l'écart à l'idéalité dépendra de l'effet prédominant entre les deux espèces. Enfin, un paramètre égal à l'unité signifie une interaction nulle entre les deux entités.

Pour déterminer les valeurs de ces paramètres ajustables, des données expérimentales sont requises, ce qui fait du modèle Wilson un modèle semi-empirique.

Dans le cadre d'un mélange binaire, il y a donc deux paramètres à identifier :  $A_{1/2}$  et  $A_{2/1}$ . Ils sont obtenus à partir de données expérimentales.

L'équation de Wilson est réputée pour donner une bonne représentation de l'enthalpie libre d'excès pour un grand nombre de mélanges liquides contenant des solvants miscibles. Elle se montre particulièrement efficace dans le cas de solutions polaires ou

de composés associatifs (comme les acides carboxyliques) dans des solvants non polaires.

### III.4.2.2 Le modèle NRTL

#### III.4.2.2.1 Équation et utilisation

NRTL (Non-Random Two Liquids) [33] est un modèle thermodynamique qui repose sur deux concepts importants : les concepts de composition locale (c.f. Wilson) et de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules. Précédemment dans le modèle de Wilson, ces deux aspects étaient réunis dans les paramètres ajustables. Dans le cas de NRTL, un nouveau paramètre apparaît pour prendre en compte la répartition non aléatoire des molécules (le paramètre  $\alpha$ ).

Dans le cas de NRTL pour un mélange binaire ( $x_1 + x_2 = 1$ ), l'expression de l'enthalpie libre d'excès est la suivante:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2.72)$$

Avec

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (2.73)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (2.74)$$

Où  $g_{ij}$  est un paramètre d'interaction caractéristique des interactions  $i - j$ , de la même manière que les  $A_{ij}$  du modèle de Wilson, et  $\alpha_{12}$  c'est le paramètre de dispersion non aléatoire de la solution. Si ce dernier est fixé à zéro, la solution est complètement aléatoire. En pratique, sa valeur se situe entre 0.20 et 0.47. Elle est souvent arbitrairement fixée à 0,20 pour les équilibres liquide-liquide, ou à 0,30 pour les équilibres liquide-vapeur. Il reste alors à déterminer ( $g_{12} - g_{22}$ ) et ( $g_{21} - g_{11}$ ). La relation entre la composition et le coefficient d'activité qui permet d'établir ces valeurs et de calculer la solubilité est:

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.75)$$

Le modèle NRTL ne connaît pas les mêmes limitations que le modèle de Wilson, et il est parfaitement utilisable pour des mélanges partiellement miscibles (LLE). Il excelle

d'ailleurs dans tous les systèmes fortement non idéaux ou dans des mélanges de solvants partiellement immiscibles (équilibres liquide-liquide). Pour des mélanges modérément non-idéaux, il ne se montre pas plus intéressant que des équations simples du genre Van Laar ou Margules.

### III.4.2.2.2 Application : Enthalpie de mélange

Le modèle NRTL a été appliqué dans ce travail pour la modélisation des données expérimentales de l'enthalpie de mélange  $H^E$  en utilisant l'expression suivante:

$$H^E = -RT \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \quad (2.76)$$

Où;  $x_i$  : composition du component  $i$ ; et  $\eta_i$  est obtenue par l'équation suivante:

$$\eta_i = \frac{\sum_{k=1}^p x_k \tau_{ki} G_{ki} \left[ \alpha \left( \tau_{ki} - \left( \frac{\sum_{n=1}^p x_n \tau_{ni} G_{ni}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \right) \right) - 1 \right]}{\sum_{l=1}^p x_l G_{li}} \quad (2.77)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \tau_{ij}) \quad (2.78)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/RT \quad (2.79)$$

Où;  $g_{ji}$ : énergie d'interaction entre chaque paire de molécules  $i$ - $j$ ;  $\alpha$ : facteur de non-aléatoire dans le mélange;  $x$ : Fraction molaire. En référence à la théorie NRTL, l'enthalpie de mélange,  $H^E$ , d'un mélange à plusieurs composants repose sur les paramètres binaires. Dans ce travail, le paramètre de non-aléatoire  $\alpha$  est considéré comme un paramètre ajustable.

### III.4.2.3 Le modèle UNIQUAC

#### III.4.2.3.1 Équation et utilisation

Le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) [34] est un autre modèle thermodynamique bien connu, utilisé principalement pour des mélanges liquide-liquide ou liquide-vapeur. C'est également un modèle basé sur le concept de composition locale.

UNIQUAC divise l'écriture du coefficient d'activité en deux parties : une partie dite combinatoire, qui décrit la contribution entropique, et une partie dite résiduelle, qui décrit la contribution enthalpique :

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{\text{combinatoire}}) + \ln(\gamma_i^{\text{résiduel}}) \quad (2.80)$$

La partie combinatoire est déterminée par la taille, la forme des molécules et par la composition du mélange. Elle s'écrit :

$$\ln(\gamma_i^{\text{combinatoire}}) = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 5 \times q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.81)$$

Où  $x_i$ ,  $\theta_i$  et  $\phi_i$  sont respectivement les fractions molaires, surfaciques et volumiques de la molécule  $i$ ,  $l_i$  est un facteur dépendant du volume ( $r_i$ ) et de la surface ( $q_i$ ) de Van Der Waals de la molécule  $i$  (sans dimension). De même,  $\theta_i$  et  $\phi_i$  dépendent de ( $r_i$ ) et ( $q_i$ ). Les valeurs de ( $r_i$ ) et ( $q_i$ ) sont donc indispensables à l'utilisation du modèle.

La partie résiduelle s'écrit :

$$\ln(\gamma_i^{\text{résiduel}}) = q_i \left[ 1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}\right) \right] \quad (2.82)$$

Avec

$$\tau_{ij} = \exp\left[-\frac{\Delta u_{ij}}{T}\right] \quad (2.83)$$

Les  $\tau_{ij}$  sont des paramètres ajustables à la manière des paramètres des modèles Wilson et NRTL. Ces paramètres traduisent les interactions entre les molécules  $i$  et  $j$  en solution. Quel que soit le nombre d'espèces en jeu, le modèle ne prend en compte que des paramètres d'interaction binaire, c'est-à-dire qu'il ne prend en compte que les interactions entre les différentes molécules une à une. Dans le cas d'un système binaire solvant/soluté, ces paramètres sont au nombre de deux ( $\Delta u_{12}$  et  $\Delta u_{21}$ ).

Pour résumer, le modèle nécessite la connaissance des  $r_i$ , des  $q_i$ , des  $x_i$ , des  $\tau_{ij}$  et des  $\tau_{ji}$  pour déterminer les coefficients d'activité (6 paramètres. Pour deux molécules + la composition). Les surfaces et volumes de Van der Waals sont des paramètres structuraux des molécules et peuvent être trouvés dans des tables. Les paramètres d'interaction binaire doivent être déterminés par régression à partir de données expérimentales, comme dans le cas des modèles de Wilson et NRTL.

La méthode UNIQUAC est applicable à de nombreux liquides non-électrolytiques contenant des molécules, polaires ou non polaires, y compris des solutions partiellement miscibles, ce qui en fait une méthode efficace pour la plupart des besoins en chimie. N'utilisant que deux paramètres ajustables pour un mélange binaire, la méthode est plutôt simple à utiliser, mais nécessite des données expérimentales (comme tout modèle semi-empirique).

#### III.4.2.3.2 Application : Enthalpie de mélange

La modélisation des données expérimentales de l'enthalpie de mélange  $H^E$  en utilisant le modèle UNIQUAC a été effectué en appliquant l'expression suivante :

$$H^E = \sum_{i=1}^n q_i x_i \frac{\sum_{j=1}^n g_j \Delta u_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^n g_j \tau_{ij}} \quad (2.84)$$

Où;  $g_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$  et  $q_i$  est la surface moléculaire, calculée en additionnant les

contributions des groupes fonctionnels composant le component  $i$ .

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné dans un premier temps, une introduction générale sur la thermodynamique des systèmes de fluides complexes, dont nous avons présenté la thermodynamique d'excès et de mélange, les mélanges idéaux et non idéaux, les différents types des forces intermoléculaires et les propriétés d'excès. Ensuite, dans un deuxième temps, nous avons présenté la modélisation des propriétés thermophysiques par des équations d'état dont nous avons traité les différents types des équations d'état telles que les équations d'état cubiques, les équations d'état théoriques et les équations à coefficient d'activité. Dans ce travail, nous avons choisi l'équation d'état de Peng-Robinson (représentative du groupe des équations d'état cubiques) pour modéliser les données expérimentales de la masse volumique et les enthalpies de mélange des composés purs et leurs mélanges à pression atmosphérique, l'équation d'état de PC-SAFT (représentative du groupe des équations d'état théoriques) pour modéliser les données expérimentales de la masse volumique des mélanges étudié à haute pression, et les deux modèles NRTL et UNIQUAC (représentative du groupe des équations d'état à coefficient d'activité) pour modéliser les données expérimentales de l'enthalpie de mélange a pression atmosphérique.

## V. Références

- [1] Van Ness, H. C., Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions. Oxford, Pergamon Press (1964).
- [2] Reid, R. C., I. M. Prausnitz, et al. The Properties of Gases and Liquids. New York, Mc-Graw Hill (1987).
- [3] Criado-Sancho M. and J. Casas-Vazquez. Termodinámica química y de los procesos irreversibles. Madrid, Addison-Wesley Iberoamericana (1997).
- [4] Poling, B. E., J. M. Prausnitz, et al. The Properties of Gases and Liquids. New York, Mc-Graw Hill (2000).
- [5] Prausnitz, J., R. N. Lichtenthaler, et al., Termodinámica molecular de los equilibrios de fases Prentice-Hall (2000).
- [6] Smith, Van Ness, Abbot. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, QUINTA edición, 857 pages.
- [7] Van der Waals J.D., On the Continuity of the Gaseous and Liquid States, Ph.D. Thesis, University of Leiden, Leiden, The Netherland, (1873).
- [8] Qian, J. W., Privat, R., Jaubert, J.-N., Duchet-Suchaux, P. Enthalpy and Heat Capacity Changes on Mixing: Fundamental Aspects and Prediction by Means of the PPR78 Cubic Equation of State, J. Energy & Fuels., 2013, 27, 11, 7150-7178.
- [9] Jaubert, J.N., Mutelet, F. VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method. Fluid Phase Equilib. 2004, 224, 285–304.
- [10] Jaubert, J.N., Vitu, S., Mutelet, F., Corriou, J.P. Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds. Fluid Phase Equilib., 2005, 237, 193–211.
- [11] Mutelet, F., Vitu, S., Privat, R., Jaubert, J.N. Solubility of CO<sub>2</sub> in branched alkanes in order to extend the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature-dependent  $k_{ij}$  calculated through a group contribution method) to such systems, Fluid Phase Equilib., 2005, 238, 157–168.
- [12] Carlson, E. C. (1996). Don't gamble with physical properties. Chem. Eng. Prog., 92(10), 35.
- [13] Agarwall, R., Li, Y. K., Santollani, O., Satyro, M. A., & Vieler, A. (2001). Uncovering the realities of simulation. Part I. Chemical Engineering Progress, 97(5), 42-52.
- [14] Agarwal, Rajeev, Yau-Kun Li, Oscar Santollani, Marco A. Satyro, and Andrew Vieler. "Uncovering the realities of simulation, part 2." Chemical engineering progress 97, no. 6 (2001): 64-72.
- [15] Hamaker, H. C. (1937). The London—van der Waals attraction between spherical particles. physica, 4(10), 1058-1072.
- [16] Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15(1), 59-64.
- [17] Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical engineering science, 27(6), 1197-1203.
- [18] Walsh, J. M., Guedes, H. J., & Gubbins, K. E. (1992). Physical theory for fluids of small associating molecules. The Journal of Physical Chemistry, 96(26), 10995-11004.
- [19] Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., & Radosz, M. (1989). SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. Fluid Phase Equilibria, 52, 31-38.

- [20] Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J., Jackson, G., & Burgess, A. N. (1997). Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *The Journal of chemical physics*, 106(10), 4168-4186.
- [21] Wertheim, M. S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal of statistical physics*, 35(1-2), 19-34.
- [22] Wertheim, M. S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of statistical physics*, 35(1-2), 35-47.
- [23] Wertheim, M. S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of statistical physics*, 42(3-4), 459-476.
- [24] Wertheim, M. S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of statistical physics*, 42(3-4), 477-492.
- [25] Wertheim, M. S. (1987). Thermodynamic perturbation theory of polymerization. *The Journal of chemical physics*, 87(12), 7323-7331.
- [26] Joslin, C. G., Gray, C. G., Chapman, W. G., & Gubbins, K. E. (1987). Theory and simulation of associating liquid mixtures. II. *Molecular Physics*, 62(4), 843-860.
- [27] Jackson, G., Chapman, W. G., & Gubbins, K. E. (1988). Phase equilibria of associating fluids: Spherical molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, 65(1), 1-31.
- [28] Gross, J., & Sadowski, G. (2001). Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(4), 1244-1260.
- [29] Chen, S. S., & Kreglewski, A. (1977). Applications of the augmented van der Waals theory of fluids.: I. Pure fluids. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81(10), 1048-1052.
- [30] Barker, J. A., & Henderson, D. (1967). Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *The Journal of chemical physics*, 47(11), 4714-4721.
- [31] Wolbach, J. P., & Sandler, S. I. (1998). Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(8), 2917-2928.
- [32] Wilson, GM. Vapor-liquid equilibrium. xi. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2):127-130, JAN1964.
- [33] Abrams, D. S., Prausnitz, J. M. *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*, *AIChE Journal*, 1975, 21, 116-128.
- [34] Abbott, M. M., Van Ness, H. C. Vapor-liquid equilibrium: Part III. Data reduction with precise expressions for  $G^E$ , *AIChE Journal*, 1975, 21, 62-71.

**Chapitre III : DETERMINATION  
EXPERIMENTALE DE L'ENTHALPIE DE  
MÉLANGE DES FLUIDES COMPLEXES**

### Chapitre III : Détermination expérimentale de l'enthalpie de mélange des fluides complexes

## **I. Introduction**

Un calorimètre est un appareil qui permet de mesurer un phénomène physique d'échange d'énergie entre un ou plusieurs corps. Cet appareil facilite l'étude des effets thermiques produits lors des réactions chimiques du processus. En ce qui concerne les types qui existent, on distingue les types de calorimètres selon la technique de manipulation des composés purs ou des mélanges, et on trouve les calorimètres statiques ou à charge, où aucune masse externe n'est introduite lors de la détermination de l'enthalpie, mais sont préalablement chargés, et les calorimètres à écoulement, où le composé pur ou le mélange s'écoule à travers des pompes externes jusqu'au point où la mesure est prise.

Pour ce travail, le calorimètre utilisé pour les expériences est à flux isotherme à pression constante, où les substances s'écoulent en continu (flux laminaire) dans la cellule de mesure dans laquelle les deux composés purs seront mélangés et le flux de chaleur du calorimètre est contrôlé en maintenant sa température constante au moyen d'un bain thermostatique.

Les principaux avantages du calorimètre d'écoulement sont :

- Il permet d'étudier des fluides dans les phases liquides et gazeuses ;
- Il permet d'avoir des mesures dans une très large gamme de pressions et de températures ;
- Facilité et rapidité d'utilisation.

Ses principaux inconvénients sont :

- Il a besoin de pompes d'injection très précises ;
- Il nécessite un contrôle électronique bien précis.

## **II. Technique expérimentale utilisée pour la détermination de l'enthalpie de mélange.**

### **II.1 Description du calorimètre à flux isotherme.**

Un calorimètre à flux isotherme installé à la Universidad de Burgos (Aguilar [1] et M'hamdi Alaoui [2]) est utilisé dans ce travail pour déterminer l'enthalpie de mélange des systèmes binaires et ternaires à pression atmosphérique et à différentes températures. Le calorimètre utilisé est illustré dans la Figure (3.1).

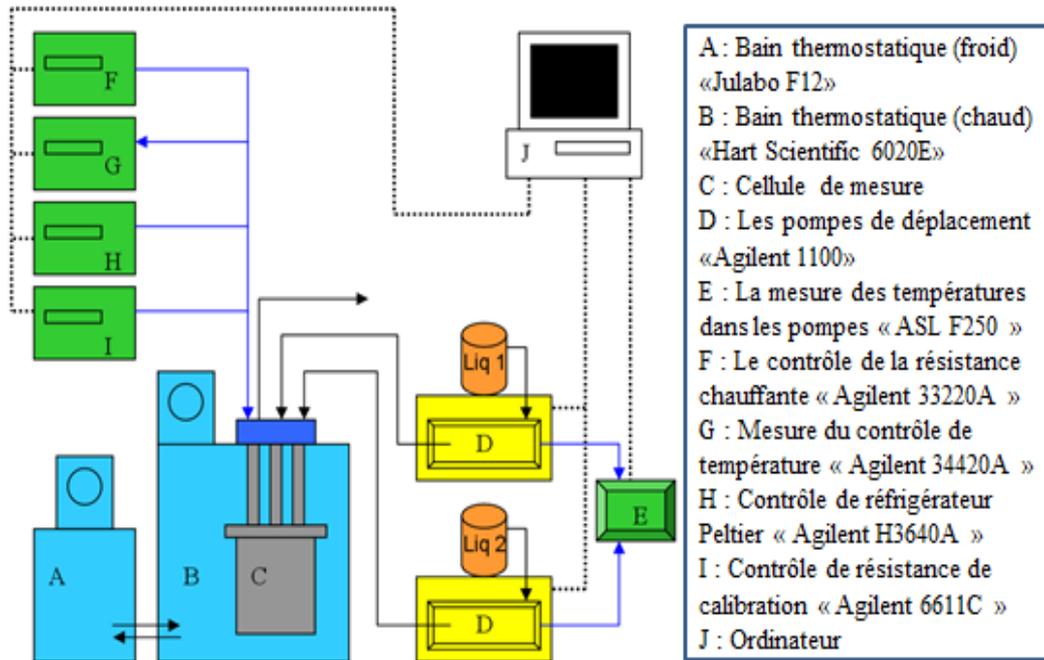


Figure 3. 1: Équipement expérimental pour la détermination d'enthalpie d'excès

Les fluides à mélanger dans le calorimètre sont injectés à l'aide de deux pompes volumétriques de grande précision (Agilent, modèle 1100) et à travers deux tubes en acier inoxydable, avec un débit constant et programmable, dans la chambre de mélange située dans la cellule de mesure qui est schématisée dans la figure suivante :

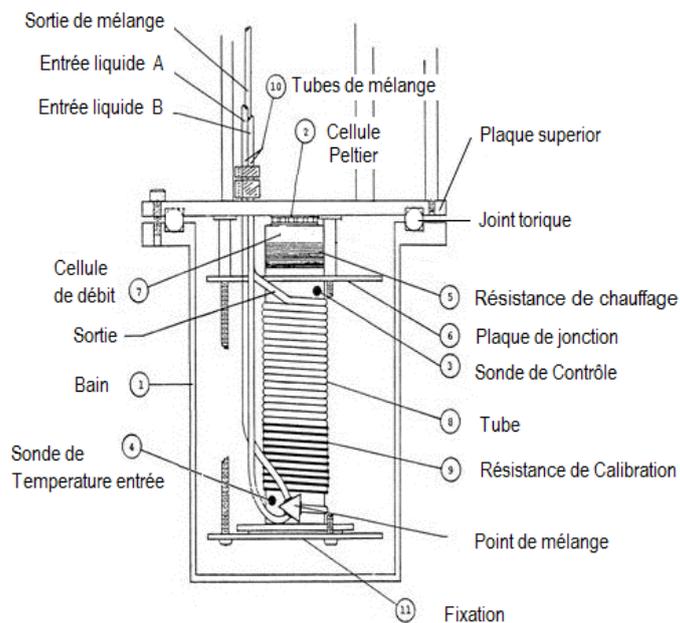


Figure 3. 2: Schéma de la cellule de mesure du calorimètre à flux isotherme

### Chapitre III : Détermination expérimentale de l'enthalpie de mélange des fluides complexes

Dans le cas des systèmes binaires, les deux fluides pompés sont des composés purs, et dans le cas des systèmes ternaires, l'un d'entre eux est un composé pur et l'autre est un mélange binaire précédemment préparé, dont l'enthalpie de mélange est connue. La composition de mélange est déterminée en connaissant les débits, les masses moléculaires et les masses volumiques de chaque fluide utilisé. Une sonde de température Pt-100 est insérée dans la tête de chaque pompe pour l'estimation de la masse volumique du fluide utilisé à la température du pompage. En utilisant un thermomètre de résistance (marque ASL, modèle F250), les valeurs de température sont lues avec une résolution de 1 mK et une incertitude estimée de  $\pm 25$  mK.

La cellule de mesure schématisée dans la Figure (3.2) est immergée dans un bain thermostatique (Hart Scientific, modèle 6020E) chargé de maintenir la cellule à une température de consigne. Comme ce bain thermostatique n'a qu'une résistance de chauffage, un autre bain auxiliaire (Julabo, modèle F12-ED) a été installé en parallèle pour obtenir une meilleure stabilité de la température, en particulier lorsque les températures de consigne sont  $\leq 313.15$  K. La stabilité de la température obtenue avec ce système thermostatique est supérieure à  $\pm 0.01$  K. La température du bain est mesurée avec une sonde Pt-100 calibrée, avec une résolution de lecture de 10 mK et une incertitude de mesure de  $\pm 25$  mK.

La Figure (3.3) montre une vue générale et réelle du calorimètre à flux isotherme trouvée dans le Laboratoire de Génie Énergétique à la Universidad de Burgos.



Figure 3. 3: Vue générale de l'équipement expérimental utilisé pour la détermination d'enthalpie de mélange

Une cellule de refroidissement Peltier (Melcor, puissance limite de 20 W (20 °C)) et une résistance de chauffage (500  $\Omega$ ) sont utilisées afin de compenser l'effet thermique du mélange, puisque le calorimètre isotherme est basé sur la mesure de l'énergie nécessaire pour maintenir la cellule d'écoulement à une température constante. Ainsi, le transfert de chaleur se fait entre les différents éléments jusqu'à atteindre l'équilibre thermique à la température de consigne et il se produit dans la cellule de mesure. Un isolant thermique enveloppe la cellule de mesure pour minimiser les pertes par convection.

Le bilan énergétique stationnaire du système permet de déterminer l'effet énergétique du mélange :

$$Q_{chauffage} + Q_{mélange} = Q_{Refroidissement} \quad (3.1)$$

La mesure de l'influence de la température du bain thermostatique sur la cellule de mesure est déterminée par un processus de calibration dans lequel il n'y a pas de processus de mélange, c'est-à-dire lorsque  $Q_{mélange}$  est nul.

Le bilan énergétique stationnaire du système est alors :

$$Q_{chauffage} + Q_{calibration} + Q_{mélange} = Q_{Refroidissement} \quad (3.2)$$

Pour la détermination de la puissance de refroidissement, le flux de liquide total est injecté, provenant d'une seule pompe, sans processus de mélange, et une fois que la température du système est stable, la puissance dissipée dans la résistance de chauffage,  $Q_{Chauffage}$ , qui a été utilisée pour compenser l'effet de refroidissement du Peltier, est déterminée. Cependant, pour la calibration de la puissance de chauffage, le flux total du liquide est injecté à partir de l'une des pompes, de sorte que  $Q_{mélange}$  est nulle ; en gardant la cellule Peltier en fonctionnement. Elle se dissipe dans la résistance de calibrage une puissance calorifique connue,  $Q_{Calibration}$ , qui simule l'effet du mélange ; et la résistance de chauffage dissipe l'énergie,  $Q_{Chauffage}$ , nécessaire pour maintenir la température du système stable. L'application de l'équation (3.2) permet de calculer le terme  $Q_{Refroidissement}$ , la somme de ces deux quantités est équivalente aux effets du fonctionnement du Peltier et du bain thermostatique sur le système. Donc, pour la mesure de l'effet énergétique de mélange, les débits de chaque pompe se combinent pour obtenir la composition désirée du mélange, en maintenant le débit total constant. La relation antérieure permet de déterminer  $Q_{Mélange}$ , une fois que les termes restants sont connus. L'incertitude relative estimée dans la détermination de  $Q_{Mélange}$  est de  $\pm 1\%$ .

## II.2 Procédure expérimentale de mesure

**1<sup>ère</sup> étape :** Une calibration de système de contrôle est réalisée, en stabilisant la température de l'ensemble de cellule à la température du bain thermostatique, sans aucun débit dans les pompes.

**2<sup>ème</sup> étape :** Les fluides purs à utiliser dans le calorimètre sont dégazés dans un bain à ultrasons (PSelecta, modèle Ultrason-H). De plus, les fluides circuleront tout au long de l'expérience à travers une unité de dégazage intégrée dans le module de pompage située entre chaque récipient d'échantillon et la pompe elle-même.

**3<sup>ème</sup> étape :** Le débit total (0.7 ml/min) des fluides à injecter sera maintenu constant pendant la mesure et la proportion relative du débit injecté par chaque pompe sera modifiée pour former les différentes compositions du mélange.

**4<sup>ème</sup> étape :** Pour la réalisation de la mesure, le calorimètre à flux isotherme est entièrement automatisé. Le processus d'acquisition et de contrôle des données est

implémenté avec le programme VEE-Pro 5.0. Ce programme permet à l'opérateur de sélectionner les noms des composés du système à tester, leurs masses moléculaires, masses volumiques, et les températures de la plage de pompage, ainsi que les valeurs de l'alimentation du Peltier et la résistance du contrôle.

**5<sup>ème</sup> étape :** Pour la Calibration des effets du Peltier et du bain thermostatique sur le système de mesure, un autre programme appelé *CALIBRATION* est utilisé. Dans celui-ci, en maintenant les valeurs de l'alimentation Peltier choisies pour la série de mesures constantes, un débit total constant de 0.7 ml/min dans l'une des pompes et des séries de mesures de la puissance de chauffage nécessaire sont effectuées pour différentes valeurs de la puissance d'étalonnage, de 0 à 0.050 W.

**6<sup>ème</sup> étape :** À partir des données obtenues lors de la procédure *CALIBRATION*, la puissance dissipée dans la résistance chauffante sera ajustée à la fonction linéaire suivante :

$$Q_{nette} = a + b \cdot (Q_{ligne\ de\ base} - Q_{chauffage}) \quad (3.3)$$

Où:  $Q_{nette}$  : la puissance d'étalonnage ;  $Q_{ligne\ de\ base}$  : la puissance dissipée dans la résistance chauffante lorsque  $Q_{nette} = 0$ , ce qui équivaut au terme  $Q_{Refroidissement}$  de l'équation (3.2) ; et  $Q_{chauffage}$  : la puissance dissipée dans la résistance chauffante mesurée pour les différentes valeurs de  $Q_{nette}$ .

Les paramètres d'ajustement "a" et "b" sont obtenus au moyen d'une technique régressive qui minimise la fonction suivante :

$$rmsQ_{nette} = \sqrt{\frac{\sum(Q_{etalonnage} - Q_{nette\ calc})^2}{n-p}} \quad (3.4)$$

"a" est un paramètre pratiquement égal à zéro. "b" est la pente de la ligne d'ajustement.

**7<sup>ème</sup> étape :** À partir des données obtenues dans la procédure expérimentale,  $Q_{ligne\ de\ base}$  est calculée comme la moyenne arithmétique de la puissance dissipée dans la résistance chauffante au début et à la fin de l'expérience lorsque le liquide de chacune des pompes est utilisé respectivement et qu'il n'y a pas de mélange.

**8<sup>ème</sup> étape :** Détermination de l'enthalpie de mélange pour chaque point mesuré est obtenue en résolvant l'équation (3.5), où  $Q_{mélange} = Q_{nette}$ , et en divisant par le nombre de moles par seconde qui ont circulé à travers la cellule de mesure pendant le

mélange.

$$H^E = \frac{Q_{\text{mélange}}}{\dot{n}_{\text{mélange}}} = \frac{a+b \cdot (Q_{\text{ligne de base}} - Q_{\text{chauffage}})}{\rho_1(T_{P1}) \cdot V_{P1}/M_1 + \rho_2(T_{P2}) \cdot V_{P2}/M_2} \quad (3.5)$$

Où :  $H^E$  : est l'enthalpie de mélange (J/mol) du système ;  $\rho_i(T_{P_i})$  : est la masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) du fluide  $i$  et calculée à la température de la pompe  $i$  ;  $V_{P_i}$  : est le débit volumétrique ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) entraîné par la pompe  $i$  ;  $M_1$  et  $M_2$  : sont les masses molaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) des fluides.

Dans ce calorimètre à flux, le contrôle programmable des pompes permet d'obtenir toute composition avec la programmation adéquate des débits.

Dans ce travail, la mesure des systèmes binaires est effectuée en balayant toute la gamme de composition, en commençant par le second composant pur,  $x_1 = 0$  auquel le premier composant est ajouté pour obtenir des fractions molaires successives à des intervalles de 0.05 jusqu'à atteindre le premier composant pur,  $x_1 = 1$ . Et la mesure des systèmes ternaires a été réalisée à travers des lignes de dilution, balayant le triangle de composition, à partir d'un mélange binaire préalablement préparé et en ajoutant le troisième composant du mélange. Comme montré dans la Figure Quatre lignes de dilution ont été prises dans la mesure du ternaire, celles correspondant aux binaires de départ dans les compositions  $x_1 = 0.2$ ,  $x_1 = 0.4$ ,  $x_1 = 0.6$  et  $x_1 = 0.8$ , comme le montre la Figure (3.4).

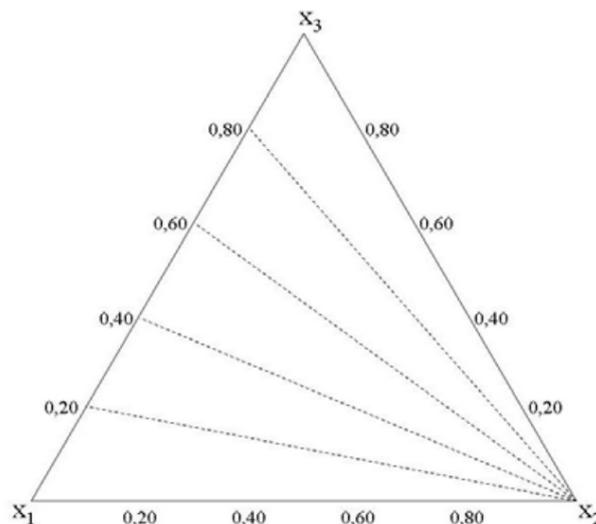


Figure 3. 4: Représentation des lignes de dilution utilisées pour mesurer l'enthalpie du mélange des systèmes ternaires

Le calcul de l'enthalpie de mélange du système ternaire résultant est effectué à partir de l'enthalpie de mélange mesurée le long de la ligne de dilution,  $H_{i+jk}^E$ , et de l'enthalpie de mélange du système binaire de départ,  $H_{jk}^E$ , suivant l'équation :

$$H_{ijk}^E = H_{i+jk}^E + (1 - x_i)H_{jk}^E \quad (3.6)$$

### II.3 Ajustement des données expérimentales.

Il existe plusieurs formules mathématiques proposées par différents auteurs pour se corréliser avec les données expérimentales liées aux fonctions thermodynamiques d'excès. Plus précisément, pour la fonction d'enthalpie de mélange,  $H^E$ , des expressions algébriques simples sont généralement utilisées, en raison de leurs capacités de reproduire assez précisément les résultats expérimentaux. Certaines de ces expressions sont des équations qui n'ont pas besoin d'attribuer une signification physique aux paramètres d'ajustement. D'autres sont des modèles basés sur une certaine interprétation de comportement moléculaire.

Parmi les équations, on trouve l'équation développée et modifiée par Redlich et Kister [4], couramment utilisé par de nombreux auteurs et qui est très employé pour ajuster des systèmes binaires:

$$H^E = \frac{x \cdot (1 - x) \cdot \sum_{i=1}^n A_i \cdot (2x - 1)^{i-1}}{1 + A_0 \cdot (2x - 1)} \quad (3.7)$$

Les coefficients  $A_i$  sont calculés par un ajustement des moindres carrés à l'aide d'un tableur sur Excel. Le nombre de coefficients à utiliser dans le développement de l'ajustement dépend généralement de la discrétion du chercheur et également de la forme de la courbe ainsi que la quantité et la qualité des données disponibles. Cependant, il existe différents critères mathématiques pour atteindre la plus grande objectivité à ce choix, comme par exemple le test-F (Fisher) (Bevington et Robinson [5]). Simultanément, pour obtenir une étude fiable et efficace sur les données expérimentales, différents paramètres de déviation ont été appliqués, tels que: l'écart absolu moyen, AAD, l'écart moyen quadratique,  $rms$ , la différence absolue maximale,  $\max | \Delta H^E |$ , et l'écart relatif maximal,  $\max ( | \Delta H^E | / H^E )$ , qui sont calculées par les équations suivantes:

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{H_{exp}^E - H_{calc}^E}{H_{exp}^E} \right| \quad (3.8)$$

$$rms = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (H_{exp}^E - H_{calc}^E)^2}{N - n_{par}} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

$$\max |\Delta H^E| = \max |H_{exp}^E - H_{calc}^E| \quad (3.10)$$

$$\max (|\Delta H^E| / H^E) = \max \left( \frac{|H_{exp}^E - H_{calc}^E|}{H_{exp}^E} \right) \quad (3.11)$$

Où;  $H_{exp}^E$ : Données expérimentales de  $H^E$ ;  $H_{calc}^E$ : Valeurs calculées de  $H^E$  en utilisant différentes équations et modèles;  $N$ : Nombre de données mesurées;  $n_{par}$ : Nombre de paramètres pour l'équation ou le modèle utilisé.

Différentes méthodes d'estimation de l'enthalpie de mélange des systèmes ternaires ont été proposées. Toutes ces méthodes nécessitent la connaissance des valeurs de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires constitutifs, à la même température. Il existe une formule simple, couramment utilisée, exprimée comme suit :

$$H_{123}^E = H_{12}^E + H_{13}^E + H_{23}^E + x_1 x_2 x_3 \Delta H_{123}^E \quad (3.12)$$

Où les termes  $H_{ij}^E$  correspondent à l'enthalpie de mélange calculée à partir des données expérimentales pour le système binaire  $i-j$  en utilisant les fractions molaires  $x_i$  et  $x_j$ , dans le système ternaire, et  $\Delta H_{123}^E$  est un terme de correction qui tient compte des effets ternaires. En général, une fonction de type polynomial est utilisée pour le terme ternaire par rapport à la composition du mélange ternaire, telle que:

$$\Delta H_{123}^E = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_1^2 + B_4 x_2^2 + B_5 x_1 x_2 + B_6 x_1^3 + B_7 x_2^3 + B_8 x_1^2 x_2 + B_9 x_1 x_2^2 + \dots \quad (3.13)$$

Où les paramètres  $B_i$  sont déterminés par un ajustement des moindres carrés.

Dans ce travail, deux variantes de l'expression précédente ont été utilisées. La première est une expression à huit coefficients de la forme:

$$\Delta H_{123}^E = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_1^2 + B_4x_2^2 + B_5x_1x_2 + B_6x_1^3 + B_7x_2^3 \quad (3.14)$$

La deuxième expression, proposée par Cibulka et *al.* [6] comme un cas particulier de l'équation de Morris et *al.* [7] de seulement trois coefficients ajustables, plus simple que la première et fréquemment utilisée dans la littérature:

$$\Delta H_{123}^E = B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3 \quad (3.15)$$

#### II.4 Calcul des incertitudes

Le calcul de l'incertitude de l'enthalpie de mélange calculé avec l'équation (3.5) a été effectué conformément au document EA-4/02 (1999) [7]. Par ailleurs, l'incertitude relative élargie ( $k = 2$ ) est de l'ordre de  $U_r(H^E) = 1\%$  (Aguilar [1], M'hamdi Alaoui [2] et Segovia *et al* [8]). Le Tableau (3.1) contient le calcul de l'incertitude de l'enthalpie de mélange.

Tableau 3. 1 : Calcul de l'incertitude de la mesure de l'enthalpie de mélange réalisée selon le document EA-4/02 [7]. Estimation de la mesure optimale

		Unités	Estimation	Diviseur	u(x) J.mol <sup>-1</sup>
U(Q <sub>nette</sub> )	Résolution	W	4 · 10 <sup>-6</sup>	2√3	0.8
	Répétabilité		5 · 10 <sup>-6</sup>	1	
	Non-linéarité		1.2 · 10 <sup>-4</sup>	1	
U(V <sub>1</sub> )	Précision	cm <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup>	2.5 · 10 <sup>-5</sup>	2	0.3
	Résolution		1.7 · 10 <sup>-5</sup>	2√3	
U(V <sub>2</sub> )	Précision	cm <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup>	2.5 · 10 <sup>-5</sup>	2	0.3
	Résolution		1.7 · 10 <sup>-5</sup>	2√3	
U(T)	Stabilité	K	1 · 10 <sup>-2</sup>	1	0.1
u(H <sup>E</sup> )		J.mol <sup>-1</sup>		k = 1	0.9
U(H <sup>E</sup> )	H <sup>E</sup> = 400	J.mol <sup>-1</sup>		k = 1	1.8
U(H <sup>E</sup> )		J.mol <sup>-1</sup> / J.mol <sup>-1</sup>		k = 1	5 · 10 <sup>-3</sup>

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons expliqué le principe de fonctionnement du calorimètre à flux isotherme utilisé pour la mesure de l'enthalpie de mélange à pression atmosphérique et à différentes températures, pour les différents mélanges binaires et ternaires formés par des éthers de glycol, des hydrocarbures et des alcools. Ainsi que, nous avons présenté la description de l'équipement, la procédure expérimentale et

mesure, la corrélation et l'ajustement de l'enthalpie de mélange par les différentes équations mathématiques, et la détermination de l'incertitude de l'équipement.

#### IV. Références

- [1] Aguilar F. Puesta en marcha de una técnica de equilibrio líquido vapor isóbaro e investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo, Thèse de doctorat, Universidad de Burgos (2010).
- [2] M'hamdi Alaoui F.E. Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental, Thèse de doctorat, Universidad de Burgos (2011).
- [3] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European cooperation for Accreditation, EA4-02, 1999.
- [4] Redlich, O.; Kister, A.T., *Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions*, Ind. & Eng. Chem. 1948, 40, 2, 345-348.
- [5] Bevington, P. R.; Robinson, D. K., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York (1992).
- [6] Cibulka, I., Collect. Czech. Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data. Chem. Comm. 1982, 47: 1414.
- [7] Morris, J.W.; Muluey, P.J.; Abbot, M.M.; Van Ness, H.C., Excess thermodynamic functions for ternary systems. I. Acetone-chloroform-methanol at 50.deg. J. Chem. Eng. Data. 1975. 20, 4, 403-405.
- [8] Segovia, J.J.; Martín, M.C.; Vega-Maza, D.; Chamorro, C.R.; Villamañán, M.A. Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter. J. Chem. Thermodynamics. 2009, 41, 759-763.



**Chapitre IV : RESULTATS  
EXPERIMENTAUX OBTENUS DE  
L'ENTHALPIE DE MELANGES DES  
FLUIDES COMPLEXES**

## Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

## **I. Introduction :**

Dans ce travail, des mesures ont été effectuées pour déterminer l'enthalpie de mélange à 298,15 K et à 313,15 K des systèmes binaires et ternaires formés par des glycols éthers, des hydrocarbures ou bien des alcools sélectionnés pour cette étude.

Les glycols éthers choisis pour cette étude sont 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-méthoxyéthanol, leurs choix reposent sur le fait qu'il ne sont pas beaucoup étudiés dans la littérature. La sélection des hydrocarbures a été réalisée avec des critères permettant la modélisation thermodynamique des carburants essence et diesel. Les hydrocarbures de substitution choisis sont : heptane, cyclohexane, isooctane, méthylcyclohexane et 1-hexène, qui sont représentatifs des familles suivantes : paraffines, cyclo-paraffines, iso-paraffines et oléfines. Les alcools choisis sont : 1-butanol, 2-butanol et 1-propanol.

Donc, les systèmes binaires étudiés à 298,15 K et 313,15 K sont :

Binaire B01 : 1-hexène (1) + heptane (2)

Binaire B02 : 1-hexène (1) + isooctane (2)

Binaire B03 : heptane (1) + méthylcyclohexane (2)

Binaire B04 : cyclohexane (1) + heptane (2)

Binaire B05 : isooctane (1) + méthylcyclohexane (2)

Binaire B06 : isooctane (1) + cyclohexane (2)

Binaire B07 : méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (2)

Binaire B08 : 1-hexène (1) + cyclohexane (2)

Binaire B09 : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)

Binaire B10 : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)

Binaire B11 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)

Binaire B12 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)

Binaire B13 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)

Binaire B14 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2)

## Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Binaire B15 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)

Binaire B16 : isooctane (1) + heptane (2)

Binaire B17 : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2)

Binaire B18 : 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2)

Binaire B19 : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2)

Binaire B20 : 1-hexène (1) + méthylcyclohexane (2)

Binaire B21 : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)

La détermination d'enthalpie de mélange des systèmes ternaires est effectuée à partir des données obtenues lors de la mesure des systèmes binaires formés par la combinaison des composants purs: glycol éther (1) + 1<sup>er</sup> hydrocarbure (2), glycol éther (1) + 2<sup>ème</sup> hydrocarbure (3), 1<sup>er</sup> hydrocarbure (2) + 2<sup>ème</sup> hydrocarbure (3) et à travers quatre lignes de dilution différentes, en balayant le triangle de composition, à partir d'un mélange binaire 1<sup>er</sup> hydrocarbure (2) + 2<sup>ème</sup> hydrocarbure (3) de composition connue, préalablement préparé, et en mélangeant dans la cellule de mesure avec le glycol éther (1). Dans cette étude, on a retenu ceux correspondant aux compositions de départ suivantes :  $x_I = 0,2$ ,  $x_I = 0,4$ ,  $x_I = 0,6$  et  $x_I = 0,8$ .

Les systèmes ternaires étudiés à 298,15 K et 313,15 K sont :

Ternaire T01 : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3)

Ternaire T02 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3)

Ternaire T03 : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) + 1-hexène (3)

Ternaire T04 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3)

Ternaire T05 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) + 1-hexène (3)

Les résultats expérimentaux de l'enthalpie de mélange  $H^E$  des systèmes binaires, ainsi que leurs ajustements correspondants en utilisant l'équation de Redlich-Kister, l'équation d'état de Peng-Robinson et les modèles de NRTL et UNIQUAC qui sont décrits dans le chapitre 2, sont représentés graphiquement et listés dans des tableaux trouvés dans l'Annexe 1. Dans les cas où des données expérimentales ont été trouvées

dans la littérature des mêmes systèmes, une comparaison a été faite avec les données obtenues dans ce travail.

Pour chacun des systèmes ternaires étudiés, les résultats expérimentaux obtenus,  $x_2 / x_3$ ,  $x_1$  et  $H^E$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sont représentés graphiquement et listés dans des tableaux trouvés dans l'Annexe 1. Pour ces systèmes ternaires, les ajustements des données expérimentales ont été effectués selon l'équation (3.12) en utilisant pour les termes  $H_{i,j}^E$  de l'expression (3.12) les coefficients de l'équation d'ajustement de Redlich-Kister calculés pour chacun des systèmes binaires  $i-j$ ; et le terme de correction des effets ternaires,  $\Delta H_{123}^E$ , qui est trouvé en utilisant les fonctions polynomiales des équations (3.14) et (3.15).

Une représentation bidimensionnelle de ces systèmes ternaires est réalisée, à partir des équations d'ajustement, et des coefficients calculés à l'aide de la projection des fonctions (Eq. 3.14) sous forme des courbes de niveau. Et les figures qui montrent la différence entre les valeurs expérimentales mesurées pour chacune des lignes de dilution et celles calculées par les modèles prédictifs de NRTL et UNIQUAC obtenus à partir de leurs équations d'ajustement respectives pour les systèmes binaires sont également présentées dans ce chapitre.

On note que la bibliographie utilisée dans ce travail est énumérée dans la section références.

## **II. Composés purs :**

Les produits nécessaires à la détermination expérimentale des enthalpies du mélange doivent être de grande pureté pour obtenir des résultats fiables. Le Tableau (4.1) fait référence à l'origine et à la pureté obtenues à partir de ses certificats d'analyse chromatographique.

Tableau 4. 1 : Caractéristiques des composés purs utilisés.

Composés purs	Formule Chimique	Pureté (mol%)	Numéro de CAS
2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$>99.0^1$	111-77-3
2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$>99.0^1$	111-90-0
2-méthoxyéthanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$>99.8^2$	109-86-4
1-Hexène	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$>99.3^3$	592-41-6
Méthylcyclohexane	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	$>99.0^2$	108-87-2
Cyclohexane	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$>99.0^1$	110-82-7
Heptane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$>99.0^1$	142-82-5
Isooctane	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$>99.5^1$	540-84-1
1-Butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	$>99.8^2$	71-36-3
2-Butanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$	$>99.0^2$	78-92-2
1-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$>99.7^2$	71-23-8

Déterminé par chromatographie en phase gazeuse par le fournisseur <sup>1</sup>Honeywell, <sup>2</sup>Sigma-Aldrich, <sup>3</sup>Arcos.

Dans le programme de mesure, il est nécessaire de fournir pour le calcul correct du débit molaire de chacune des pompes, les données caractéristiques des composés purs ou de leurs mélanges, telles que leurs masses molaires et les masses volumiques aux températures de gamme de pompage. Le Tableau (4.2) montre les valeurs utilisées dans ce travail. Les masses molaires ont été obtenues à partir des références fiables dans la littérature, et les masses volumiques aux températures de 298,15 K et 313,15 K ont été mesurées à l'aide du densimètre Anton Paar DSA 5000 M et comparées aux valeurs trouvées dans la littérature.

Tableau 4.2 : Propriétés des composés purs utilisés

Composés purs	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique à 298.15 K (kg/m <sup>3</sup> )	Masse volumique à 313.15 K (kg/m <sup>3</sup> )
2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol	120.15	1016.7 <sup>a</sup>	1002.6 <sup>b</sup>
2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol	134.18	985.2 <sup>b</sup>	971.8 <sup>b</sup>
2-méthoxyéthanol	76.09	959.8 <sup>b</sup>	946.0 <sup>b</sup>
1-Hexène	84.16	668.5 <sup>a</sup>	654.1 <sup>b</sup>
Méthylcyclohexane	98.19	765.1 <sup>a</sup>	751.9 <sup>b</sup>
Cyclohexane	84.16	773.9 <sup>a</sup>	759.6 <sup>b</sup>
Heptane	100.20	679.5 <sup>b</sup>	666.6 <sup>b</sup>
Isooctane	114.23	687.8 <sup>b</sup>	675.3 <sup>b</sup>
1-Butanol	74.12	805.5 <sup>b</sup>	793.9 <sup>b</sup>
2-Butanol	74.12	801.8 <sup>b</sup>	789.1 <sup>b</sup>
1-Propanol	60.09	799.1 <sup>b</sup>	787.0 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (Riddick et al. 1986), <sup>b</sup> (densimètre Anton Paar DSA 5000 M).

### III. Mesures des systèmes binaires et ternaires

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de la mesure de l'enthalpie de mélange avec le calorimètre à flux isotherme pour les systèmes binaires et ternaires formés par des composés purs à 298,15 K et à 313,15 K ainsi que les paramètres des équations utilisé pour l'ajustement des données expérimentales d'enthalpie de mélange sont présentés ci-dessous.

### III.1 Partie 1 : Systèmes binaires Hydrocarbure (1) + Hydrocarbure (2).

#### III.1.1 Résultats expérimentaux et ajustement

Tableau 4.3 : Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes Binaires 1-hexène (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2) à 298,15 K.

Systèmes Binaires <sup>a</sup>			
1-Hexène (1) + heptane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	245.4875	0.1694	-218.8
$A_1$	17.2	-0.0610	292.5
$A_2$	-4.7		
$A_3$	2.0		
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.2	0.6	0.5
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	0.2	0.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.5	0.5
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	1.7%	3.8%	3.6%
1-Hexène (1) + isooctane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	223.5741	0.2226	-163.1
$A_1$	23.9	-0.1138	221.3
$A_2$	-1.4		
$A_3$	4.3		
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.3	0.6	0.6
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	0.1	0.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.4	0.5
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	4.5%	6.7%	7.0%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres: NRTL  $A_0 = \tau_{12}$  et  $A_1 = \tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_0 = \Delta u_{12}$ ;  $A_1 = \Delta u_{21}$ .

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.4 : Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 1-hexène (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2), heptane (1) + méthylcyclohexane (2), cyclohexane (1) + heptane (2), isooctane (1) + méthylcyclohexane (2), isooctane (1) + cyclohexane (2) et méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (1).

Systèmes Binaires <sup>a</sup>			
1-Hexène (1) + heptane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_o$	225.7629	0.1595	-230.4
$A_1$	16.2	-0.0642	301.0
$A_2$	-4.8		
$A_3$			
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.2	0.7	0.6
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	0.3	0.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.7	0.6
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	4.7%	6.8%	6.6%
1-Hexène (1) + isooctane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_o$	210.4970	0.2306	-153.6
$A_1$	22.3	-0.1288	206.9
$A_2$	6.5		
$A_3$	12.4		
$A_4$	-18.0		
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.1	0.9	1.0
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	0.3	0.3
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.5	0.7	0.7
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	2.6%	10.5%	11.0%
Heptane (1) + méthylcyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_o$	95.5892	-0.2398	-397.4
$A_1$	-20.9955	0.3246	490.5
$A_2$	-14.6096		
$A_3$	-25.7697		
$A_4$	12.8298		
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.05	2.4	0.2
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	0.6	0.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.6	1.0	0.8
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	6.1%	25.8%	10.7%

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.4 (suite). Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 1-hexène (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2), heptane (1) + méthylcyclohexane (2), cyclohexane (1) + heptane (2), isooctane (1) + méthylcyclohexane (2), isooctane (1) + cyclohexane (2) et méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (1).

Systèmes Binaires <sup>a</sup>			
Cyclohexane (1) + heptane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_o$	890.3268	0.7355	462.2
$A_1$	307.0	-0.2152	-230.6
$A_2$	122.0		
$A_3$	13.6		
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.3	0.9	0.1
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.2	2.5	1.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.1	3.9	2.5
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	2.7%	3.7%	1.3%
Isooctane (1) + méthylcyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_o$	208.3252	-0.0198	-332.5
$A_1$	-7.4	0.1018	427.1
$A_2$	-23.4		
$A_3$			
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.1	2.1	1.6
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.8	1.1	1.0
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.8	2.5	2.3
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	7.9%	16.7%	15.3%
Isooctane (1) + cyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_o$	724.58	-0.0997	-496.8
$A_1$	-126.9	0.4368	797.0
$A_2$	-12.2		
$A_3$			
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	0.1	0.7	0.2
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.4	0.9	0.6
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.6	1.6	1.0
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	1.8%	4.0%	1.9%

Tableau 4.4 (suite). Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 1-hexène (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2), heptane (1) + méthylcyclohexane (2), cyclohexane (1) + heptane (2), isooctane (1) + méthylcyclohexane (2), isooctane (1) + cyclohexane (2) et méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (1).

Systèmes Binaires <sup>a</sup>			
Méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	94.6295	0.3550	263.8
$A_1$	34.0	-0.2615	-222.6
$A_2$	-12.1		
$A_3$	2.1		
$A_4$	-8.8		
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD( $ \Delta H^E /H^E$ )/%	1.9	2.4	3.9
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.1	0.7	0.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.2	1.2	1.5
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	1.9%	24.2%	31.6%

<sup>a</sup> Equivalence entre les paramètres: NRTL  $A_0=\tau_{12}$  et  $A_1=\tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_0=\Delta u_{12}$ ;  $A_1=\Delta u_{21}$ .

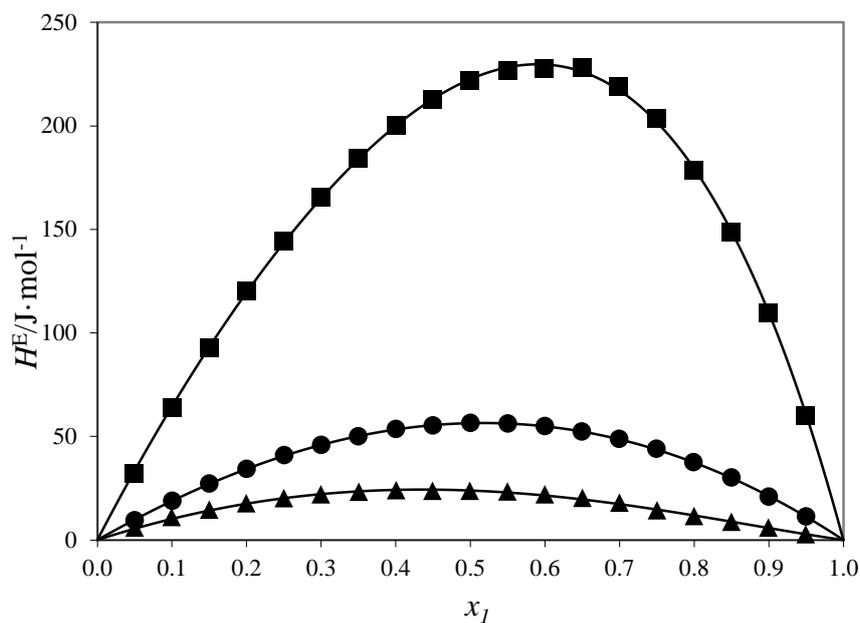


Figure 4. 1 : Enthalpie de mélange  $H^E$  des systèmes heptane + hydrocarbures. À  $T = 313.15$  K: (■), cyclohexane (1) + heptane (2); (●), 1-hexène (1) + heptane (2); (▲), heptane (1) + méthylcyclohexane (2). (—), les valeurs calculées à 313.15 K avec l'équation de Redlich-Kister.

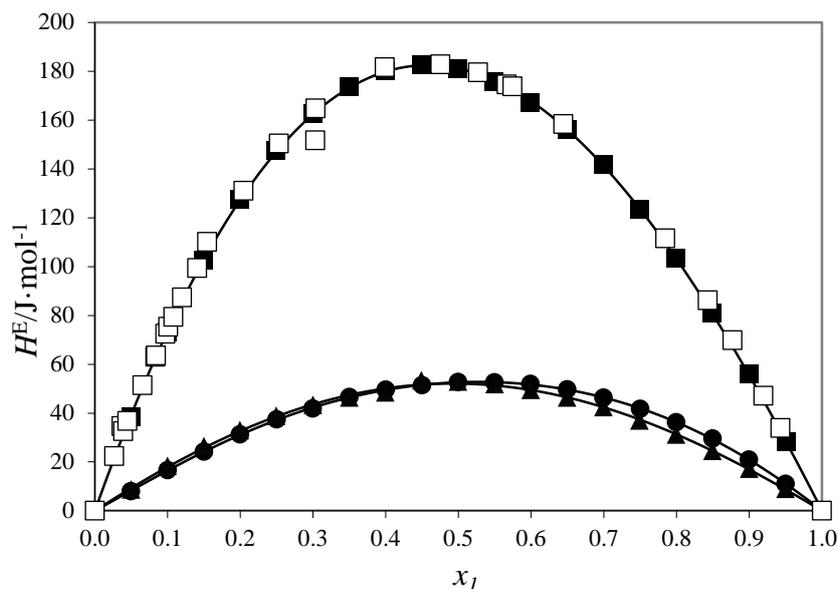


Figure 4. 2 :Enthalpie de mélange  $H^E$  des systèmes isooctane + hydrocarbures. À  $T = 313.15 \text{ K}$ : (■), isooctane (1) + cyclohexane (2), présent travail; (□), Harsted et al. [1]; (●), 1-hexène (1) + isooctane (2), présent travail; (▲), isooctane (1) + méthylcyclohexane (2), présent travail. (—), valeurs calculées à  $313.15 \text{ K}$  avec l'équation de Redlich-Kister.

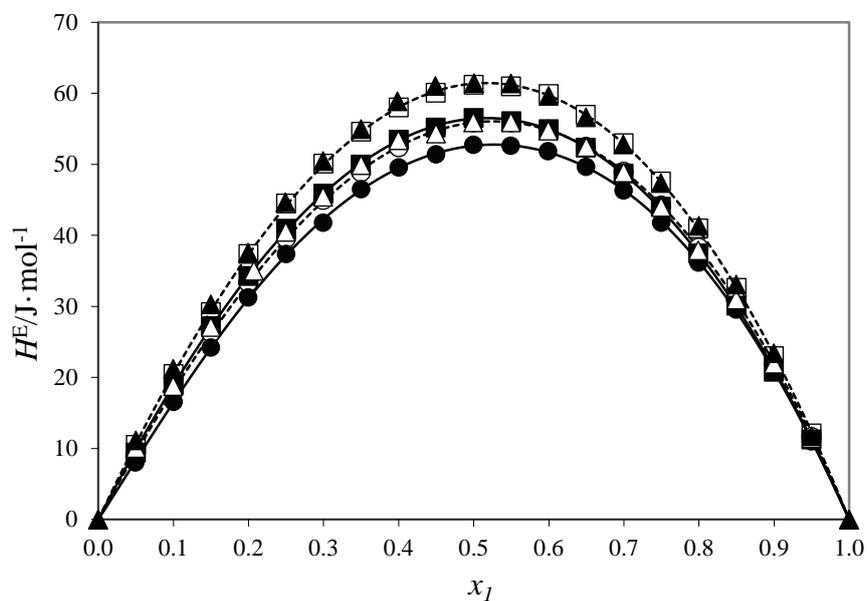


Figure 4. 3 :Enthalpie de mélange  $H^E$  des systèmes 1-hexène + hydrocarbures. À  $T = 298.15 \text{ K}$ : (□), 1-hexène (1) + heptane (2), présent travail; (▲), Wang et al [2]; (○), 1-hexène (1) + isooctane (2), présent travail; (Δ), Wang et al. [3]. À  $T = 313.15 \text{ K}$ : (■), 1-hexène (1) + heptane (2), présent travail; (●), 1-hexène (1) + isooctane (2), présent travail. (----), les valeurs calculées à  $298.15 \text{ K}$  avec l'équation de Redlich-Kister. (—), les valeurs calculées à  $313.15 \text{ K}$  avec l'équation de Redlich-Kister.

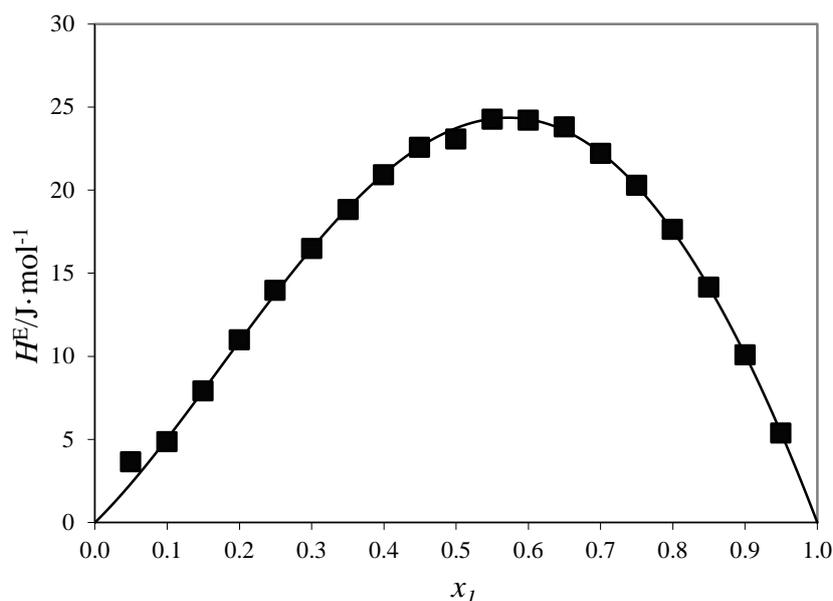


Figure 4. 4 : Enthalpie de mélange  $H^E$  du système méthylcyclohexane + cyclohexane. À  $T = 313.15 \text{ K}$ : (■), méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (2), présent travail. (—), les valeurs calculées à  $313.15 \text{ K}$  avec l'équation de Redlich-Kister.

### III.1.2 Discussion

Le terme d'enthalpie de mélange reflète la non-idéalité de la solution finale et donne une explication sur les effets enthalpiques [4]. En effet, les différences de forme et de taille entre des molécules et les différentes natures d'interactions entre elles sont impactées par la variation de température ou de pression; ces facteurs peuvent déterminer l'augmentation ou la baisse de la quantité d'enthalpie de mélange. Dans ce contexte, on remarque dans cette partie, lorsque la température augmente de  $298,15 \text{ K}$  à  $313,15 \text{ K}$  pour les mélanges binaires 1-hexène (1) + heptane (2) et 1-hexène (1) + isooctane (2), l'enthalpie de mélange diminue. La formation de complexe spécifique contribue à donner des valeurs négatives de l'enthalpie de mélange  $H^E$ , tandis que la dissociation contribue avec des valeurs positives. Dans cette partie, il a été constaté que le processus de mélange est endothermique pour tous les systèmes binaires. Ce comportement suggère avoir une faible interaction entre les molécules du composant des mélanges non polaires. Des valeurs positives plus élevées de  $H^E$  ont été trouvées dans le mélange binaire heptane (1) + cyclohexane (2), ce qui suggère que la force de dispersion à longue portée est significative dans ce cas.

Les hydrocarbures utilisés dans cette partie, chacun d'eux représente un type de surface: aliphatique linéaire (heptane et 1-hexène), aliphatique à chaîne ramifiée (isooctane),

aliphatique cyclique (cyclohexane) et aliphatique cyclique ramifié (méthylcyclohexane). Afin de faciliter la discussion, nous avons résumé sur la Figure (1) les systèmes binaires constitués par cyclohexane (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + heptane (2) et heptane (1) + méthylcyclohexane (2), puis sur la Figure (2), les systèmes binaires composés par isooctane (1) + cyclohexane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2) et isooctane (1) + méthylcyclohexane (2). Les mélanges composés de 1-hexène (1) + heptane (2) et 1-hexène (1) + isooctane (2) sont illustrés sur la Figure (3), et enfin, le système binaire contenant méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (2) est présenté sur la Figure (4).

Pour les mélanges binaires constitués d'heptane + hydrocarbures comme le montre la Figure (1), la comparaison montre une forte diminution de l'enthalpie de mélange  $H^E$ , observée pour le système binaire heptane (1) + méthylcyclohexane (2), par rapport au système cyclohexane (1) + heptane (2), en raison de l'introduction d'un groupe méthyle ( $-\text{CH}_3$ ) dans la molécule de cyclohexane qui a eu un impact significatif sur la valeur de  $H^E$ , avec une différence de  $198 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La comparaison montre les valeurs de  $H^E$  qui changent progressivement dans l'ordre suivant :



Le même comportement de l'heptane + hydrocarbures a été observé avec les mélanges binaires constitués d'isooctane avec d'autres hydrocarbures (cyclohexane, méthylcyclohexane et 1-hexène) comme le montre la Figure (2). Démontrant que l'isooctane (1) + cyclohexane (2) a dépassé les autres mélanges avec un écart important d'enthalpie. Par conséquent, les valeurs de  $H^E$  de ces mélanges augmentent selon la séquence :



En ce qui concerne le système binaire contenant 1-hexène (1) + heptane (2), il semble que le 1-hexène garde le même comportement lorsqu'il est mélangé à l'isooctane, comme le montre la Figure (3). Les valeurs d'enthalpie de mélange  $H^E$  des deux systèmes binaires 1-hexène (1) + heptane (2) et 1-hexène (1) + isooctane (2) sont plus proches à 298,15 K et 313,15 K, et la variation de température de 298,15 K à 313,15 K indique une diminution de la quantité d'enthalpie de mélange. On peut en déduire qu'une surface aliphatique linéaire avec une autre surface aliphatique à chaîne ramifiée ne peut pas produire de fortes interactions intermoléculaires comme avec une surface

aliphatique cyclique, alors qu'avec une surface aliphatique cyclique ramifiée, il n'y a que des interactions intermoléculaires faibles.

On peut en déduire qu'une surface aliphatique linéaire (heptane ou 1-hexène) ou à chaîne ramifiée (isooctane) avec une surface aliphatique cyclique ramifiée (méthylcyclohexane) ne peut produire que des faibles interactions intermoléculaires qui influencent négativement sur les valeurs d'enthalpie de mélange, et aussi avec le même type de surface (aliphatique linéaire ou à chaîne ramifiée) qui donne encore une interaction faible résultant également une faible valeur de  $H^E$ , tandis que contre une surface aliphatique cyclique, on note que les valeurs de  $H^E$  sont élevées en raison de fortes interactions intermoléculaires en comparant avec les autres types de surfaces des hydrocarbures, enfin tous les systèmes binaires qui ne contiennent que des hydrocarbures montrent des interactions faibles étant comparées à d'autres fluides complexes comme les éthers, les éthers de glycols qui contiennent des groupements d'oxygène permettant de donner de fortes interactions intermoléculaires avec des valeurs élevées de  $H^E$ .

#### Comparaison avec les données de la littérature

Pour le système binaire 1-hexène (1) + heptane (2), à 298,15 K, l'écart moyen absolu (AAD) était de 0,8% entre les données de la littérature de l'enthalpie de mélange (Wang et *al.* [2]) et les données de l'enthalpie de mélange calculées avec nos corrélations à la même température et composition (Figure (3)), tandis que à 313,15 K, aucun résultat n'était trouvé pour le système binaire étudié dans la littérature pour comparer nos données expérimentales.

Ensuite, pour le système binaire 1-hexène (1) + isooctane (2), nous avons comparé nos données expérimentales à 298,15 K avec les données rapportées par Wang et *al.* [3], et nous avons trouvé un écart absolu moyen (AAD) de 0,9%, ce qui montre un excellent accord (Figure (3)). Aucune référence pour ce mélange n'existe dans la littérature à  $T = 313,15$  K.

Pour les systèmes binaires cyclohexane (1) + heptane (2) et heptane (1) + méthylcyclohexane (2) étudiés à 313,15 K, aucune donnée expérimentale de l'enthalpie de mélange n'a été trouvée dans la littérature.

Pour le système binaire isooctane (1) + cyclohexane (2) étudié à 313.15 K dans ce travail, l'écart moyen absolu (AAD) entre les données expérimentales de l'enthalpie de mélange générées par Harsted et *al.* [1] et les données de l'enthalpie de mélange calculées avec nos corrélations à la même température et composition était 0,8% (Figure (2)). Par contre, aucune référence bibliographique n'a été trouvée pour les systèmes binaires : isooctane (1) + méthylcyclohexane (2) et méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (2) à 313.15 K.

### III.2 Partie 2 : Systèmes ternaires 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3).

#### III.2.1 Résultats expérimentaux et ajustement

Tableau 4.5 : Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) and 1-hexène (1) + cyclohexane (2) à 298.15 K.

Systèmes Binaires <sup>a</sup>			
1-Hexène (1) + cyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	0.2854	-0.1330	-159.6
$A_1$	931.2	0.6370	391.1
$A_2$	29.1		
$A_3$	5.2		
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.30	
rms $\Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	0.1	1.3	0.6
Max $ \Delta H^E  / J \cdot mol^{-1}$	0.3	2.1	0.9
Max $( \Delta H^E  / H^E)$	0.8%	2.8%	1.2%
2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	0.9184	2.1289	82.6
$A_1$	4033.6	2.8933	762.6
$A_2$	3364.5		
$A_3$	1650.9		
$A_4$	1103.0		
$\alpha_{12}$		0.29	
rms $\Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	4.8	15.2	82.8
Max $ \Delta H^E  / J \cdot mol^{-1}$	10.9	42.3	166.3
Max $( \Delta H^E  / H^E)$	3.3%	17.9%	40.9%

<sup>a</sup> Equivalence entre les paramètres: NRTL  $A_0 = \tau_{12}$  et  $A_1 = \tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_0 = \Delta u_{12}$ ;  $A_1 = \Delta u_{21}$ .

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.6 : Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2), 1-hexène (1) + cyclohexane (2) à 313.15 K.

Systèmes Binaires <sup>a</sup>			
1-Hexène (1) + cyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	-0.1491	-0.1596	-188.1
$A_1$	859.6	0.6111	407.5
$A_2$	-345.6		
$A_3$	112.2		
$A_4$	-49.2		
$\alpha_{12}$		0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.3	1.5	0.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.5	3.0	1.7
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.5%	3.5%	1.7%
2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	0.7691	2.0012	44.5
$A_1$	4643.1	2.9494	954.2
$A_2$	3139.9		
$A_3$	1363.7		
$A_4$			
$\alpha_{12}$		0.27	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.4	19.0	77.6
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	6.0	42.7	157.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	3.3%	16.3%	36.0%
2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	0.9422	2.9633	901.1
$A_1$	5051.3	3.4310	326.1
$A_2$	4869.4		
$A_3$	2800.7		
$A_4$	1594.5		
$\alpha_{12}$		0.24	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	10.5	28.4	120.3
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	17.2	77.9	252.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	7.4%	23.6%	47.8%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres: NRTL  $A_0 = \tau_{12}$  et  $A_1 = \tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_0 = \Delta u_{12}$ ;  $A_1 = \Delta u_{21}$ .

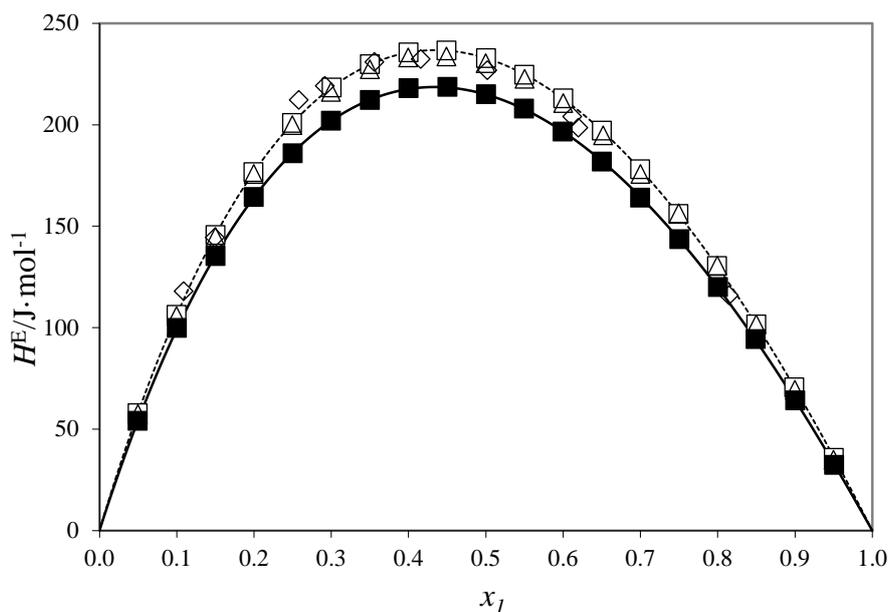


Figure 4. 5 :Enthalpie de mélange  $H^E$  de 1-hexène (1) + cyclohexane (2). À  $T = 298.15 \text{ K}$ : ( $\square$ ), données expérimentales; ( $\Delta$ ), données de la Réf. [5]; ( $\diamond$ ), données de la Réf. [6]; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister. À  $T = 313.15 \text{ K}$ : ( $\blacksquare$ ), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister.

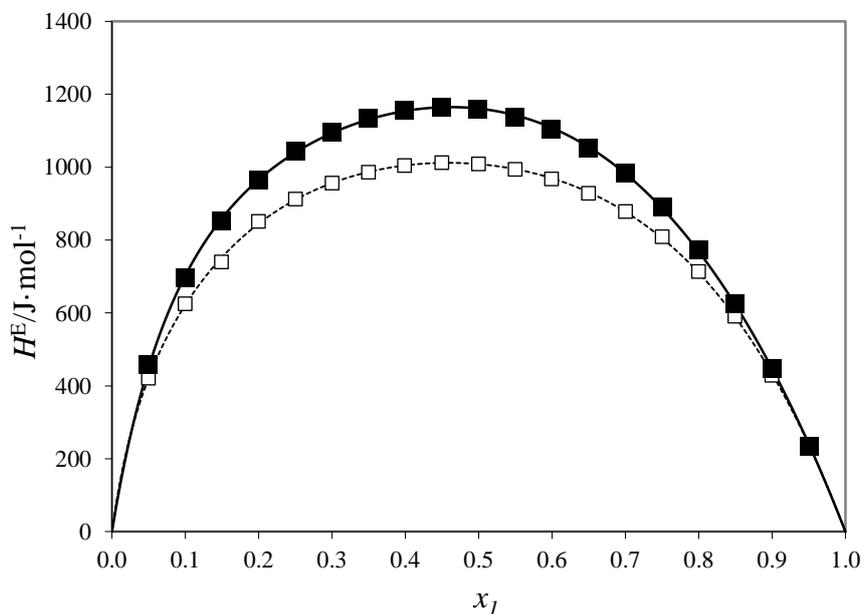


Figure 4. 6 :Enthalpie de mélange  $H^E$  de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2). À  $T = 298.15 \text{ K}$ : ( $\square$ ), données expérimentales; (---), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister. À  $T = 313.15 \text{ K}$ : ( $\blacksquare$ ), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister.

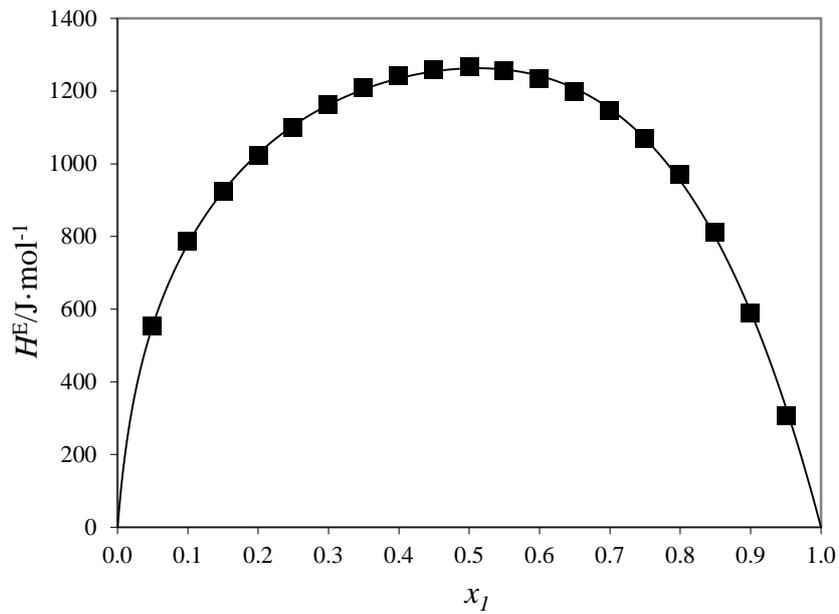


Figure 4. 7 : Enthalpie de mélange  $H^E$  de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2). À  $T = 313.15$  K: (■), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister.

Tableau 4.7 : Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour le système ternaire étudié 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à 313,15 K.

Corrélation <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.14)	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.15)	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	-3448.6	1852.6	0.6750	660.9
$B_1$	-4760.7	-926.0	1.8018	12515.0
$B_2$	72788.9	5837.9	-0.3695	-21.7
$B_3$	33482.6		0.8604	249.9
$B_4$	-193739.2		4.0366	1163.5
$B_5$	-25698.0		0.0375	210.0
$B_6$	-35553.1			
$B_7$	150211.0			
$\alpha$			0.16	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	27.7	34.0	58.5	51.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	118.0	138.7	142.6	158.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	15.1%	17.7%	19.8%	26.8%

Tableau 4.7 (suite). Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour le système ternaire étudié 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à 313,15 K.

Prédiction <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
$B_0$	2.4454	-95.4
$B_1$	3.3899	1109.4
$B_2$	0.3463	197.5
$B_3$	135.5373	17680.4
$B_4$	3.0333	2935.1
$B_5$	2.4016	-578.0
$\alpha_{12}$	0.27	
$\alpha_{13}$	0.24	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	42.8	70.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	122.3	143.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	23.4%	46.4%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres: NRTL  $B_0 = \tau_{12}$ ;  $B_1 = \tau_{21}$ ;  $B_2 = \tau_{13}$ ;  $B_3 = \tau_{31}$ ;  $B_4 = \tau_{23}$ ;  $B_5 = \tau_{32}$ ; UNIQUAC  $B_0 = \Delta u_{12}$ ;  $B_1 = \Delta u_{21}$ ;  $B_2 = \Delta u_{13}$ ;  $B_3 = \Delta u_{31}$ ;  $B_4 = \Delta u_{23}$ ;  $B_5 = \Delta u_{32}$ .

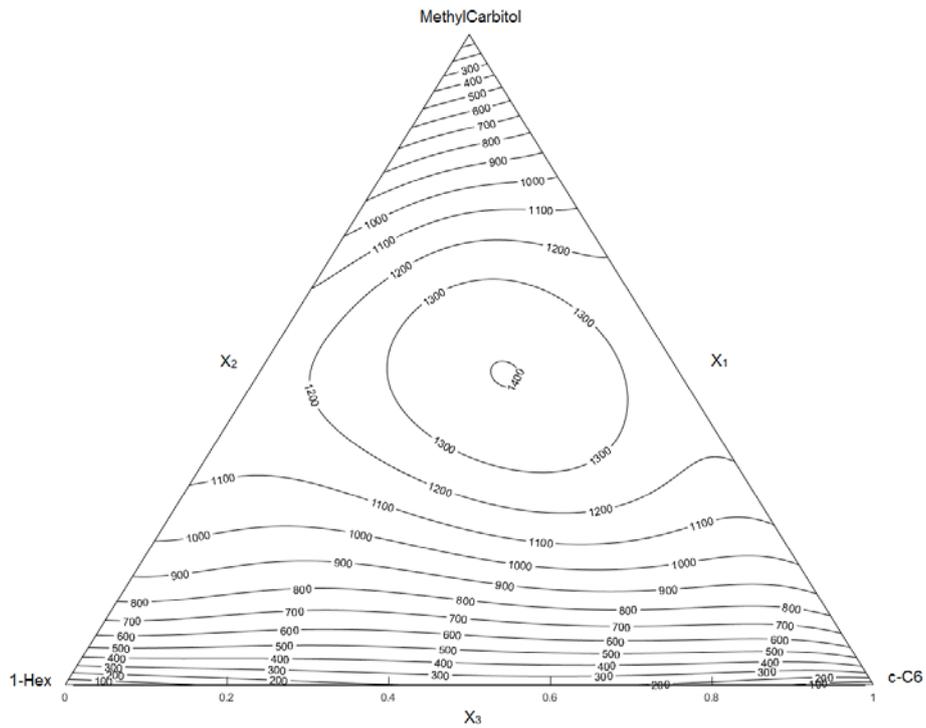


Figure 4.8 : Contours pour les valeurs de  $H_{123}^E$  du système 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à  $T = 313.15$  K.

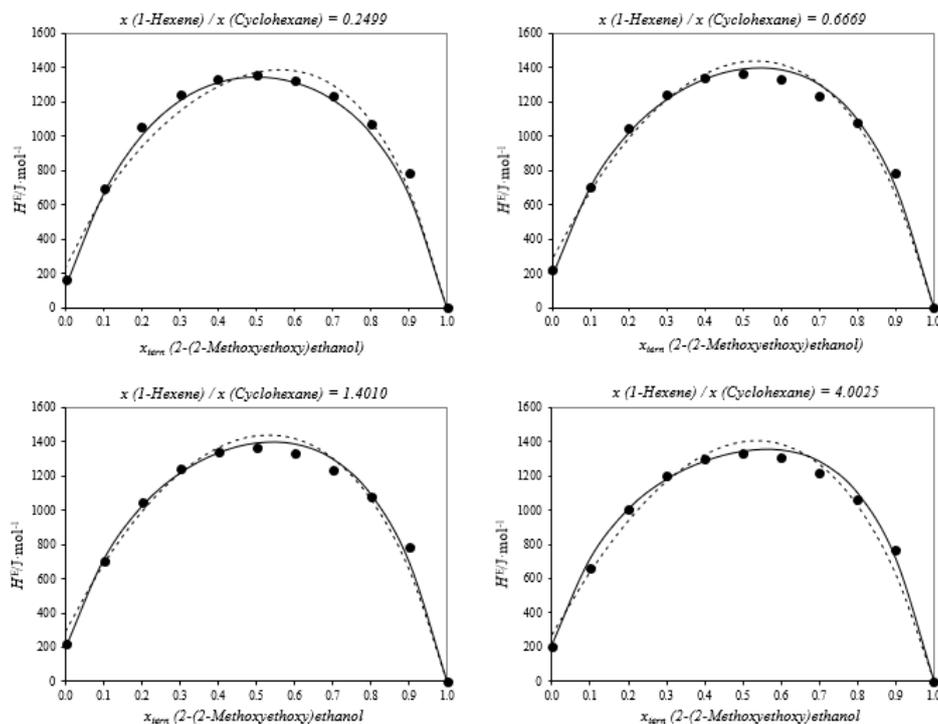


Figure 4. 9 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à  $T = 313.15$  K: (●), données expérimentales; (—), modèle NRTL; (---), modèle UNIQUAC.

### III.2.2 Discussion

Tous les mélanges binaires et ternaires étudiés dans cette partie présentent un comportement endothermique ( $H^E > 0$ ) sur toute la gamme de composition et la gamme de température étudiée (298,15 et 313,15) K. On observe que pour les mélanges hydrocarbure – hydrocarbure (1-hexène (1) + cyclohexane), la quantité d'enthalpie de mélange diminue avec l'augmentation de la température de 298,15 K à 313,15 K tandis que pour les mélanges alcoxyéthanol-hydrocarbure (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol + 1-hexène), la quantité d'enthalpie augmente. La diminution ou l'augmentation au niveau de la quantité d'enthalpie de mélange est due à l'effet de la non-idéalité du mélange qui se révèle lorsque les molécules composant le mélange sont différentes en termes de taille, de forme et d'interactions qu'elles exercent les unes sur les autres [4]. Lorsque les molécules sont peu polaires, peu associées et suffisamment semblables du point de vue de leurs formes et tailles (par exemple, mélanges hydrocarbure - hydrocarbure) et lorsque le changement de phase ne se produit pas pendant le processus de mélange, les valeurs de l'enthalpie  $H^E$  sont très faibles par rapport aux valeurs élevées de  $H^E$  obtenues par d'autres mélanges comme alcoxyéthanol-hydrocarbure et alcool-hydrocarbure, dont leurs molécules sont auto-associées et forment des liaisons d'hydrogène

intermoléculaires. Les valeurs d'enthalpie de mélange  $H^E$  qui sont significativement plus élevées sont trouvées plus précisément dans les mélanges type alkoxyethanol-hydrocarbure (par exemple, dans ce travail: 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol avec 1-hexène ou cyclohexane), en comparaison avec les valeurs des mélanges homomorphes constitués par les alcanols avec les mêmes hydrocarbures étudiés (1-hexène et cyclohexane) qui sont publiées par notre groupe [7-9], suggèrent que les mélanges contenant du n-alkoxyethanol ont des liaisons hydrogène intermoléculaires qui se forment entre les groupes O et OH du même cellosolve [10-11]; et ont également des fortes interactions dipolaires, et qui sont en fait plus importantes que celles des mélanges constitués par des alcanols. Cela peut être dû à un moment dipolaire plus important du n-alkoxyethanol par rapport à ceux des alcanols homomorphes [12], ou à la formation des liaisons hydrogène intramoléculaires mentionnées qui peuvent renforcer ces interactions dipolaires à mesure que les molécules deviennent plus anisotropes [11]. Les courbes d'enthalpie de mélange pour les mélanges alkoxyethanol-hydrocarbure sont plus symétriques que celles des solutions alcooliques, qui sont biaisées vers une faible concentration du composé auto-associé. Ceci démontre également que la contribution aux propriétés thermodynamiques des interactions dipôle-dipôle est plus élevée dans les solutions avec les alkoxyethanols que dans les mélanges correspondants avec les alcanols homomorphes [13].

#### Comparaison avec les données de la littérature

Concernant le système binaire 1-hexène (1) + cyclohexane (2) étudié à 298.15 et 313.15 K, la comparaison avec les données d'enthalpie de mélange rapportées par Zhaohui et *al.* [5] et Letcher et *al.* [6] à 298.15 K, montrent que nos données expérimentales concordent respectivement à 0,65% et 5%. Par contre, aucune référence n'a été trouvée dans la littérature de ce binaire à  $T = 313,15$  K et aussi pour le système binaire 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) étudié à 298.15 et 313.15 K, et le système binaire 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) à 313.15 K, ainsi que, pour le système ternaire 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2) + cyclohexane (3) à 313.15 K.

### III.3 Partie 3 : Systèmes binaires 2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure

(2).

#### III.3.1 Résultats expérimentaux et ajustement

Tableau 4.8 : Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) and 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) à (298.15 et 313.15) K.

Systèmes binaires			
298.15 K	22EEE (1) + 1-Hex (2) <sup>a</sup>	22EEE (1) + cC6 (2) <sup>a</sup>	22EEE (1) + McC6 (2) <sup>a</sup>
$A_0$	0.8642	0.9296	0.9137
$A_1$	3719.1	4230.0	4316.5
$A_2$	2415.2	3354.0	3536.1
$A_3$	345.95	1277.7	1378.6
$A_4$		1250.8	782.06
$A_5$		401.56	
AAD (%)	0.3%	0.2%	0.3%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.9	1.9	2.5
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.4	3.8	3.7
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	2.8%	0.8%	2.2%
313.15 K	22EEE (1) + 1-Hex (2) <sup>a</sup>	22EEE (1) + cC6 (2) <sup>a</sup>	22EEE (1) + McC6 (2) <sup>a</sup>
$A_0$	0.8724	0.9502	0.8319
$A_1$	4142.2	5221.7	4996.9
$A_2$	2567.7	4401.8	3589.1
$A_3$	193.42	860.91	1054.5
$A_4$		-525.86	
$A_5$		-1195.5	
AAD (%)	0.5%	0.7%	0.5%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.4	6.2	4.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.3	9.2	5.8
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	6.2%	5.5%	4.2%

<sup>a</sup> 22EEE: 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol; 1-Hex: 1-hexène; cC6: cyclohexane; McC6: méthylcyclohexane.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.9 : Données des composants purs pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78).

Composés purs	$T_c$ (K) <sup>a</sup>	$P_c$ (bar) <sup>a</sup>	$\omega^a$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol	656.0	30.53	0.700
1-hexène	504.0	32.10	0.286
Cyclohexane	553.8	40.80	0.208
Méthylcyclohexane	572.1	34.80	0.236

<sup>a</sup> Ref. [28].

Tableau 4.10 : Valeurs des paramètres ajustés  $A_{12}$  and  $B_{12}$  (Eq. (2.22)) pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78) et la valeur de la fonction objective correspondante (Eq. (2.23)) les systèmes binaires étudiés à  $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$  :

Systèmes binaires	$A_{12}$ (MPa)	$B_{12}$ (MPa)	$F_{obj}$ (%)	AAD (%)
T = 298.15 K				
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)	1978.29	-	0.96	18.2%
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)	2769.74	-	0.69	13.3%
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)	2402.29	-	0.62	13.5%
T = 313.15 K				
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)	2224.70	-93.62	1.04	18.8%
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)	3554.39	5731.73	0.76	14.6%
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)	2788.49	1352.25	0.63	13.4%

Tableau 4.11 : Valeurs du paramètre ajusté dépendant de la température  $k_{12}$  (Eq. (2.22)) de l'équation d'état Peng-Robinson (PPR-78) à  $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$  :

Systèmes binaires	$k_{12}(T)$	
	298.15 K	313.15 K
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)	2.44	2.98
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)	3.05	3.91
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)	2.82	3.45

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.12 : Ensemble de paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) at (298.15 and 313.15) K.

Systèmes binaires <sup>a</sup>				
22EEE (1) + 1-Hex (2) <sup>b</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	1.5835	1.3536	-213.8	-250.5
$A_1$	3.0441	2.7173	1130.5	1313.9
$\alpha_{12}$	0.30	0.30		
AAD (%)	4.6%	3.7%	7.9%	7.2%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	29.9	18.4	49.8	51.7
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	56.6	45.1	113.8	120.1
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	18.5%	18.1%	33.6%	32.0%
22EEE (1) + cC6 (2) <sup>b</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	2.1037	1.8120	241.8	436.0
$A_1$	3.0927	2.9422	778.2	791.7
$\alpha_{12}$	0.28	0.25		
AAD (%)	2.8%	4.8%	9.9%	6.6%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	29.0	29.0	94.7	63.1
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	81.5	65.9	175.0	148.0
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	17.6%	23.8%	37.7%	33.9%
22EEE (1) + McC6 (2) <sup>b</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	1.9856	2.0012	452.8	438.2
$A_1$	2.8036	3.0703	543.5	737.1
$\alpha_{12}$	0.29	0.26		
AAD (%)	3.1%	3.7%	10.4%	8.6%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	19.0	23.5	77.6	73.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	49.0	55.2	161.1	159.1
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	19.9%	18.8%	39.5%	35.3%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres: NRTL  $A_0 = \tau_{12}$  et  $A_1 = \tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_0 = \Delta u_{12}$ ;  $A_1 = \Delta u_{21}$ .

<sup>b</sup> 22EEE: 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol; 1-Hex: 1-hexène; cC6: Cyclohexane; McC6: Méthylcyclohexane.

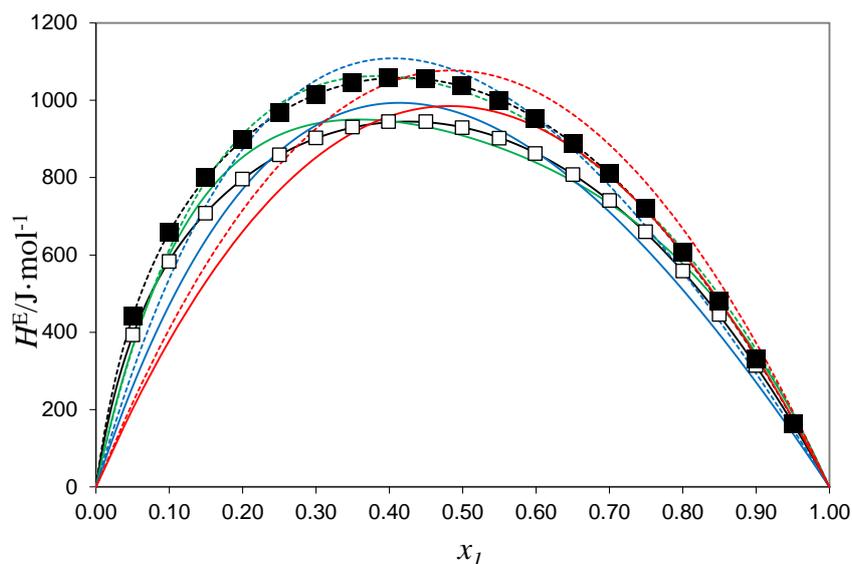


Figure 4. 10 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2). À  $T = 298.15\text{ K}$ : ( $\square$ ), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (· · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15\text{ K}$ : ( $\blacksquare$ ), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (- - - -), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (- · · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

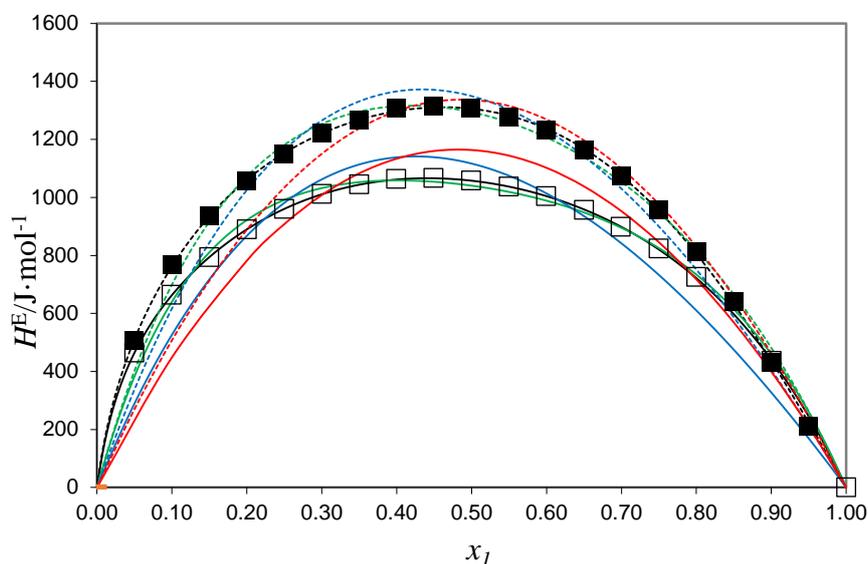


Figure 4. 11 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2). À  $T = 298.15\text{ K}$ : ( $\square$ ), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (· · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15\text{ K}$ : ( $\blacksquare$ ), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (- - - -), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (- · · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

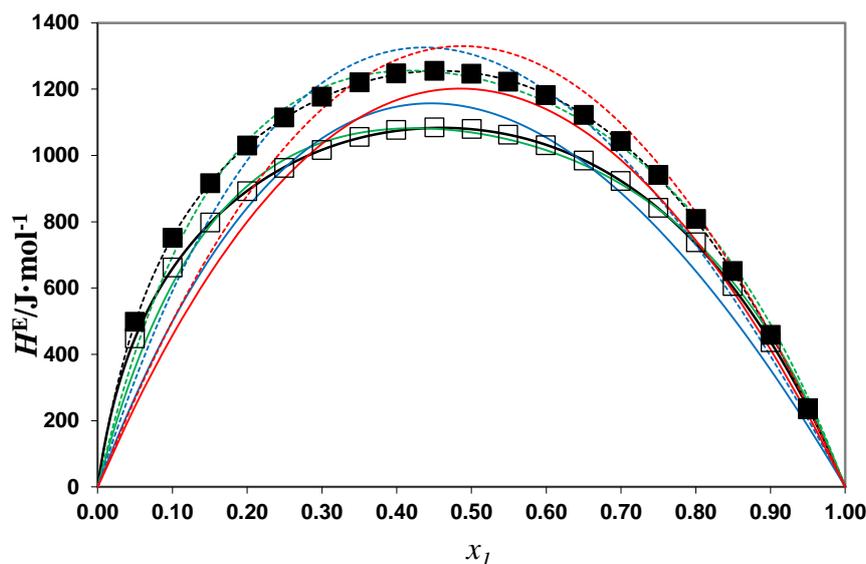


Figure 4. 12 : Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2). À  $T = 298.15 \text{ K}$ : ( $\square$ ), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15 \text{ K}$ : ( $\blacksquare$ ), données expérimentales; (---), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (---), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (---), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

### III.3.2 Discussion

Tous les systèmes binaires étudiés, (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 1-hexène, + cyclohexane, + méthylcyclohexane), présentent un comportement endothermique avec le signe positif de  $H^E$  sur toute la gamme des fractions molaires et la gamme de température étudiée. Les valeurs d'enthalpie de mélange  $H^E$  de tous les mélanges binaires augmentent avec l'augmentation de la température de 298,15 K à 313,15 K. Le comportement endothermique de ces mélanges était attendu et il pourrait être expliqué par la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires lors du mélange de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol avec les différents hydrocarbures (1-hexène, cyclohexane et méthylcyclohexane), avec un affaiblissement des interactions dipôle-dipôle [14]. Pour les mélanges binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + méthylcyclohexane, + cyclohexane, + 1-hexène, ils présentent un caractère endothermique maximal à 298,15 K, avec une valeur maximale de  $H^E$  de 1083,9 J.mol<sup>-1</sup>, 1066,6 J.mol<sup>-1</sup> et 944,2 J.mol<sup>-1</sup>, respectivement. Les valeurs maximales de  $H^E$  de tous les mélanges sont observées à  $x = 0,45$ . En outre, à 313,15 K, la valeur maximale de  $H^E$  expérimentale a été trouvée dans le mélange (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + cyclohexane) avec 1314,1 J.mol<sup>-1</sup> (à  $x = 0,45$ ),

tandis que les mélanges (2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol + méthylcyclohexane, + 1-hexène) présentent des valeurs maximales de  $H^E$  de 1254,3 J.mol<sup>-1</sup> (à  $x = 0,45$ ) et 1057,2 J.mol<sup>-1</sup> (à  $x = 0,40$ ), respectivement. La comparaison entre les trois mélanges binaires étudiés montre que pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol donné, les valeurs de  $H^E$  à 298,15 K ont changé dans l'ordre suivant: 1-hexène < cyclohexane < méthylcyclohexane, tandis que à 313,15 K, les valeurs de  $H^E$  ont changé dans l'ordre suivant: 1-hexène < méthylcyclohexane < cyclohexane. La comparaison entre les trois mélanges binaires à (298,15 et 313,15) K montre une légère diminution de  $H^E$  observée pour le mélange binaire (22EEE + 1-Hex) par rapport aux autres mélanges binaires constitués par 22EEE avec cC6 ou McC6, cette diminution est due au type de surface pour chaque hydrocarbure, dont le 1-hexène (alcène) représente la surface aliphatique linéaire avec une double liaison carbone-carbone, le cyclohexane et le méthylcyclohexane (cycloalcanes) représentent la surface aliphatique à chaîne ramifiée qui a eu un impact significatif sur les valeurs de  $H^E$ , avec une différence plus ou moins égale à 122,4 J.mol<sup>-1</sup> entre le premier (22EEE + 1-Hex) et le deuxième (22EEE + cC6) mélanges binaires, la différence de 139,7 J.mol<sup>-1</sup> entre le premier et le troisième mélanges binaires (22EEE + McC6) et la différence de 17,3 J.mol<sup>-1</sup> entre le deuxième et le troisième mélanges binaires. Pour les mélanges binaires étudiés 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + hydrocarbure, les courbes  $H^E$  expérimentales (Figures (10), (11) et (12)) sont asymétriques et inclinées vers des fractions molaires faibles de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol. Par conséquent, on peut souligner que les molécules du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol sont auto-associées similairement aux alcools. Néanmoins, la présence d'atomes d'oxygène étherique et alcoolique dans la molécule de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol a un effet considérable qu'il faut en tenir compte. En fait, la présence de l'oxygène étherique améliore la capacité du groupe -OH à former des liaisons hydrogène. De manière extensive, on pourrait envisager la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires dans les molécules de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol [15].

#### Comparaison avec les données de la littérature

Pour les trois systèmes binaires étudiés à 298.15 et 313.15 K, aucune références n'ont été trouvées dans la littérature pour comparer avec eux nos données expérimentales d'enthalpie de mélange  $H^E$ .

### III.4 Partie 4 : Systèmes ternaires 2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3).

#### III.4.1 Résultats expérimentaux et ajustement

Tableau 4.13 : Ensemble des paramètres nécessaires pour la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) and isooctane (1) + heptane (2) à (298.15 and 313.15) K.

Systèmes binaires			
298.15 K	22EEE (1) + Hep (2) <sup>a</sup>	22EEE (1) + Iso (2) <sup>a</sup>	Hep (1) + Iso (2) <sup>a</sup>
$A_0$	0.6679	0.9366	-0.9281
$A_1$	4182.4	3782	43.0
$A_2$	2857.1	3118	-41.2
$A_3$	2634.0	2381	
$A_4$		2039	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	18.9	16.2	0.18
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	28.3	27.8	0.44
Max $( \Delta H^E /H^E)$	6.4%	7.9%	7.8%
313.15 K	22EEE (1) + Hep (2) <sup>a</sup>	22EEE (1) + Iso (2) <sup>a</sup>	Hep (1) + Hep (2) <sup>a</sup>
$A_0$	0.7240	0.6561	-0.2356
$A_1$	5173.8	4864	28.68
$A_2$	3568.2	2937	-9.149
$A_3$	2264.5	2587.1	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	8.7	13.9	0.29
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	14.7	20.4	0.59
Max $( \Delta H^E /H^E)$	2.8%	4.1%	25.9%

<sup>a</sup> 22EEE: 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol; Hep: Heptane; Iso: Isooctane.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.14 : Ensemble des paramètres nécessaires pour la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par les modèles NRTL and UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) and isooctane (1) + heptane (2) à (298.15 and 313.15) K.

Systèmes binaires <sup>b</sup>				
22EEE (1) + Hep (2) <sup>a</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	1.979	1.882	399.3	465.0
$A_1$	2.433	2.154	613.5	793.7
$\alpha_{12}$	0.30	0.30		
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	73.6	195.2	115.5	111.1
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	161.6	266.1	201.6	200.2
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	34.7%	43.6%	43.3%	38.1%
22EEE (1) + Iso (2) <sup>a</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	2.109	1.865	109.3	220.1
$A_1$	2.848	2.197	786.0	920.8
$\alpha_{12}$	0.30	0.30		
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	29.2	141.1	104.2	110.4
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	95.8	246.7	202.8	207.1
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	19.6%	41.5%	41.0%	39.8%
Hep (1) + Iso (2) <sup>a</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	-0.0549	-0.1522	-157.0	-191.2
$A_1$	0.0748	0.1795	177.4	213.0
$\alpha_{12}$	0.30	0.30		
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.20	0.39	0.20	0.30
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.43	0.83	0.43	0.61
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	10.8%	36.5%	10.4%	30.4%

<sup>a</sup> 22EEE: 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol; Hep: Heptane; Iso: Isooctane.

<sup>b</sup> Équivalence entre les paramètres: NRTL  $A_0 = \tau_{12}$  et  $A_1 = \tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_0 = \Delta u_{12}$ ;  $A_1 = \Delta u_{21}$ .

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.15 : Données des composants purs pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78).

Composés purs	$T_c$ (K) <sup>a</sup>	$P_c$ (bar) <sup>a</sup>	$\omega^a$
2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol	656.0	30.53	0.700
Heptane	540.2	27.40	0.350
Isooctane	543.8	25.70	0.303

<sup>a</sup> Ref. [28].

Tableau 4.16 : Valeurs des paramètres ajustés  $A_{12}$  et  $B_{12}$  (Eq. (2.22)) pour l'équation d'état de Peng-Robinson (PPR-78) et la valeur de la fonction objective correspondante (Eq. (2.23)) les systèmes binaires étudiés à  $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$  :

Systèmes binaires	$A_{12}$ (MPa)	$B_{12}$ (MPa)	$F_{obj}$ (%)	AAD (%)
T = 298.15 K				
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2)	2021.9	-	0.69	14.7%
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)	1706.8	-	0.76	14.1%
Isooctane (1) + heptane (2)	1.3691	-	0.16	7.7%
T = 313.15 K				
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2)	2469.3	-115.43	0.59	12.3%
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)	2221.9	-103.82	0.68	13.8%
Isooctane (1) + heptane (2)	21.524	1484.9	0.27	7.9%

Tableau 4.17 : Valeurs du paramètre ajusté dépendant de la température  $k_{12}$  (Eq. (2.22)) de l'équation d'état Peng-Robinson (PPR-78) à  $T = (298.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$  :

Systèmes binaires	$k_{12}(T)$	
	298.15 K	313.15 K
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2)	2.6003	3.4498
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)	2.2804	3.2293
Isooctane (1) + heptane (2)	0.0013	0.0004

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.18 : Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour le système ternaire étudié 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Heptane (2) + Isooctane (3) à (298.15 and 313.15) K.

Corrélation <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.14)	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.15)	NRTL	UNIQUAC
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3)				
298.15 K				
$B_0$	24704.8	-20367.8	2.1598	421.6
$B_1$	-122863	14952.6	2.8142	608.6
$B_2$	3570.3	13994.0	2.2632	-224.5
$B_3$	202334		3.2137	1424.2
$B_4$	-17728.4		0.7737	1027.0
$B_5$	3264.3		-0.4094	-623.6
$B_6$	-136402			
$B_7$	20715.1			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.1	32.3	36.2	102.4
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	44.9	93.3	90.4	174.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	9.3%	13.2%	12.8%	37.1%
313.15 K				
$B_0$	21637.2	-18957.7	1.8829	229.5
$B_1$	-97794	14951.0	2.2517	1119.2
$B_2$	16078.4	14367.2	2.1346	330.9
$B_3$	130380		2.3996	739.7
$B_4$	-54736.6		0.9664	-737.9
$B_5$	4074.5		-0.3349	1218.1
$B_6$	-74968			
$B_7$	51487.2			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	13.9	27.5	74.2	97.1
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	31.7	75.8	217.9	169.3
Max $( \Delta H^E /H^E)$	5.9%	9.4%	19.1%	25.6%

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.18 (suite). Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour le système ternaire étudié 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Heptane (2) + Isooctane (3) à (298.15 and 313.15) K.

Prédiction <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3)		
298.15 K		
$B_0$	1.9798	399.26
$B_1$	2.4334	613.45
$B_2$	2.1088	109.32
$B_3$	2.8478	785.99
$B_4$	-0.0549	-157.03
$B_5$	0.0748	177.42
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	76.4	119.1
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	137.5	231.5
Max $( \Delta H^E /H^E)$	19.4%	32.7%
313.15 K		
$B_0$	1.8824	465.0
$B_1$	2.1538	793.7
$B_2$	1.8654	220.1
$B_3$	2.1969	920.8
$B_4$	-0.1522	-191.2
$B_5$	0.1795	213.0
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	137.7	108.4
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	264.5	207.4
Max $( \Delta H^E /H^E)$	33.0%	26.0%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres : NRTL  $B_0 = \tau_{12}$ ;  $B_1 = \tau_{21}$ ;  $B_2 = \tau_{13}$ ;  $B_3 = \tau_{31}$ ;  $B_4 = \tau_{23}$ ;  $B_5 = \tau_{32}$ ; UNIQUAC  $B_0 = \Delta u_{12}$ ;  $B_1 = \Delta u_{21}$ ;  $B_2 = \Delta u_{13}$ ;  $B_3 = \Delta u_{31}$ ;  $B_4 = \Delta u_{23}$ ;  $B_5 = \Delta u_{32}$ .

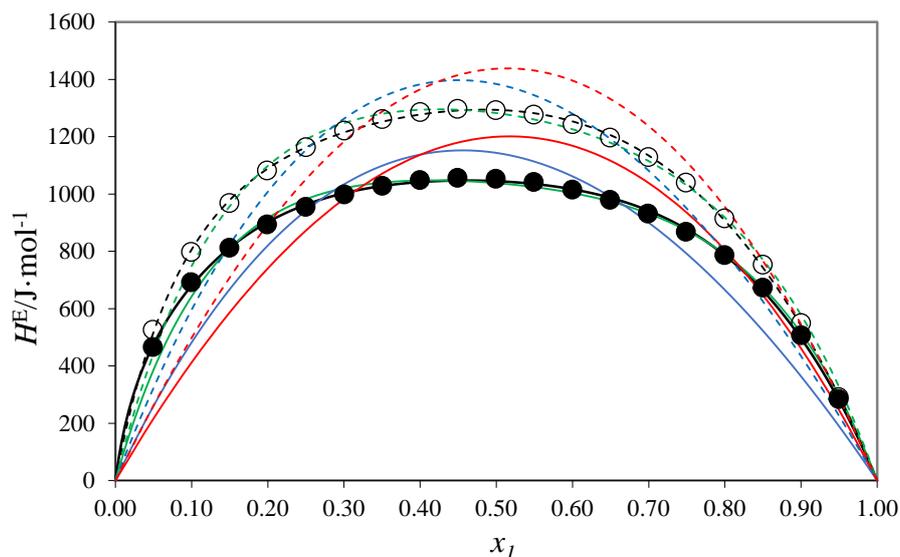


Figure 4. 13 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2). À  $T = 298.15\text{ K}$ : ( $\bullet$ ), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (· · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15\text{ K}$ : ( $\circ$ ), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (- - - -), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (- · · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

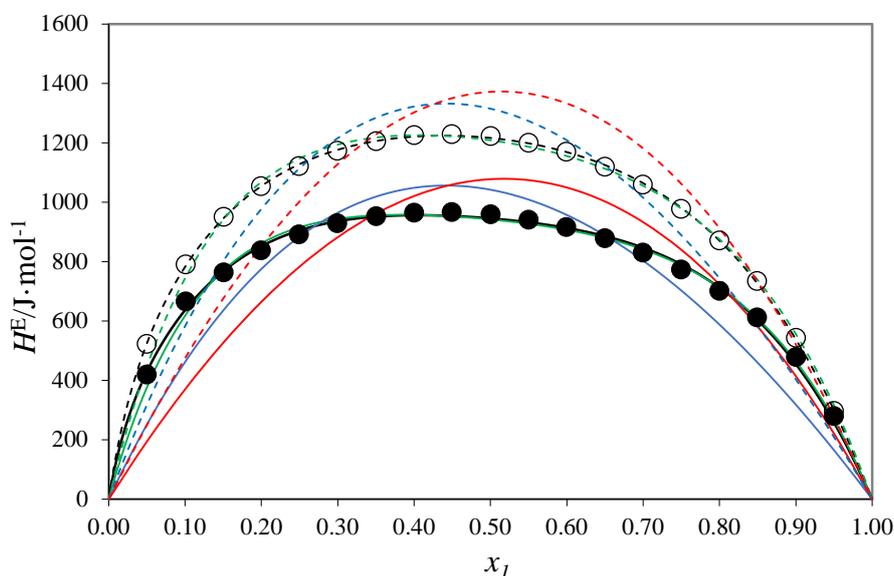


Figure 4. 14 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2). À  $T = 298.15\text{ K}$ : ( $\bullet$ ), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (· · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15\text{ K}$ : ( $\circ$ ), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (- - - -), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (- · · ·), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (- · - ·), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

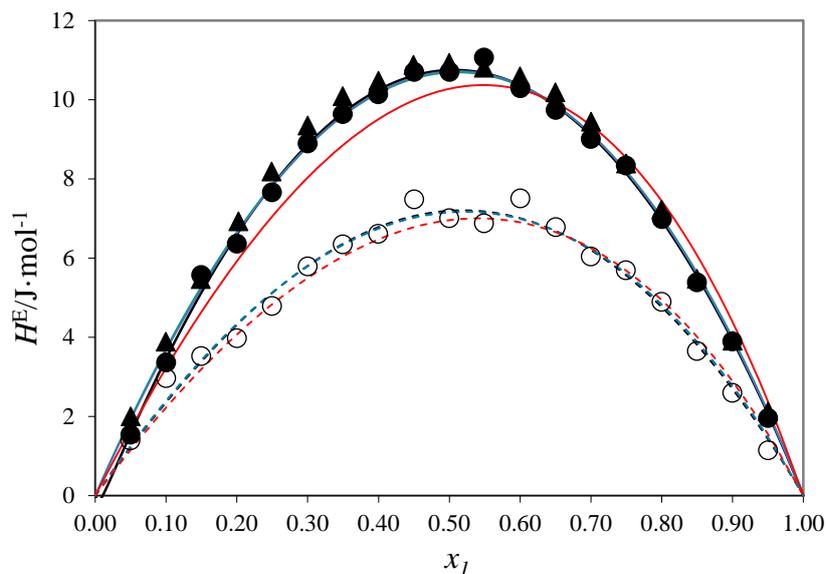
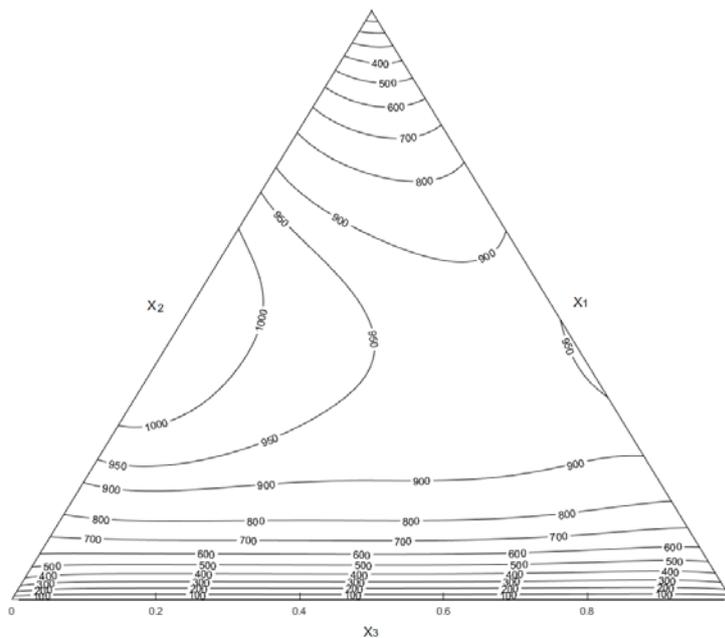


Figure 4. 15 : Enthalpie de mélange  $H^E$  du système isooctane (1) + heptane (2). À  $T = 298.15 \text{ K}$ : ( $\bullet$ ), données expérimentales; ( $\blacktriangle$ ), données de la Réf. [16]; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15 \text{ K}$ : ( $\circ$ ), données expérimentales; (---), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec l'équation de Peng-Robinson; (---), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (---), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

(a)



(b)

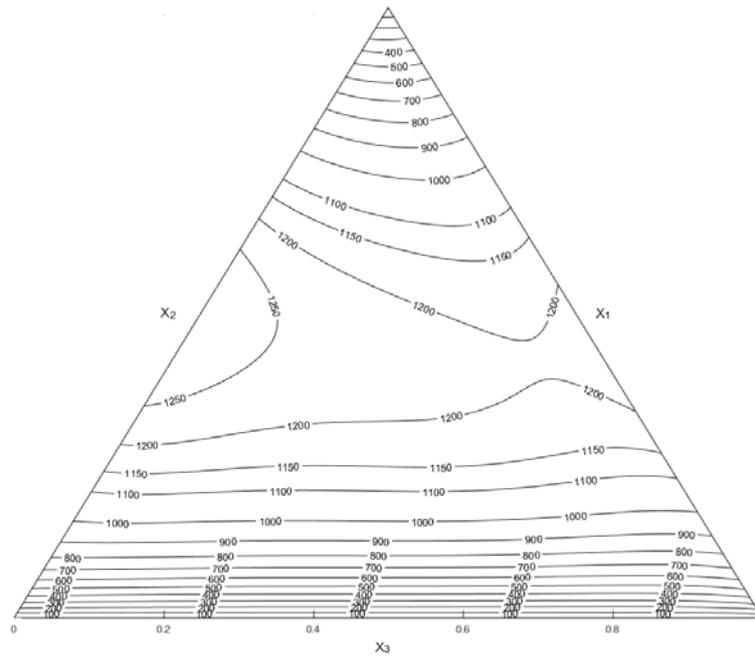
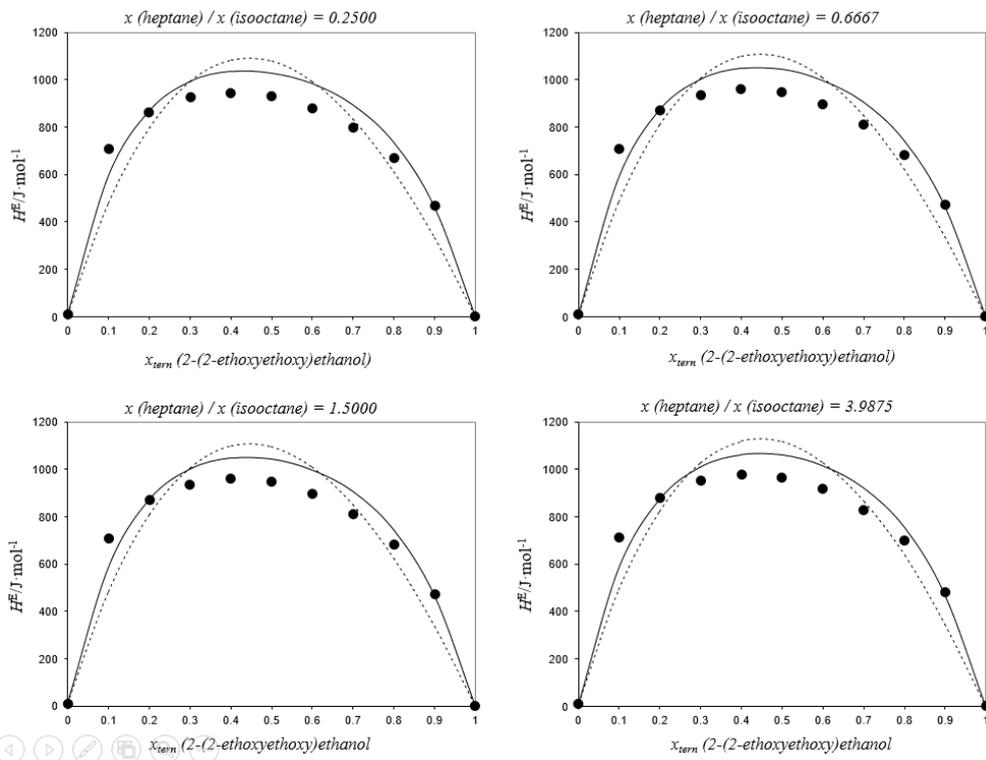


Figure 4. 16 :Contours pour les valeurs de  $H_{123}^E$  du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3): (a), à 298.15 K; (b), à 313.15 K.

(a)



(b)

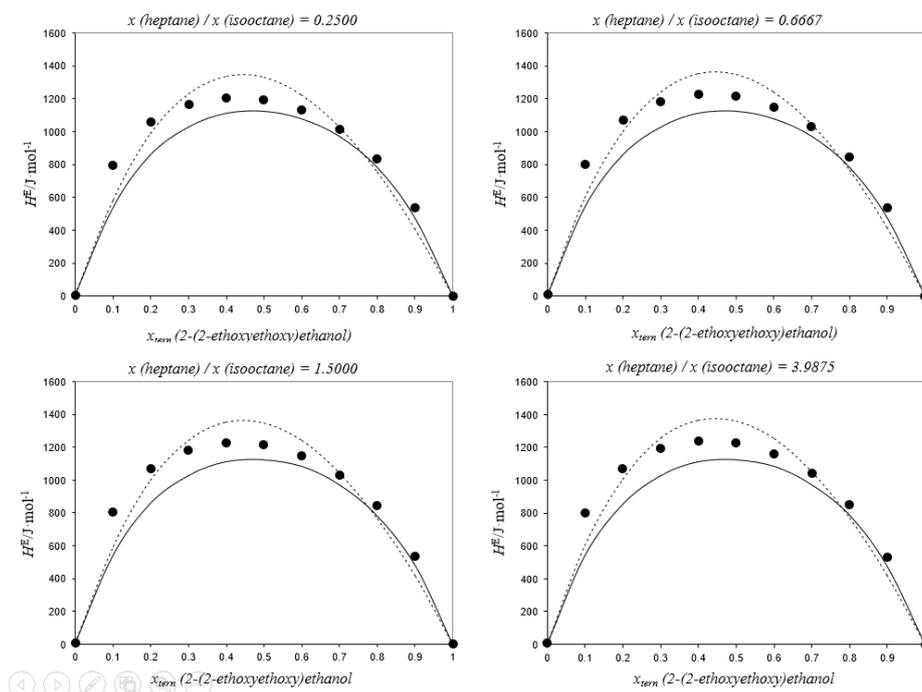


Figure 4. 17 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3), (a), à  $T = 298.15$  K; (b), at  $T = 313.15$  K; (●), données expérimentales; (—), modèle NRTL; (----), modèle UNIQUAC.

### III.4.2 Discussion

Le terme  $H^E$  est très utile pour comprendre la non-idéalité de la solution finale du mélange. Ce concept est l'un des effets enthalpiques, causés par les différences de forme et de taille entre molécules distinctes et aux différentes interactions entre elles, qui résultent par conséquent, soit l'augmentation ou de la baisse de  $H^E$  [4]. Dans ce contexte, tous les mélanges binaires et ternaires étudiés, [2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2), isooctane (1) + heptane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol (1) + heptane (2) + isooctane (3)] révèlent un comportement endothermique ( $H^E > 0$ ) sur toute la gamme de composition et la gamme de température étudiée (298,15 et 313,15) K. On s'attend à observer ce comportement lors de l'étude des mélanges binaires et ternaires, en raison de la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires du mélange composé par 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et les différents hydrocarbures (heptane et isooctane), ainsi que l'affaiblissement des interactions dipôle-dipôle [14].

La comparaison entre les mélanges binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (1) et 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol (1) + isooctane (2), démontre que pour le 2-(2-

éthoxyéthoxy)éthanol, les valeurs de  $H^E$  à 298,15 K ont changé dans l'ordre suivant: isooctane < heptane, tandis qu'à 313,15 K, les valeurs de  $H^E$  ont varié dans l'ordre suivant: heptane < isooctane. La comparaison entre les deux mélanges binaires à (298,15 et 313,15) K montre une variation mineure de la quantité de  $H^E$ , où le premier mélange (2- (2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2)) a 240,4 J.mol<sup>-1</sup> comme différence de quantité de  $H^E$  entre 298,15 et 313,15 K, le second mélange (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)) a 270,5 J.mol<sup>-1</sup> comme différence de quantité de  $H^E$  entre 298,15 et 313,15 K, cette petite différence de quantité de  $H^E$  entre les températures étudiées est due à la similitude du type de surface pour chaque hydrocarbure, où l'heptane représente la surface aliphatique linéaire, et l'isooctane représente la surface aliphatique linéaire ramifiée. Par conséquent, il a eu un impact significatif sur les valeurs de  $H^E$  dans les mélanges avec le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol. Par ailleurs, cette différence peut également être prouvée par les légères interactions observées dans le mélange binaire entre l'heptane et l'isooctane (heptane (1) + isooctane (2)) avec une faible valeur  $H^E$  aux deux températures 298,15 et 313,15 K.

Par rapport aux valeurs  $H^E$  de mélanges homomorphes contenant des alcanols combinés avec l'heptane et l'isooctane, publiées dans la littérature [17-23], nous avons constaté que les valeurs  $H^E$  trouvées sont particulièrement élevées en particulier pour les mélanges alcoxyéthanol-hydrocarbure (par exemple, dans ce travail : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol avec l'heptane ou l'isooctane). De plus, des études antérieures ont indiqué que les mélanges contenant du alcoxyéthanol ont des liaisons hydrogène intermoléculaires formées par les groupes O et OH du même cellosolve [10-11]; ainsi que de fortes interactions dipolaires, connues pour être plus pertinentes que celles des mélanges formés par des alcools. Cela peut être dû à la taille du moment dipolaire puisque les alcoxyéthanol ont un moment dipolaire plus grand que ceux des alcanols homomorphes [12]. En outre, les liaisons hydrogène intramoléculaires mentionnées peuvent engendrer une augmentation de ces interactions dipolaires à mesure que les molécules deviennent plus anisotropes [11]. Les courbes  $H^E$  des mélanges alcoxyéthanol-hydrocarbure sont plus symétriques par rapport à celles liées aux solutions alcooliques, qui sont inclinées vers une faible concentration du composé auto-associé. Il faut donc noter que la recherche des propriétés thermodynamiques à partir des interactions dipôle – dipôle à l'aide de solutions à base d'alcoxyéthanol est plus appropriée que les mélanges correspondants avec les alcanols homomorphes [13].

Comparaison avec les données de la littérature

Nos données expérimentales d'enthalpie de mélange pour le système binaire isoctane (1) + heptane (2) à 298,15 K concordent à 2,8% avec les données rapportées par Peng et *al.* [16]. En outre, à 313,15 K, aucune donnée de référence n'a été trouvée dans la littérature à des fins de comparaison.

Pour le reste des systèmes binaires et ternaires étudiés à 298.15 et 313.15 K, aucunes références n'ont été trouvées dans la littérature.

**III.5 Partie 5 : Systèmes binaires 2-Méthoxyéthanol (1) + Alcool (2).**

**III.5.1 Résultats expérimentaux et ajustement**

Tableau 4.19 : Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister pour les systèmes binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) and 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 et 313.15) K.

Systèmes binaires			
298.15 K	2ME (1) + 1-But (2) <sup>a</sup>	2ME (1) + 2-But (2) <sup>a</sup>	2ME (1) + 1-Pro (2) <sup>a</sup>
$A_o$	0.3255	0.1932	0.4266
$A_1$	2538.4	3296.1	2162.9
$A_2$	823.7	296.5	719.8
$A_3$	121.5	101.8	-
AAD (%)	0.3%	0.3%	0.2%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.2	1.5	0.6
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.6	2.0	0.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.8%	2.0%	0.6%
313.15 K	2ME (1) + 1-But (2) <sup>a</sup>	2ME (1) + 2-But (2) <sup>a</sup>	2ME (1) + 1-Pro (2) <sup>a</sup>
$A_o$	0.5609	0.1172	0.3230
$A_1$	2819.4	3086.2	2277.7
$A_2$	1429.2	94.7	477.9
AAD (%)	0.3%	0.4%	0.1%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.4	2.1	0.6
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.0	3.0	1.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.2%	2.9%	0.4%

<sup>a</sup> 2ME: 2-méthoxyéthanol; 1-But: 1-Butanol; 2-But: 2-Butanol; 1-Pro: -Propanol.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.20 : Ensemble des paramètres nécessaires à la représentation graphique des enthalpies de mélange  $H^E$  par les modèles NRTL and UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 et 313.15) K.

Systèmes binaires <sup>a</sup>				
2ME (1) + 1-But (2) <sup>b</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	0.6214	0.5804	633.3	678.4
$A_1$	0.6452	0.7868	-36.0	-49.9
$\alpha_{12}$	0.30	0.30	-	-
AAD (%)	0.5%	0.2%	1.1%	0.8%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.5	1.1	4.9	3.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.6	2.1	7.9	5.5
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.4%	0.8%	2.9%	2.2%
2ME (1) + 2-But (2) <sup>b</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	0.7417	0.6240	457.1	634.4
$A_1$	1.1133	0.9242	279.7	34.7
$\alpha_{12}$	0.30	0.30	-	-
AAD (%)	0.6%	1.0%	0.7%	0.4%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.1	3.8	4.5	1.7
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.7	8.7	7.1	3.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	3.3%	5.5%	1.7%	2.8%
2ME (1) + 1-Pro (2) <sup>b</sup>	NRTL		UNIQUAC	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
$A_0$	0.3599	0.3377	342.6	461.4
$A_1$	0.6992	0.7318	129.2	20.4
$\alpha_{12}$	0.30	0.30	-	-
AAD (%)	0.4%	0.2%	0.8%	0.6%
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.7	1.0	2.7	2.0
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.4	1.8	4.7	2.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.5%	0.9%	2.1%	1.7%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres: NRTL  $A_0 = \tau_{12}$  et  $A_1 = \tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_0 = \Delta u_{12}$ ;  $A_1 = \Delta u_{21}$ .

<sup>b</sup> 2ME: 2-méthoxyéthanol; 1-But: 1-Butanol; 2-But: 2-Butanol; 1-Pro: 1-Propanol.

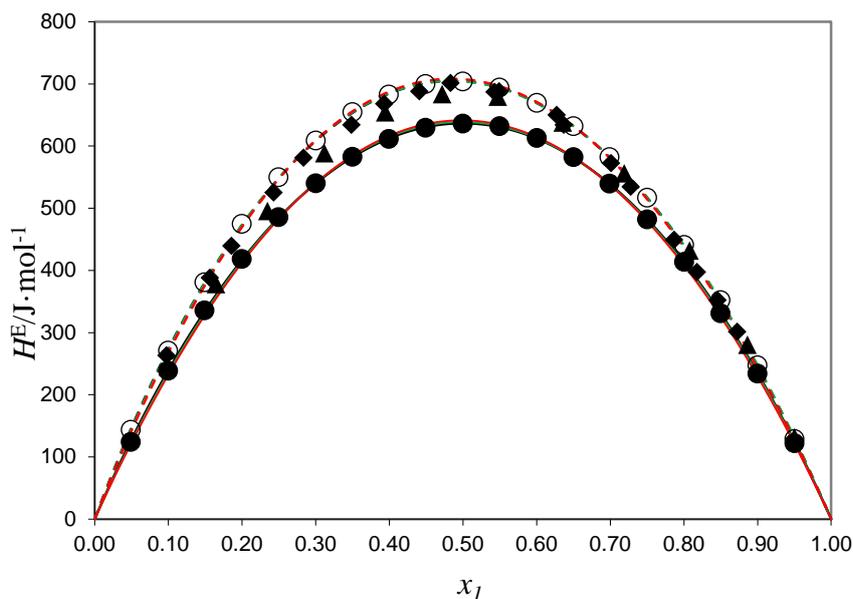


Figure 4. 18 :Enthalpie de mélange  $H^E$  of 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2). À  $T = 298.15$  K: (●), données expérimentales; (◆), Cobos et al. [24]; (▲), Reddy et al. [25]; (—), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15$  K: (○), données expérimentales; (----), valeurs calculées par l'équation Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (---), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

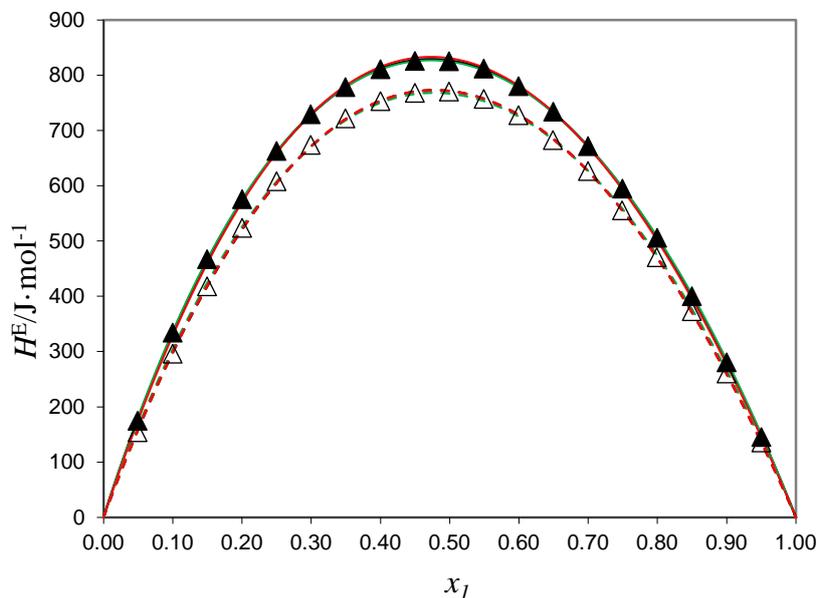


Figure 4. 19 :Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2). À  $T = 298.15$  K: (▲), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15$  K: (Δ), données expérimentales; (----), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (----), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (---), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

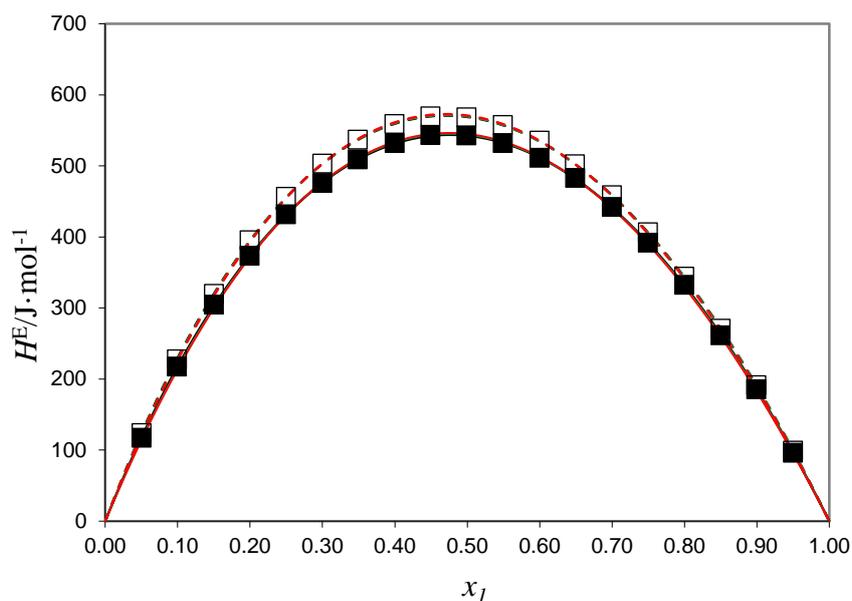


Figure 4. 20 : Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). À  $T = 298,15$  K: (■), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313,15$  K: (□), données expérimentales; (---), valeurs calculées avec l'équation Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (---), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

### III.5.2 Discussion

Tous les mélanges binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), + 2-butanol (2), et + 1-propanol (2), révèlent un comportement endothermique ( $H^E > 0$ ) aux deux températures étudiées (298,15 et 313,15) K et dans toute la plage de fraction molaire. On s'attend à observer ce comportement pour les mélanges binaires étudiés, en raison de la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires lors du mélange du 2-méthoxyéthanol sous forme d'éther de glycol avec les différents alcools (1-butanol, 2-butanol et 1-propanol).

La comparaison entre les trois mélanges binaires étudiés 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), + 2-butanol (2) et + 1-propanol (2) démontre que pour le 2-méthoxyéthanol donné, les valeurs d'enthalpie de mélange  $H^E$  aux deux températures 298,15 et 313,15 K a changé dans l'ordre suivant : 1-propanol < 1-butanol < 2-butanol. La comparaison entre ces trois mélanges montre une variation mineure de la quantité de  $H^E$  entre 298,15 et 313,15 K, où le premier mélange binaire (2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2)) a  $70,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  comme une différence de quantité de  $H^E$  entre 298,15 et 313,15 K, le deuxième mélange binaire (2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2)) a  $51,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  comme

différence de quantité de  $H^E$  entre les températures étudiées, également la différence en quantité de  $H^E$  entre 298,15 et 313,15 K pour le troisième mélange binaire (2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2)) est de 28,9 J.mol<sup>-1</sup>. Cette petite différence de quantité de  $H^E$  entre les deux températures (298,15 et 313,15 K) et pour les trois mélanges binaires est due à la similitude du type de surface des trois alcools (1-butanol, 2-butanol ou 1-propanol), même si les valeurs maximales d'enthalpie de mélange pour les trois mélanges binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), + 2-butanol (2) et + 1-propanol (2) étaient [633,7 J.mol<sup>-1</sup> - 704,2 J.mol<sup>-1</sup>], [822,7 J.mol<sup>-1</sup> - 771,0 J.mol<sup>-1</sup>] et [541,2 J.mol<sup>-1</sup> - 570,1 J.mol<sup>-1</sup>] à 298,15 et 313,15 K, respectivement.

Les courbes d'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire sont presque symétriques dans tous les mélanges binaires étudiés (2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2)). L'enthalpie de mélange de ces mélanges binaires peut être influencé par des facteurs tels que : (i) l'absorption de chaleur due à la dépolymérisation d'alcools auto-associés ou de 2-méthoxyéthanol, et (ii) la libération de chaleur résultant d'une éventuelle interaction de liaison hydrogène entre les groupes éther de l'alcoxyéthanol (2-méthoxyéthanol) et la fonction hydroxyle de l'alcool (1-butanol, 2-butanol ou 1-propanol) [25]. Les valeurs réelles d'enthalpie de mélange  $H^E$  dépendent de la force relative des deux effets opposés. Les valeurs  $H^E$  expérimentales positives suggèrent que le premier effet est plus fort que le second dans tous les mélanges binaires étudiés [25].

#### Comparaison avec les données de la littérature

À 298,15 K, nos données expérimentales d'enthalpie de mélange pour le système binaire étudié 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2) ont été comparées aux données rapportées par Cobos et *al.* [24] et Reddy et *al.* [25], cette comparaison montre que nos données expérimentales sont respectivement moins de 7,5% et 6,1%. Alors qu'à 313,15 K, aucune donnée de référence n'a été trouvée dans la littérature.

Pour le reste des systèmes binaires étudiés à 298.15 et 313.15 K, aucunes références n'ont été trouvées dans la littérature pour comparer avec eux nos données expérimentales d'enthalpie de mélange  $H^E$ .

**III.6 Partie 6 : Systèmes ternaires 2-(2-Éthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3) et 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol (1) + Hydrocarbure (2) + Hydrocarbure (3).**

**III.6.1 Résultats expérimentaux et ajustement**

Tableau 4. 21 : Ensemble de paramètres nécessaires à la représentation graphique de  $H^E$  par l'équation de Redlich-Kister, et les modèles NRTL et UNIQUAC, pour les systèmes binaires 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2), méthylcyclohexane (1) + 1-hexène (2) à (298.15 et 313.15) K.

<b>Binary Systems at 298.15 K</b>			
1-Hexene (1) + methylcyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_1$	0.9067	-0.0365	-194.3
$A_2$	228.4	0.1350	282.2
$A_3$	199.1		
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD (%)	1.4%	1.1%	1.1%
$rms \Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	0.5	0.1	0.1
Max $ \Delta H^E  / J \cdot mol^{-1}$	1.0	0.4	0.4
Max $( \Delta H^E  / H^E)$	7.1%	16.2%	16.3%
<b>Binary Systems at 313.15 K</b>			
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (1) + methylcyclohexane (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	0.8999	1.9462	317.06
$A_1$	4475.5	2.3727	1195.8
$A_2$	3600.2		
$A_3$	3497.1		
$A_4$	2623.4		
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD (%)	1.4%	12.6%	15.9%
$rms \Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	15.5	129.8	149.2
Max $ \Delta H^E  / J \cdot mol^{-1}$	29.1	246.8	226.7
Max $( \Delta H^E  / H^E)$	4.9%	40.3%	40.9%
Methylcyclohexane (1) + 1-hexene (2)	Redlich-Kister	NRTL	UNIQUAC
$A_0$	0.0085	0.1735	335.55
$A_1$	200.49	-0.0846	-245.84
$A_2$	18.458		
$A_3$	14.089		
$\alpha_{12}$		0.30	
AAD (%)	0.8%	1.5%	1.6%
$rms \Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	1.37	1.49	1.51
Max $ \Delta H^E  / J \cdot mol^{-1}$	5.14	5.56	5.59
Max $( \Delta H^E  / H^E)$	4.4%	7.1%	7.4%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres: NRTL  $A_1 = \tau_{12}$  and  $A_2 = \tau_{21}$ ; UNIQUAC  $A_1 = \Delta u_{12}$ ;  $A_2 = \Delta u_{21}$ .

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.22 : Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3) et 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 298.15 K.

Corrélation <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.14)	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.15)	NRTL	UNIQUAC
22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3)				
$B_0$	26640.28	-2983.15	1.6584	112.79
$B_1$	-89785.17	6524.45	3.0485	1019.2
$B_2$	-38401.22	13692.9	1.7359	560.74
$B_3$	158680.7		2.3688	733.21
$B_4$	66648.51		-0.2386	-264.29
$B_5$	2598.421		0.9004	634.81
$B_6$	-100700.4			
$B_7$	-38608.34			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	9.0	29.7	36.7	67.6
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	22.9	77.8	156.1	146.0
Max $( \Delta H^E /H^E)$	6.1%	10.9%	33.6%	30.5%
22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3)				
$B_0$	19700.1	-5637.12	1.8053	667.37
$B_1$	-86724.5	10413.6	2.3749	491.52
$B_2$	-4842.90	8841.52	1.5635	264.61
$B_3$	140144.0		3.0395	855.68
$B_4$	-1437.01		0.1350	921.65
$B_5$	9190.83		-0.0365	-554.33
$B_6$	-77674.4			
$B_7$	11127.8			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	6.5	28.7	40.1	54.0
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	12.4	71.6	108.3	118.2
Max $( \Delta H^E /H^E)$	1.7%	10.5%	15.8%	17.2%

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.22 (suite). Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3) et 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 298.15 K.

Prédiction <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3)		
$B_0$	1.5835	112.79
$B_1$	3.0441	1019.2
$B_2$	1.7747	560.74
$B_3$	2.4193	733.21
$B_4$	-0.1335	-264.29
$B_5$	0.6380	634.81
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	44.0	72.6
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	105.9	135.6
Max $( \Delta H^E /H^E)$	13.0%	20.7%
22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3)		
$B_0$	1.8053	534.67
$B_1$	2.3749	573.74
$B_2$	1.5635	282.83
$B_3$	3.0395	760.40
$B_4$	0.1350	282.19
$B_5$	-0.0365	-194.28
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	40.1	63.9
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	108.3	153.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	15.8%	22.4%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres : NRTL  $B_0 = \tau_{12}$ ;  $B_1 = \tau_{21}$ ;  $B_2 = \tau_{13}$ ;  $B_3 = \tau_{31}$ ;  $B_4 = \tau_{23}$ ;  $B_5 = \tau_{32}$ ;  
UNIQUAC  $B_0 = \Delta u_{12}$ ;  $B_1 = \Delta u_{21}$ ;  $B_2 = \Delta u_{13}$ ;  $B_3 = \Delta u_{31}$ ;  $B_4 = \Delta u_{23}$ ;  $B_5 = \Delta u_{32}$ .

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4. 23 : Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3), 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) et 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 313.15 K.

Corrélation <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.14)	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.15)	NRTL	UNIQUAC
22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3)				
$B_0$	23154.4	-6761.47	1.6596	171.26
$B_1$	-106479	8453.23	2.9129	1106.6
$B_2$	-4266.77	11473.2	1.6194	813.14
$B_3$	188773		2.1580	743.39
$B_4$	-9282.28		-0.3382	-444.84
$B_5$	4062.57		1.4252	999.66
$B_6$	-117333			
$B_7$	15568.4			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	8.2	40.2	48.8	45.4
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.9	164.2	143.9	100.9
Max $( \Delta H^E /H^E)$	9.6%	9.7%	27.6%	11.5%
22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3)				
$B_0$	18654.9	-8722.00	1.6157	457.54
$B_1$	-88892.8	8364.25	2.2779	796.69
$B_2$	4259.42	10857.6	1.6239	15674
$B_3$	158557		2.7857	1192.1
$B_4$	-8254.42		0.9666	-81.166
$B_5$	-14624.8		-0.4444	203.43
$B_6$	-99021.6			
$B_7$	8164.96			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	9.0	30.7	33.4	45.2
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	22.1	76.6	88.4	111.8
Max $( \Delta H^E /H^E)$	3.2%	10.4%	12.1%	17.3%

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.23 (suite). Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3), 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) et 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 313.15 K.

Corrélation <sup>a</sup>	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.14)	$\Delta H_{123}^E$ , Eq. (3.15)	NRTL	UNIQUAC
22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3)				
$B_0$	26045.5	-6259.08	2.0074	819.53
$B_1$	-117389	13857.4	2.1606	643.58
$B_2$	-48.1498	11579.3	2.0787	646.12
$B_3$	183493		2.2842	846.90
$B_4$	-23804.8		0.8368	152.01
$B_5$	25705.9		-0.2439	49.252
$B_6$	-98668.0			
$B_7$	26886.1			
$\alpha$			0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	11.5	35.0	67.3	90.7
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	28.7	89.9	199.9	214.2
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	2.9%	11.3%	13.7%	26.2%

Tableau 4.23 (suite). Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3), 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) et 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 313.15 K.

Prédiction <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3)		
$B_0$	1.4010	255.05
$B_1$	2.7819	947.35
$B_2$	1.7837	853.94
$B_3$	2.1552	614.53
$B_4$	-0.1605	-351.40
$B_5$	0.6129	744.10
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
rms $\Delta H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	81.8	60.8
Max $ \Delta H^E /\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	187.9	169.6
Max ( $ \Delta H^E /H^E$ )	21.4%	19.3%

Chapitre IV : Résultats expérimentaux obtenus de l'enthalpie de mélanges des fluides complexes

Tableau 4.23 (suite). Résultats de réduction des données et de prédiction obtenues pour les systèmes ternaires étudiés : 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3), 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) et 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 313.15 K.

Prédiction <sup>a</sup>	NRTL	UNIQUAC
<i>22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3)</i>		
$B_0$	1.7862	527.79
$B_1$	2.2207	770.69
$B_2$	1.4618	240.77
$B_3$	2.8233	966.96
$B_4$	0.1735	335.55
$B_5$	-0.0846	-245.84
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
$rms \Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	58.5	58.8
Max $ \Delta H^E  / J \cdot mol^{-1}$	153.7	121.5
Max $( \Delta H^E  / H^E)$	20.8%	16.4%
<i>22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3)</i>		
$B_0$	1.9462	317.06
$B_1$	2.3727	1195.8
$B_2$	1.7670	493.57
$B_3$	2.3199	1021.7
$B_4$	0.1735	335.55
$B_5$	-0.0846	-245.84
$\alpha_{12}$	0.30	
$\alpha_{13}$	0.30	
$\alpha_{23}$	0.30	
$rms \Delta H^E / J \cdot mol^{-1}$	126.1	111.6
Max $ \Delta H^E  / J \cdot mol^{-1}$	231.4	218.9
Max $( \Delta H^E  / H^E)$	28.3%	31.9%

<sup>a</sup> Équivalence entre les paramètres : NRTL  $B_0 = \tau_{12}$ ;  $B_1 = \tau_{21}$ ;  $B_2 = \tau_{13}$ ;  $B_3 = \tau_{31}$ ;  $B_4 = \tau_{23}$ ;  $B_5 = \tau_{32}$ ; UNIQUAC  $B_0 = \Delta u_{12}$ ;  $B_1 = \Delta u_{21}$ ;  $B_2 = \Delta u_{13}$ ;  $B_3 = \Delta u_{31}$ ;  $B_4 = \Delta u_{23}$ ;  $B_5 = \Delta u_{32}$ .

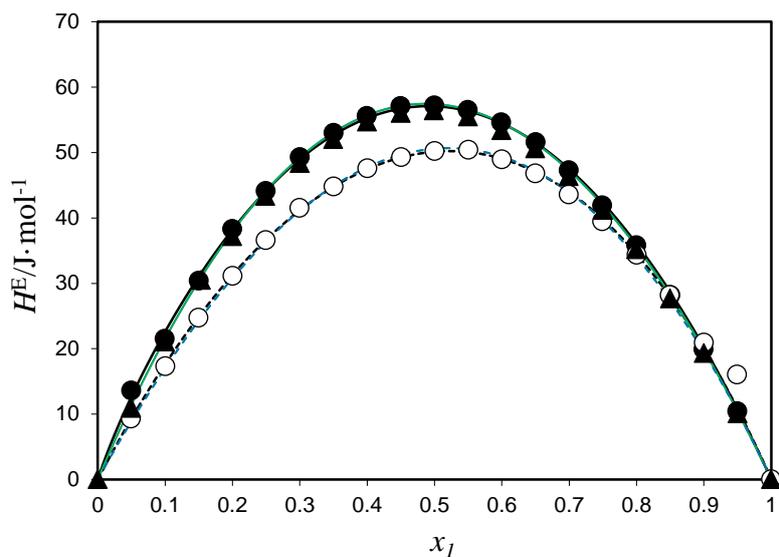


Figure 4. 21 : Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 1-hexène (1) + méthylcyclohexane (2). À  $T = 298.15$  K: (●), données expérimentales; (▲), données de la Réf. [5]; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC. À  $T = 313.15$  K: (○), données expérimentales; (---), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (---), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (---), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

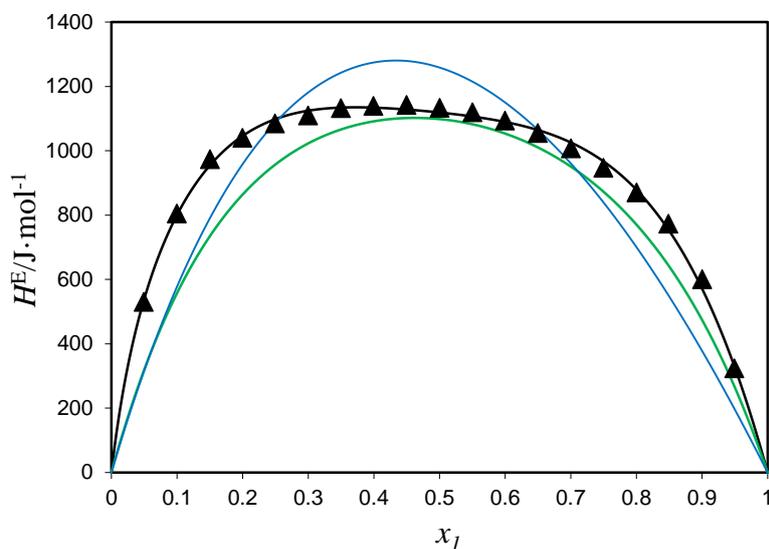


Figure 4. 22 : Enthalpie de mélange  $H^E$  du système 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2). À  $T = 313.15$  K: (▲), données expérimentales; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister; (—), valeurs calculées avec le modèle NRTL; (—), valeurs calculées avec le modèle UNIQUAC.

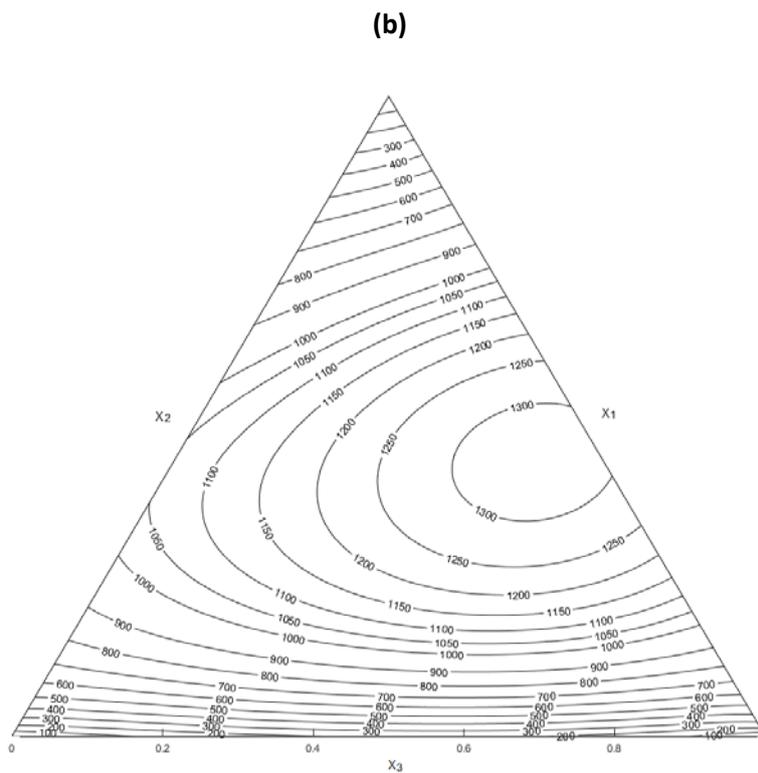
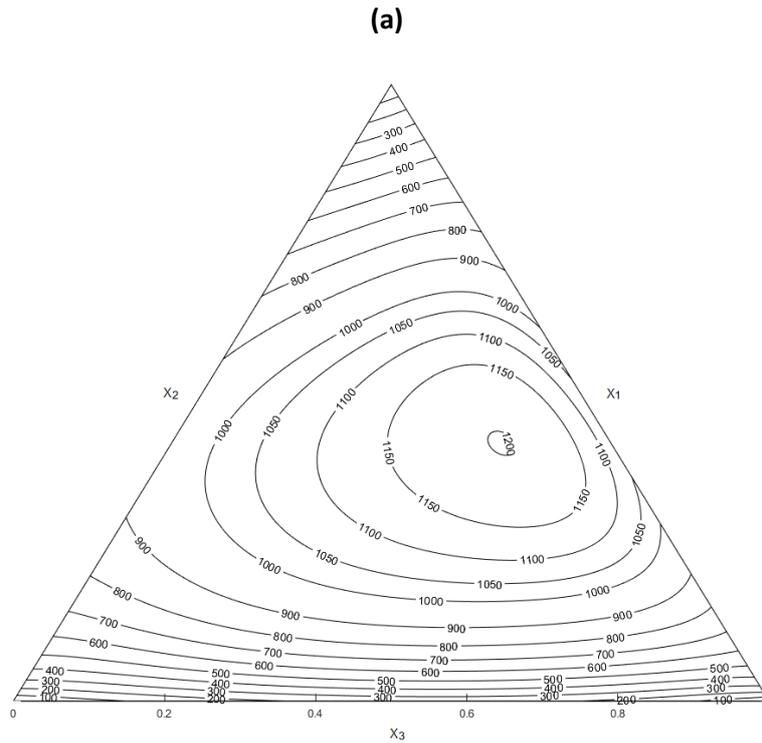


Figure 4. 23 : Contours pour les valeurs de  $H_{123}^E$  pour le système ternaire 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3), calculées à partir de la représentation des résultats expérimentaux par Eqs. (13 et 14) en utilisant les paramètres donnés dans les tableaux 4.26 et 4.27: (a), à 298,15 K; (b), à 313,15 K

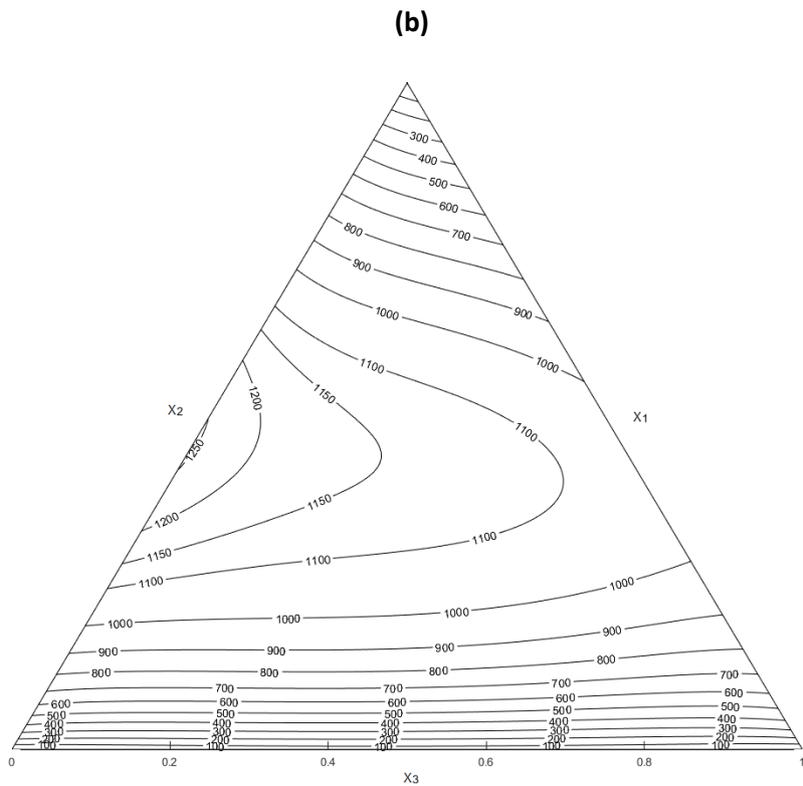
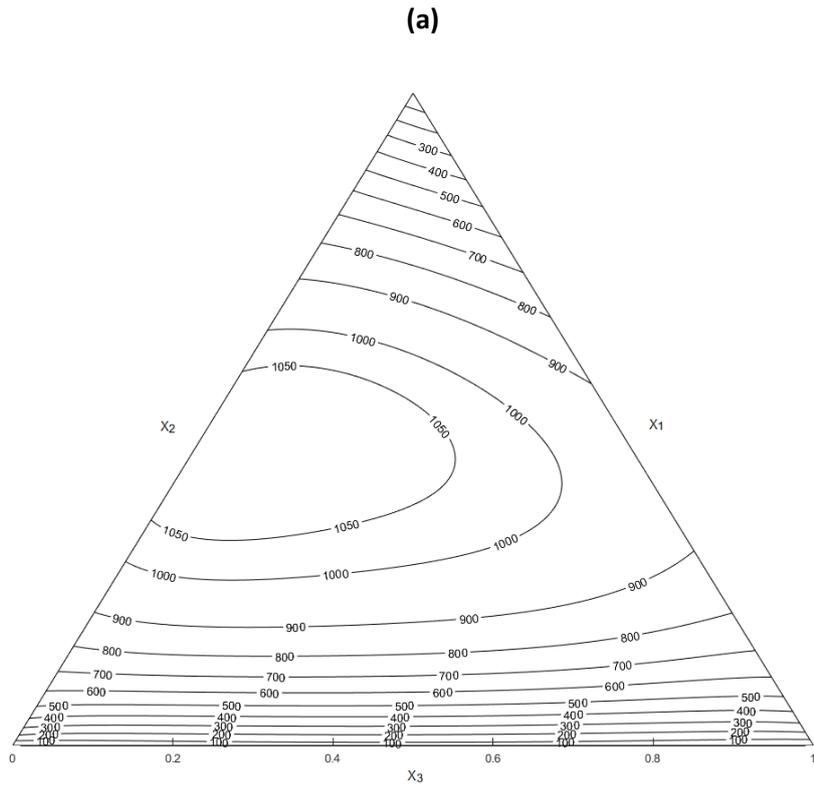


Figure 4. 24 : Contours pour les valeurs de  $H_{123}^E$  pour le système ternaire 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3), calculées à partir de la représentation des résultats expérimentaux par Eqs. (13 et 14) en utilisant les paramètres donnés dans les tableaux 4.26 et 4.27: (a), à 298,15 K; (b), à 313,15 K

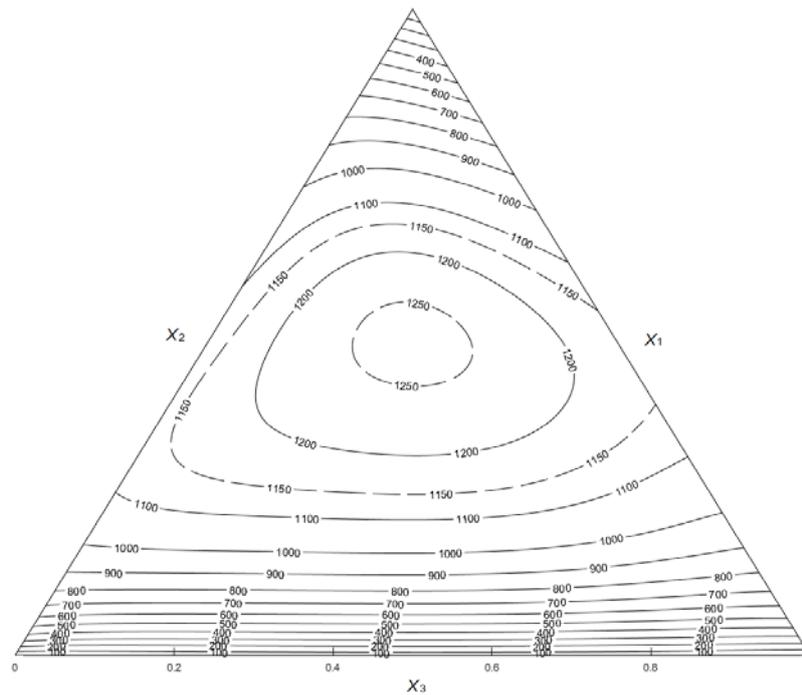
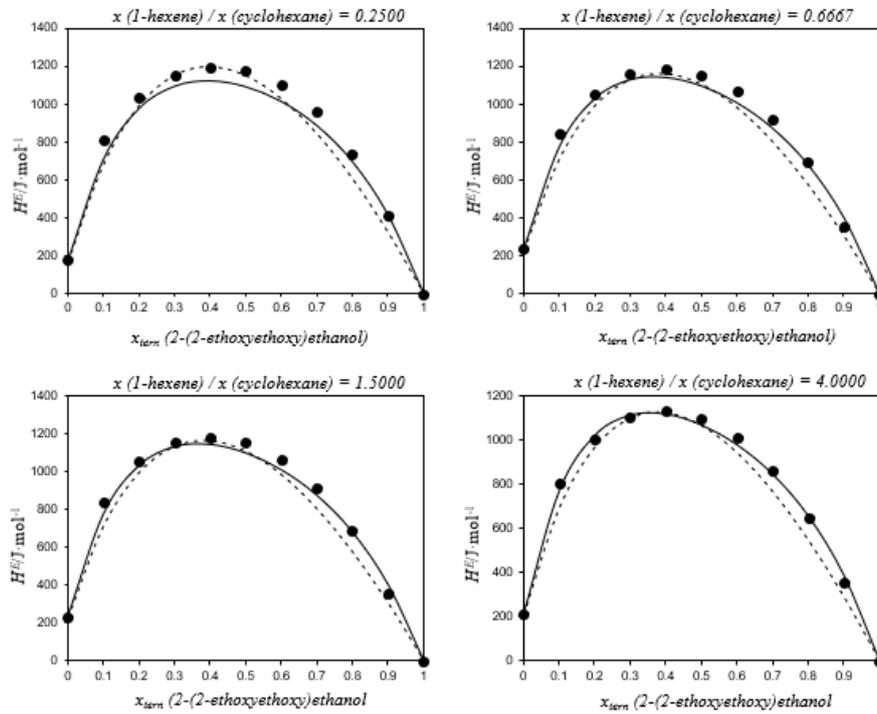


Figure 4.25 : Contours pour les valeurs de  $H_{123}^E$  pour le système ternaire 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à 313.15 K, calculées à partir de la représentation des résultats expérimentaux par Eqs. (13 et 14) en utilisant les paramètres donnés dans les tableaux 4.26 et 4.27

(a)



(b)

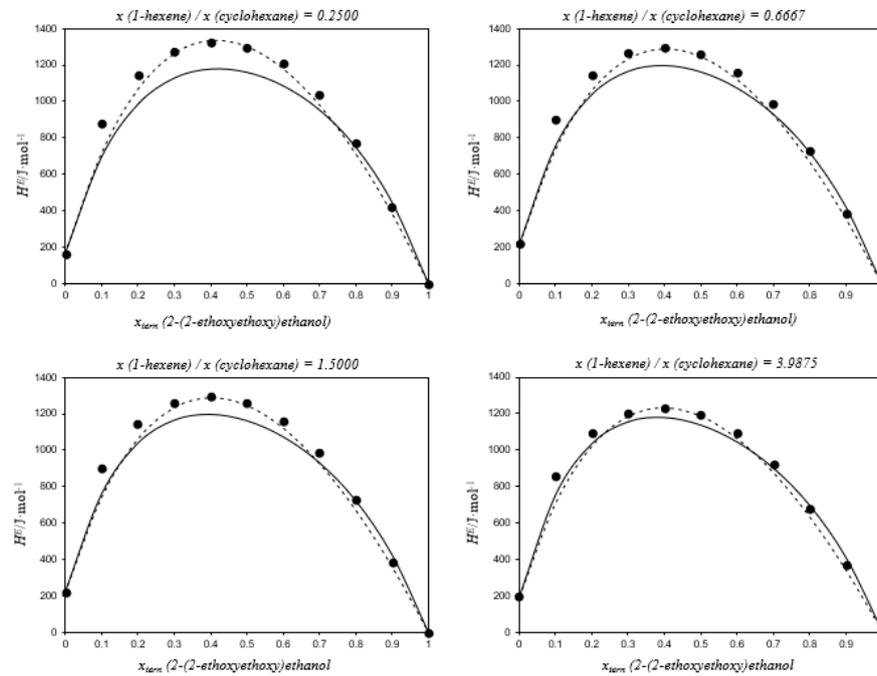
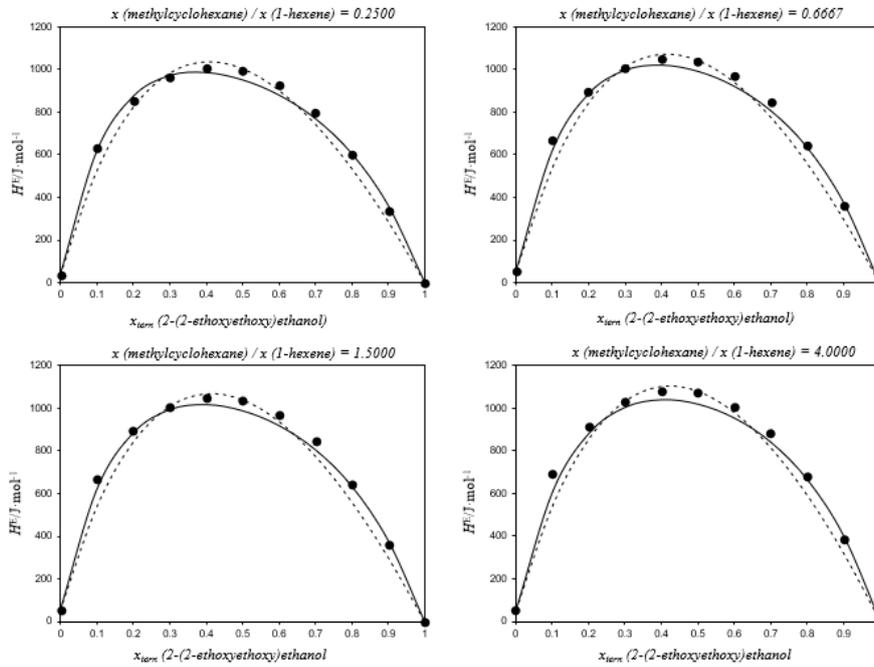


Figure 4. 26 : Enthalpie de mélange  $H^E$  pour le système 22EEE (1) + 1-Hex (2) + cC6 (3) : (a), à  $T = 298.15$ ; (b), à  $313.15$  K; (b), (●), données expérimentales; (—), le modèle NRTL; (---), le modèle UNIQUAC.

(a)



(b)

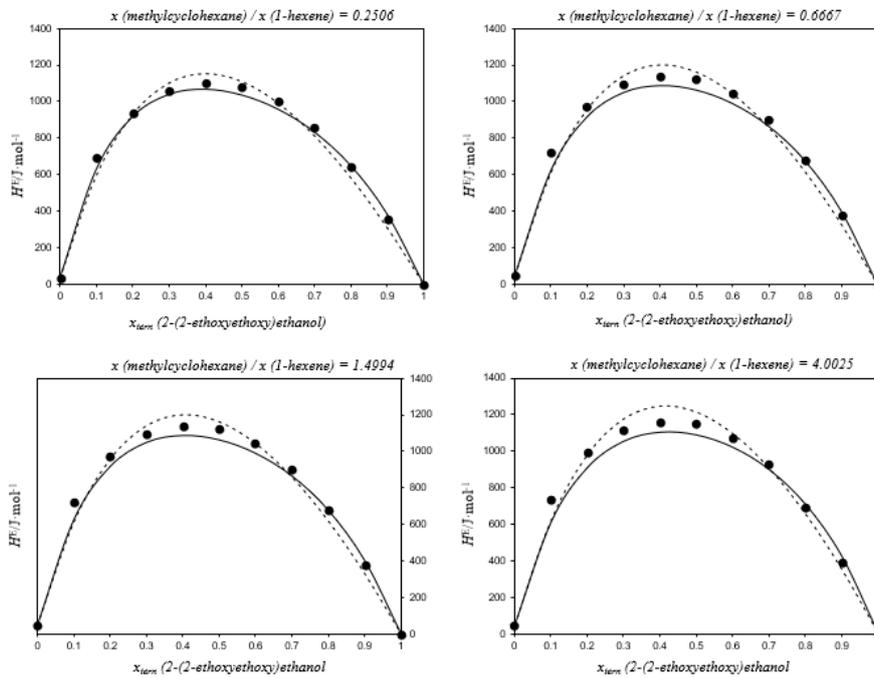


Figure 4. 27 : Enthalpie de mélange  $H^E$  pour le système 22EEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) : (a), à  $T = 298.15$ ; (b), à  $313.15$  K; (●), données expérimentales; (—), le modèle NRTL; (----), le modèle UNIQUAC.

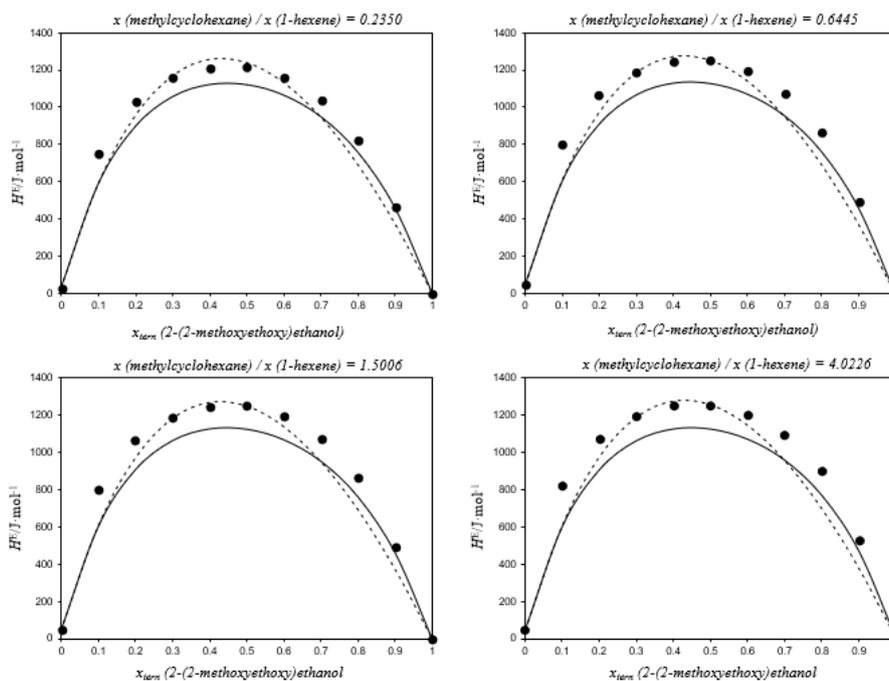


Figure 4. 28 :Enthalpie de mélange  $H^E$  pour le système 22MEE (1) + McC6 (2) + 1-Hex (3) à  $T = 313.15$  K: (●), données expérimentales; (—), le modèle NRTL; (---), le modèle UNIQUAC.

### III.6.1 Discussion

Selon cette partie, et précisément au mélange binaire hydrocarbure-hydrocarbure (1-Hex + McC6), on peut conclure que les quantités de  $H^E$  diminuent avec la variation de température entre 298,15 et 313,15 K, et cela a été prouvé également avec d'autres mélanges binaires contenant des hydrocarbures uniquement aux mêmes températures [26]. Alors que, pour les mélanges binaires contenant l'alcoxyéthanol (22MEE) avec des hydrocarbures (1-Hex, cC6 ou McC6), les quantités de  $H^E$  augmentent avec le changement de température [27]. De plus, les valeurs  $H^E$  obtenues avec le mélange binaire (1-Hex + McC6) sont très faibles par rapport à celles obtenues avec les mélanges binaires (22MEE + 1-Hex), et cela peut être expliqué par le fait que dans les mélanges hydrocarbures-hydrocarbures, les molécules impliquées dans le mélange sont peu associatives, peu polaires et suffisamment semblables du point de vue de leurs formes et tailles, ce qui permet de produire que des faibles interactions intermoléculaires. Alors que, dans les mélanges alcoxyéthanol-hydrocarbure, les molécules du mélange sont auto-associées, forment des liaisons hydrogènes intermoléculaires, et les interactions moléculaires sont compliquées en raison de la présence des groupes O et OH dans la même molécule, ce qui permet l'auto-association via des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires [10-11]. Les courbes de  $H^E$  des

mélanges binaires contenant uniquement des hydrocarbures sont plus symétriques que celles des mélanges d'alcoxyéthanol, dans lesquels les courbes sont inclinées vers de faibles fractions molaires d'alcoxyéthanol, ce qui reflète le fort caractère d'auto-association d'alcoxyéthanol.

#### Comparaison avec les données de la littérature

Pour le système binaire 1-hexène (1) + méthylcyclohexane (2), nos données mesurées d'enthalpie de mélange concordent à 1,74% avec les données rapportées par Wang et *al.* [5]. Bien qu'aucune donnée de référence n'a été trouvée dans la littérature à 313,15 K pour faire une comparaison avec nos données d'enthalpie de mélange et aussi pour le reste des systèmes binaires et ternaires étudiés à 298.15 et 313.15 K.

#### **IV. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux d'enthalpie de mélange obtenus par le calorimètre à flux isotherme à 298.15 K et 313.15 K pour des différents mélanges binaires et ternaires formés par des éthers de glycol (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-méthoxyéthoxy), des hydrocarbures (heptane, isooctane, cyclohexane, méthylcyclohexane) et des alcools (1-butanol, 2-butanol et 1-propanol). Ainsi que, les données expérimentales trouvées pour les différents mélanges ont été ajustées par l'équation de Redlich-Kister, et leur modélisation a été réalisée avec l'équation d'état cubique de Peng-Robinson et les deux équations d'état à coefficient d'activité NRTL et UNIQUAC, et une étude comparative entre ces trois dernières équations utilisées pour la modélisation des enthalpies de mélange a été discuté dans le présent chapitre.

## V. Références

- [1] Harsted, B.S.; Thomsen, E.S. Excess enthalpies from flow microcalorimetry: 3 excess enthalpies for binary liquid mixtures of aliphatic and aromatic hydrocarbons, carbon tetrachloride, chlorobenzene and carbon disulfide, *J. Chem. Thermodyn.*, 1975, 7, 369-76.
- [2] Wang, Z.; Benson, G.C.; Lu, B.C.-Y. Excess Enthalpies of Binary Mixtures of 1-Hexene with Some n-Alkanes at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 311-312.
- [3] Wang, Z.; Benson, G.C.; Lu, B.C.-Y. Excess enthalpies of binary mixtures of 1-hexene with some branched alkanes at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*.2004, 36, 45–47.
- [4] Qian, J.W.; Privat, R.; Jaubert, J-N.; Duchet-Suchaux, P. Enthalpy and Heat Capacity Changes on Mixing: Fundamental Aspects and Prediction by Means of the PPR78 Cubic Equation of State, *J. Energy& Fuels.*, 2013, 27, 11,7150-7178.
- [5] Zhaohui, W. Benson, G.C. Lu, B.C.-Y. Excess Molar Enthalpies of Binary Mixtures of 1-Hexene with Some Cyclic and Aromatic Hydrocarbons at 298.15 K, *J. Thermochemica. Acta.*, 2004, 414, 31-33.
- [6] Letcher, T. M. Sack, J. The excess enthalpy of mixing of some hydrocarbon mixture. *J. South African Chem. Inst.*, 1975, 28, 316-320.
- [7] Aguilar, F. Alaoui, F.E.M. Alonso-Tristán, C. Segovia, J.J. Villamañán, M.A. Montero, E.A. Excess enthalpies of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), cyclohexane and 1-butanol at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data.*, 2009, 54, 6, 1672-1679.
- [8] Alaoui, F.E.M. Aguilar, F. González-Fernández, M.J. Montero, E.A. Excess enthalpies of ternary mixtures of (oxygenated additives + cycloalkane) in fuels and bio-fuels: (dibutyl ether + 1-propanol + cyclohexane), or methylcyclohexane, at T = (298.15 and 313.15) K, *J. Chem. Thermodynamics.*, 2017,105, 6, 112-122.
- [9] Aguilar, F. Alaoui, F.E.M. Segovia, J.J. Villamañán, M.A. Montero, E.A. Ether + alcohol + hydrocarbon mixtures in fuels and bio-fuels: Excess enthalpies of binary mixtures containing dibutyl ether (DBE) or 1-butanol and 1-hexene or methylcyclohexane or toluene or cyclohexane or 2,2,4- trimethylpentane at 298.15 K and 313.15 K, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, 315, 1– 8.
- [10] Brinkley, R.L. Gupta, R.B. Intra- and intermolecular hydrogen bonding of 2-methoxyethanol and 2-butoxyethanol in n-hexane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 4823-4827.
- [11] Cobos, J.C. García, I. Casanova, C. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents. V. Excess enthalpies of 2-butoxyethanol with normal alkanes at 298.15 K. *Can. J. Chem.*1988, 66, 2618-2620.
- [12] Riddick, J.A. Bunger, W.B. Sakano, T.K. In *Organic Solvents, Techniques of Chemistry*; Weissberger, A., Ed.; Wiley: New York,1986, Vol. II.
- [13] González, J.A. Cobos, J.C. Carmona, F. J. García de la Fuente, I. Bhethanabotla, V.R. Campbell, S.W. Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols Part XV. DISQUAC characterization of systems of alkoxyethanols with n-alkanes or cyclohexane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 2856-2865.
- [14] Missopolinou, D. Tsivintzelis, I. Panayiotou, C. Excess enthalpies of binary mixtures of 2-ethoxyethanol with four hydrocarbons at 298.15, 308.15, and 318.15K an experimental and theoretical study, *Fluid Phase Equilib.*, 2006, 245, 89–101.
- [15] Cobos, J.C. Casanova, C. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents I.  $H_M^E$  with di-n-butylether at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 1987, 19, 751-755.

- [16] Peng, D.-Y., Horikawa, Y., Wang, Z., Benson, G. C., Lu, B. C.-Y. Excess Enthalpies of 2,2,4-Trimethylpentane + n-Alkane Binary Mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2001, 46, 237-238.
- [17] Aguilar, F., Alaoui, F. E. M., Segovia, J. J., Villamañán, M. A., Montero, E. A. Excess enthalpies of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), 1-butanol, and heptane at T= 298.15 K and 313.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2010, 42, 28–37.
- [18] Aguilar, F., Alaoui, F. E. M., Segovia, J. J., Villamañán, M. A., Montero, E. A. Excess enthalpies of oxygenated compounds + hydrocarbon mixtures: Binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), 1-butanol and 2,2,4-trimethylpentane at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 2010, 290, 15–20.
- [19] Aguilar, F., Alaoui, F. E. M., Segovia, J. J., Villamañán, M. A., Montero, E. A. Ether + alcohol + hydrocarbon mixtures in fuels and bio-fuels: Excess enthalpies of binary mixtures containing dibutyl ether (DBE) or 1-butanol and 1-hexene or methylcyclohexane or toluene or cyclohexane or 2,2,4-trimethylpentane at 298.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 2012, 315, 1–8.
- [20] Aguilar, F., Alaoui, F. E. M., Segovia, J. J., Montero, E. A. Excess enthalpies of ternary mixtures of oxygenated additives + hydrocarbon mixtures in fuels and bio-fuels: Dibutyl ether (DBE) and 1-butanol and 1-hexene or cyclohexane or 2,2,4-trimethylpentane at 298.15 K and 313.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 56, 6-11.
- [21] Alaoui, F. E. M., Aguilar, F., Gonzalez-Fernandez, M. J., Amarti, A. E., Montero, E. A. Oxygenated Compounds + Hydrocarbon Mixtures in Fuels and Biofuels: Excess Enthalpies of Ternary Mixtures Containing 1-Butoxybutane + Propan-1-ol + 1-Hex-1-ene, or Heptane, or 2,2,4-Trimethylpentane at (298.15 and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 2014, 59, 2846-2864.
- [22] Lietzmann, A., Loewen, B., Schulz, S. Excess Molar Enthalpies of Propanone + Heptane, Propanone + Ethanol, Ethanol + Heptane, and 2-Propanol + Water at 283.15, 298.15, 323.15, 343.15, and 363.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1994, 39, 785-788.
- [23] Stokes, R. H., Adamson, M., Richards, A. Excess enthalpies of 2,2,4-trimethylpentane with several alcohols at low mole fractions of 2,2,4-trimethylpentane. *J. Chem. Thermodyn.* 1979, 11, 303-4.
- [24] Cobos, J. C.; Casanova, C. Excess Enthalpies of Some Cellosolves With 1-Butanol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.*, 1985, 20, 155-60.
- [25] Reddy, K. V. R.; Rambabu, K.; Krishnaiah, A.; Ramakrishna, M. Excess enthalpies of binary mixtures containing Methyl Cellosolve and aliphatic alcohols. *Fluid Phase Equilib.*, 1995, 103, 251-6.
- [26] Lifi, M. Muñoz-Rujas, N. Montero, E. A. Chhiti, Y. Aguilar, F. M'hamdi Alaoui, F.E. "Measurement and Modeling of Excess Molar Enthalpies of Binary Mixtures Involving Hydrocarbon Components of Fuel". *J. Chem. Eng. Data.* 2020, 65, 2, 717-724.
- [27] Lifi, M. Muñoz-Rujas, N. Montero, E. A. Negadi, L. Aguilar, F. M'hamdi Alaoui, F. E. Excess molar enthalpy measurement and modelling of (oxygenated compounds + hydrocarbon) mixtures: Binary and ternary mixtures containing 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 1-hexene and cyclohexane at (298.15 and 313.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2020, 149, 106171.
- [28] Yaws, C.L. *Critical Properties and Acentric Factor – Organic Compounds. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, 2014, 1–124.



**Chapitre V : DETERMINATION EXPERIMENTALE DE  
LA MASSE VOLUMIQUE A HAUTE PRESSION, LA  
VITESSE DU SON ET L'INDICE DE REFRACTION A  
PRESSION ATMOSPHERIQUE DES FLUIDES  
COMPLEXES**



## I. Introduction

La masse volumique est l'une des propriétés physiques les plus importantes de la matière. Une mesure précise de cette masse volumique est décisive dans l'optimisation de la plupart des processus et au développement des modèles théoriques permettant de comprendre et de prédire leur comportement thermodynamique. Ses connaissances dans différentes conditions de pression et de température,  $(p, T)$ , permettent de fournir des informations précises pour la conception des réservoirs de stockage, des réseaux de distribution des produits pétroliers et d'optimiser les conditions d'exploitation

La masse volumique peut être aussi intervenir à des modèles prédictifs qui estiment diverses propriétés physiques et thermodynamiques telles que les grandeurs physiques dérivées (le coefficient de compressibilité isotherme,  $\kappa_T$ , et le coefficient de dilatation isobare,  $\alpha_p$ ) et le volume d'excès,  $V^E$ , dans le cas d'un mélange où se reflètent les changements dans les forces intermoléculaires qui provoquent des altérations dans l'occupation plus ou moins grande des molécules d'un certain volume, provoquant une déviation de l'idéalité. Ces caractéristiques sont importantes dans le développement et la conception des moteurs de nouvelle génération.

La détermination de la masse volumique à haute pression est effectuée à la fois pour les substances pures et pour les mélanges, il est important de savoir non seulement comment cette propriété varie en fonction de la pression, mais aussi avec la température.

Différentes méthodes ont été développées pour mesurer la masse volumique des substances pures et de leurs mélanges, qui ont été regroupées en deux grandes familles de techniques : les méthodes directes et les méthodes indirectes. Parmi les premiers : les mesures sont effectuées selon différentes techniques expérimentales, comme la pycnomètre (méthode classique basée sur la comparaison de la masse d'un volume donné d'une substance avec la masse du même volume d'une autre substance prise comme référence), la densimétrie magnétique du flotteur (technique basée sur l'équilibre entre les effets opposés de la gravité, de la poussée et du champ magnétique sur un flotteur) et l'équilibre hydrostatique (il est basé sur le principe d'Archimède). Des techniques très précises mais nécessitent un contrôle de température et un dégazage des produits rigoureux [1-3]. Parmi les méthodes indirectes on cite : les réfractomètres (propagation de la lumière dans un milieu, qui est directement liée à la masse volumique

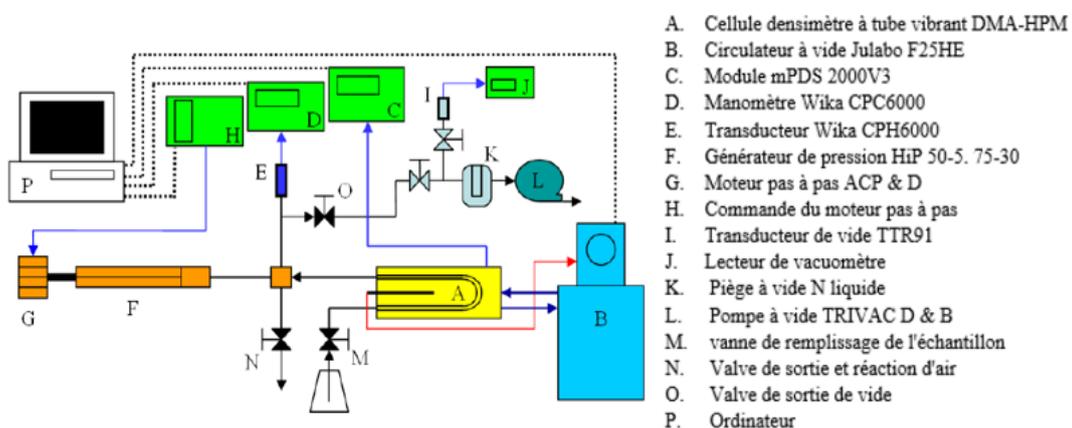
Chapitre V : Détermination expérimentale de la masse volumique à haute pression, la vitesse du son et l'indice de réfraction à pression atmosphérique des fluides complexes de ce milieu) et les densimètres de l'oscillation mécanique (il est basé sur les lois qui régissent le mouvement harmonique simple) en utilisant des équipements qui relient les propriétés de la matière à la masse volumique, ils nécessitent donc des substances standard pour leur étalonnage mais ce sont des techniques très précises [4,5].

Dans ce travail, la masse volumique est mesurée à haute pression et haute température en utilisant deux densimètres à oscillation mécanique, plus précisément des densimètres à tube vibrant Anton Paar DMA HPM, dont le premier est trouvé dans le Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos en Espagne, et le deuxième au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour en France. La technique expérimentale des deux densimètres utilisés sera détaillée dans les prochaines parties.

## II. Technique expérimentale de mesure de la masse volumique à haute pression

### II.1 Description du densimètre de Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos

La détermination de la masse volumique à haute pression des fluides purs et de leurs mélanges se fait à l'aide d'un densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM. Le système de mesure de la masse volumique est constitué d'un densimètre à tube vibrant comme un élément essentiel et d'autres périphériques pour le remplissage, la vidange et le nettoyage de la cellule de mesure, le contrôle et le réglage de la température et de la pression, et aussi pour la collecte des données expérimentales. La Figure (5.1) présente l'ensemble des éléments du système de mesure de la masse volumique à haute pression. Le densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM de la Universidad de Burgos permet de mesurer des masses volumiques de  $(0 - 3) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , dans une plage de température  $(263.15 - 473.15) \text{ K}$  et jusqu'à une pression maximale de 140 MPa.



*Figure 5. 1 : Eléments du système de mesure de la masse volumique à haute pression dans le Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos.*

La procédure expérimentale de mesure avec le densimètre à tube vibrant est entièrement automatisée, et le système de contrôle et d'acquisition de données est programmé par le logiciel Agilent VEE Pro 7.0. Par contre, les opérations de remplissage et de nettoyage du système sont faites d'une manière manuelle. La température du densimètre est fournie et contrôlée en externe avec un bain Julabo F25-HE avec une stabilité de  $\pm 0.01$  K et une résolution de 0.01 K. Et elle est contrôlée et enregistrée avec un capteur Pt100, étalonné avec une incertitude de 0.02 K. Le changement de pression du système est effectué avec un générateur de pression automatique HiP. Le capteur de pression du système est un manomètre numérique de type WIKA CPH 6000, avec une résolution de 0.01 MPa sur toute la plage de mesure (0.1 à 140 MPa), étalonné avec une incertitude de  $\pm 0.02\%$ .

Le principe du densimètre à tube vibrant en forme de U est la mesure de la période de vibration du tube qui change par la masse volumique du fluide qui l'entoure. Le densimètre mesure directement la période de vibration  $\tau$  du tube, et la masse volumique est évaluée en appliquant le rapport entre la masse volumique et la période de vibration du tube. Le présent densimètre est composé de deux unités la première est mécanique et la deuxième est électronique. L'unité mécanique est composée d'un tube oscillateur en forme de U, disposé au centre d'un cylindre à double paroi et monté de manière rigide sur un bloc de métal lourd représentant le contrepoids de l'oscillateur. L'unité électronique est reliée par des câbles coaxiaux à la cellule de mesure, excite le tube vibrant dans une direction perpendiculaire au plan qui contient le tube, jusqu'à atteindre la résonance à sa fréquence d'excitation naturelle. La vibration est transmise à la cellule au moyen d'une feuille métallique collée au tube et détectée optiquement par l'interruption du faisceau lumineux entre l'émetteur et le récepteur. L'équipement est automatisé pour obtenir des données de  $\rho(p, T, x)$  sur une large gamme de températures et de pressions, permettant de modifier et de contrôler les conditions de l'expérience et de réaliser l'acquisition des données avec l'intervention minimale du chercheur. La masse volumique du fluide est liée à la période de vibration en utilisant l'équation suivante :

$$\rho(T, p) = A(T, p)\tau^2 - B(T, p) \quad (5.1)$$

Dans cette équation, on observe que la masse volumique d'un fluide peut être évaluée à partir de la période de vibration en connaissant les paramètres A et B. Et pour trouver

Chapitre V : Détermination expérimentale de la masse volumique à haute pression, la vitesse du son et l'indice de réfraction à pression atmosphérique des fluides complexes

les valeurs de A et B, il est nécessaire d'étalonner le densimètre en mesurant la période de vibration de deux fluides de masses volumiques connues aux pressions et températures du travail. Les références les plus appropriées pour étalonner l'équipement sont ; l'eau pour les températures et les pressions inférieures à son point d'ébullition, le décane pour les températures égales ou supérieures à 373.15 K à basses pressions et le vide à toutes les températures. La masse volumique d'un fluide pur, ou d'un mélange, peut être évaluée dans les mêmes conditions de température,  $T$ , et de pression,  $p$ , que les paramètres A et B ont été trouvés.

La procédure de mesure expérimentale avec le densimètre à tube vibrant de la Universidad de Burgos est détaillée par Aguilar [6], M'hamdi Alaoui [7] et Muñoz-rujas [8].

La Figure (5.2) présente une vue globale du système de mesure de masse volumique à haute pression.

*Figure 5. 2 : Vue générale des éléments de mesure de masse volumique à haute pression dans le Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos.*

## II.2 Description du densimètre de Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour

La Figure (5.3) montre une vue générale et réelle du densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM trouvé au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour en France, Et la Figure (5.4) présente un schéma détaillé des éléments constituant le densimètre déjà cité et qui permet d'effectuer des mesures de masse volumique des fluides purs et leurs mélanges à haute pression (de 0.1 MPa jusqu'à 200 MPa) et haute température (de 293.15 K jusqu'à 403.15 K).



*Figure 5. 3 : Vue générale du système de mesure de la masse volumique à haute pression au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour.*

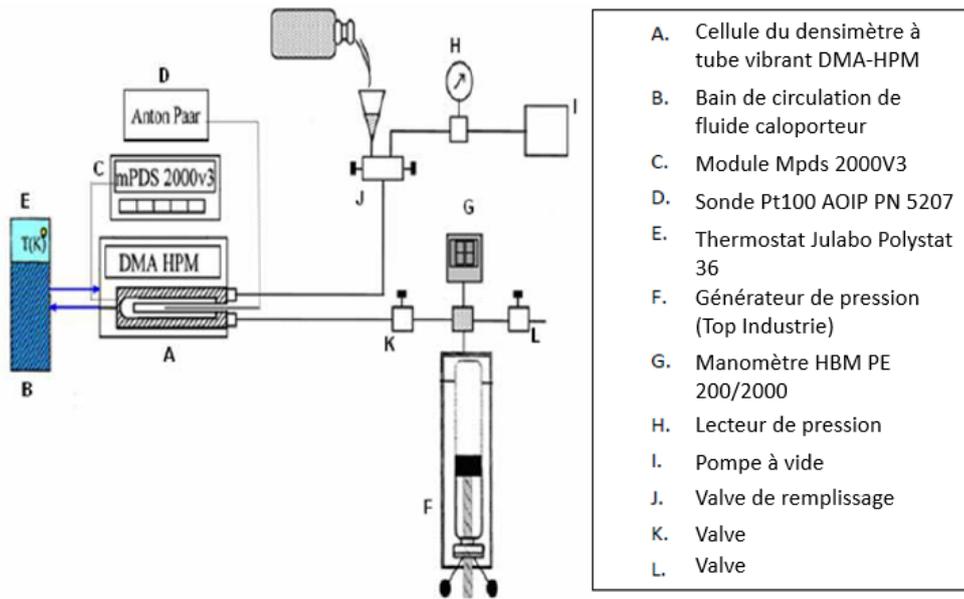


Figure 5. 4 : Eléments du système de mesure de la masse volumique à haute pression du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour.

Le densimètre à tube vibrant étudié dans cette partie est similaire au densimètre trouvé au Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos, la différence entre les deux densimètre c'est au niveau du système de génération de pression, tel que le densimètre du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, il est constitué d'une pompe manuelle, de marque Top Industrie, d'un volume maximum de  $12 \text{ cm}^3$  et capable d'atteindre une pression de 200 MPa, et en utilisant un transmetteur de pression numérique Presens 63 Precise Gold Plus, la pression est mesurée avec une incertitude de 0.015 MPa. Le logiciel LABview est utilisé pour faire la lecture de la pression désirée.

L'incertitude expérimentale de la masse volumique mesurée avec le densimètre à tube vibrant de l'université de Pau et Pays de l'Adour est égale à  $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . La procédure de mesure expérimentale est détaillée par M'hamdi Alaoui [7] et Muñoz-rujas [8].

### II.3 Etalonnage

La masse volumique d'un fluide est exprimée en fonction du carré de la période de vibration,  $\tau^2$ , à travers une paire de constantes d'étalonnage ( $A(T, p)$  et  $B(T, p)$ ) qui sont a priori en fonction de la température et la pression. La mesure de la période de vibration de deux substances de référence, dont la masse volumique à certaines pressions et températures est bien connue, est la méthode d'étalonnage la plus utilisée

Chapitre V : Détermination expérimentale de la masse volumique à haute pression, la vitesse du son et l'indice de réfraction à pression atmosphérique des fluides complexes dans ce type de densimètres. À l'aide de ces données, les paramètres  $A(T, p)$  et  $B(T, p)$  de l'équation (5.1) seront déterminés. Dans les équations (5.3) et (5.4), la procédure de calcul de ces deux paramètres peut être observée.

$$A(T, p) = \frac{\rho_1(T, p) - \rho_2(T, p)}{\tau_1^2(T, p) - \tau_2^2(T, p)} \quad (5.2)$$

$$B(T, p) = A(T, p)\tau_2^2(T, p) - \rho_2(T, p) \quad (5.3)$$

$A(T, p)$  et  $B(T, p)$  peuvent être déterminés à partir de la mesure des périodes de vibrations  $\tau_1$  et  $\tau_2$  pour deux fluides des masses volumique  $\rho_1$  et  $\rho_2$  bien connues. Les valeurs déterminées de  $A(T, p)$  et  $B(T, p)$  permettent de connaître la masse volumique de n'importe quel fluide dans les mêmes intervalles de pressions et de températures. Selon la procédure décrite par Comuñas et *al.* [9], l'eau comme fluide de référence [10] et le vide sont utilisés dans ce travail pour l'étalonnage du densimètre, dans les cas où la température d'ébullition de l'échantillon dont la masse volumique est à déterminer est inférieure à 373.15 K à 0.1 MPa. Et le *n*-décane est utilisé comme fluide de référence [11] aux températures supérieures à 373.15 K et à une pression de 0.1 MPa. Les deux densimètres trouvés à la Universidad de Burgos et l'Université de Pau et Pays de l'Adour sont étalonnés avant chaque mesure et par la même procédure d'étalonnage décrite au-dessus.

#### II.4 Ajustement des données expérimentales de la masse volumique

L'équation d'état de Tamman-Tait est utilisé dans ce travail pour ajuster les données de la masse volumique mesurées aux différentes pressions et températures, car elle permet de reproduire avec une grande précision les données de la masse volumique à haute pression et haute température [12]. L'équation modifiée de Tamman-Tait utilisé dans ce travail a été proposée dans différents travaux par de Cibulka et *al.* [13-15], et son expression est comme suit :

$$\rho(T, p) = \frac{\rho_0(T)}{1 - C \ln\left(\frac{B(T)+p}{B(T)+0.1MPa}\right)} \quad (5.4)$$

Où:

$$\rho_0(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 \quad (5.5)$$

$$B(T) = B_0 + B_1T + B_2T^2 \quad (5.6)$$

Les paramètres  $A_i$ ,  $B_i$  et  $C$  sont obtenus en utilisant le logiciel Table Curve [16], par la corrélation simultanée des données expérimentales de la masse volumique en fonction de la pression et de la température auxquelles elles ont été mesurées. Notons ici que cette équation d'état permet de reproduire de manière adéquate les données de masse volumique dans la plage 0-300 MPa avec un nombre raisonnable de paramètres, ainsi que le calcul avec une précision adéquate des propriétés impliquant des dérivés, telles que la compressibilité isotherme, l'expansivité thermique isobare...etc. Hayward et *al.* [17] ont trouvé que l'équation modifiée de Tammann-Tait était la plus satisfaisante pour représenter les données de masse volumique liquide sur une large gamme de pressions.

## II.5 Propriétés dérivées

Les coefficients thermomécaniques peuvent également être dérivés de l'équation modifiée de Tammann-Tait modifiée, comme la compressibilité isotherme,  $\kappa_T$ , et la dilatation thermique isobare,  $\alpha_p$ , qui conduisent à des informations utiles sur la dépendance des propriétés volumétriques du fluide avec la température et la pression. La compressibilité isotherme,  $\kappa_T$ , relie la variation de la masse volumique à la pression à température constante :

$$\kappa_T = \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{C}{\left( 1 - C \ln \left( \frac{B(T) + p}{B(T) + 0.1 \text{MPa}} \right) \right) (B(T) + p)} \quad (5.7)$$

La dilatation thermique isobare,  $\alpha_p$ , qui tient compte de l'effet de la température sur la masse volumique à une pression donnée, est exprimée comme suit :

$$\alpha_p(p, T) = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (5.8)$$

La dilatation thermique isobare,  $\alpha_p$ , dépend à la fois des fonctions  $B(T)$  et  $\rho_0(T)$  selon Troncoso et *al.* [18], Cerdeiriña et *al.* [19] et Jacquemin et *al.* [20]. Et pour cette raison, ils recommandent de ne pas calculer la dilatation thermique isobare,  $\alpha_p$ , en dérivant analytiquement à pression constante la masse volumique calculée à partir de l'équation de Tait, mais par dérivation de la masse volumique expérimentale à pression constante. Donc, à chaque pression, on suppose que la masse volumique dépend de la température selon la fonction :

$$\rho_p(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (5.9)$$

Et donc :

$$(\partial\rho/\partial T)_p = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2 \quad (5.10)$$

Un ensemble de valeurs  $(a_0, a_1, a_2, a_3)$  est obtenu pour chaque pression au moyen de la méthode des moindres carrés. En remplaçant (5.9) et (5.10) dans (5.8), la dilatation thermique isobare à différentes conditions de  $T$  et  $p$  (pour chaque fluide ou mélanges) s'exprime comme suivante :

$$\alpha_p = -\frac{a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2}{a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3} \quad (5.11)$$

## II.6 Incertitude de mesure

Le calcul de l'incertitude a été effectué conformément au document EA-4/02 (1999) [21]. Pour le densimètre Anton Paar DMA HPM utilisé dans le Laboratoire de Génie Énergétique de l'Université de Burgos, l'incertitude élargie avec un facteur de couverture  $k = 2$  (niveau de confiance de 95% supposé distribution normale) dans la mesure de la masse volumique est de  $0,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Le Tableau (5.1) montre l'incertitude associée à la mesure de la masse volumique. Le calcul des incertitudes est détaillé par Aguilar [6], M'hamdi Alaoui [7] et Muñoz-rujas [8].

Tableau 5. 1 : Calcul de l'incertitude associée à la masse volumique expérimentale à l'aide de EA-4/02 [21].

		Unité	Estimation	Diviseur	$u(x)$
$u(\tau)$	Répétabilité	$\mu\text{s}$	$5 \cdot 10^{-4}$	1	$7.5 \cdot 10^{-3}$
	Résolution		$1 \cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	Étalonnage	$^{\circ}\text{C}$	0.020	2	0.0025
	Résolution		0.010	$2\sqrt{3}$	
$u(p)$	Répétabilité	MPa	0.005	1	0.014
	Étalonnage		0.02	2	
	Résolution		0.01	$2\sqrt{3}$	
	Répétabilité		0.01	1	
$U((A(T)))$		$\text{kg}/\text{m}^3 \mu\text{s}^2$	$7 \cdot 10^{-8}$	$k=2$	0.25
$U((B(T,p)))$		$\text{kg}/\text{m}^3$	0.5	$k=2$	0.25
$u(\rho)$		$\text{kg}/\text{m}^3$		$k=1$	0.35
$U(\rho)$		$\text{kg}/\text{m}^3$		$k=2$	0.7
$U(\rho)$		$\text{kg}/\text{m}^3 / \text{kg}/\text{m}^3$		$k=2$	$8 \cdot 10^{-4}$

### III. Technique expérimentale de mesure de la masse volumique à pression atmosphérique

L'instrument utilisé dans ce travail pour la mesure de la masse volumique et la vitesse du son à pression atmosphérique est le DSA 5000 d'Anton Paar USA Inc. Montré dans la Figure (5.5).



Figure 5. 5 : Le Densimètre DSA 5000 d'Anton Paar USA Inc

Le DSA 5000 M combine deux cellules en ligne miniaturisées pour mesurer simultanément la masse volumique et la vitesse du son des échantillons liquides à la pression atmosphérique. Les deux cellules de mesure sont logées dans un bloc thermostaté dont la température est contrôlée par une combinaison d'éléments Peltier thermoélectriques et d'un thermomètre à résistance Pt-100 intégré. Bien que le fabricant cite une plage de températures de fonctionnement de 273.15 K à 343.15 K, la limite inférieure de température de l'instrument est de 278.15 K en raison d'une diminution significative du taux de refroidissement des éléments Peltier en dessous de cette température. La limite de température supérieure possible est déterminée par le point d'ébullition du liquide étudié. Pour effectuer une mesure, un échantillon de liquide est injecté dans l'instrument à l'aide d'une seringue. L'échantillon remplit d'abord la cellule de vitesse du son puis la cellule de masse volumique en forme de U (Figure (5.6)).

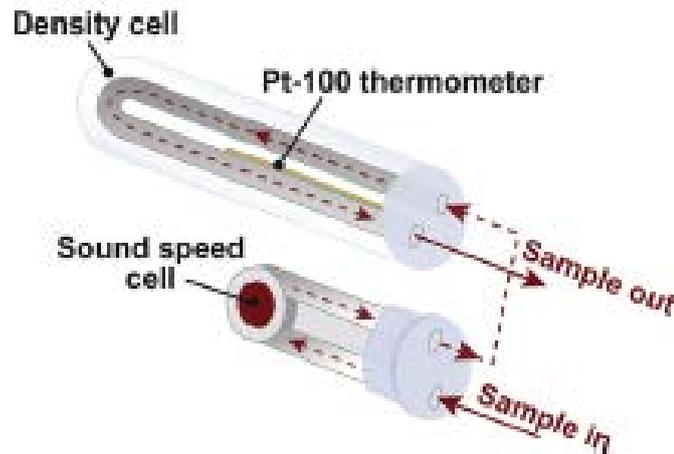


Figure 5. 6 : Schéma des cellules de mesure dans l'analyseur de masse volumique et de vitesse du son [22]

Des étalonnages périodiques sont nécessaires pour vérifier le réglage de l'instrument. Les étalonnages sont réalisés en mesurant un fluide de référence et en comparant les résultats à la masse volumique et / ou à la vitesse du son des valeurs sonores connues [23]. Et le fluide de référence utilisé pour faire l'étalonnage du densimètre DSA 5000 M c'est l'eau parce qu'il est considéré comme un fluide fiable et facile à utiliser pour la procédure d'étalonnage, ainsi que sa masse volumique et sa vitesse du son sont bien connues [24], et nous utilisons souvent des écarts par rapport aux valeurs de référence de l'eau comme indicateur principal des problèmes de performance des instruments. L'incertitude élargie de la masse volumique  $\rho$  et la vitesse du son  $u$  est respectivement égal à  $0.003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $1.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### IV. Technique expérimentale utilisée pour la mesure de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un liquide varie avec sa composition et avec la nature et la quantité des contaminants se trouvant dans la solution. Si l'indice de réfraction d'un liquide non utilisé est connu, les déterminations effectuées sur le même liquide après une certaine période d'utilisation peuvent fournir des indications sur la variation de sa composition ou du degré de contamination en raison des effets de la dissolution de substances extérieures. L'indice de réfraction peut aussi être utilisé, en liaison avec d'autres propriétés physiques pour évaluer les types d'hydrocarbures présents dans les fractions de pétrole [25].

Le réfractomètre est un appareil qui permet de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide. Dans le présent travail, nous allons nous restreindre uniquement sur la détermination de l'indice de réfraction de mélanges de fluides multi-composants,

Chapitre V : Détermination expérimentale de la masse volumique à haute pression, la vitesse du son et l'indice de réfraction à pression atmosphérique des fluides complexes

l'appareil utilisé est le réfractomètre numérique automatique ABBEMAT (voir Figure (5.7)).



Figure 5. 7 : Réfractomètre ABBEMAT-WR

Le réfractomètre automatique ABBEMAT mesure précisément l'indice de réfraction ou les concentrations dérivées de l'indice de réfraction des substances liquides, pâteuses ou solides. Deux sondes internes de température à résistance platine Pt-1000 permettent une mesure précise de la température. La thermostatisation de l'échantillon et de l'ensemble de mesure est effectuée par des thermostats Peltier non thermiques. Pour l'affichage des données de mesure et de la configuration, l'instrument est connecté à un ordinateur.

L'étalonnage du réfractomètre a été fait en utilisant l'eau et l'air comme fluides de référence. L'incertitude élargie de l'indice de réfraction  $n_D$  est égale à 0.005.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé le principe de fonctionnement des densimètres à tube vibrant Anton Paar DMA HPM de la Universidad de Burgos (Espagne) et de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France), et qui permettent de mesurer les masses volumiques des composés purs et leurs mélanges à haute pression (0.1 MPa à 140 MPa) et à haute températures (293.15 K à 393.15 K), du densimètre Anton Paar DSA 5000 M qui permet de mesurer les masses volumiques et les vitesses du son des mélanges étudiés à pression atmosphérique et à différentes températures, et du réfractomètre ABBEMAT qui permet de mesurer les indices de réfraction à pression atmosphérique. Ainsi que, nous avons présenté la description de chaque équipement

Chapitre V : Détermination expérimentale de la masse volumique à haute pression, la vitesse du son et l'indice de réfraction a pression atmosphérique des fluides complexes utilisé, le mode d'étalonnage et aussi la corrélation et l'ajustement des données des propriétés thermophysiques étudiés.

## VI. Références

- [1] Grigor A.F., Steele W.A. Review of Scientific Instruments. 1996, 37, 51-54.
- [2] Barman B.N., Rahim Z. Review of Scientific Instruments. 1977, 48, 1695-1698.
- [3] Lau W.R., Hwang C.A., Brugge H.B. A Continuously Weighed Pycnometer for Measuring Fluid Properties. J. Chem. Eng. Data. 1977, 42, 738-744.
- [4] Wagner W., Kleinrahm R., Lösch H.W. Measurements of the Thermodynamic Properties of Single Phases. Ed Elsevier VI, (2003).
- [5] Wagner W., Kleinrahm R. Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density. Metrología. 2004, 41, 24-39.
- [6] Aguilar F. Puesta en marcha de una técnica de equilibrio líquido vapor isóbaro e investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo, Thèse de doctorat, Universidad de Burgos (2010).
- [7] M'hamdi Alaoui F.E. Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental, Thèse de doctorat, Universidad de Burgos (2011).
- [8] Muñoz-rujas. N. Investigación sobre propiedades de nuevos fluidos industriales de bajo impacto ambiental como sustitutivos de gases fluorados para reducción del cambio climático, Thèse de doctorat, Universidad de Burgos (2018).
- [9] Comuñas, M. J. P. Bazile, J. Baylaucq, A. Boned, C. Density of diethyl adipate using a new vibrating tube densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and measurements. J. Chem. Eng. Data. 2008, 53, 986-994.
- [10] Wagner, W. Pruß, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. J. Phys. Chem. Ref. Data 31 (2002) 387-535.
- [11] Thermodynamic Tables, TRC, Texas A&M University, College Station (1996).
- [12] J.H. Dymond, R. Malhotra, Int. J. Thermophys. 1988, 9, 942-951.
- [13] Cibulka, I. Ziková, M. Liquid densities at elevated pressures of 1-alkanols from C1 to C10: a critical evaluation of experimental data. J. Chem. Eng. Data. 1994, 39, 876.
- [14] Cibulka, I. Hnedkovsky, L. Liquid Densities at Elevated Pressures of n-Alkanes from C5 to C16: A Critical Evaluation of Experimental Data. J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 657-668.
- [15] Cibulka, I. Takagi, T. P- $\rho$ -T Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons. J. Chem. Eng. Data. 1999, 44, 411-429.
- [16] Table Curve 3D. Systat Software, U.S.A.
- [17] Hayward A. T. J. Compressibility equations for liquids: a comparative study. J. Appl. Phys. (1967) 18, 965.

- [18] Troncoso J., Bessières D., Cerdeiriña C.A., Carballo E. Automated measuring device of (p,  $\rho$ , T) data: Application to the 1-hexanol+ n-hexane system. *Fluid. Phase. Equilibria*. 2003, 208, 141-154.
- [19] Cerdeiriña, C. A. Tovar, D. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 5230–5236.
- [20] Jacquemin, J. Husson, P. Mayer, V. Cibulka, I. High-pressure volumetric properties of imidazolium-based ionic liquids: effect of the anion. *J. Chem. Eng. Data*. 2007, 52, 2204–2211.
- [21] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European cooperation for Accreditation, EA4-02, 1999.
- [22] Tara J. Fortin, Arno Laesecke, Malte Freund, Stephanie Outcalt, Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer, *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 57, 276–285
- [23] International Organization for Standardization (ISO), International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM), ISO, Geneva, 2008.
- [24] Wagner, W. Pruß, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 387–535.
- [25] ISO 2049, Produits pétroliers — Détermination de la couleur.

**Chapitre VI : DETERMINATION EXPERIMENTALE DE  
LA VISCOSITE DYNAMIQUE ET CINEMATIQUE A  
PRESSION ATMOSPHERIQUE ET A HAUTE PRESSION  
DES FLUIDES COMPLEXES**

Chapitre VI : Détermination expérimentale de la viscosité dynamique et cinématique a pression atmosphérique et à haute pression des fluides complexes

## **I. Introduction**

L'étude de l'écoulement des fluides, parfois appelée phénomènes de transport ou mécanique des fluides, traite du comportement des fluides soumis à des changements de pression, de résistance au frottement, d'écoulement à travers différents types de conduit, d'orifice et de buse, à l'impact des jets et à la production d'énergie. Il comprend également le développement et le test de théories conçues pour expliquer les divers phénomènes qui se produisent. Les propriétés de transport sont importantes dans la conception de processus d'ingénierie d'une manière plus efficace. Et leurs connaissances doivent normalement être acquises par des mesures expérimentales ou par une estimation théorique.

La viscosité est définie comme une propriété de transport, qui peut jouer un rôle très important car elle sera un facteur clé dans la conception ultérieure des réseaux de distribution de fluides, de pompes, etc. La viscosité d'un fluide reflète les interactions microscopiques entre les molécules du fluide et elle est particulièrement importante dans l'industrie alimentaire, pétrolière et plastique, vitale dans les processus de transport de fluides, dans le contrôle de la qualité des aliments et dans l'analyse de la composition du produit.

Une classification peut être établie en fonction de la relation entre la viscosité et la dépendance au gradient de vitesse pour deux types de fluides, newtonien et non newtonien. Pour les fluides newtoniens, la viscosité absolue du fluide ne dépend pas du gradient de vitesse. Par contre, pour les fluides non newtoniens, la valeur de viscosité dépend du gradient de vitesse. Quelques exemples de fluides newtoniens sont l'eau, les alcools, les éthers, les éthers de glycol et les hydrocarbures. Et parmi les fluides non newtoniens on trouve les gels, les colloïdes et les solutions polymères.

La viscosité, définie comme la résistance à l'écoulement d'un liquide ou d'un gaz, sera ensuite déterminée pour les fluides newtoniens en utilisant un viscosimètre, qui effectuera des mesures pour un gradient de vitesse unique.

Dans ce travail, pour mesurer la viscosité des fluides purs et leurs mélanges, différents types de viscosimètres ont été utilisés. Le premier viscosimètre c'est un viscosimètre à corps chutant qui permet de mesurer la viscosité dynamique à haute pression et haute température. Le deuxième viscosimètre utilisé c'est un viscosimètre capillaire (Ubbelohde) qui permet de mesurer la viscosité cinématique à pression atmosphérique,

Chapitre VI : Détermination expérimentale de la viscosité dynamique et cinématique a pression atmosphérique et à haute pression des fluides complexes

et avec la connaissance de la masse volumique du fluide étudié on peut déterminer par la suite la viscosité dynamique du fluide. Le troisième viscosimètre utilisé dans cette étude c'est un viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 qui permet de mesurer à la fois les viscosités dynamiques et cinématiques et les masses volumiques des fluides purs et leurs mélanges.

## **II. Technique expérimentale de mesure de la viscosité à haute pression**

### **II.1 Principe de fonctionnement du viscosimètre à corps chutant**

La détermination de la viscosité dynamique des fluides purs et leurs mélanges à haute pression et haute température se fait dans ce travail à l'aide d'un viscosimètre à corps chutant qui se trouve au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et pays de l'Adour (France). La Figure (6.1) présente une vue générale et réelle du viscosimètre à corps chutant déjà cité.

*Figure 6. 1 : Vue générale du viscosimètre à corps chutant trouvé au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France).*

Un viscosimètre à corps chutant est un appareil dont le principe de fonctionnement est basé sur la mesure du temps de chute d'un corps à travers un tube vertical contenant le fluide pur ou le mélange dont la viscosité est à déterminer.

En supposant que l'écoulement laminaire et que le corps atteigne sa vitesse terminale sans excentricité, l'équation (6.1), basée sur la loi de Stokes associée à la seconde loi de Newton, pourrait théoriquement décrire le comportement de ce type de viscosimètre :

$$\eta = K(\rho_s - \rho_L)\Delta t \quad (6.1)$$

Où :  $\eta$  est la viscosité dynamique ;  $\rho_s$  est la masse volumique du corps métallique ;  $\rho_L$  est la masse volumique du liquide ;  $\Delta t$  est le temps qui s'écoule entre les deux détections du passage du corps métallique ; et  $K$  est un paramètre caractéristique qui dépend du corps métallique et du viscosimètre.

Le présent viscosimètre à corps chutant permet de mesurer la viscosité dynamique des liquides et des gaz sous pression, dans un intervalle de pression allant de 0.1 MPa jusqu'à 200 MPa, et un intervalle de température allant de 293.15 jusqu'à 393.15 K. La description détaillée du viscosimètre à corps chutant du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs est trouvée dans la référence [1].

Le viscosimètre étudié est composé d'une cellule de mesure de forme cylindrique (pour minimiser les déformations géométriques dans le tube causée par la force de pression) qui contient le fluide, et un corps métallique en acier qui prend des morphologies et des masses volumiques différentes en fonction de la viscosité du fluide à mesurer, et il se déplace librement à l'intérieur du fluide. La variation de pression est transmise à travers un piston grâce à un fluide hydraulique dont le réservoir se trouve dans une autre cellule située à côté de la cellule de mesure, les deux étant reliées l'une à l'autre. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre HBM-P3M (avec une incertitude de 0.2 MPa) connecté entre les deux cellules. La pression est mesurée avec une incertitude de 0,1 MPa. L'équipement est pourvu d'un système à commande pneumatique qui fait tourner la cellule de mesure afin de permettre un mouvement vertical du corps. Pour mesurer la température du fluide ou du mélange étudié, une sonde Pt-100 est placée dans la cellule de mesure et couplée à un thermomètre, avec une incertitude de 0,05 K. La température du fluide est thermorégulée par la circulation d'un fluide caloporteur (huile de silicone) tout au long de la cellule de mesure. En outre, pour améliorer la régulation de la température, la cellule de mesure et la cellule de transmission de pression ont été

Chapitre VI : Détermination expérimentale de la viscosité dynamique et cinématique a pression atmosphérique et à haute pression des fluides complexes

insérées à l'intérieur d'une chambre thermique qui fournit une température homogène autour du dispositif de mesure de viscosité.

La Figure (6.2) montre un schéma de la cellule de mesure du viscosimètre à corps chutant.

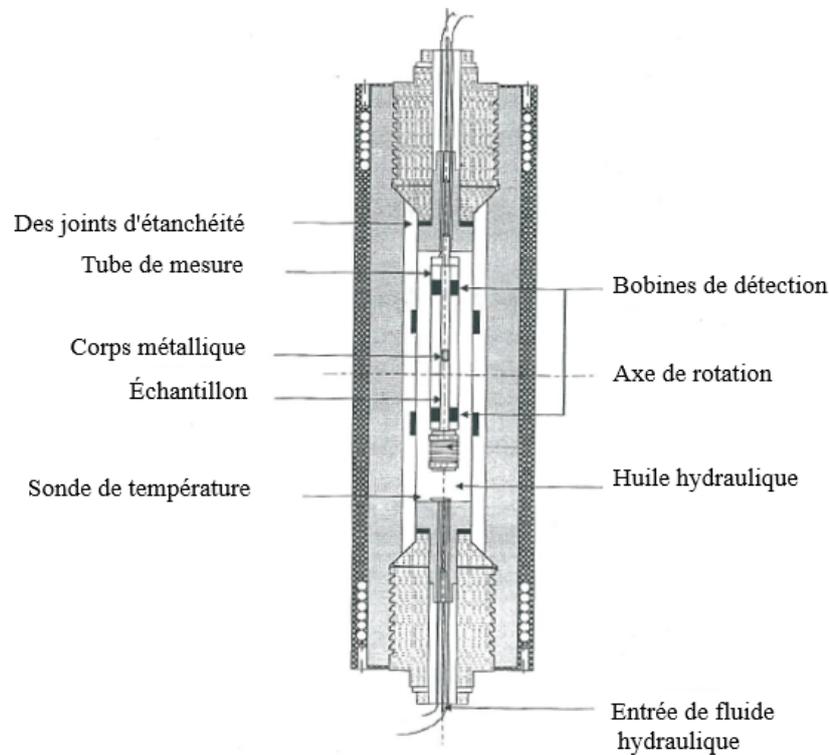


Figure 6. 2 : Schéma de la cellule de mesure du viscosimètre de chute corporelle. (Extrait de : thèse de G. Watson, référence [2]).

## II.2 Etalonnage

Le terme  $K$  de l'équation (6.1) qui dépend à la fois du tube interne du viscosimètre et du corps chutant, il est généralement déterminé à l'aide d'un fluide de référence de viscosité dynamique et de masse volumique qui sont bien connues dans la littérature. Il est préférable d'utiliser un fluide de référence dont la viscosité dynamique n'est pas trop différente de celle du fluide étudié. Le toluène [3] et le  $n$ -décane [4] sont les deux fluides de référence sélectionnés dans le présent travail pour effectuer l'étalonnage dans chaque intervalle de pression et de température. La procédure de mesure avec les deux fluides est répétée plusieurs fois pour chaque ensemble de pression et température. En traçant les valeurs de viscosité dynamique des deux fluides de référence (toluène et  $n$ -décane) en fonction de la relation  $(\rho_s - \rho_L)\Delta t$ , la constante  $K$  est donc déterminée.

Si les mesures de la viscosité dynamique sont effectuées dans la plage de pression (0.1 - 100) MPa, l'incertitude expérimentale pour la viscosité dynamique est égale à 2% pour les deux fluides de référence (toluène et *n*-décane). Par contre, si les mesures de la viscosité dynamique sont effectuées dans la plage de pression (100 – 200) MPa, l'incertitude expérimentale pour la viscosité dynamique est égale à 4% pour les deux fluides de référence déjà cités.

La procédure de mesure expérimentale avec le viscosimètre à corps chutant et le calcul des incertitudes sont détaillés par Muñoz-rujas [5].

### II.3 Ajustement des données expérimentales

En utilisant l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modifiée, les données de la viscosité dynamique expérimentales obtenues à haute pression et haute température pour des fluides purs et leurs mélanges ont été corrélées.

$$\eta = A \exp \left( a_1 \Delta P + \frac{B + b_1 \Delta P + b_2 \Delta P}{T - C} \right) \quad (6.2)$$

Dans l'équation (6.2), les paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $a_1$ ,  $b_1$  et  $b_2$  sont des paramètres ajustables de l'équation, calculés à l'aide du logiciel Table Curve 3D [6] ;  $\Delta P = P - P_{ref}$  c'est la différence de pression entre la pression de mesure  $P$  et la pression de référence  $P_{ref}$ , et dans ce cas la pression de référence c'est la pression atmosphérique  $P_{ref} = 0.1$  MPa. Notons que, lorsque  $P$  est égal à 0.1 MPa, l'équation (6.2) peut être exprimée comme suit :

$$\eta = A \exp \left( \frac{B}{T - C} \right) \quad (6.3)$$

### II.4 Calcul des incertitudes

Le calcul de l'incertitude a été effectué conformément au document EA-4/02 (1999) [7]. Pour le viscosimètre à corps chutant utilisé dans le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour, l'incertitude relative dans la mesure de la viscosité dynamique est de 2% lorsque la pression est entre 0.1 MPa et 100 MPa, et de 4% lorsque la pression est entre 100 MPa et 200 MPa. Le Tableau (6.1) présente le calcul de l'incertitude associée à la viscosité dynamique expérimentale. Le calcul des incertitudes est détaillé par Muñoz-rujas [5].

Tableau 6. 1 : Calcul de l'incertitude associée à la viscosité expérimentale.

		<i>Unité</i>	<i>u(x)</i>	<i>U(x)</i>
<i>Pression</i>		MPa	0.2	
<i>Température</i>		K	0.05	
<i>Etalonnage de la masse volumique (<math>\rho</math>)</i>	Toluène	Kg·m <sup>-3</sup>		3·10 <sup>-4</sup>
	<i>n</i> -decane			1·10 <sup>-4</sup>
<i>Etalonnage de la viscosité (<math>\eta</math>)</i>	Toluène	mPa·s		0.02
	<i>n</i> -decane			0.04
<i>Composition (x)</i>			6·10 <sup>-5</sup>	
<i>Viscosité (<math>\eta</math>): Viscosimètre à corps chutant</i>	(0.1 – 100) MPa	mPa·s		0.02
	(101 – 200) MPa			0.04

### III. Détermination expérimentale de la viscosité à pression atmosphérique : viscosimètre capillaire Ubbelohde.

Le viscosimètre capillaire (Ubbelohde) illustré dans la Figure (6.3) permet de mesurer la viscosité cinématique à l'aide des différents tubes connectés à un analyseur AVS350 Schott Geräte qui permet de rapporter le temps nécessaire pour que l'échantillon parcoure une certaine distance. Le viscosimètre capillaire est immergé complètement dans un bain thermostatique qui utilise l'eau comme fluide caloporteur afin d'effectuer des mesures de la viscosité cinématique des différents fluides purs et mélanges à différentes températures.

La viscosité cinématique est déterminée à travers l'équation (6.6) qui tient en compte des paramètres de construction du viscosimètre capillaire selon les équations (6.4) et (6.5) :

$$E = \frac{1.66 \cdot \sqrt{V^3}}{L \cdot \sqrt{2 \cdot K \cdot R}} \quad (6.4)$$

Où :  $K$  est la constante du tube en mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> ;  $R$  est le rayon du tube capillaire, en cm ;  $L$  est la longueur du tube capillaire en cm ; et  $V$  c'est le volume de mesure en cm<sup>3</sup>.

$$HC = \frac{E}{K \cdot t^2} \quad (6.5)$$

Où :  $E$  est le paramètre calculé avec l'équation (6.4),  $t$  est le temps en secondes qu'il faut au fluide pour parcourir une distance spécifiée ;  $K$  est la même constante utilisée dans l'équation (6.4).

Chapitre VI : Détermination expérimentale de la viscosité dynamique et cinématique a pression atmosphérique et à haute pression des fluides complexes

En utilisant les équations (6.4) et (6.5), la viscosité cinématique est exprimée par l'équation :

$$v = T \cdot (t - HC) \quad (6.6)$$

Où :  $HC$  est le paramètre calculé dans l'équation (6.5) ;  $t$  est le temps en secondes ; et  $T$  c'est la température à laquelle la mesure est effectuée, en degrés Celsius.

À partir des données de la viscosité cinématique fournies par le viscosimètre capillaire et des données de la masse volumique précédemment mesurées avec le densimètre à tube vibrant (décrit dans le chapitre 5) à la même pression et température, on peut déterminer la viscosité dynamique selon l'équation suivante :

$$\eta = v \cdot \rho \quad (6.7)$$

Où :  $\eta$ , est la viscosité dynamique en mPa·s ;  $v$  est la viscosité cinématique fournie par le viscosimètre capillaire en cPs ; et  $\rho$  c'est la masse volumique du fluide, en g·cm<sup>-3</sup>.

Les données de viscosité dynamique et cinématique obtenues montrent une incertitude inférieure à 1%. Le calcul des incertitudes est détaillé par Muñoz-rujas [5].

Figure 6. 3 : Vue globale du viscosimètre capillaire, du bain thermostatique et de l'analyseur dans le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour.

#### IV. Détermination expérimentale de la viscosité à pression atmosphérique:

##### Stabinger SVM 3000

Pour obtenir des données expérimentales de la masse volumique et de la viscosité dynamique et cinématique des fluides purs et leurs mélanges à pression atmosphérique et à différentes températures, le viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 trouvé au Laboratoire de Génie Énergétique de la Universidad de Burgos est utilisé (Figure (6.4)). Le grand avantage du viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 c'est que seulement avec 2.5 ml d'échantillon, il détermine la viscosité dynamique et cinématique, ainsi que la masse volumique à pression ambiante, ainsi que le petit volume d'échantillon permet des changements de température extrêmement rapides et un temps d'équilibre court.

Le viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 est un viscosimètre rotatif à cylindre concentrique construit selon le principe de Couette modifié, avec un tube extérieur à rotation rapide et un rotor de mesure intérieur qui a une rotation plus lente [8,9]. En outre, ce viscosimètre possède une deuxième cellule pour mesurer la masse volumique des fluides et fonctionne selon le principe du tube vibrant en U, ladite cellule étant un tube en verre qui est excité pour produire des vibrations mécaniques résonnantes [9].



Figure 6. 4 : Vue globale du viscosimètre SVM 3000 dans le laboratoire de génie énergétique de la Universidad de Burgos.

Le principe de fonctionnement du viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 pour la mesure de la viscosité est lié à la vitesse de déformation et la force requise ou vice-versa. Selon le principe de Stabinger, la déformation ou vitesse de cisaillement est produite par un cylindre qui tourne à vitesse constante, à l'intérieur se trouve l'échantillon où un cylindre coaxial est immergé. Le frottement entre le cylindre extérieur et l'échantillon fait tourner le cylindre intérieur. Cependant, le dispositif est pourvu d'un couple de freinage pour la rotation du cylindre intérieur, à travers un conducteur d'électricité, un élément annulaire à courants de Foucault au-dedans du cylindre intérieur et un aimant extérieur au cylindre extérieur, pour fournir un champ magnétique transversal à l'axe de rotation. Cet aimant agit comme un frein pour que les trois composants ne tournent pas à la même vitesse, produisant une différence de vitesse entre le cylindre extérieur et intérieur, dont la valeur correspond à la viscosité de l'échantillon.

Les données de viscosité dynamique et cinématique obtenues montrent une incertitude inférieure à 2%.

Les Figures (6.5) et (6.6) ci-dessous montrent en détails la cellule du viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000.

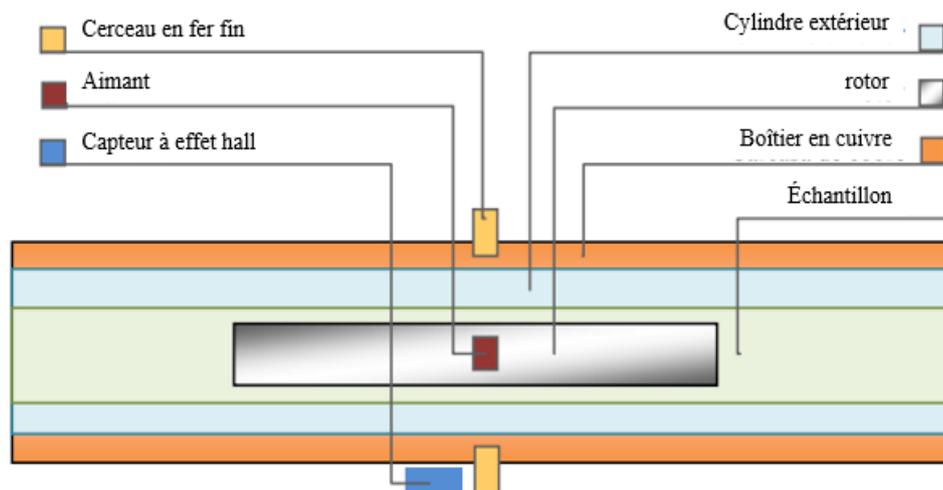


Figure 6. 5 : Détail de la cellule de mesure de viscosité dans le viscosimètre SVM 3000 [8,9]

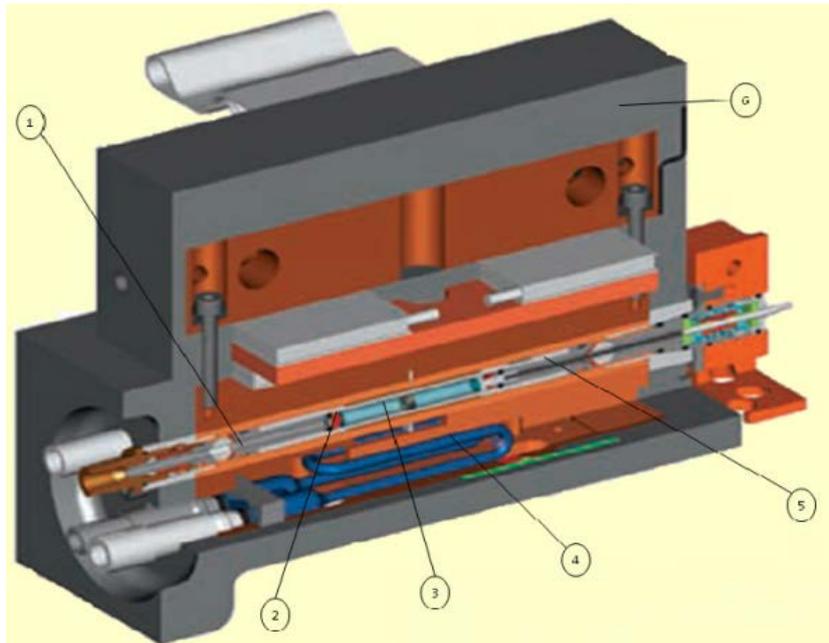


Figure 6. 6 : Schéma du viscosimètre SVM 3000 où les éléments suivants sont détaillés : 1) Cellule de mesure de viscosité, 2) Rotor de mesure, 3) Aimant, 4) Cellule de mesure de masse volumique, 5) Moteur, 6) Boîtier de l'équipement [8,9]

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dévoilé le principe de fonctionnement du viscosimètre à corps chutant qui se situe à l'Université de Pau et Pays de l'Adour et qui permet de mesurer les viscosités dynamiques des composés purs et leurs mélanges à haute pression (0.1 MPa à 200 MPa) et à haute températures (293.15 K à 393.15 K). Ainsi que, le principe de fonctionnement du viscosimètre Capillaire (Ubbelohde) pour la mesure de la viscosité cinématique et du viscosimètre Anton Paar Stabinger SVM 3000 pour la mesure de la viscosité dynamique, de la viscosité cinématique et de la masse volumique à pression atmosphérique et à différentes températures des fluides purs et leurs mélanges. La conception expérimentale de chaque viscosimètre utilisé a été décrite.

## VI. Références

- [1] Zéberg-Mikkelsen, C. Baylaucq, A. Watson, G. Boned, C. High-pressure viscosity measurements for the ethanol+ toluene binary system. *Int. J. Thermophys.* 2005, 26, 1289-1302.
- [2] Watson, G. Tesis doctoral: Masse volumique et viscosité dynamique sous haute pression de mélanges alcool + hydrocarbure et mise au point d'un conductimètre électrique haute pression, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, Francia (2007).
- [3] Assael, M. J. Dymond, J. H. Papadaki, M. Patterson, P. M. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients: II. Simple molecular fluids. *Fluid. Phase. Equilib.* 1992, 75, 245–255.
- [4] Huber, M. L. Laesecke, A. Xiang, H.W. Viscosity correlations for minor constituent fluids in natural gas: n-octane, n-nonane and n-decane. *Fluid. Phase. Equilib.* 2004, 224, 263-270.
- [5] Muñoz-rujas. N. Investigación sobre propiedades de nuevos fluidos industriales de bajo impacto ambiental como sustitutos de gases fluorados para reducción del cambio climático, Thèse de doctorat, Universidad de Burgos (2018).
- [6] Table Curve 3D. Systat Software, U.S.A.
- [7] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European cooperation for Accreditation, EA4-02, 1999.
- [8] Novotny-Farkas, F. Böhme, W. Stabinger H. and Belitsch W. "the stabinger viscosimeter - a unique new instrument for oil services laboratories. ." In *World Tribology Congress II*. Viena, 2001.
- [9] Arianny Torin, G. Combustibles ambientalmente sostenibles: Caracterización termofísica de biogasolinas y biodiéselos formulados a partir de biobutanol. Thèse de doctorat, Universidad de Valladolid (2014).



**Chapitre VII : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA  
MASSE VOLUMIQUE, LA VITESSE DU SON, LA  
VISCOSITE DYNAMIQUE ET CINEMATIQUE, ET  
L'INDICE DE REFRACTION DES FLUIDES  
COMPLEXES**



## **I. Introduction :**

La simulation des procédés et leur optimisation exigent que les propriétés thermophysiques et les équilibres de phases des mélanges traités soient bien connues. Cette connaissance repose sur des mesures expérimentales, mais elle découle également de méthodes de calcul fondées sur les principes de la thermodynamique qui en contrôlent et en assurent la cohérence, et leur confèrent un vaste champ d'application.

L'étude des propriétés des liquides a longtemps attiré l'attention des scientifiques. La connaissance des propriétés thermiques des liquides est essentielle pour la conception de plusieurs types d'équipements industriels. De nombreuses applications en ingénierie font référence à des systèmes de fluides où des mélanges complexes subissent des changements de température, de pression et / ou de composition du fait de réactions de chauffage, de compression, de détente, de mélange, de séparation ou de réactions chimiques. La thermodynamique des systèmes complexes est un sujet d'étude fondamental en génie énergétique et il existe de bonnes références à ce sujet [1-5]. La pratique courante consiste à mélanger plusieurs composants liquides de nature et de polarité différente et cette situation engendre un état de fluides très complexe dont la compréhension devient vraiment difficile. De plus, les propriétés thermophysiques des mélanges liquides peuvent également fournir des informations sur les interactions intermoléculaires entre les constituants des mélanges.

C'est la raison pour laquelle dans ce travail, les propriétés thermophysiques comme la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction de différents systèmes complexes, toujours dans la région liquide, ont été mesurées en utilisant différents appareils de mesure comme le densimètre Anton Paar DSA 5000 M pour la mesure de la masse volumique et la vitesse du son à pression atmosphérique et à différentes températures, le viscosimètre Stabinger SVM 3000 pour la mesure de la viscosité dynamique et cinématique, ainsi que la masse volumique à pression atmosphérique et à différentes températures, et le réfractomètre ABBMAT-WR pour la mesure de l'indice de réfraction des différents systèmes à pression atmosphérique et à différentes températures.

## II. Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction à pression atmosphérique des composés purs et leurs mélanges

### II.1 Propriétés dérivées

A partir des valeurs de la masse volumique expérimentales, nous avons calculé le volume d'excès  $V^E$  des mélanges binaires et ternaires. Et nous avons évalué aussi la compressibilité isentropique et sa variation à partir des données expérimentales de la masse volumique et la vitesse du son des composés purs et leurs mélanges, ainsi que la variation de l'indice de réfraction à partir des données expérimentales de l'indice de réfraction.

Ces propriétés ont été calculées selon les équations suivantes :

Pour le volume d'excès  $V^E$  :

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i \left[ \left( \frac{1}{\rho} \right) - \left( \frac{1}{\rho_i} \right) \right] \quad (7.1)$$

Où :

$M_i$ : masse molaire du composant  $i$ ;  $x_i$ : fraction molaire pour le composant  $i$ ;  $\rho_i$ : masse volumique pour le composant  $i$ ;  $\rho$ : masse volumique pour un mélange binaire ou ternaire.

Pour la compressibilité isentropique  $k_s$  :

$$k_s = \left( \frac{1}{\rho} * \frac{1}{w^2} \right) * 10^9 \quad (7.2)$$

Où :

$\rho$  : la masse volumique expérimentale ( $\text{g/cm}^3$ )

$u$  : la vitesse du son expérimentale (m/s)

Pour la variation de la compressibilité isentropique  $\Delta k_s$  :

$$\Delta \kappa_s(x) = \kappa_s - \sum_i^N x_i \kappa_{s,i} \quad (7.3)$$

Où :

Chapitre VII : Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction des fluides complexes

$\kappa_{s,i}$ : la compressibilité isentropique pour le composé pur  $i$ ;  $x_i$ : la fraction molaire et  $\kappa_s$ : la compressibilité isentropique du mélange.

Pour la variation d'indice de réfraction  $\Delta n_D$  :

$$\Delta n_D = n_D - \sum_i^N x_i n_{Di} \quad (7.4)$$

Où :

$n_{Di}$ : l'indice de réfraction pour le composé pur  $i$ ;  $x_i$ : la fraction molaire et  $n_D$ : l'indice de réfraction du mélange.

## II.2 Ajustement des données

### II.2.1 Systèmes binaires

Masse volumique, ( $\rho$ ), vitesse du son, ( $u$ ), viscosité dynamique et cinématique, ( $\eta$ ,  $\nu$ ), compressibilité isentropique, ( $k_s$ ), et l'indice de réfraction, ( $n_D$ ), pour les mélanges binaires sont ajustés à l'aide d'une équation polynomiale, et elle est donné comme suit :

$$Q(x) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot x^{i-1} \quad (7.5)$$

Où; la fonction  $Q$  pourrait être  $\rho$ ,  $u$ ,  $\eta$ ,  $\nu$ ,  $k_s$  ou  $n_D$ ;  $x$  est la fraction molaire; les coefficients  $A_i$  sont déterminés à l'aide de la méthode des moindres carrés non pondérés, le nombre optimal de  $A_i$  est obtenu en employant le test-F [6].

Propriétés dérivées comme le volume d'excès,  $V^E$ , la variation de la compressibilité isentropique,  $\Delta k_s$ , et la variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , pour les systèmes binaires, elles sont ajustées à l'aide de l'équation de Redlich-Kister [7] suivante :

$$P(x) = x \cdot (1 - x) \cdot \sum_{i=1}^N A_i \cdot (2x - 1)^{i-1} \quad (7.6)$$

La fonction  $P$  pourrait être  $V^E$ ,  $\Delta k_s$  ou  $\Delta n_D$ ;  $x$ : la fraction molaire et les coefficients  $A_i$  sont calculés selon la méthode des moindres carrés non pondérés. Les écarts de moyenne quadratique  $\sigma$  correspondants aux ajustements, sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\sigma(X) = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{(X_{exp} - X_{calc})^2}{(N-p)} \right]^{1/2} \quad (7.7)$$

Où;

$N$ : Nombre de données mesurées;  $p$ : Nombre de paramètres utilisés dans l'équation Redlich-Kister.

## II.2.2 Systèmes ternaires

Masse volumique, ( $\rho$ ), vitesse du son, ( $u$ ), viscosité dynamique et cinématique, ( $\eta$ ,  $\nu$ ) compressibilité isentropique, ( $\kappa_s$ ), et l'indice de réfraction, ( $n_D$ ), pour les mélanges ternaires sont ajustés à l'aide d'une équation polynomiale, et elle est donné comme suit:

$$D(x) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_{ij} \cdot x_i^j \quad (7.8)$$

Où; la fonction  $D$  pourrait être  $\rho$ ,  $u$ ,  $\eta$ ,  $\nu$ ,  $\kappa_s$  ou  $n_D$ ;  $x$  est la fraction molaire; les coefficients  $A_i$  sont déterminés à l'aide de la méthode des moindres carrés non pondérés. Propriétés dérivées comme le volume d'excès,  $V^E$ , la variation de la compressibilité isentropique,  $\Delta\kappa_s$ , et la variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , pour les systèmes ternaires, elles sont ajustées à l'aide de l'équation suivante :

$$Y_{123} = Y_{12} + Y_{13} + Y_{23} + \Delta_{123} \quad (7.9)$$

Où;  $Y_{123}$  fait référence au volume d'excès, à la variation de la compressibilité isentropique ou à la variation de l'indice de réfraction des mélanges ternaires étudiés.  $Y_{12}$ ,  $Y_{13}$  et  $Y_{23}$  font référence à la contribution correspondante de trois effets des systèmes binaires qui forment le système ternaire étudié.  $\Delta_{123}$  fait référence à la contribution de l'effet ternaire, qui est décrite avec l'équation semi-empirique typique de Cibulka :

$$\Delta_{123} = x_1 x_2 x_3 (C_1 + C_2 x_1 + C_3 x_2) \quad (7.10)$$

Où;  $x_i$ : fraction molaire du composant  $i$ .

Les coefficients ajustés  $C_i$  de l'équation semi-empirique sont calculés par la méthode des moindres carrés non pondérés.

## II.3 Résultats expérimentaux

Les produits nécessaires à la détermination expérimentale de la masse volumique, la vitesse du son, les viscosités dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction doivent être de grande pureté pour obtenir des résultats fiables des composés purs et leurs mélange étudiés dans ce travail. Le Tableau (7.1) fait référence à l'origine et à la pureté obtenues à partir de ses certificats d'analyse chromatographique.

Tableau 7. 1 : Caractéristiques des composés purs utilisés.

Composés purs	Formule Chimique	Pureté (mol%)	Numéro de CAS
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	>99.0 <sup>1</sup>	111-77-3
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	>99.0 <sup>1</sup>	111-90-0
2-méthoxyéthanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	>99.8 <sup>2</sup>	109-86-4
1-hexène	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	>99.3 <sup>3</sup>	592-41-6
Méthylcyclohexane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	>99.0 <sup>2</sup>	108-87-2
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	>99.0 <sup>1</sup>	110-82-7
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	>99.0 <sup>1</sup>	142-82-5
Isooctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	>99.5 <sup>1</sup>	540-84-1
1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	>99.8 <sup>2</sup>	71-36-3
2-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	>99.0 <sup>2</sup>	78-92-2
1-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	>99.7 <sup>2</sup>	71-23-8

<sup>1</sup>Déterminé par chromatographie en phase gazeuse par le fournisseur Honeywell.

<sup>2</sup>Déterminé par chromatographie en phase gazeuse par le fournisseur Sigma-Aldrich.

<sup>3</sup>Déterminé par chromatographie en phase gazeuse par le fournisseur Arcos.

### II.3.1 Partie 1 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2)

Les résultats expérimentaux obtenus de la masse volumique, la vitesse du son et l'indice de réfraction et leurs propriétés dérivées (le volume d'excès, la variation de la compressibilité isentropique et la variation de l'indice de réfraction) des composés purs et leurs systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-héxène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) à pression atmosphérique et à (298,15 et 313,15) K sont présentés graphiquement dans les figures ci-dessous. L'Annexe 2 contient les résultats expérimentaux des propriétés thermophysiques et leurs propriétés dérivées étudiés dans cette partie des différents composés purs et leurs mélanges sous forme des tableaux, ainsi que les paramètres des différentes équations utilisées pour l'ajustements des données expérimentales et calculées sont aussi présentés dans l'Annexe 2.

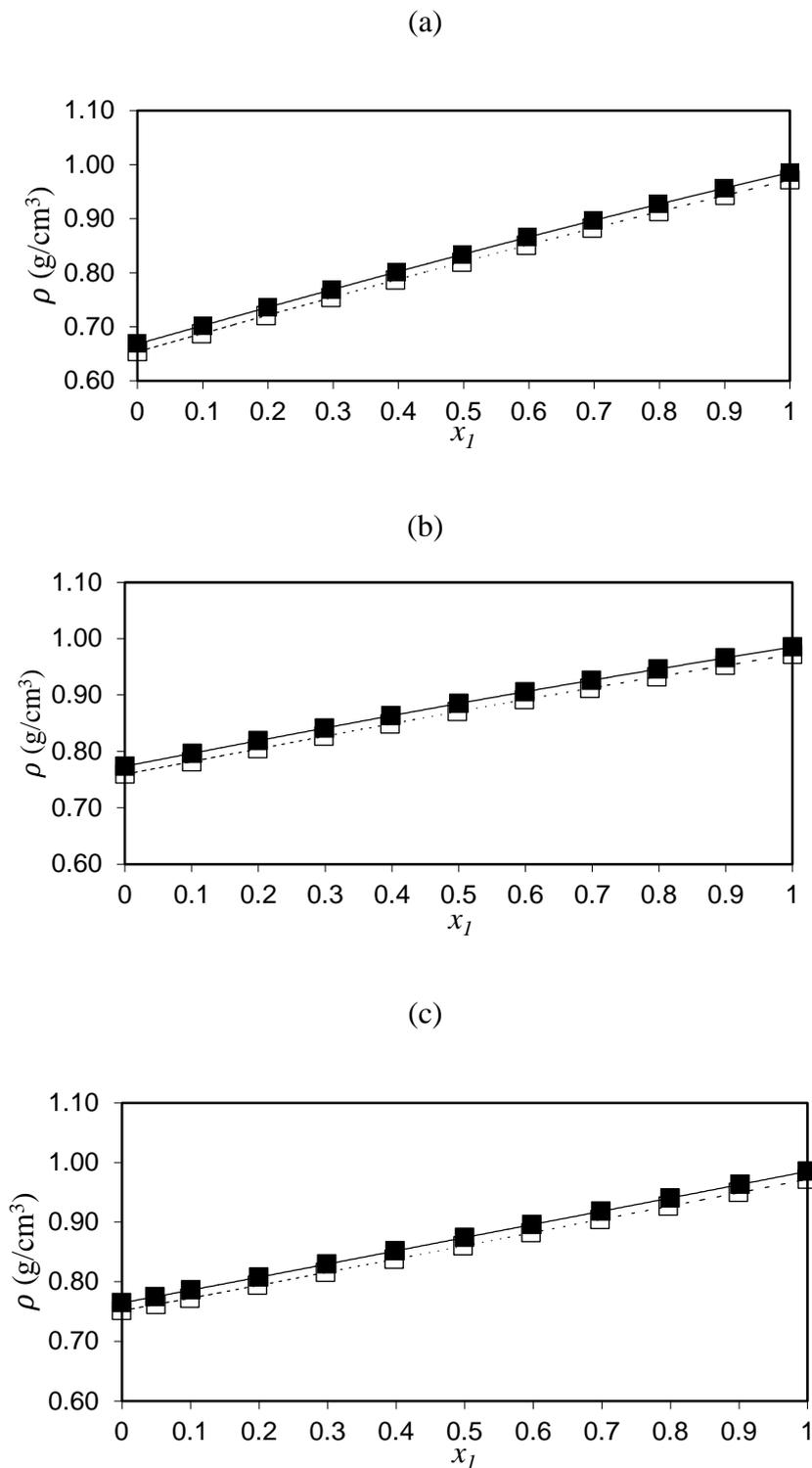
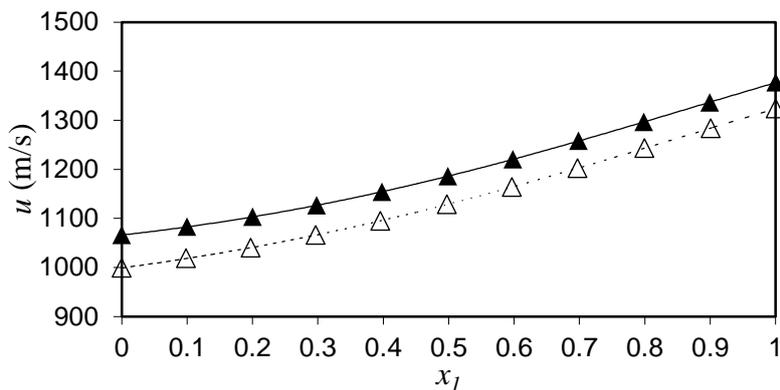
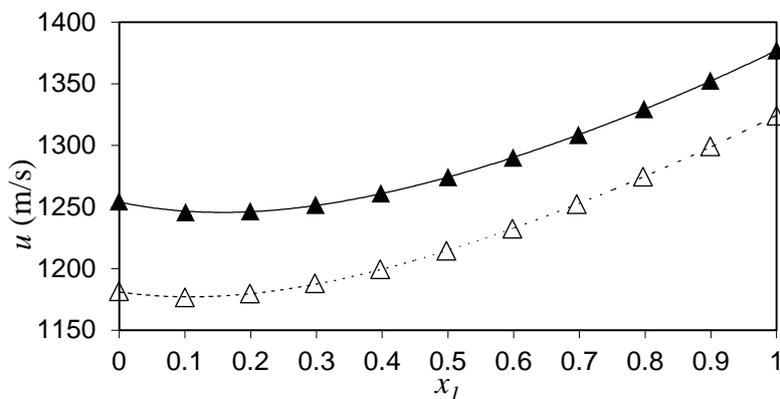


Figure 7.1 : Masse volumique,  $\rho$ , des systèmes binaires: (a) 2-(2-éthoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (■), données expérimentales de  $\rho$  à 298.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 298.15 K; (□), données expérimentales de  $\rho$  à 313.15 K; (---), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 313.15 K.

(a)



(b)



(c)

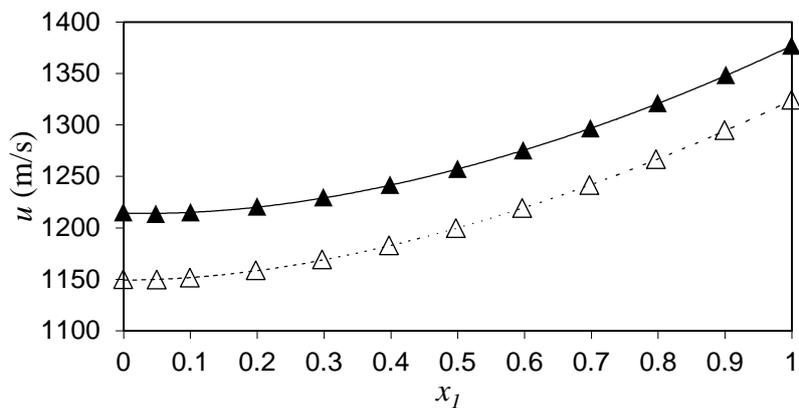


Figure 7.2 : Vitesse du son,  $u$ , des systèmes binaires: (a) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); ( $\blacktriangle$ ), données expérimentales de  $u$  à 298.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 298.15 K; ( $\triangle$ ), données expérimentales de  $u$  à 313.15 K; (---), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 313.15 K.

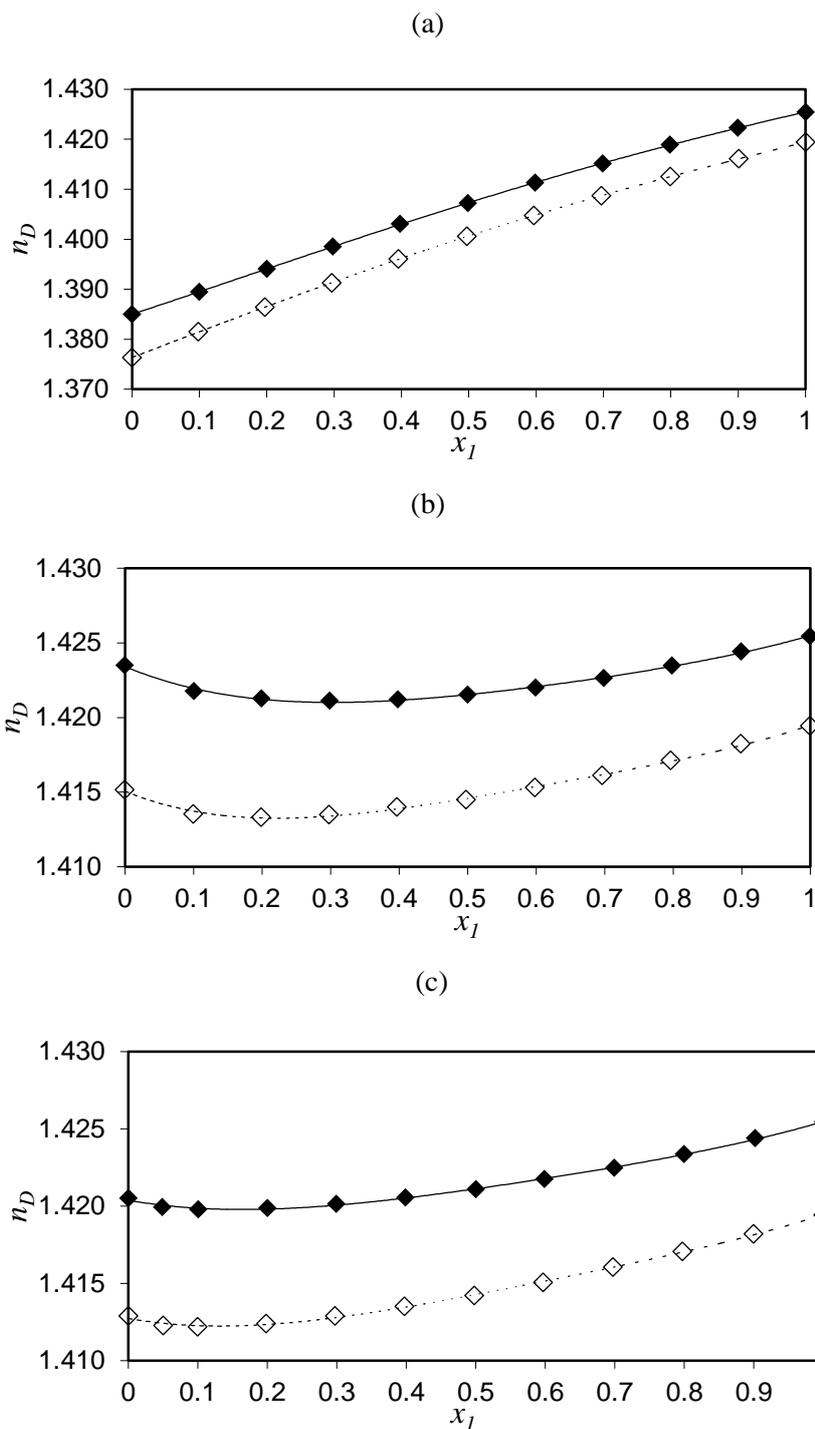


Figure 7.3 : Indice de réfraction,  $n_D$ , des systèmes binaires: (a) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); ( $\blacklozenge$ ), données expérimentales de  $n_D$  à 298.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 298.15 K; ( $\diamond$ ), données expérimentales de  $n_D$  à 313.15 K; (---), valeurs calculées avec l'équation polynomiale à 313.15 K.

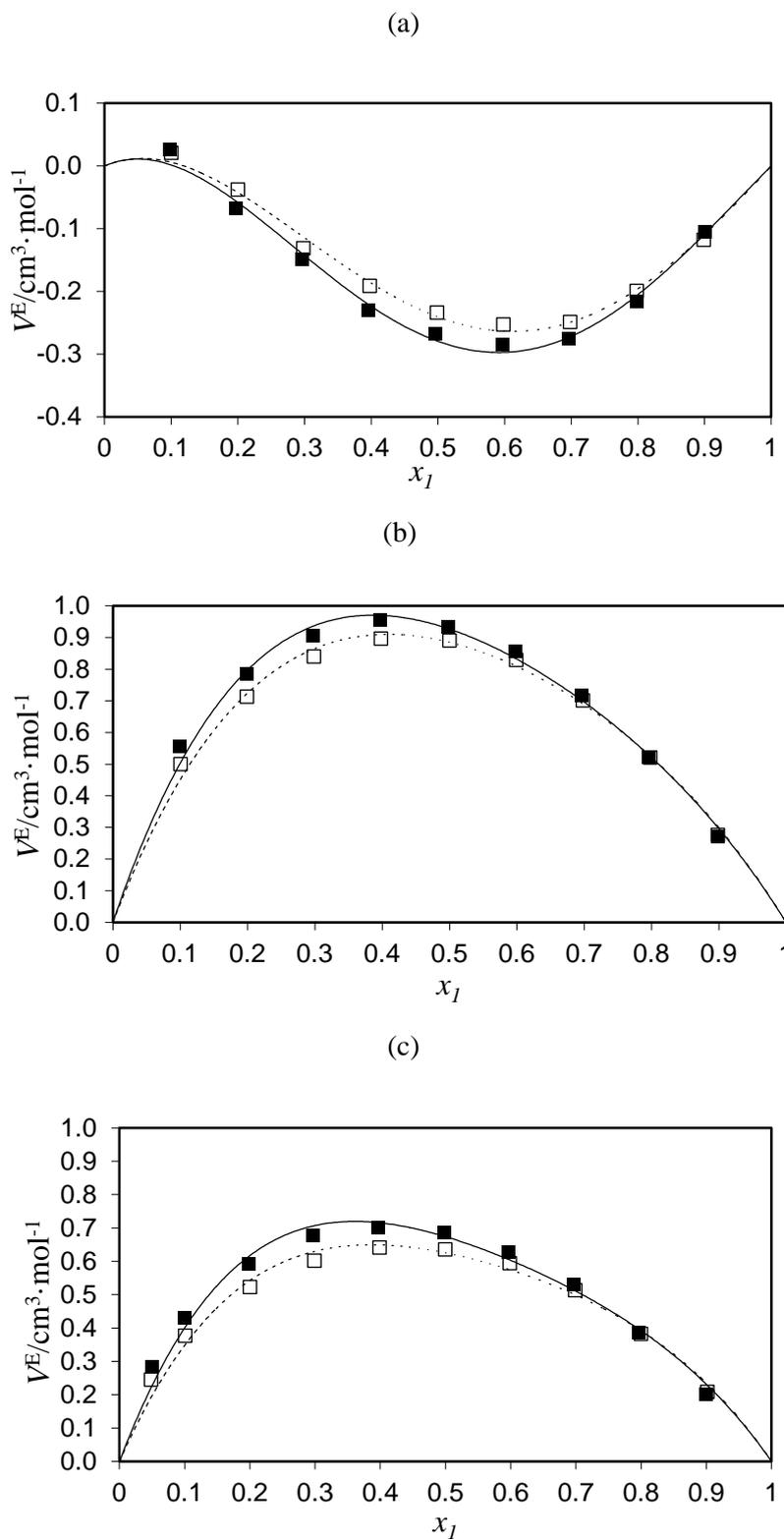
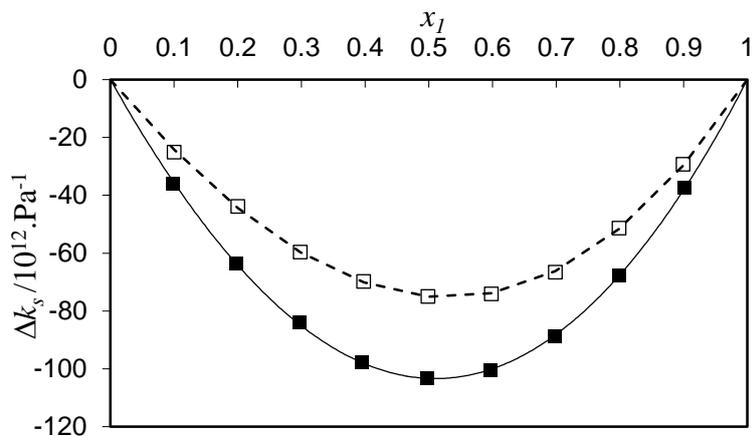
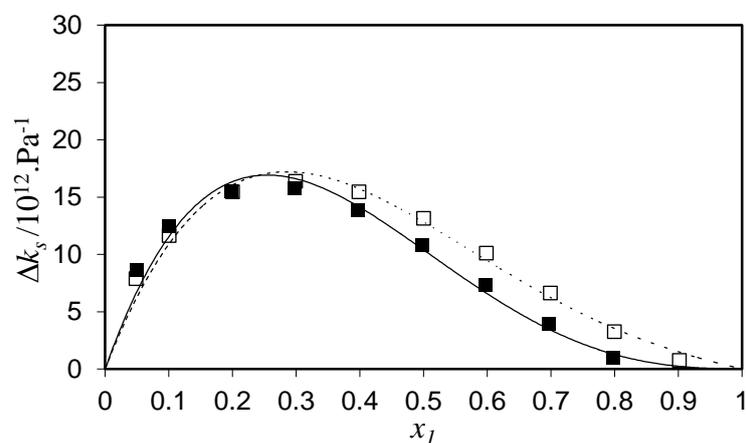


Figure 7. 4 : Volume d'excès,  $V^E$ , des systèmes binaires : (a) 2-(2-ethoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); ( $\square$ ), données calculées de  $\bar{V}^E$  à 298.15 K; (---), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; ( $\blacksquare$ ), données calculées de  $V^E$  à 313.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K.

(a)



(b)



(c)

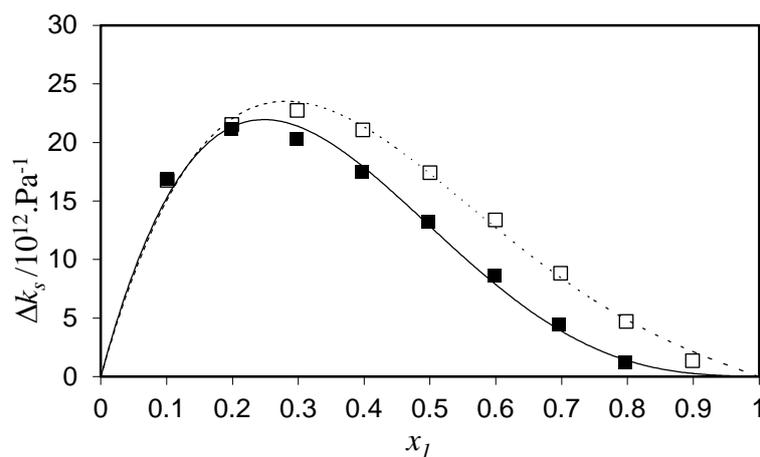


Figure 7. 5 :Variation de la compressibilité isentropique,  $\Delta K_s$ , des systèmes binaires : (a) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (d), données calculées de  $\Delta k_s$  à 298.15 K; (---), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; (■), données calculées de  $\Delta K_s$  à 313.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K.

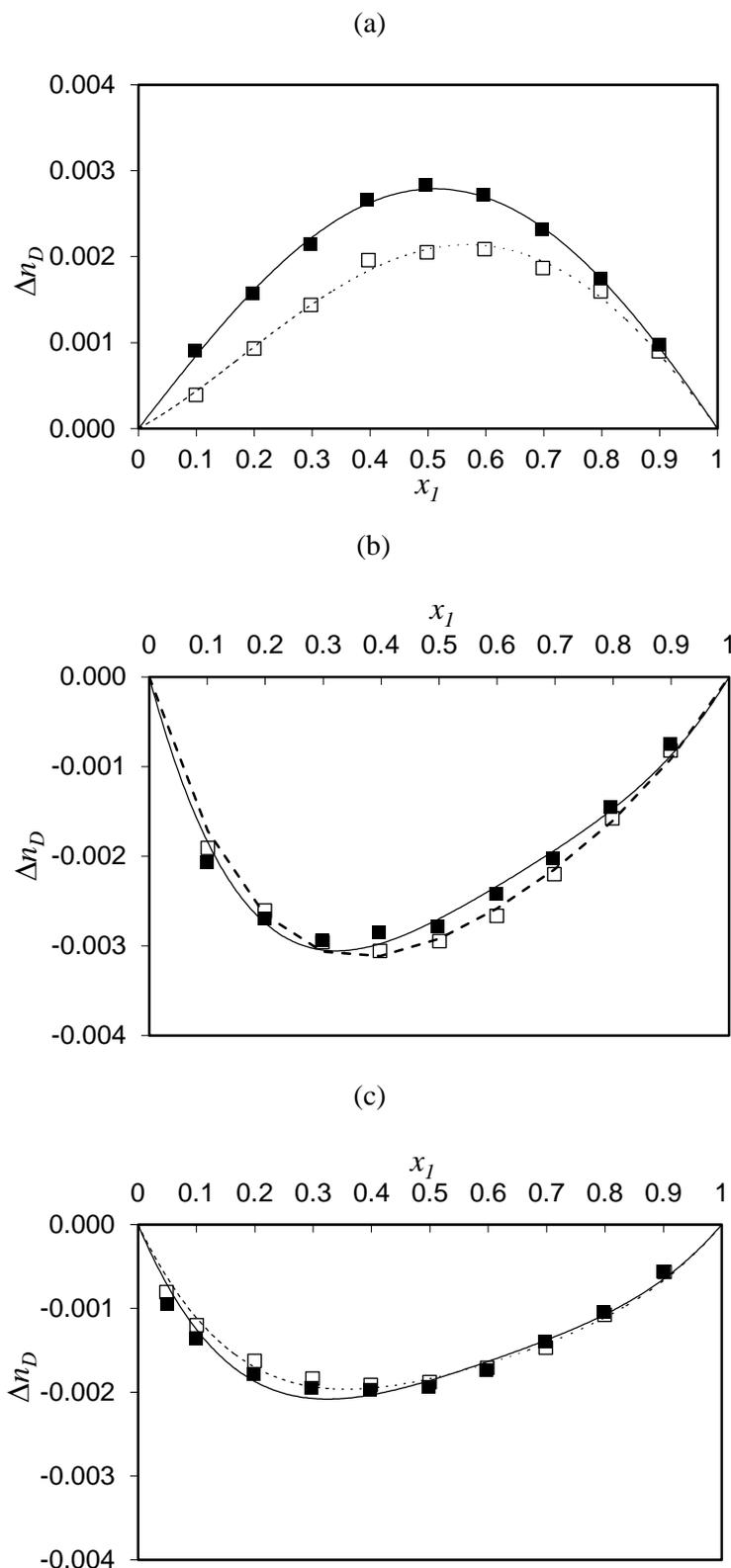


Figure 7.6 : Variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , des systèmes binaires : (a) 2-(2-éthoxythoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), (b) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et (c) 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2); (d), données calculées de  $\Delta n_D$  à 298.15 K; (----), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; (■), données calculées de  $\Delta n_D$  à 313.15 K; (—), valeurs calculées avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K.

### II.3.2 Discussion

Pour bien comprendre la nature des différentes interactions moléculaires et intermoléculaires entre divers mélanges binaires, il pourrait être intéressant de rechercher de nombreuses propriétés thermophysiques telles que la masse volumique, la vitesse du son et l'indice de réfraction. A cet effet, les données de  $\rho$ ,  $u$  et  $n_D$  ont été obtenues dans cette étude à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa pour les systèmes binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 1-hexène, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + cyclohexane et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + méthylcyclohexane et sont représentés dans les Figures (7.1), (7.2) et (7.3). Il ressort des trois figures que les valeurs de  $\rho$ ,  $u$  et  $n_D$  diminuent en augmentant la température et augmentent avec l'élévation de la fraction molaire  $x_1$  pour tous les mélanges binaires étudiés.

Le volume d'excès,  $V^E$ , est la conséquence de divers effets opposés pour tous les mélanges étudiés. En réalité, les modifications de l'auto-association (inter- ou intramoléculaire) de l'éther de glycol et des interactions physiques entre les molécules d'éther de glycol, ou entre les molécules d'éther conduisent à l'augmentation du terme  $V^E$  avec une température variant de 298,15 à 313,15 K. Les effets de volume libre, l'accommodation interstitielle ou les interactions entre diverses molécules conduisent à la diminution de  $V^E$ . Dans le cas du mélange binaire 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol + 1-hexène (Figure (7.4)-a), les valeurs de  $V^E$  sont à la fois positives (région pauvre du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol) et négatives (région riche du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol), en raison de l'effet d'encombrement stérique entre les différentes molécules de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et de 1-hexène. Dans le cas des mélanges binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + cyclohexane et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + méthylcyclohexane (Figure (7.4)-a et (7.4)-b), le  $V^E$  montre des valeurs positives, en raison du mécanisme de rupture de la liaison hydrogène du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol à l'état pur lors du mélange. On peut voir que toutes les courbes de  $V^E$  sont inclinées vers une fraction molaire élevée de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol dans les solutions avec 1-hexène, cyclohexane ou méthylcyclohexane, pour la raison que les molécules de 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol sont auto-associés. De plus, la présence d'atomes d'oxygène étherique et alcoolique dans une seule molécule a un effet significatif qui doit être pris en considération.

Les valeurs  $k_s$  des mélanges binaires étudiés montrent une tendance à la hausse tout en augmentant la température de 298,15 à 313,15 K et une baisse avec l'augmentation de la concentration pour tous les mélanges étudiés (Figure (7.5)). Ainsi que, Les valeurs de  $\Delta k_s$  sont toutes négatives pour le premier mélange binaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 1-hexène à (298,15 et 313,15) K. En outre, pour le deuxième et le troisième mélanges binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + cyclohexane et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + méthylcyclohexane, les valeurs de  $\Delta k_s$  sont toutes positives à 298,15 K et sont également positives à 313,15 K attendues à la fraction molaire  $x_I = 0,9$  où la valeur de  $\Delta k_s$  est négative.

Les valeurs calculées de  $\Delta n_D$  sont toutes positives pour le premier mélange binaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 1-hexène (Figure (7.6)-a) sur toute la gamme de composition et aux deux températures étudiées. Alors que pour le deuxième et le troisième mélange binaire (Figures (7.6)-b et (7.6)-c) montrent des valeurs négatives de  $\Delta n_D$  sur toute la gamme de composition et aux deux températures (298,15 et 313,15) K.

### **II.3.3 Partie 2 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) + hydrocarbure (3)**

Les résultats expérimentaux obtenus de la masse volumique, la vitesse du son et l'indice de réfraction et leurs propriétés dérivées (le volume d'excès, la variation de la compressibilité isentropique et la variation de l'indice de réfraction) des composés purs et leurs systèmes binaires et ternaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) et isooctane (1) + heptane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à pression atmosphérique à (298,15 et 313,15) K sont présentés graphiquement dans les figures ci-dessous. L'Annexe 2 contient les résultats expérimentaux des propriétés thermophysiques et leurs propriétés dérivées étudiés dans cette partie des différents composés purs et leurs mélanges sous forme des tableaux, ainsi que les paramètres des différentes équations utilisées pour l'ajustements des données expérimentales et calculées sont aussi présentés dans l'Annexe 2.

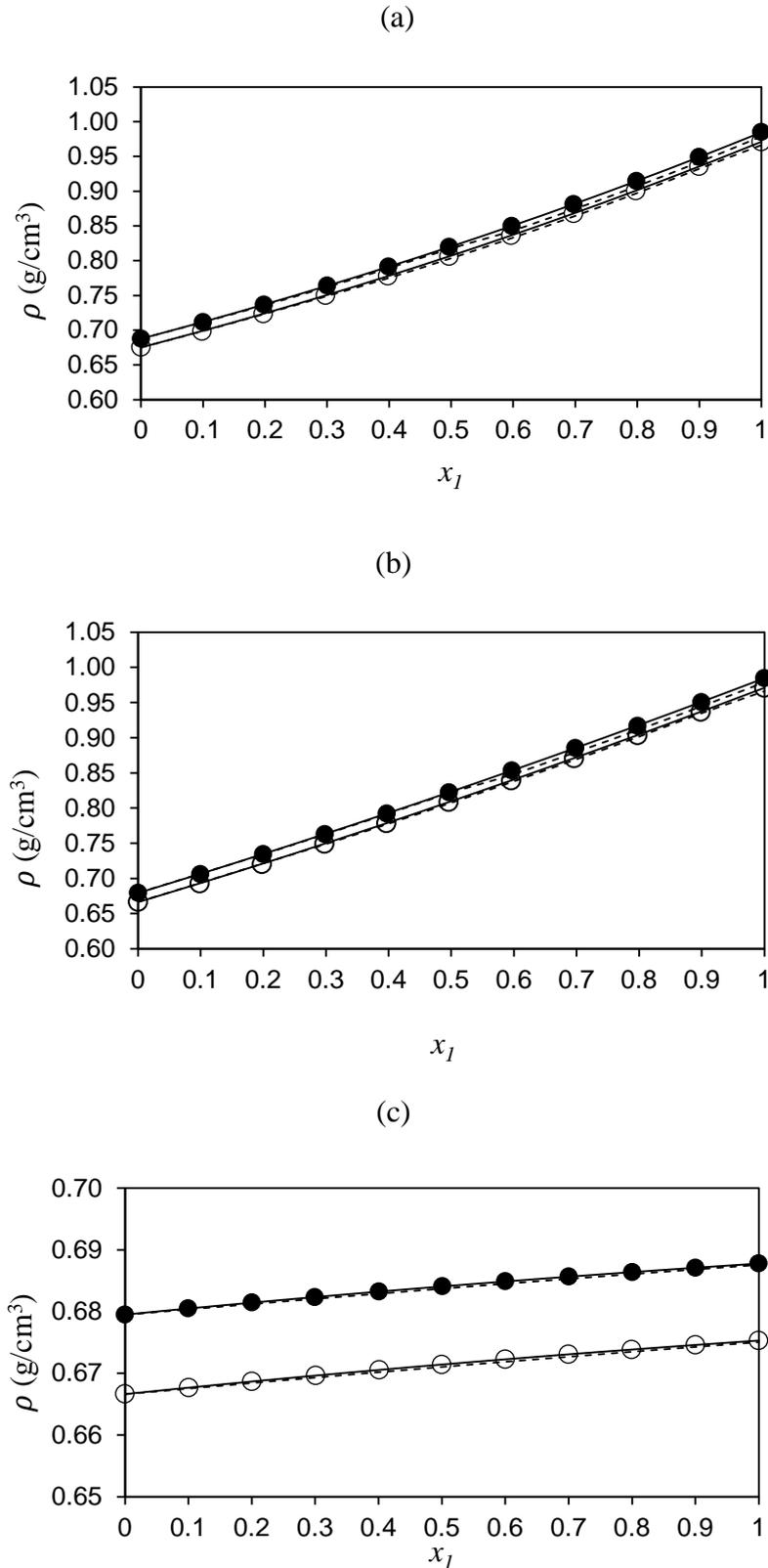


Figure 7.7 : Masse volumique,  $\rho$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (●), à 298.15 K et (○), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\rho$  avec l'équation polynomiale; (----), valeurs calculées de  $\rho$  avec l'équation d'état de PC-SAFT.

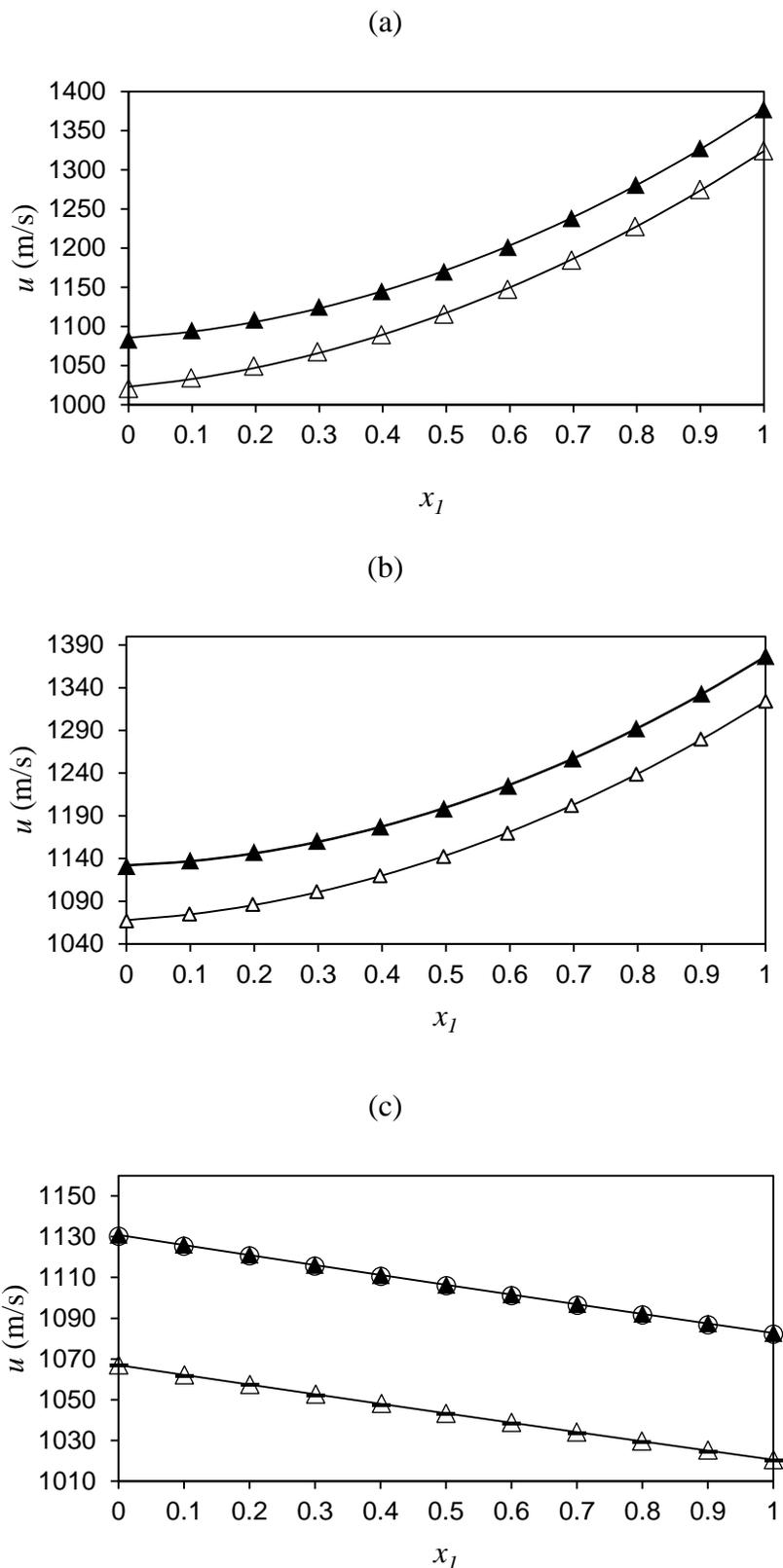


Figure 7. 8 :Vitesse du son,  $u$ , des systèmes binaires: (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). À 298.15 K: (▲), présent travail et (○), Luning-Prak et al.<sup>92</sup> À 313.15 K: (△), présent travail et (-), Luning-Prak et al.<sup>92</sup> (—), valeurs calculées de  $u$  avec l'équation polynomiale.

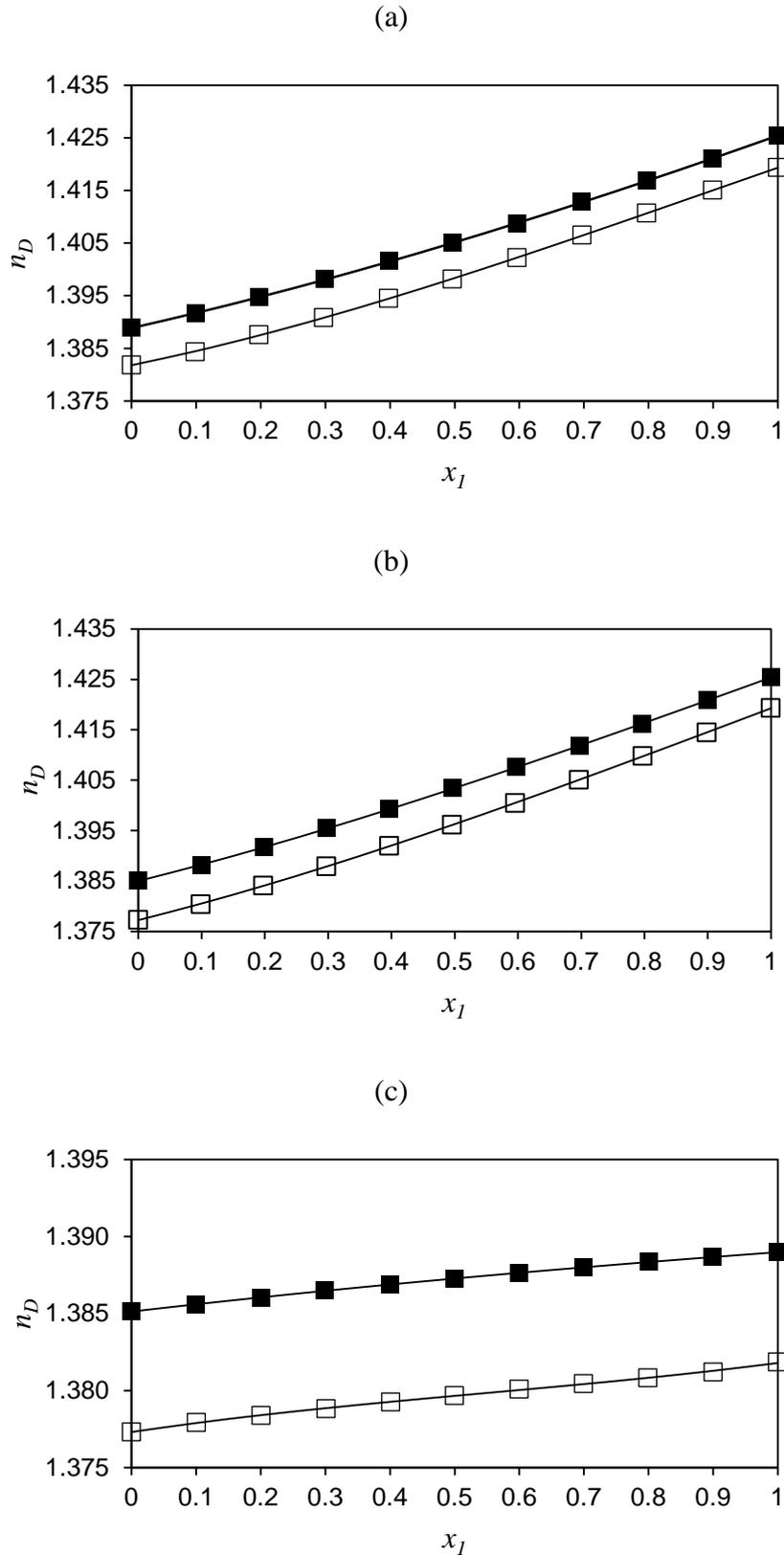


Figure 7. 9 : Indice de réfraction,  $n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (■), à 298.15 K et (□), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $n_D$  avec l'équation polynomiale.

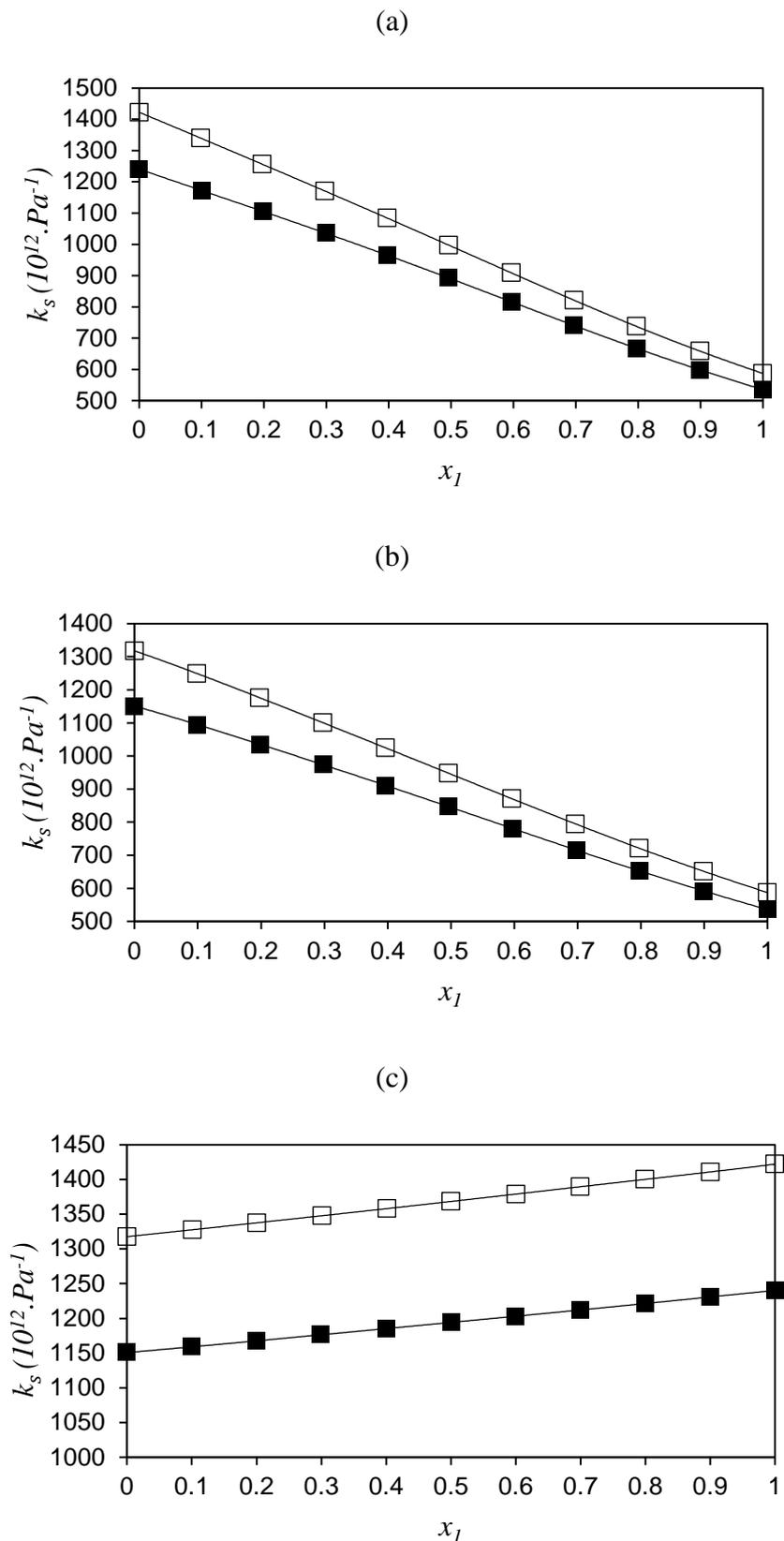
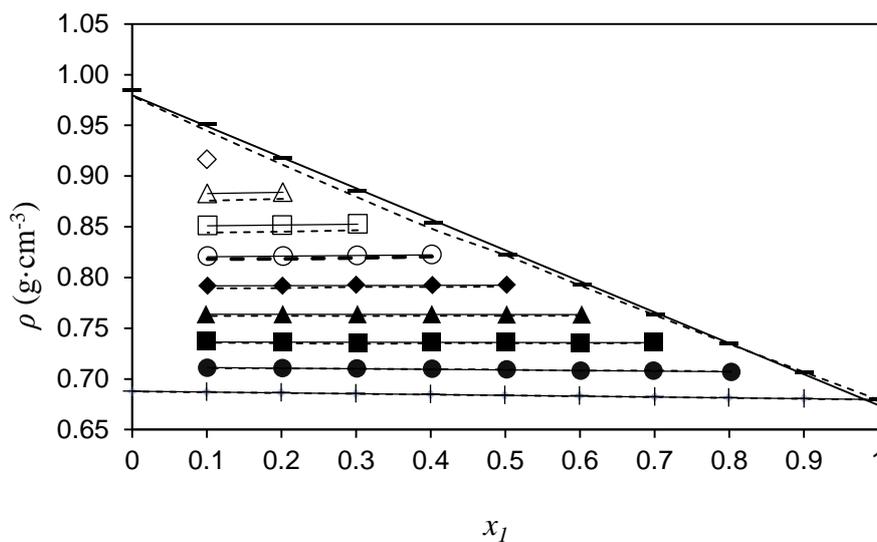


Figure 7. 10 : Compressibilité isentropique,  $\Delta k_s$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (■), à 298.15 K et (□), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\Delta k_s$  avec l'équation polynomiale.

(a)



(b)

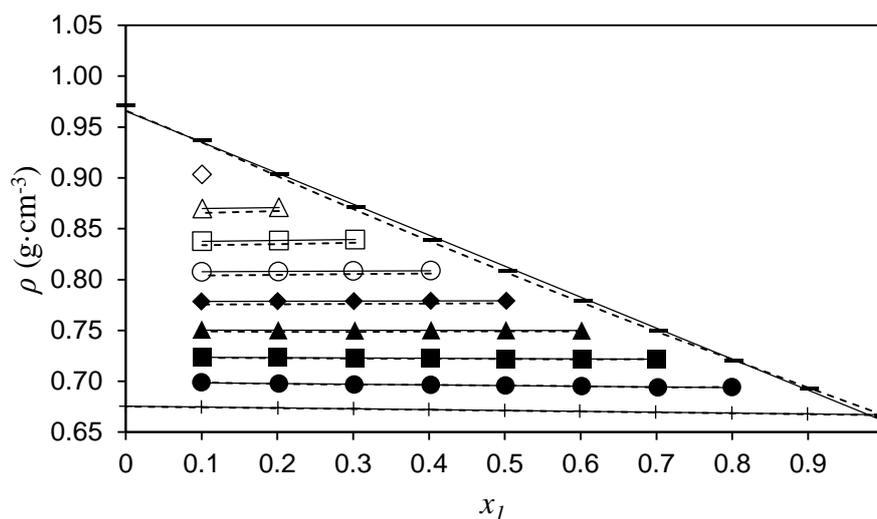


Figure 7. 11 :Masse volumique,  $\rho$ , du système ternaire: 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3); (a), à 298.15 K; (b), à 313.15 K; ( $\bullet$ ),  $x_1=0.1$ ; ( $\blacksquare$ ),  $x_1=0.2$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $x_1=0.3$ ; ( $\blacklozenge$ ),  $x_1=0.4$ ; ( $\circ$ ),  $x_1=0.5$ ; ( $\square$ ),  $x_1=0.6$ ; ( $\triangle$ ),  $x_1=0.7$ ; ( $\diamond$ ),  $x_1=0.8$ ; (-),  $x_1$  du système binaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); (+),  $x_2$  du système binaire : isooctane (1) + heptane (2); (—), valeurs calculées de  $\rho$  avec l'équation polynomiale; (---), valeurs calculées de  $\rho$  avec l'équation d'état PC-SAFT.

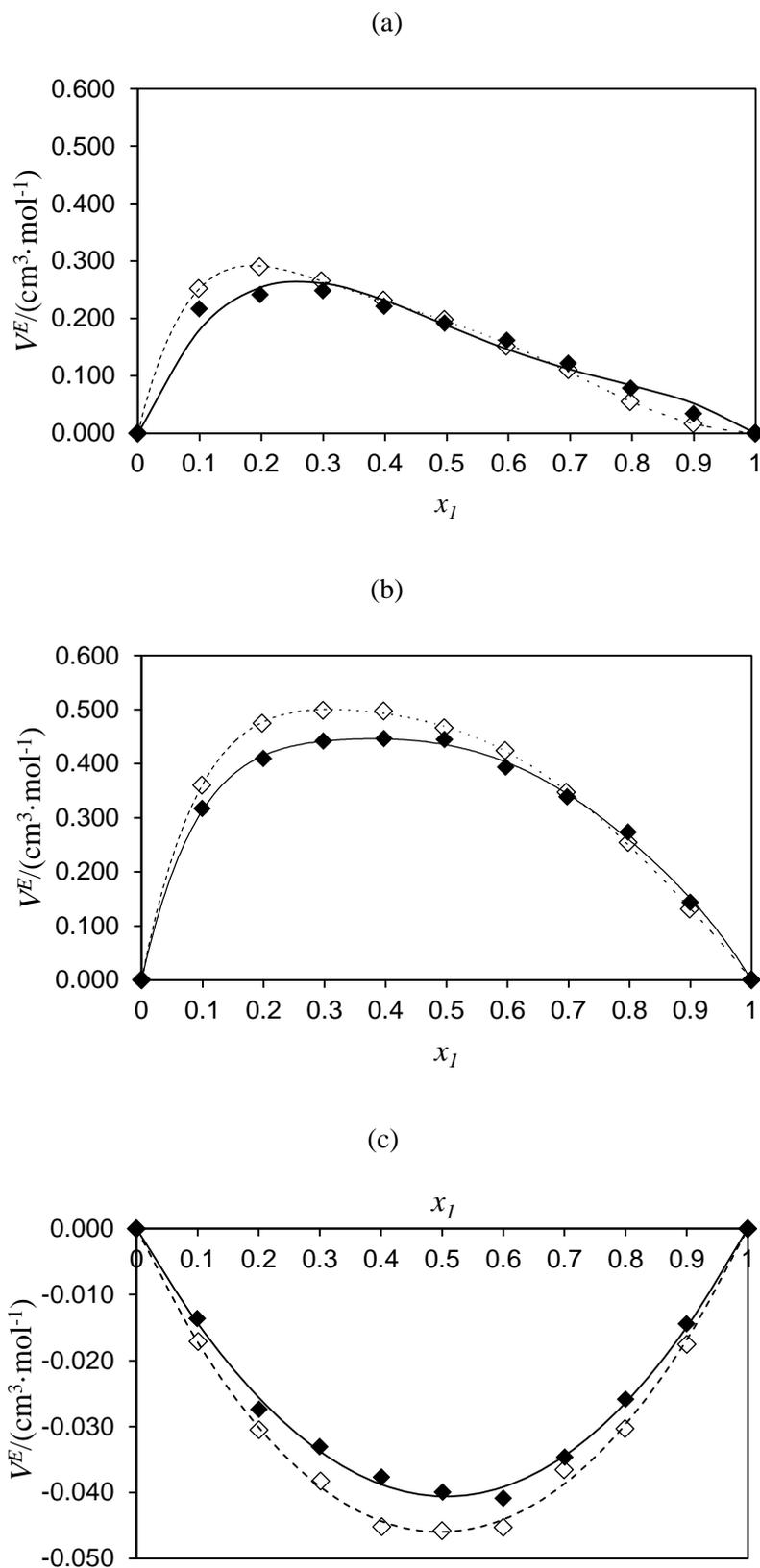


Figure 7. 12 : Volume d'excès,  $V^E$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). ( $\blacklozenge$ ), à 298.15 K et ( $\diamond$ ), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $V^E$  avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K; (---), valeurs calculées de  $V^E$  avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K.

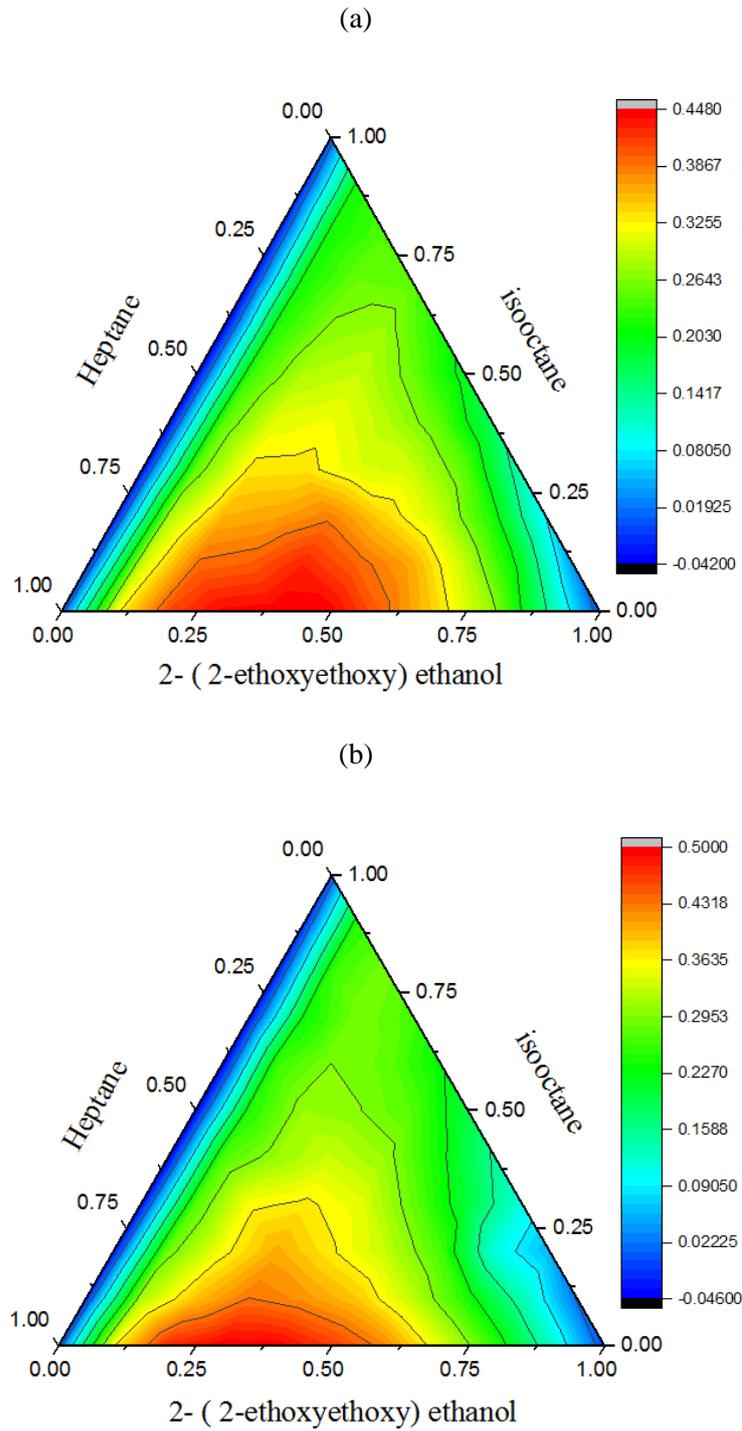


Figure 7. 13 :Lignes de contours du volume d'excès,  $V^E$ , de système ternaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à 0.1MPa; (a), à 298.15 K et (b), à 313.15 K.

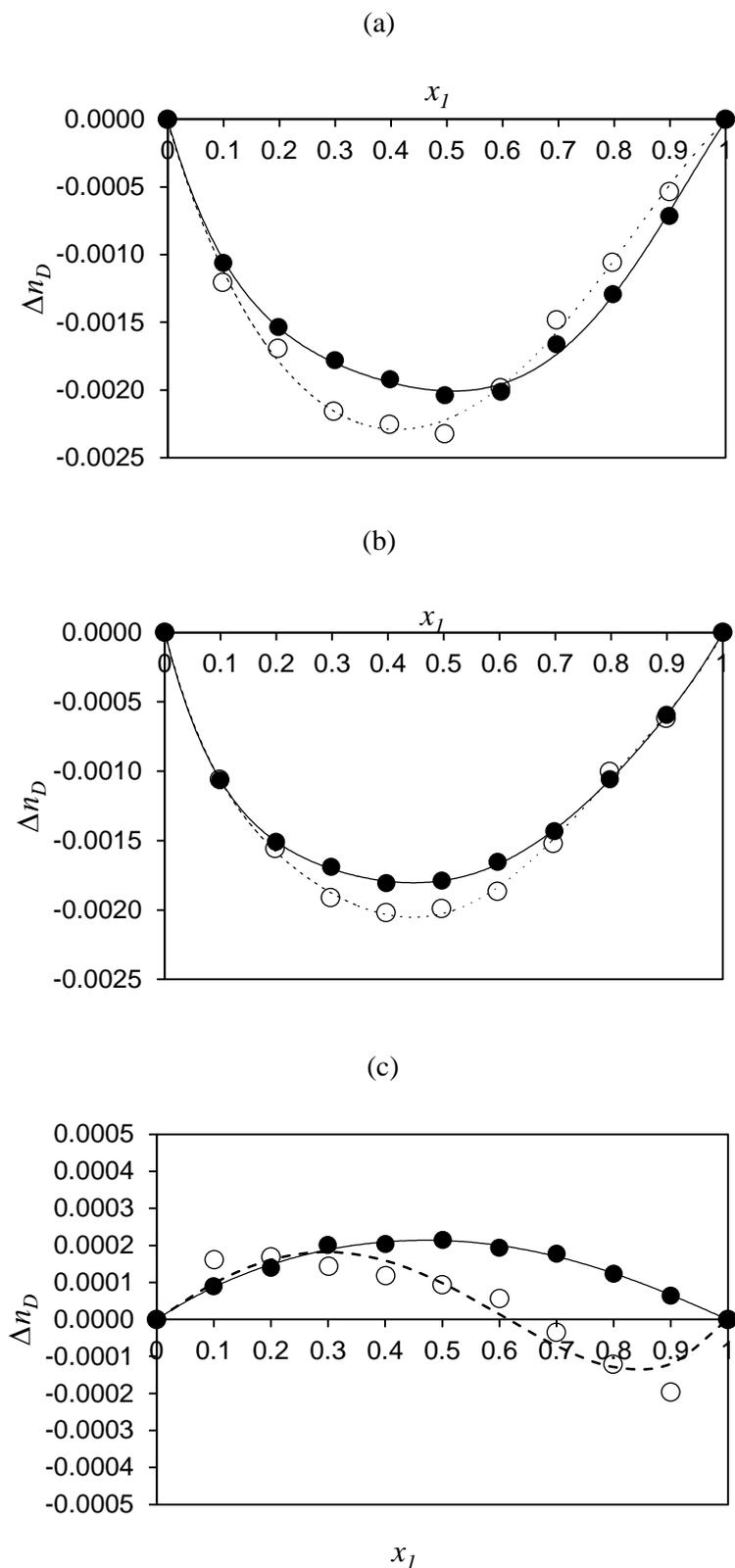


Figure 7. 14 : Variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isoctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isoctane (1) + heptane (2). (●), à 298.15 K et (○), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\Delta n_D$  avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K ; (---), valeurs calculées de  $\Delta n_D$  avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K.

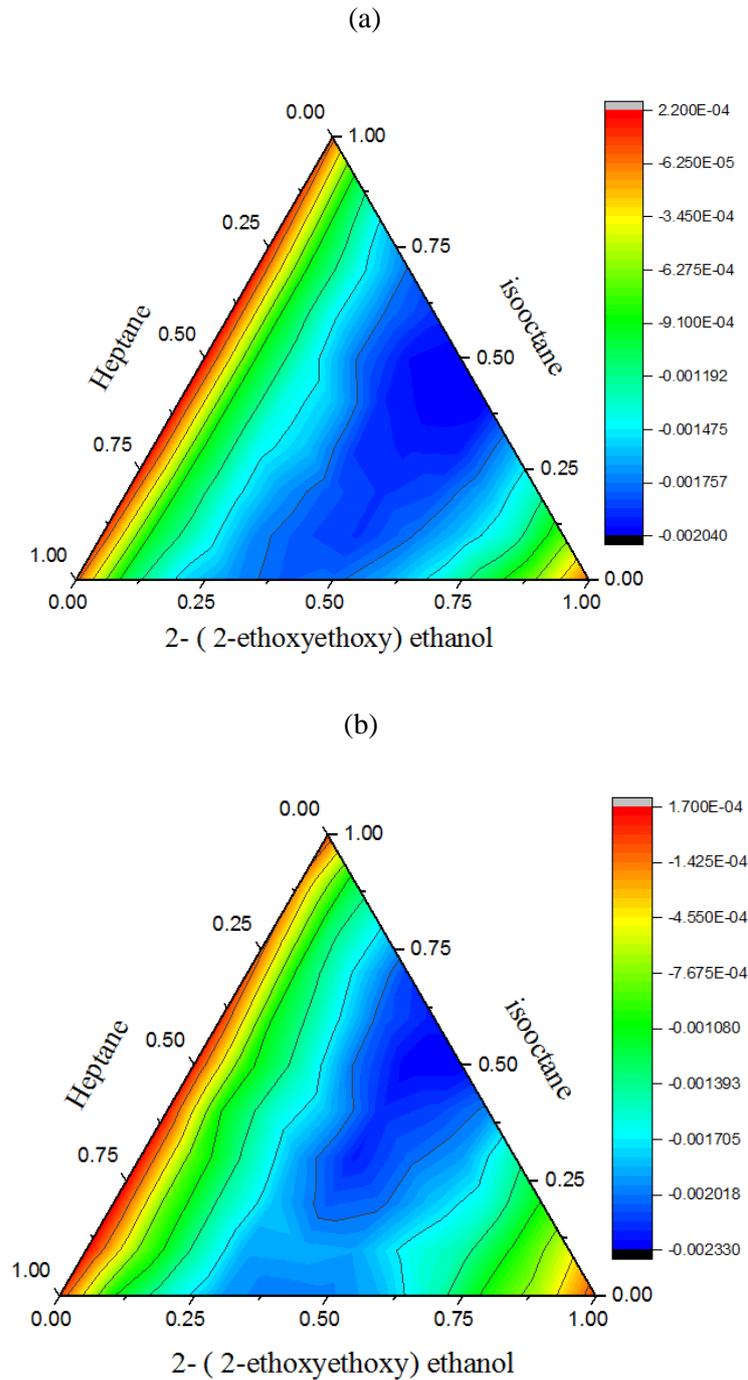


Figure 7. 15 :Lignes de contours de la variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , de système ternaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à 0.1MPa; (a), à 298.15 K et (b), à 313.15 K.

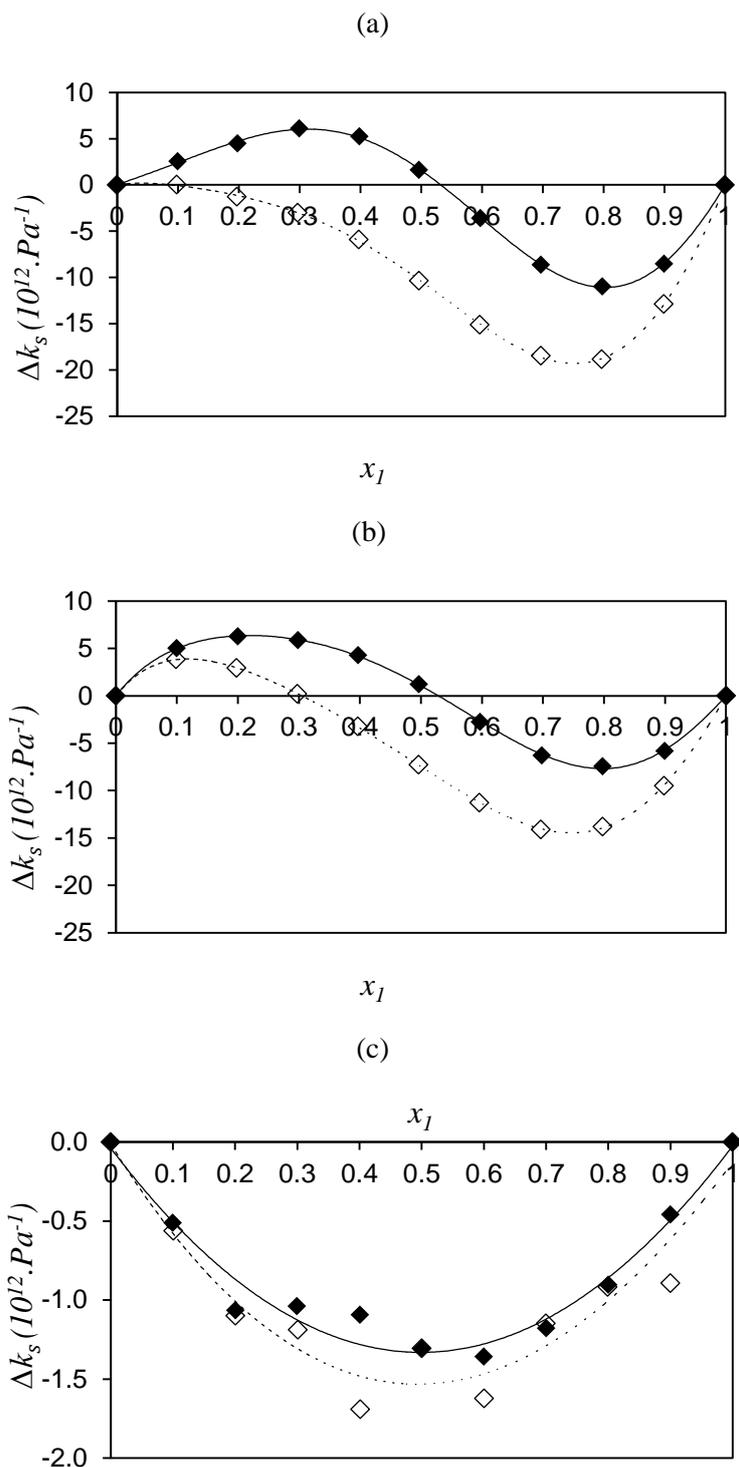


Figure 7. 16 : Variation de compressibilité isentropique,  $\Delta k_s$ , des systèmes binaires: (a), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2); (b), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2); et (c), isooctane (1) + heptane (2). (◆), à 298.15 K et (◇), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\Delta k_s$  avec l'équation de Redlich-Kister à 298.15 K ; (---), valeurs calculées de  $\Delta k_s$  avec l'équation de Redlich-Kister à 313.15 K.

### II.3.4 Discussion

La masse volumique,  $\rho$ , la vitesse du son,  $u$ , la compressibilité isentropique  $k_s$  et l'indice de réfraction,  $n_D$ , ont été générés à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa pour le mélange ternaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) et leurs mélanges binaires correspondants 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) et isooctane (1) + heptane (2), et tracés sur les Figures (7.7), (7.8), (7.9), (7.10) et (7.11). On peut remarquer d'après les Figures (7.7), (7.8), (7.9) et (7.11) que les valeurs de la masse volumique,  $\rho$ , la vitesse du son,  $u$ , et indice de réfraction,  $n_D$ , diminuent lorsque la température augmente et augmentent avec l'augmentation de la concentration  $x_i$  pour tous les mélanges binaires et ternaires étudiés. Par ailleurs, comme le montre la Figure (7.10), les valeurs de la compressibilité isentropique,  $k_s$ , des mélanges binaires et ternaires étudiés montrent une tendance à la hausse tout en augmentant la température de 298,15 à 313,15 K et une baisse avec l'augmentation de la concentration  $x_i$  pour tous les mélanges étudiés. De plus, une comparaison a été faite entre les données expérimentales de la masse volumique pour le mélange binaire isooctane (1) + heptane (2) étudiées dans le présent travail et les données précédemment publiées par Luning-Prak et *al.* [8], Lopez-Lazaro et *al.* [9] et Awwad et *al.* [10]. En fait, la comparaison démontre une bonne concordance pour les données des trois publications, avec un AAD à 298,15 K de 0,008%, 0,009% et 0,01%, respectivement, tandis que à 313,15 K, l'AAD était de 0,007% à titre de comparaison entre nos données de la masse volumique et les données rapportées par Luning-Prak et *al.* [8]. De plus, les données expérimentales de la vitesse du son rapportées dans ce travail pour le mélange binaire isooctane (1) + heptane (2) ont été comparées aux données rapportées par Luning-Prak et *al.* [8] et l'AAD aux deux températures (298,15 et 313,15 K) était de 0,05%. Pour le mélange ternaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) et les autres mélanges binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), aucune référence n'a été trouvée dans la littérature à des fins de comparaison. Les Figures (7.7) et (7.11) présentent également les masses volumiques modélisées par l'équation d'état de PC-SAFT et les résultats montrent une bonne concordance pour tous les mélanges binaires et ternaires étudiés par rapport aux données expérimentales. En outre, les valeurs AAD pour les mélanges binaires 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) et isooctane (1) + heptane (2) à 298,15 et

313,15 K sont respectivement entre [0,4% - 0,3%], [0,3% - 0,2%] et [0,03% - 0,04%], et les valeurs de AAD pour le mélange ternaire: 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à 298,15 et 313,15 K sont respectivement [0,2% - 0,2%]. Les masses volumiques ont été modélisées à l'aide de l'équation d'état de PC-SAFT, et la comparaison avec les données expérimentales montre un bon accord car l'équation d'état de PC-SAFT a une base en mécanique statistique qui prend en compte la taille et la forme des molécules [11,12]. De plus, l'association est explicitement considérée dans l'équation d'état de PC-SAFT, qui est importante pour modéliser les mélanges binaires et ternaires décrits dans ce travail.

D'après les Figures (7.12) et (7.13), on observe que les valeurs de  $V^E$  sont positives pour les mélanges contenant du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol sur toute la gamme de composition, et ces figures montrent une tendance croissante de  $V^E$  tout en augmentant la température. Cependant, les résultats de  $V^E$  pour le mélange contenant de l'heptane et de l'isooctane (isooctane (1) + heptane (2)) montrent des valeurs négatives sur toute la gamme de composition et de température. Pour les mélanges binaires étudiés composés de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), le volume d'excès,  $V^E$ , montre des valeurs positives, en raison du mécanisme de rupture de la liaison hydrogène du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol à l'état pur lors du mélange en tant que composé alcoxyéthanol. On peut observer que les courbes de  $V^E$  sont inclinées vers les fractions molaires faibles de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol dans les mélanges contenant de l'isooctane et de l'heptane, résultant du fait que les molécules de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol sont auto-associées. Cependant, pour le mélange binaire composé d'isooctane (1) + heptane (2), le volume d'excès,  $V^E$ , présente des valeurs négatives aux deux températures (298,15 et 313,15 K) et très inférieures par rapport aux valeurs de  $V^E$  liées aux autres mélanges étudiés parce que les molécules d'isooctane et d'heptane sont connues pour être peu polaires, moins associatives et de forme et de taille similaires. Comme illustré sur la Figure (7.13), globalement, le volume d'excès,  $V^E$ , présente des valeurs positives à 298,15 et à 313,15 K pour le mélange ternaire étudié qui contient du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3). Les valeurs négatives du volume d'excès,  $V^E$ , peuvent être expliquées par les effets structurels mettant en œuvre des fonctions dominantes, tandis que les valeurs positives de  $V^E$  peuvent être le résultat de l'affaiblissement de l'association des liaisons d'hydrogène. Par ailleurs, les résultats du volume d'excès,  $V^E$ , sont significativement

Chapitre VII : Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction des fluides complexes

influencés par les conditions de température, ce qui prouve la dépendance entre les deux propriétés. La comparaison entre les figures montre que les valeurs de  $V^E$  augmentent avec l'élévation de température pour les mélanges binaires et ternaires étudiés, ce qui peut être justifié par l'affaiblissement des liaisons hydrogène à haute température.

Comme le montrent les Figures (7.14) et (7.15), les valeurs calculées de  $\Delta n_D$  sont toutes négatives pour tous les mélanges contenant du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), sur toute la gamme de composition et aux deux températures étudiées. Alors que, pour le mélange binaire isooctane (1) + heptane (2), les valeurs de  $\Delta n_D$  sont toutes positives à 298,15 K, alors que à 313,15 K, les valeurs de  $\Delta n_D$  sont à la fois positives (région pauvre de l'isooctane) et négatives (région riche de l'isooctane), en raison de l'effet d'encombrement stérique entre les différentes molécules de l'isooctane et de l'heptane, comme le montre la Figure (7.14).

Comme le montre la Figure (7.16), les valeurs de  $\Delta k_s$  sont négatives et positives pour le premier et le deuxième mélange binaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) à (298,15 et 313,15) K et sur la large gamme de fraction molaire. Alors que, pour le troisième mélange binaire isooctane (1) + heptane (2), les valeurs de  $\Delta k_s$  sont toutes négatives aux deux températures étudiées et sur toute la gamme de composition.

### **II.3.5 Partie 3 : 2-méthoxyéthanol (1) + alcool (2)**

Les résultats expérimentaux obtenus de la masse volumique, la viscosité dynamique et cinématique, l'indice de réfraction et leurs propriétés dérivées (le volume d'excès et la variation de l'indice de réfraction) des composés purs et leurs systèmes binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2) + 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à pression atmosphérique à (298,15 et 313,15) K sont présentés graphiquement dans les figures ci-dessous. L'Annexe 2 contient les résultats expérimentaux des propriétés thermophysiques et leurs propriétés dérivées étudiés dans cette partie des différents composés purs et leurs mélanges sous forme des tableaux, ainsi que les paramètres des différentes équations utilisées pour l'ajustements des données expérimentales et calculées sont aussi présentés dans l'Annexe 2.

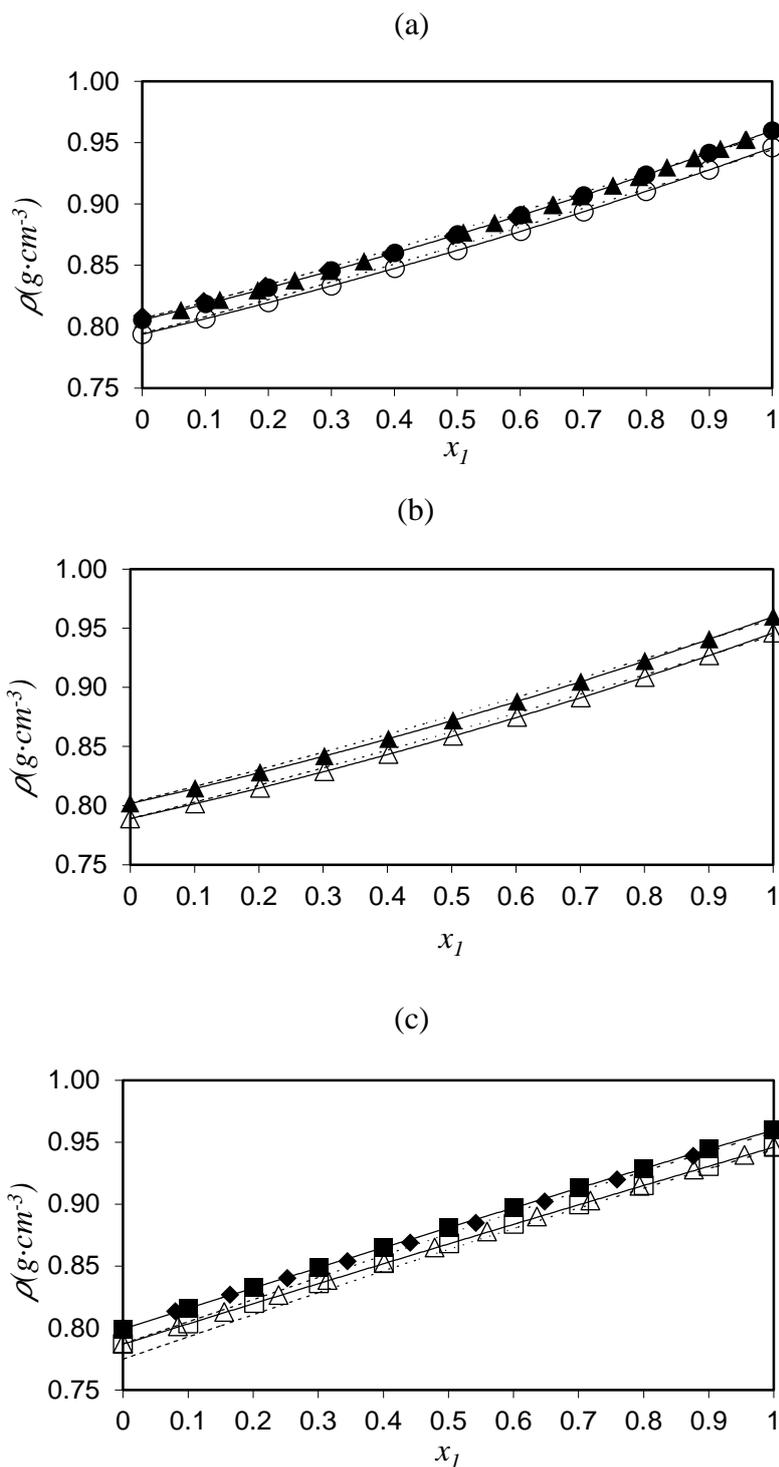


Figure 7.17 : Valeurs expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , en fonction de la fraction molaire  $x_1$  pour les systèmes binaires : (a), 2-methoxyethanol (1) + 1-butanol (2), ( $\bullet$ ), ce travail à 298.15 K, ( $\blacklozenge$ ), Roy et al. [13] à 298.15 K, ( $\blacktriangle$ ), Mozo et al. [15] à 298.15 K, ( $\circ$ ), ce travail à 313.15 K; (b), 2-methoxyethanol (1) + 2-butanol (2), ( $\blacktriangle$ ), ce travail à 298.15 K, ( $\triangle$ ), ce travail à 313.15 K; and (c), 2-methoxyethanol (1) + 1-propanol (2), ( $\blacksquare$ ), ce travail à 298.15 K, ( $\blacklozenge$ ), Roy et al. [13] à 298.15 K, ( $\square$ ), ce travail à 313.15 K, ( $\triangle$ ), Zarei et al. [14] à 313.15 K. (—), valeurs calculées de la masse volumique avec l'équation polynomiale; (---), valeurs calculées de la masse volumique avec l'équation d'état de PC-SAFT.

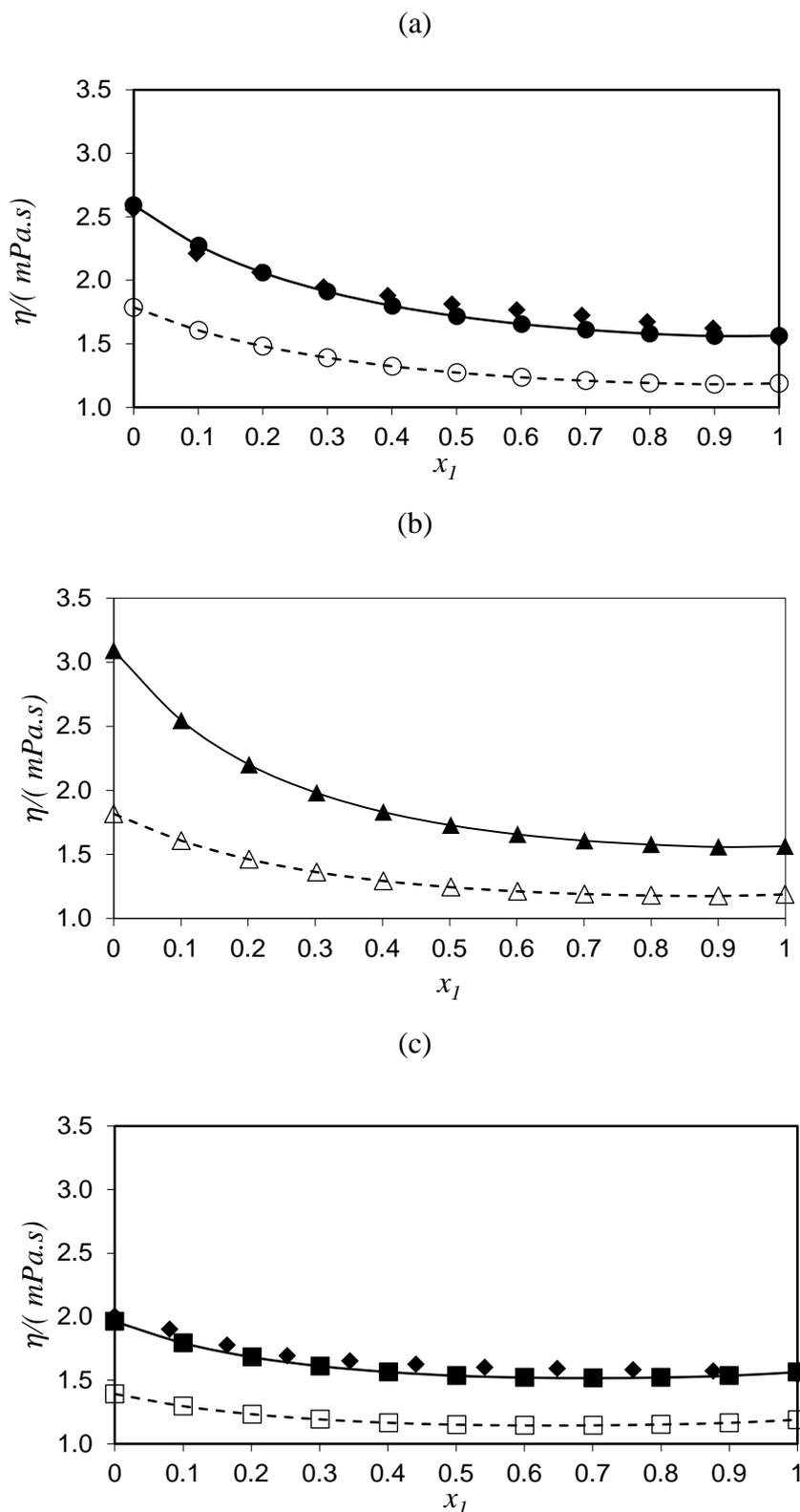


Figure 7. 18 :Viscosité dynamique,  $\eta$ , des systèmes binaires : (a), 2-methoxyethanol (1) + 1-butanol (2), (●), ce travail à 298.15 K, (◆), Roy et al. [13] à 298.15 K, (○), ce travail à 313.15 K; (b), 2-methoxyethanol (1) + 2-butanol (2), (▲), ce travail à 298.15 K, (△), ce travail à 313.15 K; et (c), 2-methoxyethanol (1) + 1-propanol (2), (■), ce travail à 298.15 K, (◆), Roy et al. [13] à 298.15 K, (□), ce travail à 313.15 K. (—), valeurs calculées de la viscosité dynamique avec l'équation polynomiale.

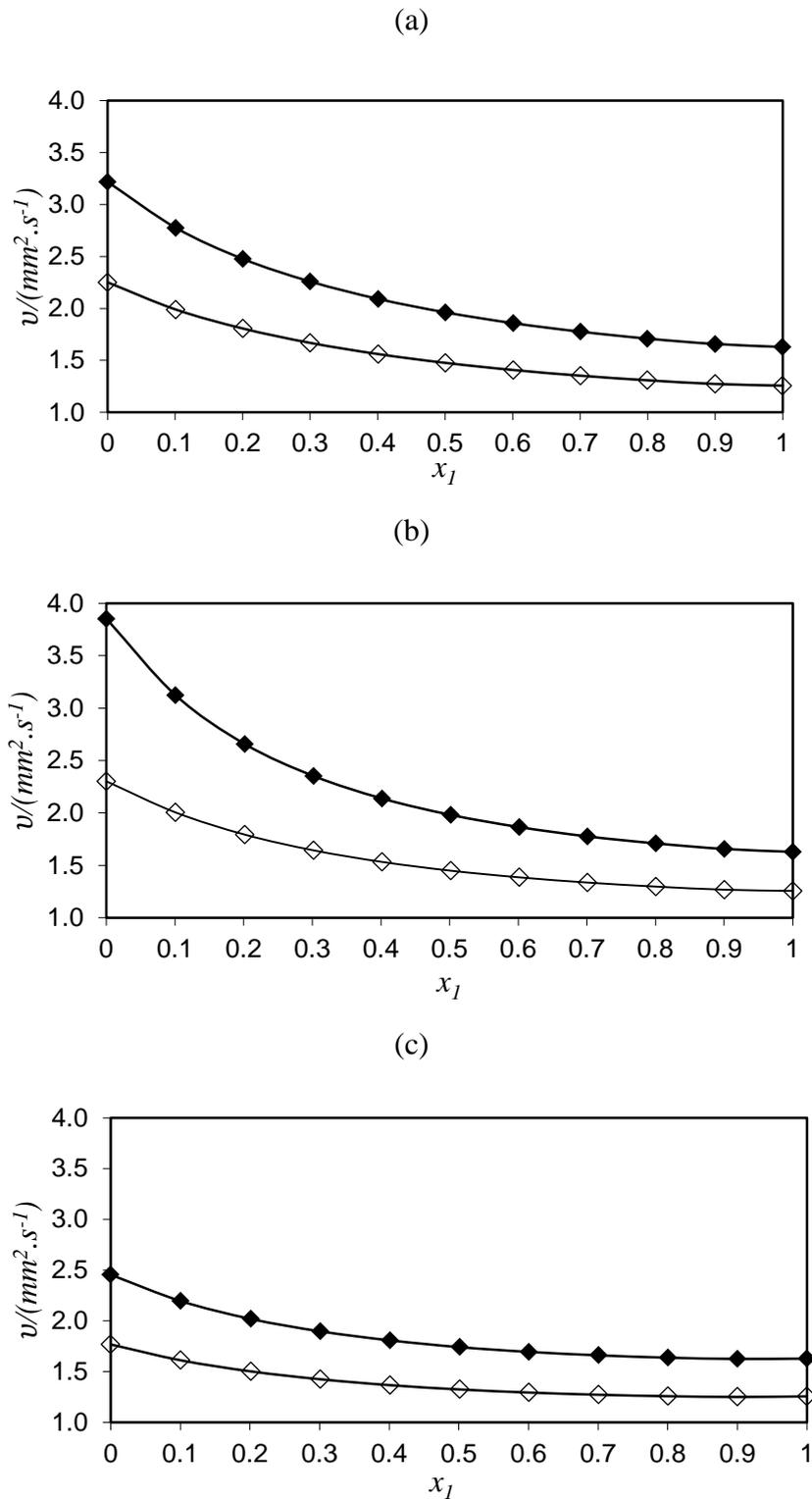


Figure 7. 19 : Viscosité cinématique,  $v$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); et (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). (♦), à 298.15 K et (◇), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\mu_k$  avec l'équation polynomiale.

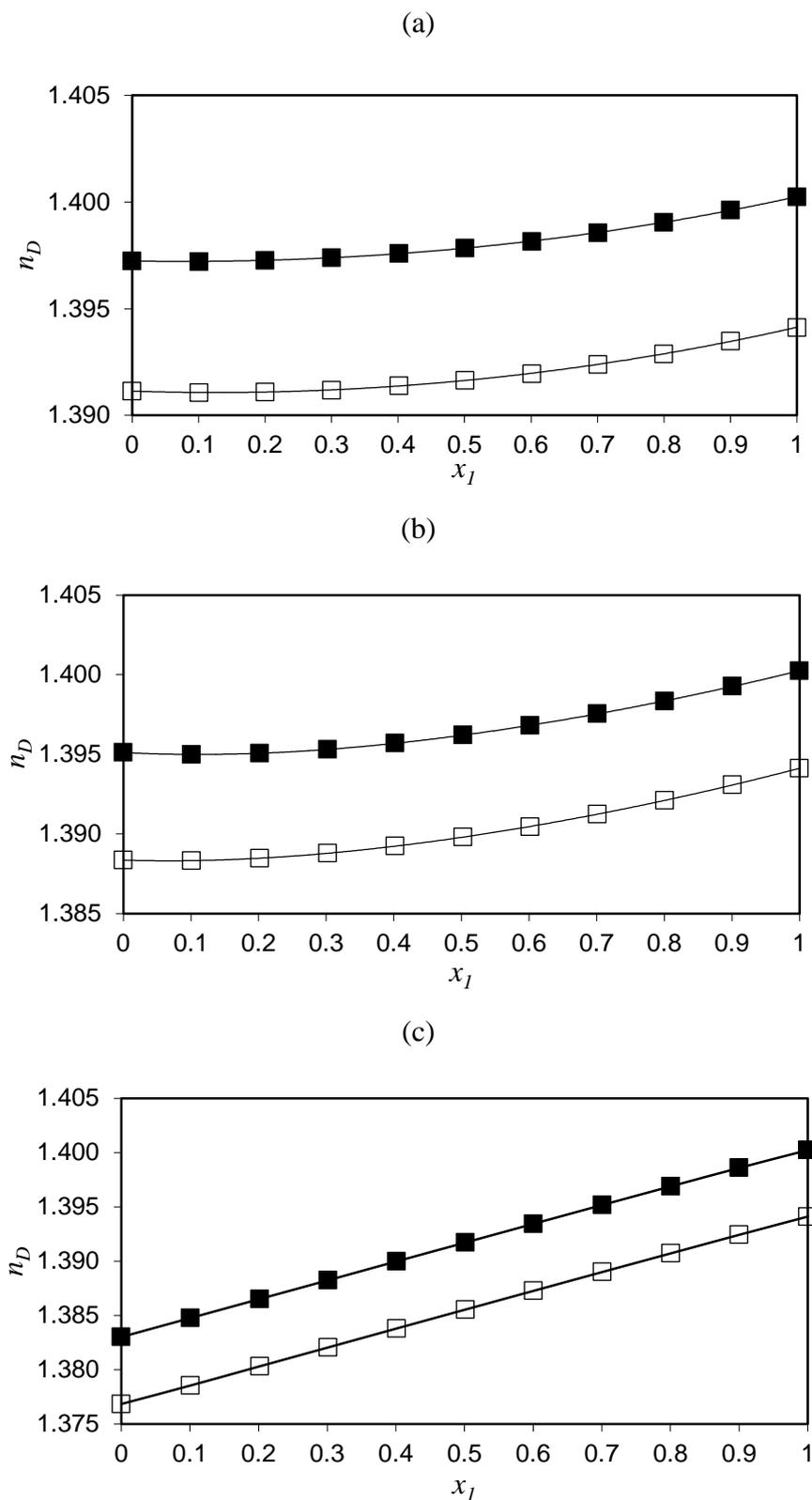


Figure 7. 20 : Indice de réfraction,  $n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); and (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). (■), à 298.15 K et (□), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $n_D$  avec l'équation polynomiale.

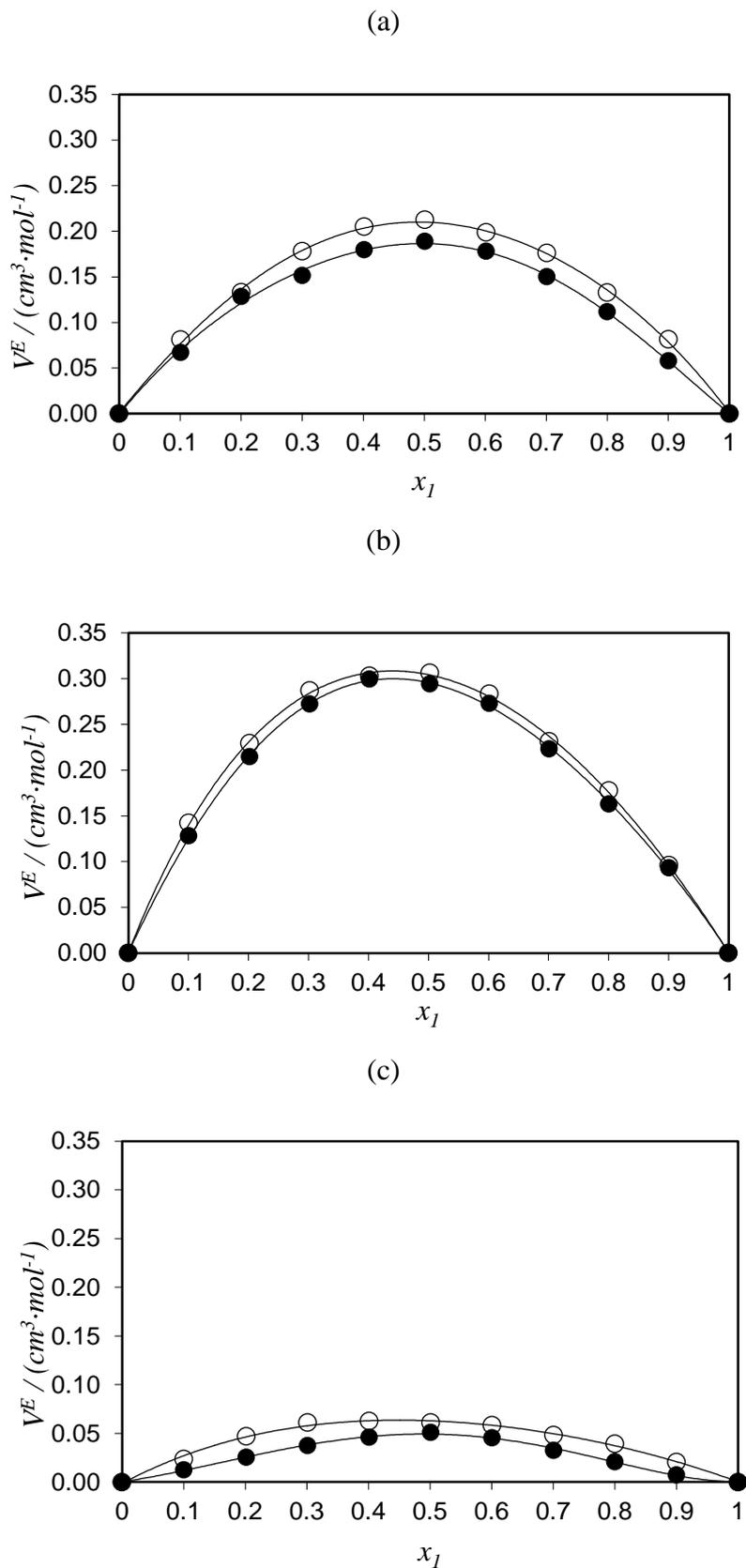


Figure 7. 21 : Volume d'excès,  $V^E$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); et (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). (●), à 298.15 K and (○), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $V^E$  avec l'équation de Redlich-Kister.

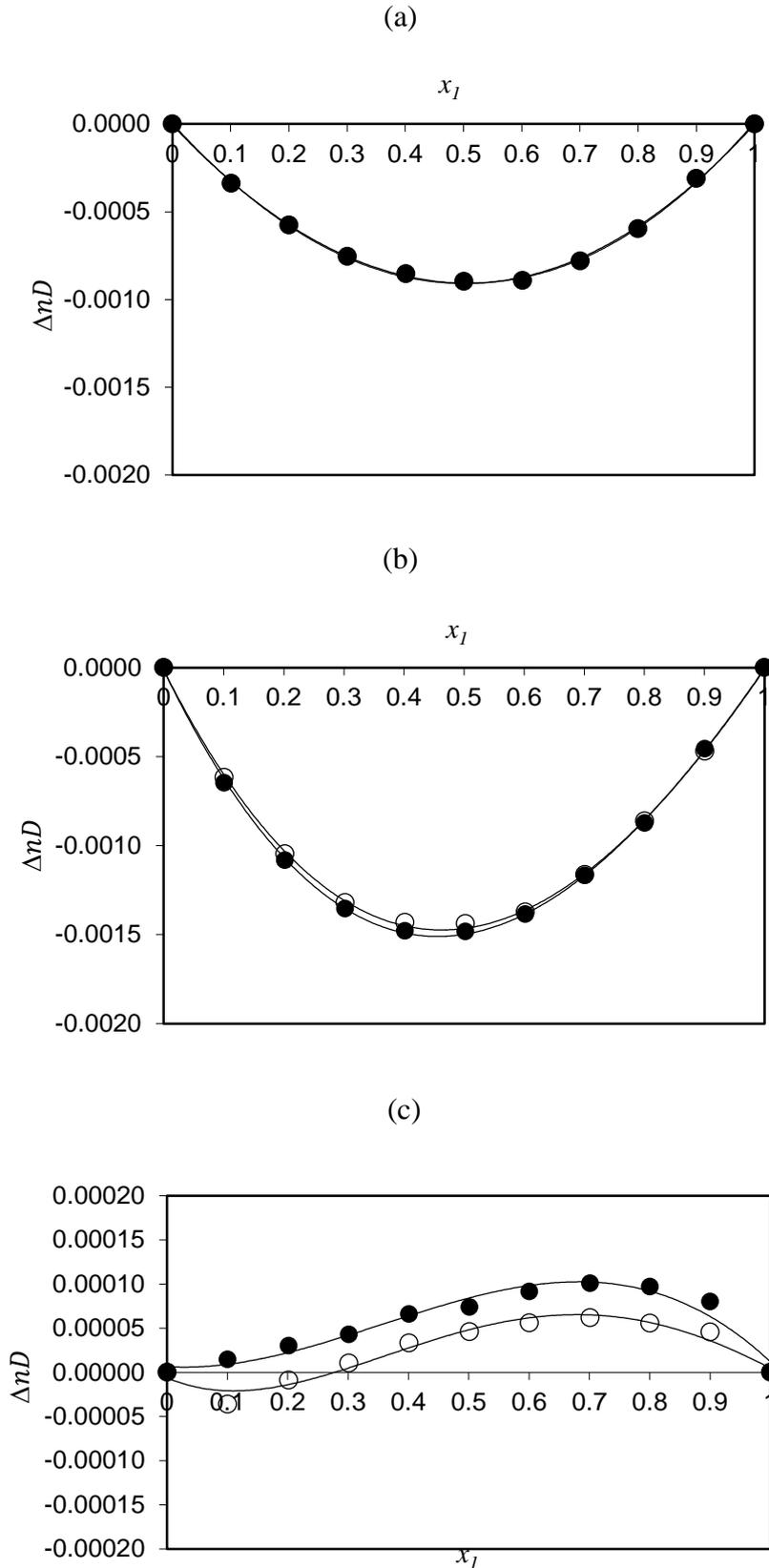


Figure 7. 22 : Variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , des systèmes binaires : (a), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2); (b), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2); et (c), 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2). ( $\bullet$ ), à 298.15 K and ( $\circ$ ), à 313.15 K. (—), valeurs calculées de  $\Delta n_D$  avec l'équation de Redlich-Kister.

### II.3.6 Discussion

Les masses volumiques, ( $\rho$ ), les viscosités dynamiques et cinématiques, ( $\eta$ ,  $\nu$ ), indice de réfraction, ( $n_D$ ), ont été rapportés à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa pour les mélanges binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), + 2-butanol (2) et + 1-propanol (2), et tracés sur les Figures (7.17), (7.18), (7.19) et (7.20). Les Figures (7.17) et (7.20) montrent respectivement que les valeurs de la masse volumique, ( $\rho$ ), et l'indice de réfraction, ( $n_D$ ), diminuent lorsque la température augmente de 298,15 et 313,15 K et augmentent avec l'augmentation de la concentration  $x_1$  pour tous les mélanges binaires étudiés. Alors que, comme le montrent les Figures (7.18) et (7.19), les valeurs des viscosités dynamiques et cinématiques, ( $\eta$ ,  $\nu$ ), des mélanges binaires étudiés diminuent également en augmentant la température de 298,15 à 313,15 K, ainsi que diminuent avec l'augmentation de la concentration pour tous les mélanges binaires. Les données expérimentales de la masse volumique pour les mélanges binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2) et + 1-propanol (2) étudiés dans le présent travail sont comparées aux données précédemment publiées par Roy et al. [13], Zarei et al. [14] et Mozo et al. [15] pour les mêmes mélanges binaires. En fait, la comparaison montre un bon accord pour le premier mélange binaire (2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2)) avec Roy et al. [13] et Mozo et al. [15] avec un AAD à 298,15 K de 0,15% et 0,05%, respectivement, la comparaison démontre également un bon accord pour le deuxième mélange binaire (2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2)) avec Roy et al. [13] et Zarei et al. [14], avec un AAD à 298,15 K de 0,20% (avec Roy et al. [13]), tandis que à 313,15 K, l'AAD était de 0,04% en comparaison entre nos données de masse volumique et les données rapportées par Zarei et al. [14]. De plus, les données expérimentales de viscosité dynamique rapportées à 298,15 K dans ce travail pour les mélanges binaires 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2) et + 1-propanol (2) ont été comparées aux données rapportées par Roy et al. [13] et les AAD pour les deux mélanges binaires étaient de 4,39% et 3,62%, respectivement. Pour le troisième mélange binaire étudié 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol, aucune donnée de référence n'a été trouvée dans la littérature pour comparer avec elles nos données de masse volumique et de viscosité dynamique pour le même mélange binaire et pour les mêmes conditions expérimentales (température et pression). La Figure (7.17) montre également les masses volumiques corrélées en utilisant l'équation d'état de PC-SAFT et les résultats démontrent un bon accord pour tous les mélanges binaires étudiés par rapport aux données expérimentales. De plus, les valeurs

AAD des mélanges binaires étudiés 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), + 2-butanol (2) et + 1-propanol (2) à 298,15 et à 313,15 K sont respectivement de [0,28 % - 0,27%], [0,26% - 0,25%] et [0,66% - 0,62%]. La comparaison entre les valeurs de masse volumique modélisées à l'aide de l'équation d'état de PC-SAFT et les données expérimentales présente un bon accord.

La Figure (7.21) montre les variations de volume d'excès,  $V^E$ , à 298,15 et à 313,15 K en fonction de la fraction molaire  $x_i$  pour les mélanges binaires étudiés : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), + 2-butanol (2) et + 1-propanol (2). On observe dans la Figure (7.21) que les valeurs de volume d'excès,  $V^E$ , sont positives pour tous les mélanges binaires étudiés 2-méthoxyéthanol + alcanols (1-butanol, 2-butanol ou 1-propanol) sur toute la plage de fraction molaire, et cette figure présente une tendance croissante à volume d'excès,  $V^E$ , tout en augmentant la température de 298,15 K à 313,15 K. Les valeurs obtenues de volume d'excès,  $V^E$ , résultent de divers effets opposés. En fait, les différences d'auto-association (inter- ou intramoléculaire) de l'éther de glycol (2-méthoxyéthanol) et des interactions physiques qui se produisent entre les molécules d'éther de glycol (2-méthoxyéthanol) ou les molécules d'alcool (1-butanol, 2-butanol ou 1-propanol), engendrent une augmentation de  $V^E$  avec la variation de température de 298,15 K à 313,15 K. Pour tous les mélanges binaires étudiés : 2-méthoxyéthanol + 1-butanol, + 2-butanol, ou + 1-propanol, volume d'excès,  $V^E$ , présente des valeurs positives, en raison du mécanisme de rupture de la liaison d'hydrogène du 2-méthoxyéthanol en tant que composé alcoxyéthanol et du 1-butanol, 2-butanol ou 1-propanol en tant que composé alcanol à l'état pur lors du mélange. Les courbes représentatives de l volume d'excès,  $V^E$ , pour tous les mélanges binaires étudiés ont une forme parabolique presque symétrique dans la fraction molaire  $x_i = 0,50$ . Les résultats de volume d'excès,  $V^E$ , sont significativement influencés par les conditions de température, ce qui prouve la dépendance entre les deux propriétés. La Figure (7.21) montre que les valeurs de volume d'excès,  $V^E$ , augmentent avec l'élévation de température pour tous les mélanges binaires étudiés, ce qui peut être justifié par l'affaiblissement des liaisons hydrogène à haute température.

Comme le montre la Figure (7.22), les valeurs calculées de la variation de l'indice de réfraction,  $\Delta n_D$ , sont toutes négatives pour les mélanges binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2) et + 2-butanol (2), sur la large gamme de fraction molaire et aux deux températures étudiées (298,15 et 313,15) K. En outre, pour le mélange binaire 2-

Chapitre VII : Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction des fluides complexes

méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2), les valeurs de  $\Delta n_D$  sont toutes positives à 298,15 K, alors qu'à 313,15 K, les valeurs  $\Delta n_D$  sont à la fois positives (région pauvre du 2-méthoxyéthanol) et négatives (région riche du 2-méthoxyéthanol), en raison de l'effet d'encombrement stérique entre les différentes molécules de 2-méthoxyéthanol et de 1-propanol comme indiqué dans la Figure (7.22).

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de la masse volumique, de la vitesse du son, de la viscosité dynamique et cinématique, et de l'indice de réfraction obtenues à pression atmosphérique et à (298.15 et 313.15) K et mesurés à l'aide du densimètre Anton Paar DSA 5000 M, du viscosimètre Stabinger SVM 3000 et du réfractomètre ABBMAT-WR des différents mélanges binaires et ternaires formés par des éthers de glycol (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-méthoxyéthanol), des hydrocarbures (heptane, isooctane, cyclohexane, méthylcyclohexane et 1-hexène) et des alcools (1-butanol, 2-butanol et 1-propanol). Ainsi que, les propriétés dérivées calculées à partir des données expérimentales de la masse volumique, la vitesse du son et de l'indice de réfraction, et qui sont : le volume d'excès, la compressibilité isentropique, la variation de compressibilité isentropique et la variation de l'indice de réfraction. L'ajustement des propriétés thermophysiques étudiés (la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction) a été fait en utilisant une équation mathématique polynomiale, et l'équation de Redlich-Kister a été utilisé pour ajuster les propriétés dérivées. Ainsi que, l'équation d'état de PC-SAFT a été utilisé pour la modélisation des données expérimentales de la masses volumiques des différents mélanges étudiés.

#### IV. Références

- [1] Van Ness, H. C., *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*. Oxford, Pergamon Press (1964).
- [2] Reid, R. C., I. M. Prausnitz, et al., *The Properties of Gases and Liquids*. New York, McGraw Hill (1987).
- [3] Prausnitz, J., R. N. Lichtenthaler, et al., *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases* Prentice-Hall (2000).
- [4] Criado-Sancho M. and J. Casas-Vazquez. *Termodinámica química y de los procesos irreversibles*. Madrid, Addison-Wesley Iberoamericana (1997).
- [5] Renon, H. and J. M. Prausnitz, *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. AIChE Journal (1968) 14, 135-144.
- [6] Bevington, P.R., Robinson, D.K. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, WCD/McGraw-Hill, Boston, Mass, 1992.
- [7] Redlich, O., Kister, A.T. *Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and Classification of Solutions*, Ind.& Eng. Chem., 1948, 40, 345-348.
- [8] Luning Prak, D., Cowart, J., Trulove, P. *Density, Viscosity, Speed of Sound, Bulk Modulus, and Surface Tension of Binary Mixtures of n-Heptane + 2,2,4-Trimethylpentane at (293.15 to 338.15) K and 0.1 MPa*. J. Chem. Eng. Data. 2014, 59, 3842-3851.
- [9] Lopez-Lazaro, J. d. I. S., Iglesias-Silva, G. A., Estrada-Baltazar, A., Baraja-Fernandez, J. *Density and Surface Tension of Binary Mixtures of 2,2,4-Trimethylpentane + n-Heptane, 2,2,4-Trimethylpentane + n-Octane, Ethyl Acetate + Benzene, and Butanenitrile + Benzene from (293.15 to 323.15) K*. J. Chem. Eng. Data. 2015, 60, 6, 1823-1834.
- [10] Awwad, A. M., Allos, E. I. *Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Isooctane and n-Alkane at 298.15 K*. Fluid Phase Equilib. 1985, 22, 353-366.
- [11] Abala, I., M'hamdi Alaoui, F. E., Sahib Eddine, A., Aguilar, F., Muñoz Rujas, N., Montero, E. ( $\rho$ ,  $V_E$ ,  $T$ ) *Measurements of the Ternary Mixture (Dibutyl Ether + 1-Heptanol + Heptane) at Temperatures up to 393.15 K and Pressures up to 140 MPa and Modeling Using the Peng–Robinson and PC-SAFT Equations of State*. J. Chem. Eng. Data. 2019, 64, 9, 3861–3873.
- [12] Abala, I., M'hamdi Alaoui, F. E., Chhiti, Y., Sahib Eddine, A., Muñoz Rujas, N., Aguilar, F. *Density of biofuel mixtures (Dibutyl ether þ Heptane) at temperatures from (298.15e393.15) K and at pressures up to 140 MPa: Experimental data and PC-SAFT modelling*. Fluid Phase Equilib. 2019, 491, 35-44.
- [13] Roy, M. N.; Banerjee, A.; Choudhury, A. *Rheological, thermodynamic and ultrasonic study of binary mixtures containing 2-methoxyethanol and some alkan-1-ol*. Phys. Chem. Liq. 2009, 47, 412-436.
- [14] Zarei, H. A.; Jalili, F. *Densities and derived thermodynamic properties of (2-methoxyethanol + 1-propanol, or 2-propanol, or 1,2-propandiol) at temperatures from T = (293.15 to 343.15) K*. J. Chem. Thermodyn., 2007, 39, 55-66.
- [15] Mozo, I.; Gonzalez, J. A.; de la Fuente, I. G.; Cobos, J. C.; Riesco, N. *Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. Part XXV. Densities, excess molar volumes and speeds of sound at 293.15, 298.15 and 303.15 K, and isothermal compressibilities at 298.15 K for 2-alkoxyethanol+1-butanol system*. J. Mol. Liq., 2008, 140, 87-100.

**Chapitre VIII : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA  
MASSE VOLUMIQUE ET LA VISCOSITE A HAUTE  
PRESSION DES FLUIDES COMPLEXES**



## I. Mesure de la Masse volumique à haute pression et à haute température

### I.1 Introduction

La masse volumique est une propriété fondamentale des carburants car elle affecte directement les caractéristiques de fonctionnement du moteur. De nombreuses caractéristiques comme le nombre de cétane et le pouvoir calorifique sont liés à la masse volumique [1].

Dans ce travail, les masses volumiques des différents systèmes ont été mesurés avec deux densimètres : (i) un densimètre à tube vibrant automatisé dans le Laboratoire de Génie Énergétique de l'Université de Burgos (Espagne) et (ii) un densimètre à tube vibrant dans le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France), décrits au chapitre 5. Les masses volumiques de composés purs et de mélanges binaires ont été mesurées dans différentes plages de température et de pression, toujours dans la zone liquide.

Le densimètre à tube vibrant permet de traduire la période de résonance mécanique en masse volumique à l'aide de fluides standard et d'une méthode d'étalonnage. Ces fluides standards sont l'eau et le vide pour le densimètre du Laboratoire de Burgos, et pour le densimètre du Laboratoire de Pau, ces fluides standard sont l'eau, le vide et le decane. Pour l'étalonnage, la méthode de Lagourette et *al.* [2], étalonnant à autant de points de température et de pression que ceux auxquels les mesures de masse volumique sont effectuées. L'incertitude de la mesure expérimentale de la masse volumique a été calculée suivant le document EA-4/02 (1999), obtenant une valeur de  $0,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour le densimètre du Laboratoire de Burgos et de  $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour le Laboratoire de Pau.

Les fluides purs mesurés correspondent à des composés oxygénés, éthers de glycol et alcools, en tant que composants qui augmentent l'indice d'octane des mélanges d'essence et diesel. Les alcools sont le 1-propanol et le 2-propanol et les éthers de glycol choisis sont le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol et le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol. Tous ces composés font partie de la formulation simplifiée des carburant pour un moteur d'origine renouvelable qui est l'objectif de cette étude, et leur sélection a été réalisée avec des critères permettant la modélisation thermo-physique de ces carburants. Les raisons du choix de ces composés ont été examinées au chapitre 1.

Donc, les composés purs mesurés dans ce travail sont :

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

Composé pur P01 : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol

Composé pur P02 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol

Composé pur P03 : 1-propanol

Composé pur P04 : 2-propanol

Les systèmes binaires mesurés sont les suivants:

Binaire B01 : 1-propanol (1) + 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (2)

Binaire B02 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 2-propanol (2)

Au Laboratoire de Génie Énergétique de Burgos, les masses volumiques de deux composés purs et leur mélange binaire ont été mesurées en six isothermes (298,15, 313,15, 333,15, 353,15, 373,15 et 393.15 K) et vingt-trois pressions entre 0,1 et 140 MPa. Au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de Pau, les masses volumiques de deux composés purs et leur mélange binaire en quatre isothermes (293,15, 313,15, 333,15, 353,15 K) et huit pressions entre 0,1 et 140 MPa (10 MPa chacune). Il est convenu de noter que les points d'ébullition correspondants aux 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol, 1-propanol et 2-propanol sont respectivement 467.15 K, 475.15 K, 370.15 K et 355.15 K. les masses volumiques à des températures égales ou supérieures aux points d'ébullition correspondants à la pression de 0.1 MPa n'ont pas été mesurées.

Une équation de type Tait a été utilisée pour corréler les données expérimentales de la masse volumique à pression élevée afin de pouvoir interpoler les valeurs à différentes pressions ou températures dans nos plages de pression et de température.

À partir des mesures  $\rho(T, p)$ , les propriétés dérivées sont déterminées directement, tels que le coefficient de compressibilité isotherme,  $\kappa_T$ , et le coefficient de dilatation isobare  $\alpha_p$ , qui varient avec la pression et la température.

Le volume d'excès est aussi l'une des propriétés étudiées car la description des propriétés thermodynamiques des liquides est souvent faite avec l'utilisation des fonctions en excès.

Les corps purs utilisés sont des produits commerciaux sans autre purification supplémentaire. La pureté a été vérifiée en laboratoire par une chromatographie en

phase gazeuse. La pureté des composés purs utilisée est référencée dans le Tableau (8.1).

Tableau 8. 1 : Pureté et données liées aux produits chimiques.

Composé	Formule moléculaire	Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	Pureté déclarée (mol %)	Numéro CAS
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	120.15	99.0	111-77-3
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	134.17	99.0	111-90-0
1-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.10	99.8	71-23-8
2-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.10	99.7	67-63-0

La comparaison de nos mesures avec celles de la littérature est difficile, car les conditions expérimentales ( $p$ ,  $T$ ) ne sont en général pas exactement les mêmes ou parce que l'incertitude est élevée. Pour cette raison, les masses volumiques rapportées dans la littérature et les mesures effectuées au Laboratoire d'Ingénierie Energétique de l'Université de Burgos et Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs à l'Université de Pau et Pays de l'Adour ont été comparées aux masses volumiques calculées avec l'équation de Tamman-Tait. Les paramètres statistiques permettant d'évaluer les corrélations rapportées dans ce travail ont été calculés selon les équations suivantes :

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \quad (8.1)$$

$$MD = \text{Max} \left( 100 \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (8.2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}})^2}{N-m}} \quad (8.3)$$

$$\text{Bias} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \quad (8.4)$$

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}})^2}{N}} \quad (8.5)$$

L'équation (8.1) est l'écart absolu moyen (AAD) d'un ensemble de données. L'équation (8.2) représente la déviation maximale. L'équation (8.3) est la racine carrée moyenne des écarts. L'équation (8.4) représente l'écart moyen (biais). L'équation (8.5) représente l'écart quadratique moyen.

## I.2 Mesures du Laboratoire de Génie Énergétique de Burgos (Mélange binaire : 1-propanol (1) + 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol)

### I.2.1 Résultats expérimentaux

Les masses volumiques des composés purs (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol et 1-propanol) et leur mélange binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol sont mesurées. Les mesures expérimentales de la masse volumique du mélange étudié avec les données corrélées et modelées en utilisant l'équation de Tait et les équations d'état de PC-SAFT et Peng-Robinson, respectivement, sont rapportées dans le Tableau (8.2) et présentées dans la Figure (8.1), en fonction de la température ( $T$ ), la pression ( $p$ ) et la fraction molaire  $x$ . L'estimation de l'incertitude dans la composition du mélange est de  $\pm 0.0008$ .

Tableau 8.2 : Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )							
0.0000	0.10	1.0153	1.0020	0.9841	0.9657	0.9468	0.9276
	1.00	1.0158	1.0026	0.9847	0.9664	0.9476	0.9284
	5.00	1.0182	1.0051	0.9875	0.9696	0.9511	0.9323
	10.00	1.0211	1.0082	0.9909	0.9733	0.9553	0.9370
	15.00	1.0240	1.0113	0.9943	0.9770	0.9593	0.9414
	20.00	1.0266	1.0142	0.9973	0.9805	0.9629	0.9457
	25.00	1.0293	1.0169	1.0005	0.9839	0.9667	0.9498
	30.00	1.0318	1.0198	1.0035	0.9872	0.9705	0.9537
	35.00	1.0345	1.0225	1.0064	0.9904	0.9740	0.9575
40.00	1.0370	1.0250	1.0093	0.9932	0.9771	0.9611	

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

**Tableau 8.2 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	45.00	1.0394	1.0276	1.0121	0.9964	0.9804	0.9646
	50.00	1.0417	1.0301	1.0148	0.9993	0.9836	0.9680
	55.00	1.0441	1.0326	1.0174	1.0021	0.9867	0.9713
	60.00	1.0464	1.0350	1.0200	1.0048	0.9897	0.9746
	65.00	1.0486	1.0374	1.0226	1.0076	0.9926	0.9776
	70.00	1.0507	1.0398	1.0250	1.0103	0.9954	0.9807
	80.00	1.0551	1.0443	1.0298	1.0153	1.0009	0.9866
	90.00	1.0592	1.0486	1.0344	1.0203	1.0061	0.9922
	100.00	1.0633	1.0527	1.0389	1.0250	1.0112	0.9975
	110.00	1.0670	1.0568	1.0432	1.0296	1.0160	1.0026
	120.00	1.0711	1.0607	1.0473	1.0341	1.0207	1.0075
	130.00	1.0746	1.0646	1.0514	1.0383	1.0251	1.0122
	140.00	1.0783	1.0683	1.0553	1.0423	1.0295	1.0168
0.1511	0.10	-	0.9802	0.9623	-	-	-
	1.00	0.9933	0.9809	0.9630	0.9446	0.9257	0.9064
	5.00	0.9957	0.9835	0.9659	0.9479	0.9295	0.9105
	10.00	0.9987	0.9866	0.9694	0.9518	0.9338	0.9154
	15.00	1.0016	0.9898	0.9728	0.9556	0.9379	0.9200
	20.00	1.0043	0.9927	0.9761	0.9592	0.9416	0.9244
	25.00	1.0071	0.9956	0.9792	0.9627	0.9456	0.9286
	30.00	1.0097	0.9985	0.9824	0.9661	0.9494	0.9326
	35.00	1.0124	1.0013	0.9852	0.9693	0.9530	0.9365
	40.00	1.0148	1.0039	0.9882	0.9723	0.9562	0.9403
	45.00	1.0174	1.0066	0.9911	0.9755	0.9597	0.9438
	50.00	1.0197	1.0091	0.9939	0.9784	0.9629	0.9473
	55.00	1.0222	1.0117	0.9965	0.9813	0.9660	0.9506

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

**Tableau 8.2 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	60.00	1.0245	1.0140	0.9992	0.9841	0.9691	0.9540
	65.00	1.0268	1.0166	1.0018	0.9869	0.9721	0.9571
	70.00	1.0289	1.0189	1.0043	0.9897	0.9749	0.9603
	80.00	1.0333	1.0234	1.0092	0.9949	0.9805	0.9662
	90.00	1.0375	1.0279	1.0139	0.9999	0.9858	0.9719
	100.00	1.0417	1.0321	1.0183	1.0046	0.9909	0.9773
	110.00	1.0454	1.0362	1.0227	1.0093	0.9958	0.9825
	120.00	1.0495	1.0401	1.0269	1.0137	1.0005	0.9875
	130.00	1.0531	1.0440	1.0310	1.0180	1.0050	0.9922
	140.00	1.0567	1.0478	1.0350	1.0221	1.0094	0.9968
0.3260	0.10	0.9648	0.9517	0.9339	-	-	-
	1.00	0.9654	0.9523	0.9345	0.9163	0.8972	0.8776
	5.00	0.9679	0.9550	0.9376	0.9197	0.9010	0.8820
	10.00	0.9710	0.9584	0.9413	0.9237	0.9056	0.8870
	15.00	0.9740	0.9616	0.9448	0.9277	0.9099	0.8919
	20.00	0.9768	0.9646	0.9481	0.9314	0.9138	0.8965
	25.00	0.9797	0.9676	0.9515	0.9350	0.9179	0.9008
	30.00	0.9824	0.9706	0.9546	0.9385	0.9219	0.9050
	35.00	0.9852	0.9735	0.9576	0.9418	0.9255	0.9091
	40.00	0.9877	0.9761	0.9607	0.9449	0.9289	0.9129
	45.00	0.9903	0.9788	0.9637	0.9481	0.9324	0.9165
	50.00	0.9927	0.9815	0.9665	0.9512	0.9357	0.9201
	55.00	0.9952	0.9841	0.9692	0.9542	0.9389	0.9236
	60.00	0.9976	0.9865	0.9719	0.9571	0.9421	0.9271
65.00	1.0000	0.9891	0.9746	0.9599	0.9451	0.9302	
70.00	1.0021	0.9915	0.9771	0.9627	0.9480	0.9335	

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

**Tableau 8.2 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	80.00	1.0066	0.9961	0.9821	0.9680	0.9537	0.9395
	90.00	1.0109	1.0006	0.9869	0.9731	0.9591	0.9453
	100.00	1.0152	1.0050	0.9914	0.9779	0.9643	0.9508
	110.00	1.0190	1.0091	0.9959	0.9827	0.9693	0.9561
	120.00	1.0231	1.0131	1.0001	0.9872	0.9741	0.9611
	130.00	1.0267	1.0171	1.0043	0.9914	0.9786	0.9659
	140.00	1.0304	1.0208	1.0083	0.9957	0.9831	0.9706
0.5018	0.10	0.9314	0.9184	0.9006	-	-	-
	1.00	0.9320	0.9191	0.9014	0.8832	0.8640	0.8440
	5.00	0.9346	0.9220	0.9046	0.8867	0.8680	0.8487
	10.00	0.9379	0.9254	0.9084	0.8910	0.8728	0.8540
	15.00	0.9410	0.9288	0.9122	0.8951	0.8773	0.8592
	20.00	0.9440	0.9319	0.9156	0.8990	0.8815	0.8641
	25.00	0.9470	0.9350	0.9190	0.9027	0.8857	0.8686
	30.00	0.9497	0.9381	0.9223	0.9063	0.8898	0.8730
	35.00	0.9525	0.9411	0.9255	0.9098	0.8937	0.8771
	40.00	0.9552	0.9438	0.9286	0.9130	0.8971	0.8811
	45.00	0.9578	0.9466	0.9317	0.9163	0.9007	0.8849
	50.00	0.9603	0.9493	0.9346	0.9195	0.9041	0.8887
	55.00	0.9629	0.9520	0.9373	0.9225	0.9074	0.8921
	60.00	0.9654	0.9545	0.9401	0.9255	0.9107	0.8957
	65.00	0.9678	0.9571	0.9429	0.9284	0.9137	0.8990
	70.00	0.9700	0.9596	0.9455	0.9313	0.9168	0.9022
	80.00	0.9746	0.9643	0.9505	0.9366	0.9226	0.9085
90.00	0.9789	0.9689	0.9554	0.9419	0.9281	0.9144	
100.00	0.9832	0.9733	0.9601	0.9468	0.9334	0.9200	

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

**Tableau 8.2 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol + (1- $x$ ) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	110.00	0.9871	0.9775	0.9645	0.9516	0.9384	0.9253
	120.00	0.9912	0.9816	0.9688	0.9562	0.9432	0.9305
	130.00	0.9950	0.9856	0.9731	0.9605	0.9478	0.9353
	140.00	0.9987	0.9894	0.9771	0.9647	0.9524	0.9400
0.6750	0.10	0.8929	0.8800	0.8625	-	-	-
	1.00	0.8935	0.8808	0.8632	0.8450	0.8257	0.8053
	5.00	0.8963	0.8838	0.8666	0.8488	0.8301	0.8104
	10.00	0.8997	0.8874	0.8707	0.8533	0.8352	0.8161
	15.00	0.9030	0.8909	0.8746	0.8577	0.8400	0.8216
	20.00	0.9061	0.8942	0.8781	0.8617	0.8442	0.8267
	25.00	0.9091	0.8974	0.8818	0.8656	0.8487	0.8315
	30.00	0.9120	0.9007	0.8852	0.8694	0.8530	0.8361
	35.00	0.9150	0.9037	0.8884	0.8731	0.8570	0.8404
	40.00	0.9177	0.9066	0.8917	0.8763	0.8606	0.8446
	45.00	0.9204	0.9094	0.8949	0.8797	0.8643	0.8485
	50.00	0.9230	0.9122	0.8978	0.8829	0.8678	0.8524
	55.00	0.9256	0.9150	0.9007	0.8861	0.8712	0.8560
	60.00	0.9282	0.9176	0.9035	0.8891	0.8746	0.8596
	65.00	0.9306	0.9202	0.9063	0.8921	0.8777	0.8631
	70.00	0.9329	0.9227	0.9090	0.8951	0.8808	0.8664
	80.00	0.9375	0.9276	0.9142	0.9005	0.8868	0.8728
90.00	0.9420	0.9322	0.9191	0.9059	0.8924	0.8788	
100.00	0.9464	0.9367	0.9238	0.9109	0.8977	0.8845	
110.00	0.9503	0.9410	0.9284	0.9157	0.9028	0.8899	
120.00	0.9545	0.9451	0.9327	0.9203	0.9077	0.8951	
130.00	0.9583	0.9492	0.9370	0.9248	0.9124	0.9001	

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

**Tableau 8.2 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	140.00	0.9621	0.9530	0.9411	0.9290	0.9170	0.9049
1.0000	0.10	0.7996	0.7873	0.7703	0.7522	-	-
	1.00	0.8003	0.7880	0.7712	0.7532	0.7335	0.7117
	5.00	0.8035	0.7915	0.7751	0.7577	0.7386	0.7177
	10.00	0.8073	0.7955	0.7796	0.7628	0.7445	0.7245
	15.00	0.8108	0.7994	0.7839	0.7675	0.7500	0.7308
	20.00	0.8142	0.8031	0.7880	0.7720	0.7550	0.7366
	25.00	0.8176	0.8067	0.7918	0.7764	0.7598	0.7421
	30.00	0.8207	0.8099	0.7955	0.7804	0.7644	0.7471
	35.00	0.8237	0.8133	0.7991	0.7844	0.7686	0.7518
	40.00	0.8267	0.8164	0.8024	0.7881	0.7727	0.7564
	45.00	0.8297	0.8194	0.8057	0.7915	0.7766	0.7606
	50.00	0.8324	0.8224	0.8089	0.7950	0.7803	0.7647
	55.00	0.8351	0.8252	0.8119	0.7983	0.7839	0.7686
	60.00	0.8378	0.8279	0.8149	0.8014	0.7873	0.7724
	65.00	0.8404	0.8307	0.8178	0.8046	0.7907	0.7761
	70.00	0.8429	0.8333	0.8207	0.8076	0.7939	0.7796
	80.00	0.8476	0.8383	0.8260	0.8133	0.8001	0.7862
90.00	0.8523	0.8432	0.8312	0.8188	0.8059	0.7924	
100.00	0.8567	0.8477	0.8359	0.8238	0.8113	0.7983	
110.00	0.8608	0.8522	0.8405	0.8289	0.8166	0.8039	
120.00	0.8650	0.8564	0.8451	0.8336	0.8215	0.8091	
130.00	0.8689	0.8604	0.8493	0.8381	0.8264	0.8142	
140.00	0.8727	0.8645	0.8534	0.8424	0.8309	0.8190	

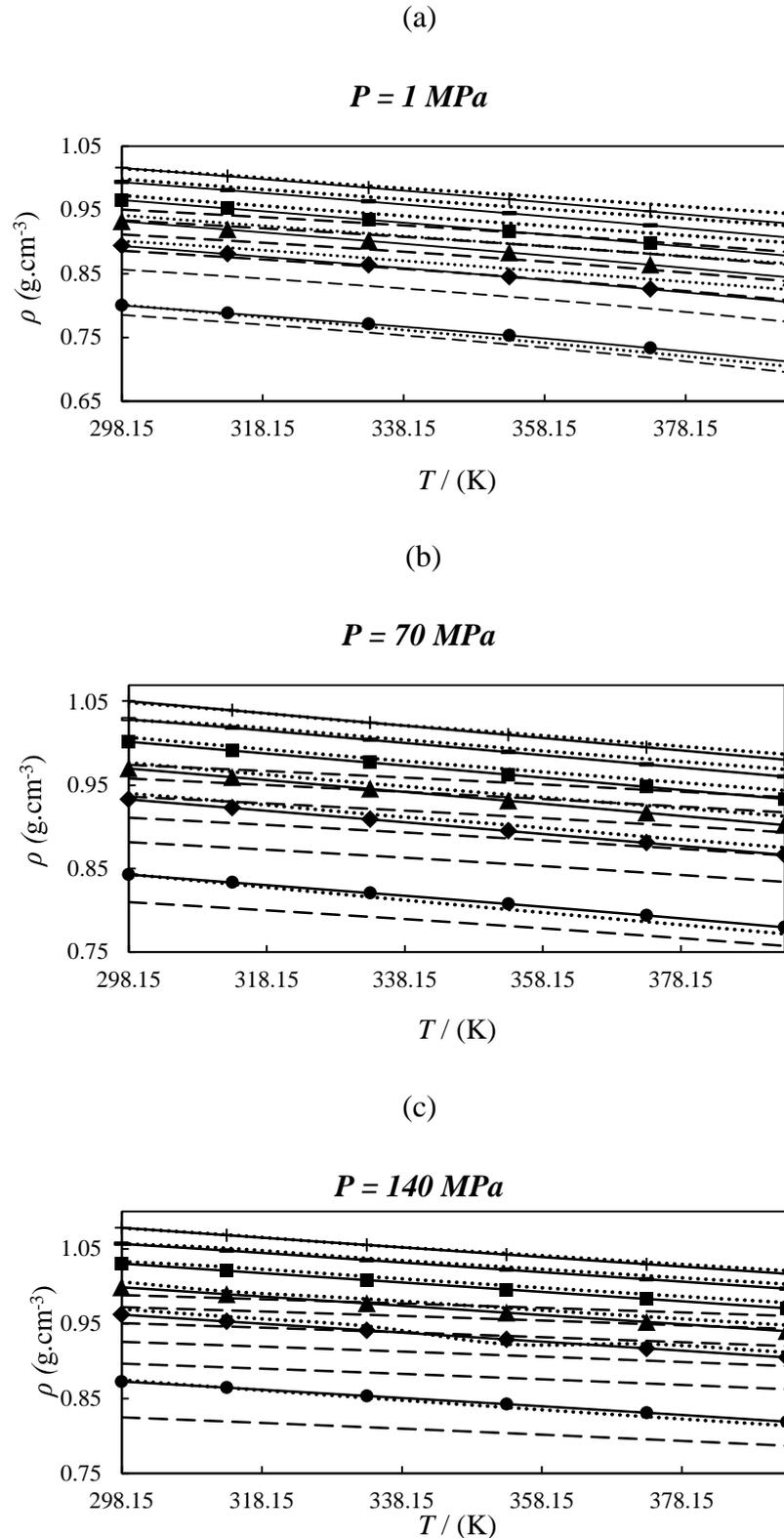


Figure 8. 1 : Valeurs expérimentales des masses volumiques,  $\rho$ , pour le système binaire [ $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol]: (a) à 1 MPa, (b) à 70 MPa, and (c) à 140 MPa: (+), composé pur 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, ( $\bullet$ ), composé pur 1-propanol, ( $\blacklozenge$ ),  $x_1 = 0.1511$ , ( $\blacktriangle$ ),  $x_2 = 0.3260$ , ( $\blacksquare$ ),  $x_3 = 0.5018$ , (-),  $x_4 = 0.6750$ ; (—) l'équation de Tait-like, (---) l'équation d'état de PC-SAFT, et (- - -) l'équation de Peng-Robinson.

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

Tableau 8. 3 : Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des masses volumiques en utilisant l'équation de Tait pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol.

Paramètres	$x$					
	0.0000	0.1511	0.3260	0.5018	0.6750	1.0000
$A_0 / \text{g cm}^{-3}$	1.267907	0.9689055	1.222267	1.201200	1.198566	1.331097
$A_1 / \text{g cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$	$-9.099510 \cdot 10^{-4}$	$1.428877 \cdot 10^{-3}$	$-1.022407 \cdot 10^{-3}$	$-1.177893 \cdot 10^{-3}$	$-1.562882 \cdot 10^{-3}$	$-3.788955 \cdot 10^{-3}$
$A_2 / \text{g cm}^{-3} \text{ K}^{-2}$	$5.162890 \cdot 10^{-7}$	$-6.030634 \cdot 10^{-6}$	$1.059160 \cdot 10^{-6}$	$1.657757 \cdot 10^{-6}$	$2.992021 \cdot 10^{-6}$	$1.020614 \cdot 10^{-5}$
$A_3 / \text{g cm}^{-3} \text{ K}^{-3}$	$-1.026335 \cdot 10^{-9}$	$5.053810 \cdot 10^{-9}$	$-1.765237 \cdot 10^{-9}$	$-2.488520 \cdot 10^{-9}$	$-3.986044 \cdot 10^{-9}$	$-1.165938 \cdot 10^{-8}$
$B_0 / \text{MPa}$	515.0952	504.7363	462.6079	430.2605	389.5138	300.6631
$B_1 / \text{MPa K}^{-1}$	-1.605527	-1.607115	-1.434867	-1.332615	-1.183566	-0.8549343
$B_2 / \text{MPa K}^{-2}$	$1.289532 \cdot 10^{-3}$	$1.324900 \cdot 10^{-3}$	$1.118793 \cdot 10^{-3}$	$1.020006 \cdot 10^{-3}$	$8.550396 \cdot 10^{-4}$	$4.930723 \cdot 10^{-4}$
$C$	0.0889451	0.08882607	0.08913235	0.08896613	0.08898891	0.08897226
AAD / (%)	0.006	0.009	0.006	0.006	0.007	0.010
MD / (%)	0.022	0.022	0.023	0.023	0.027	0.030
$\sigma / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$7.76 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$7.62 \cdot 10^{-5}$	$7.46 \cdot 10^{-5}$	$8.30 \cdot 10^{-5}$	$9.61 \cdot 10^{-5}$
RMSD / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$7.54 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$7.39 \cdot 10^{-5}$	$7.42 \cdot 10^{-5}$	$8.05 \cdot 10^{-5}$	$9.32 \cdot 10^{-5}$

Tableau 8. 4 : Paramètres caractéristiques du modèle PC-SAFT pour le 2-(2-méthoxyéthoxy) éthanol et le 1-propanol.

Composé	$m [-]$	$\sigma [\text{Å}]$	$\epsilon/k [\text{K}]$	$\epsilon^{HB}/k [\text{K}]$	$K^{HB} [K]$	AAD % ( $\rho^{\text{Liq}}$ )
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol	5.82427	3.05987	245.707	0.105827	3767.82	0.04
1-Propanol	2.6002	3.37781	275.455	0.01001	1040.45	0.05

Tableau 8. 5 : Température critique  $T_c$ , pression critique  $P_c$ , facteur acentrique  $\omega$  des composants purs 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol et 1-propanol.

Compound	$T_c$	$P_c$	$\omega$	References
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol	630.00	35.45	0.635	31
1-Propanol	536.78	51.75	0.622	31

Les masses volumiques mesurées pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (fractions molaires,  $x = 0,0000, 0,1511, 0,3260, 0,5018, 0,6750$  et  $1,0000$ ) le long des 6 températures (intervalle de 298,15 à 393,15 K) et 23 pressions (intervalle de 0,1 à 140 MPa) sont indiquées dans le Tableau (8.2). En raison du point d'ébullition du 1-propanol ( $T = 370,03 \text{ K}$ ), les mesures de densité à  $p = 0,1 \text{ MPa}$  sont limitées à  $T = 333,15 \text{ K}$  pour le système binaire étudié. La Figure (8.1) décrit l'évolution

des masses volumiques mesurées et calculées en utilisant les trois équations, Tait-like, PC-SAFT et Peng-Robinson en fonction de la température à (a)  $p = 1$  MPa, (b) à  $p = 70$  MPa et  $p = 140$  MPa, à chaque composition. D'après la Figure (8.1), la masse volumique diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec l'augmentation de la pression, et le Tableau (8.2) montre que la masse volumique diminue lorsque la fraction molaire de 1-propanol augmente.

Les paramètres de l'équation de type Tait ainsi que les écarts ADD, MD, biais, écart-type,  $\sigma$  et écart moyen quadratique entre  $\rho_{exp}$  et  $\rho_{calc}$  pour le mélange binaire étudié sont reportés dans le Tableau (8.3). Tous les paramètres d'écart répertoriés dans le Tableau (8.3) sont inférieurs à l'incertitude expérimentale, ce qui signifie une bonne corrélation des données.

Le Tableau (8.4) présente les paramètres PC-SAFT pour les composants purs 1-propanol et 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol. Les AAD du 1-propanol et du 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol étaient respectivement de 0,05% et 0,04%.

Les paramètres critiques (température critique  $T_c$ , pression critique  $P_c$ , facteur acentrique  $\omega$ ) requis pour l'équation d'état Peng-Robinson sont listés dans le Tableau (8.5).

L'écart moyen absolu (AAD) est calculé pour comparer les données expérimentales avec les données prédites fournies par l'équation de type Tait, les équations d'état PC-SAFT et Peng-Robinson. L'équation de type Tait est une équation mathématique largement utilisée pour ajuster les données de masse volumique de liquide sur de grandes plages de pressions et de températures. En fait, l'AAD le plus élevé trouvé pour le composant pur 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, où  $x = 0$ , est de 0,006%. De même que pour le 1-propanol, où  $x = 1$ , l'AAD maximale déterminée est de 0,01%. L'expérience a été réalisée avec quatre différentes fractions du mélange. Pour  $x_1 = 0,1511$ ,  $x_2 = 0,3260$ ,  $x_3 = 0,5018$ ,  $x_4 = 0,6750$ , l'AAD maximum trouvé par calcul est respectivement de 0,009%, 0,006%, 0,006% et 0,007% sur toute la plage de température étudiée. La même analyse a été réalisée en utilisant l'équation d'état PC-SAFT. Pour le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en tant que constituant pur, l'AAD calculé varie entre la valeur la plus basse de 0,04% à 313,15 K et la valeur la plus élevée de 0,92% à 393,15 K. De plus, pour le 1-propanol, la minimale valeur d'AAD est de 0,08% trouvée à 298,15 K et l'AAD maximale est de 0,96% à 393,15 K. En ce qui concerne l'expérience avec

différentes fractions. Pour  $x_1 = 0,1511$ ,  $x_2 = 0,3260$ ,  $x_3 = 0,5018$  et  $x_4 = 0,6750$ , les valeurs d'AAD calculées varient respectivement sur les plages suivantes [0,34%; 1,10%], [0,55%; 1,30%], [0,72%; 1,40%] et [0,69%; 1,25%] sur toute la plage de température étudiée. En outre, le même calcul a été fait par l'équation d'état de Peng-Robinson. Pour le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, l'AAD passe de 4,71% (à 393,15 K) à 7,11% (à 298,15 K). Pour le 1-propanol en tant que composant pur, l'AAD passe de 2,68% (à 393,15 K) à 3,46% (à 298,15 K). Les valeurs d'AAD ont également été calculées avec l'équation de Peng-Robinson pour les différentes fractions du mélange binaire étudié. Pour  $x_1 = 0,1511$ ,  $x_2 = 0,3260$ ,  $x_3 = 0,5018$  et  $x_4 = 0,6750$ , les valeurs d'AAD déterminées varient respectivement sur les plages suivantes [4,37%; 6,47%], [4,19%; 6,38%], [3,95%; 5,86%] et [3,65%; 5,21%] sur toute la plage de température étudiée. En fait, l'équation de type Tait donne des résultats intéressants, car il s'agit d'une équation mathématique qui utilise divers paramètres pour ajuster les données expérimentales. En outre, l'équation PC-SAFT montre des résultats avantageux par rapport à l'équation de Tait et l'équation de Peng-Robinson. Considérant que l'équation PC-SAFT prend en compte les interactions inter et intramoléculaires pour le mélange étudié et qu'elle a également une base en mécanique statistique qui prend en compte la taille et la forme des molécules. De plus, l'association est explicitement envisagée dans l'équation d'état de PC-SAFT, ce qui est essentiel pour modéliser le mélange binaire étudié dans ce travail. Cependant, l'équation Peng-Robinson en tant que une équation d'état cubique donne le mauvais ajustement aux données expérimentales avec des valeurs d'AAD plus élevées, par rapport aux autres équations, à condition qu'elle soit basée sur trois paramètres, simplement trouvés dans la littérature, énumérés comme suit: pression critique  $P_c$ , température critique  $T_c$ , facteur acentrique  $\omega$ .

#### Comparaison avec les données de la littérature

Il existe plusieurs ensembles de données de masse volumique disponibles précédemment publiés dans la littérature à haute pression pour le 1-propanol et le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, qui sont présentés dans le Tableau (A3.1) (Annexe 3). Notez que cette liste n'est pas exhaustive. Dans le Tableau (A3.1) (Annexe 3),  $N_p$  représente le nombre de points de données qui se trouvent dans nos intervalles  $p$ ,  $T$ . Nous avons effectué une comparaison entre les données de masse volumique expérimentales rapportées dans la littérature et les valeurs prédites par notre corrélation en utilisant l'équation de Tait (Chapitre 5), à la condition que les ensembles  $p$ ,  $T$  soient dans nos

intervalles expérimentaux pour lesquels notre corrélation a été développée, dans le but d'éviter toute extrapolation.

La masse volumique du 1-propanol à haute pression a été mesurée par plusieurs auteurs [4-21]. La concordance avec la plupart des ensembles de données de référence [4, 7-8, 19] est assez bonne car l'AAD est similaire à notre incertitude expérimentale et il est excellent pour la plupart des références [5-6, 10-17, 20]. La comparaison avec la référence [9] (incertitude déclarée est de 0,05%) montre un AAD de 0,08%, à peine supérieur à notre incertitude expérimentale. Et la comparaison avec les données de référence [18] (incertitude déclarée est de  $1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) montre un écart assez important, avec un biais = 0,12%. Notez que ces auteurs [18] ont utilisé pour leur procédure d'étalonnage à la fois de l'eau (dont la masse volumique est très bien connue) et de l'hexane (dont la précision de masse volumique n'est que de 0,2%, assez médiocre pour le composé de référence).

Concernant la masse volumique du 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol pur à haute pression, une seule référence a été trouvée [21], rapportant des données jusqu'à 25 MPa dans un intervalle de température de (283,15 à 353,15) K. La concordance entre cet ensemble de données et notre corrélation est excellent, montrant un AAD de 0,02% et un MD de 0,05.

Aucune donnée de référence n'a été trouvée dans la littérature pour les mêmes mélanges binaires à haute pression ou à haute température.

### I.2.2 Volume d'excès

Les valeurs expérimentales de la masse volumique pour les différentes températures  $T$  et à différentes pressions  $p$  des composants purs et de leurs mélanges binaires correspondants, sont utilisées pour calculer les volumes molaires en excès,  $V^E$ , qui répondent par définition à l'expression suivante :

$$V_m^E = V_{m,real} - V_{m,idéal} \quad (8.6)$$

Considérant la relation entre le volume molaire et la masse volumique, l'équation ci-dessus peut être exprimée pour les mélanges par l'expression suivante :

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i \left[ \left( \frac{1}{\rho} \right) - \left( \frac{1}{\rho_i} \right) \right] \quad (8.7)$$

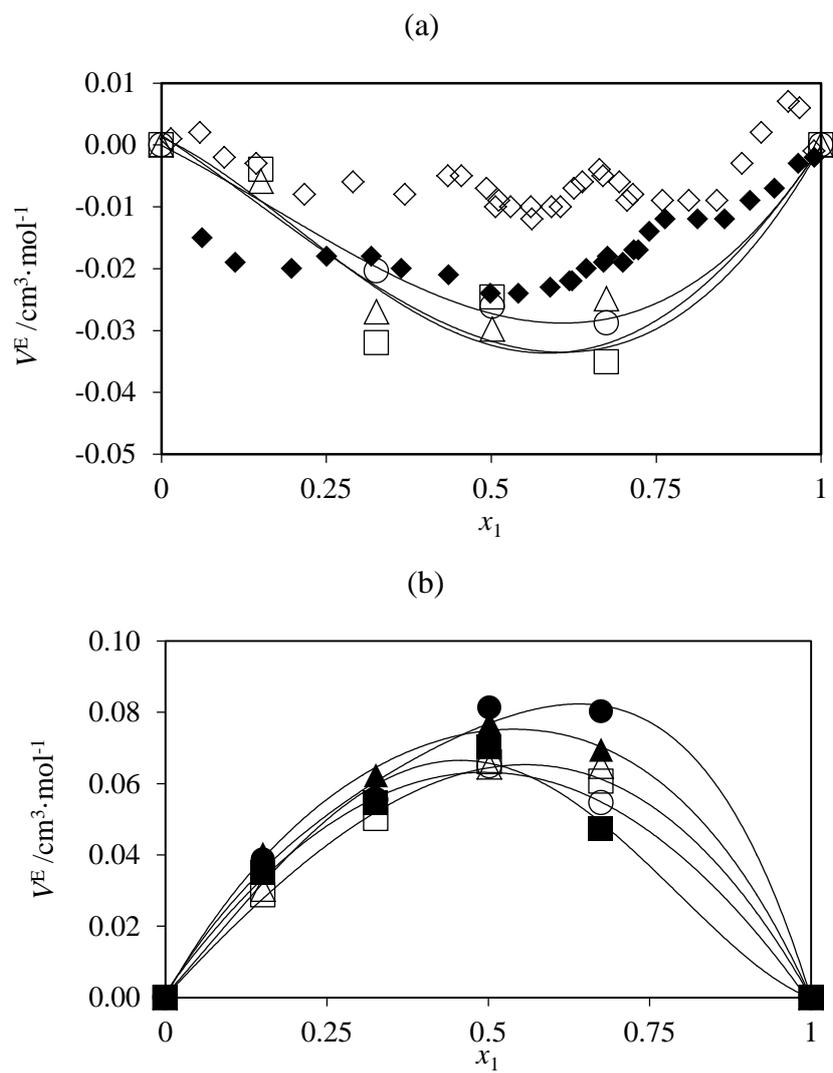
Où  $n$  est le nombre de composants,  $x_i$  est la fraction molaire du composant  $i$  dans le mélange, tandis que  $M_i$  est sa masse molaire,  $\rho$  et  $\rho_i$ , respectivement, sont les masses volumiques mesurées du mélange et du composant pur  $i$ . Les données pour les mélanges binaires ont été ajustées à un polynôme de Redlich–Kister:

$$V_m^E = x(1-x) \sum_i z_i (2x-1)^{i-1} \quad (8.8)$$

Où  $z_i$  désigne les paramètres ajustables et  $x$  est la fraction molaire de 1-propanol.

Les paramètres sont ajustés à chaque pression séparément et les déviations correspondantes de la moyenne quadratique,  $\sigma$ , sont donnés dans le Tableau (8.7). Le nombre de coefficients  $\alpha_i$  utilisés dans l'équation (8.7) pour chaque mélange a été déterminé en appliquant un test-F [3] au niveau de confiance de 99.5%.

Les valeurs  $V^E$  de mélange binaire étudié 1-propanol (1) + 2-(2-méthoxyethoxy)éthanol (2) à différentes températures et pressions sont représentées graphiquement sur la Figure (8.2), qui présente  $V^E$  en fonction de fraction molaire  $x$ , à plusieurs températures pour une pression fixe (Figures (8.2)-a et (8.2)-b), et à plusieurs pressions à une température donnée (Figures (8.2)-c et (8.2)-d).



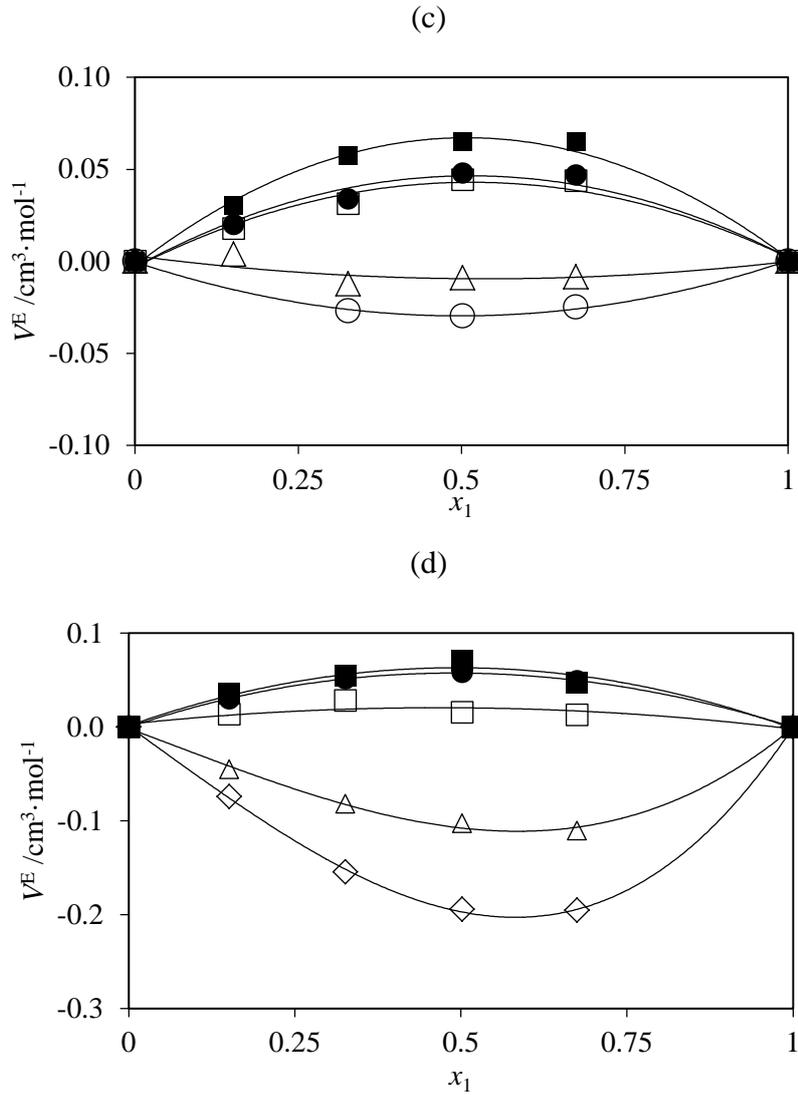


Figure 8. 2 : Valeurs des volumes d'excès pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la fraction molaire à différentes températures, (a) à 1 MPa, (b) à 140 MPa, Où :  $\circ$ , 298.15 K;  $\Delta$ , 313.15 K;  $\square$ , 333.15 K;  $\bullet$ , 353.15 K;  $\blacktriangle$ , 373.15 K;  $\square$ , 393.15 K;  $\blacklozenge$  Pal et Kumar<sup>3</sup> à 308.15 K;  $\blacklozenge$ , Pal et Kumar<sup>3</sup> à 318.15 K (c) à  $T = 313.15$  K, et (d) à  $T = 393.15$  K, Où :  $\circ$ , 0.1 MPa;  $\diamond$ , 1 MPa;  $\Delta$ , 10 MPa;  $\square$ , 50 MPa;  $\bullet$ , 100 MPa;  $\square$ , 140 MPa; (—), l'équation de Redlich-Kister (5).

Tableau 8. 6 : Valeurs des paramètres  $z_i$  de l'équation de Redlich-Kister et de l'écart type correspondant,  $\sigma$ , pour la corrélation des volumes d'excès du système binaire *x* 1-propanol + (1-*x*) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à 298,15 K et 393,15 K pour différentes pressions, et à 1 MPa et à 140 MPa pour toutes les températures mesurées.

	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$\sigma (V^E) / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$p / \text{MPa}$	( $T = 298.15 \text{ K}$ )			
0.10	-0.1193	0.0134	0.0086	0.001
1.00	-0.1327	-0.0897	-0.0909	0.001
10.00	-0.0511	0.0061	0.1370	0.003
25.00	0.1065	0.0794	0.0587	0.001
50.00	0.1719	0.0764	0.0268	0.001
100.00	0.2329	0.0583	0.0104	0.002
$p / \text{MPa}$	( $T = 393.15 \text{ K}$ )			
1.00	-0.7877	-0.2804	0.0018	0.002
10.00	-0.4156	-0.1917	-0.1586	0.001
25.00	-0.0991	-0.0887	0.0006	0.001
50.00	0.0801	-0.0773	-0.0129	0.004
100.00	0.2206	-0.0329	-0.0131	0.000
$T / \text{K}$	( $p = 1 \text{ MPa}$ )			
298.15	-0.1862	-0.1578	1.1933	0.017
313.15	-0.1284	0.0020	0.1483	0.002
333.15	-0.1298	-0.0592	0.0358	0.007
$T / \text{K}$	( $p = 140 \text{ MPa}$ )			
298.15	0.1757	-0.1097	1.2120	0.018
313.15	0.2663	0.0582	0.0433	0.002
333.15	0.2577	0.0605	0.0018	0.001
353.15	0.3070	0.1394	0.1430	0.004
373.15	0.2994	0.0377	0.0635	0.002
393.15	0.2629	-0.0692	-0.1247	0.004

Le changement des valeurs de volume d'excès,  $V^E$ , d'une valeur positive à une valeur négative est lié à l'augmentation simultanée de la pression et de la température. Le comportement négatif dû aux interactions spécifiques entre le 1-propanol et le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, qui incluent le transfert de charge, la formation de liaisons d'hydrogène et d'autres complexes formant des forces inter et intramoléculaires,

également la contribution négative correspond aux différences de taille et de forme de 1-propanol et de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, également à l'adaptation des molécules de composant dans la structure de l'autre, minimisant ainsi la compressibilité et le volume des mélanges. Tandis que, le comportement positif correspond à des interactions physiques constituées principalement de forces de dispersion ou d'interaction dipôle-dipôle qui sont faibles entre le 1-propanol et le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol [22].

La Figure (8.2) montre les volumes d'excès,  $V^E$ , pour le mélange binaire étudié 1-propanol + 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol par rapport à la fraction molaire, à plusieurs températures pour une pression fixe (Figures (8.2)-a et (8.2)-b), et à plusieurs pressions à une température donnée (Figures (8.2)-c et (8.2)-d).

La Figure (8.2)-a se réfère à la pression  $p = 1$  MPa, tandis que la Figure (8.2)-b se réfère à la pression maximale mesurée,  $p = 140$  MPa. En comparant les deux graphiques, on peut remarquer que lorsque plus la pression est élevée, plus les valeurs de volume d'excès sont élevées. La Figure (8.2)-c montre les volumes d'excès à différentes pressions et à  $T = 313,15$  K, tandis que la Figure (8.2)-d montre les mêmes pressions, mais à  $T = 393,15$  K. Les valeurs les plus élevées de  $V^E$  sont indiquées à 313,15 K.

### I.2.3 Propriétés dérivées

À partir des données de la masse volumique, des propriétés dérivées importantes peuvent être calculées comme déjà expliqué au chapitre 5. La compressibilité isotherme  $\kappa_T$  et la dilatation thermique isobare  $\alpha_p$  sont rapportées dans les tableaux trouvés dans l'Annexe 3 et sont présentées graphiquement dans les Figures (8.3) et (8.4). Comme indiqué récemment dans une étude similaire sur la masse volumique à haute pression [23-25] avec les mêmes méthodes, l'incertitude estimée est de  $\pm 1\%$  pour la compressibilité isotherme, et environ  $\pm 3\%$  pour la dilatation thermique isobare.

D'après la Figure (8.3), la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  décroît à mesure que la pression augmente à température constante, et augmente avec l'augmentation de la température à pression constante (Annexe 3, Tableau (A3.2))

La dilatation thermique isobare à un comportement similaire à  $\kappa_T$ .  $\alpha_p$  diminue lorsque la pression augmente à température constante (Figure (8.4)) et augmente lorsque la température augmente à pression constante (Annexe 3, Tableau (A3.3)).

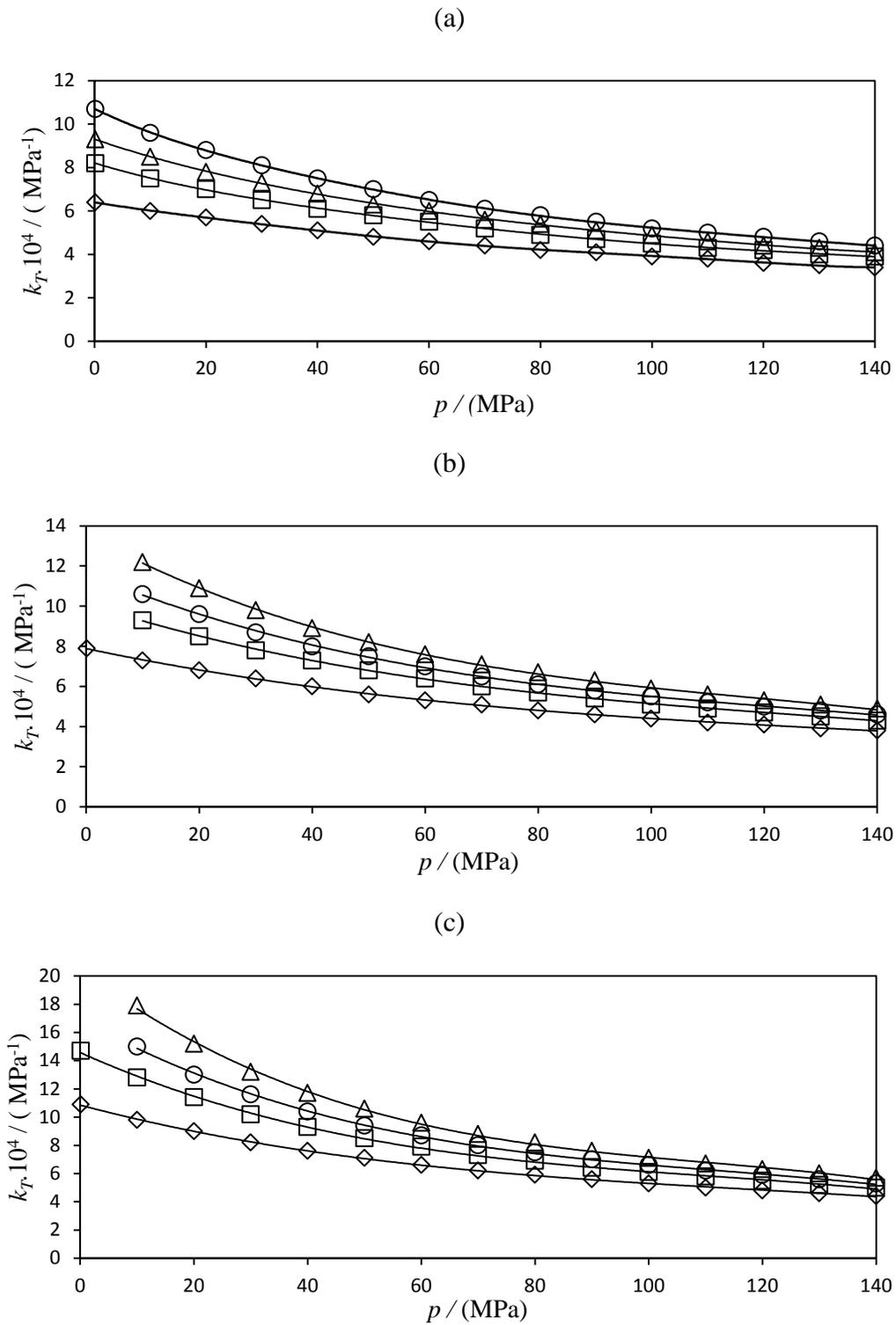


Figure 8.3 : Variation de la compressibilité thermique ( $\kappa_T$ ) pour système binaire  $x_1$  1-propanol +  $(1-x_1)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression ( $p$ ), pour diverses fractions molaires : (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5$  et (c)  $x_1 = 1$  : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 353.15 K; ( $\circ$ ) 373.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15 K.

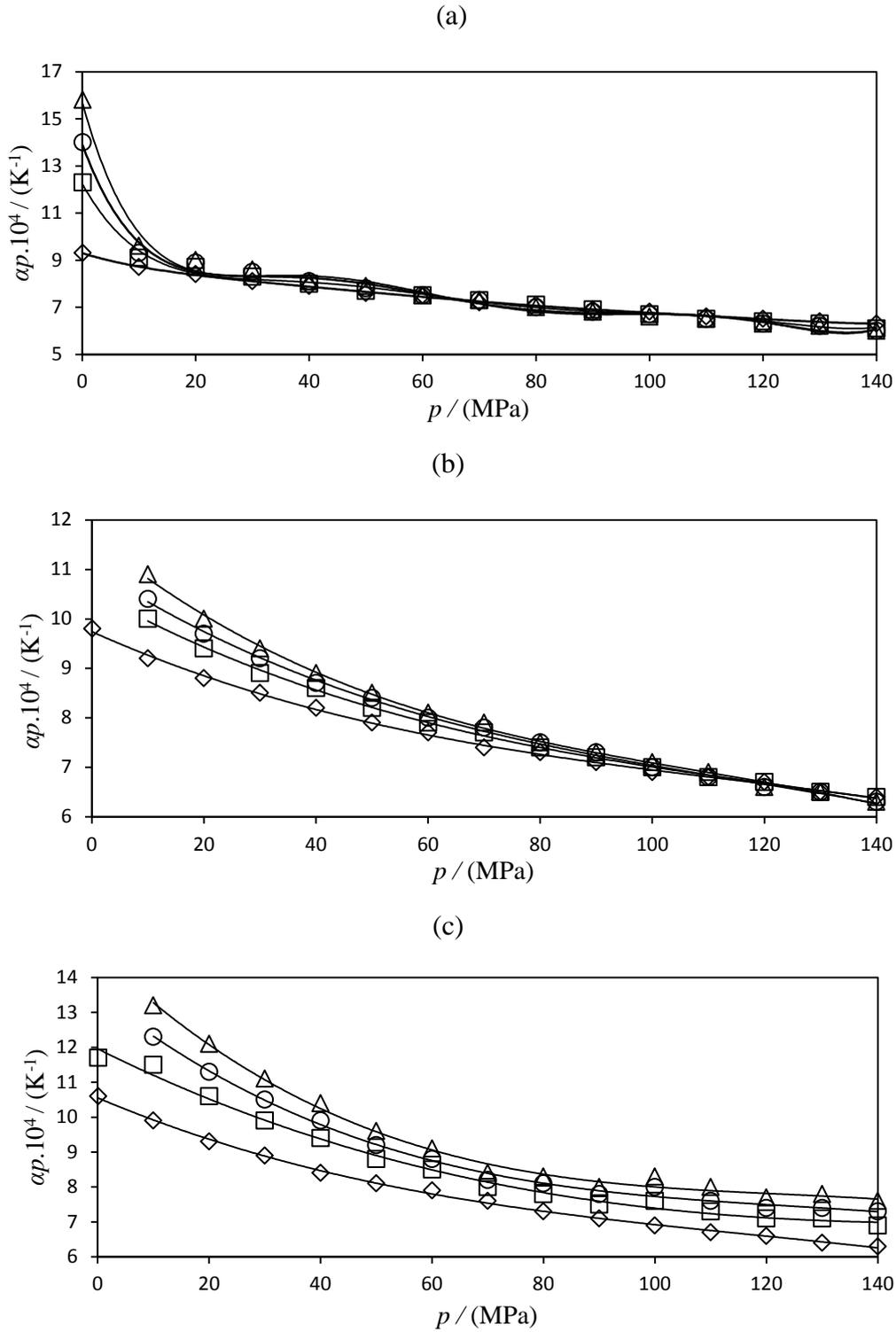


Figure 8. 4 :Variation de la dilatation thermique isobare ( $\alpha_p$ ) pour système binaire  $x$  1-propanol + (1-x) 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression ( $p$ ), pour diverses fractions molaires : (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5$  et (c)  $x_1 = 1$  : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 353.15 K; ( $\circ$ ) 373.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15 K.

**I.3 Mesures du Laboratoire de Fluides Complexes et leurs Réservoirs de Pau**  
**(Mélange binaire : 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol (1) + 2-propanol)**

**I.3.1 Résultats expérimentaux**

Les masses volumiques du deuxième mélange binaire étudié de  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol +  $(1-x)$  2-propanol sont mesurée. Les mesures sont reportées dans le Tableau (8.7) et présentées graphiquement dans la Figure (8.5), en fonction de la température ( $T$ ), la pression ( $p$ ) et la fraction molaire  $x$ . L'estimation de l'incertitude dans la composition du mélange est de  $\pm 0.0008$ .

*Tableau 8. 7 :Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .*

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )					
0.000	0.10	0.7852	0.7677	0.7489	0.7278
	10.00	0.7931	0.7770	0.7595	0.7403
	20.00	0.8007	0.7853	0.7688	0.7509
	30.00	0.8075	0.7928	0.7771	0.7605
	40.00	0.8138	0.7997	0.7847	0.7688
	50.00	0.8196	0.8061	0.7917	0.7765
	60.00	0.8251	0.8120	0.7983	0.7835
	70.00	0.8305	0.8174	0.8042	0.7899
0.050	0.10	0.8028	0.7852	0.7664	0.7458
	10.00	0.8105	0.7942	0.7767	0.7577
	20.00	0.8179	0.8023	0.7858	0.7680
	30.00	0.8245	0.8097	0.7939	0.7773
	40.00	0.8307	0.8165	0.8014	0.7855
	50.00	0.8364	0.8227	0.8083	0.7931
	60.00	0.8419	0.8285	0.8147	0.8000
	70.00	0.8472	0.8340	0.8205	0.8063
0.100	0.10	0.8191	0.8014	0.7827	0.7623

**Tableau 8.7 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
0.150	10.00	0.8266	0.8102	0.7926	0.7739
	20.00	0.8338	0.8181	0.8015	0.7838
	30.00	0.8403	0.8253	0.8095	0.7930
	40.00	0.8464	0.8320	0.8168	0.8010
	50.00	0.8521	0.8382	0.8236	0.8084
	60.00	0.8575	0.8439	0.8300	0.8152
	70.00	0.8628	0.8493	0.8358	0.8215
	0.10	0.8342	0.8165	0.7978	0.7777
	10.00	0.8416	0.8250	0.8075	0.7889
	20.00	0.8486	0.8328	0.8161	0.7985
	30.00	0.8550	0.8399	0.8240	0.8075
	40.00	0.8610	0.8465	0.8312	0.8154
	50.00	0.8666	0.8526	0.8379	0.8227
	60.00	0.8720	0.8583	0.8442	0.8295
0.200	70.00	0.8772	0.8636	0.8500	0.8357
	0.10	0.8484	0.8306	0.8119	0.7921
	10.00	0.8556	0.8389	0.8213	0.8029
	20.00	0.8625	0.8465	0.8299	0.8124
	30.00	0.8688	0.8535	0.8376	0.8211
	40.00	0.8747	0.8600	0.8447	0.8289
	50.00	0.8802	0.8660	0.8513	0.8361
	60.00	0.8855	0.8716	0.8575	0.8428
0.325	70.00	0.8908	0.8769	0.8632	0.8490
	0.10	0.8799	0.8618	0.8435	0.8239
	10.00	0.8867	0.8698	0.8523	0.8341
	20.00	0.8933	0.8771	0.8604	0.8431
	30.00	0.8994	0.8838	0.8678	0.8515

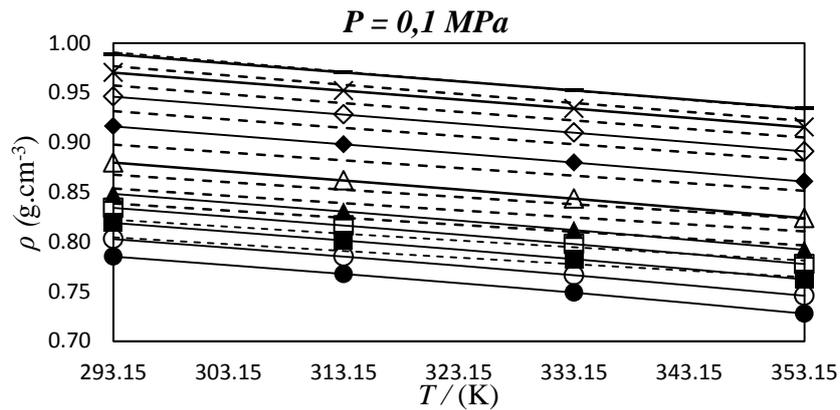
**Tableau 8.7 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
0.500	40.00	0.9051	0.8901	0.8747	0.8589
	50.00	0.9105	0.8960	0.8810	0.8659
	60.00	0.9157	0.9015	0.8872	0.8724
	70.00	0.9208	0.9067	0.8927	0.8784
	0.10	0.9163	0.8982	0.8799	0.8607
	10.00	0.9228	0.9057	0.8882	0.8701
	20.00	0.9291	0.9126	0.8958	0.8785
	30.00	0.9349	0.9191	0.9029	0.8865
	40.00	0.9404	0.9250	0.9094	0.8936
	50.00	0.9456	0.9307	0.9156	0.9003
0.675	60.00	0.9506	0.9361	0.9216	0.9066
	70.00	0.9556	0.9411	0.9271	0.9125
	0.10	0.9462	0.9282	0.9099	0.8911
	10.00	0.9525	0.9353	0.9178	0.8999
	20.00	0.9585	0.9418	0.9251	0.9079
	30.00	0.9642	0.9481	0.9319	0.9155
	40.00	0.9695	0.9539	0.9383	0.9223
	50.00	0.9746	0.9595	0.9442	0.9289
0.845	60.00	0.9794	0.9646	0.9499	0.9350
	70.00	0.9843	0.9696	0.9552	0.9407
	0.10	0.9704	0.9522	0.9342	0.9154
	10.00	0.9764	0.9590	0.9417	0.9238
	20.00	0.9822	0.9654	0.9487	0.9315
	30.00	0.9876	0.9715	0.9552	0.9388
	40.00	0.9928	0.9772	0.9613	0.9454
	50.00	0.9978	0.9825	0.9672	0.9517
60.00	1.0025	0.9876	0.9727	0.9577	

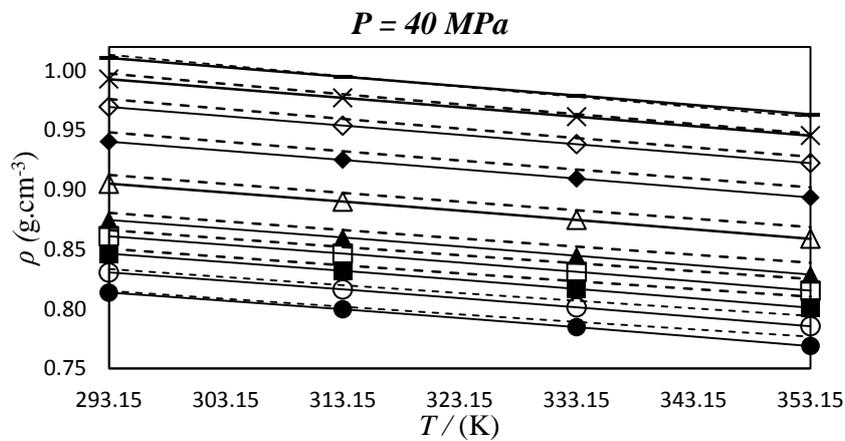
**Tableau 8.7 (suite).** Masses volumiques expérimentales,  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pour le système binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
1.000	70.00	1.0073	0.9924	0.9779	0.9634
	0.10	0.9888	0.9706	0.9525	0.9340
	10.00	0.9947	0.9772	0.9599	0.9422
	20.00	1.0004	0.9834	0.9666	0.9497
	30.00	1.0056	0.9894	0.9731	0.9568
	40.00	1.0106	0.9950	0.9791	0.9633
	50.00	1.0155	1.0002	0.9847	0.9694
	60.00	1.0201	1.0051	0.9902	0.9753
	70.00	1.0248	1.0098	0.9954	0.9808

(a)



(b)



(c)

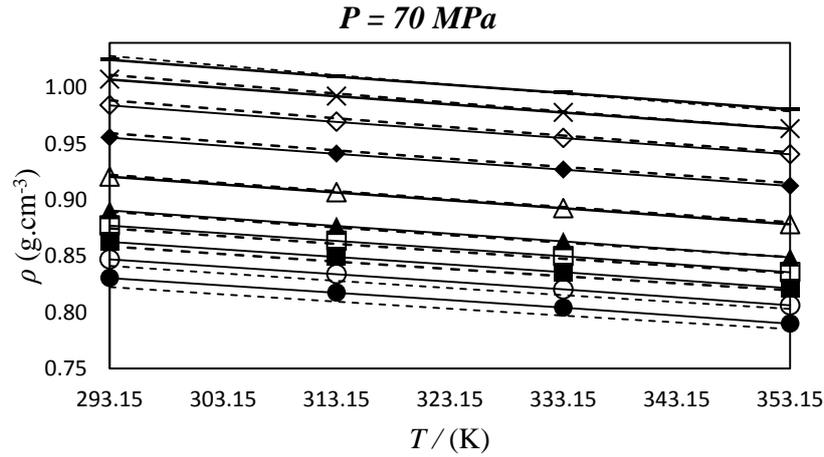


Figure 8.5 : Valeurs expérimentales des masses volumiques,  $\rho$ , pour le système binaire [ $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol]: (a) à 0.1 MPa, (b) à 40 MPa, and (c) à 70 MPa: (+), composé pur 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, (-), composé pur 1-propanol, ( $\circ$ ),  $x_1 = 0.05$ , ( $\blacksquare$ ),  $x_2 = 0.10$ , ( $\square$ ),  $x_3 = 0.15$ , ( $\blacktriangle$ ),  $x_4 = 0.20$ , ( $\Delta$ ),  $x_1 = 0.325$ , ( $\blacklozenge$ ),  $x_2 = 0.50$ , ( $\diamond$ ),  $x_3 = 0.675$ , ( $\times$ ),  $x_4 = 0.845$ ; (—) l'équation de Tait-like et (- - -) l'équation d'état de PC-SAFT.

Tableau 8.8 : Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des masses volumiques en utilisant l'équation de Tait pour le système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol.

Paramètres	$x$					
	0.000	0.050	0.100	0.150	0.200	0.325
$A_0 / \text{g cm}^{-3}$	1.284000	1.198000	1.188000	1.164000	1.158000	1.120000
$A_1 / \text{g cm}^{-3} \text{K}^{-1}$	$-3.772000 \cdot 10^{-3}$	$-2.733000 \cdot 10^{-3}$	$-2.411000 \cdot 10^{-3}$	$-1.964000 \cdot 10^{-3}$	$-1.725000 \cdot 10^{-3}$	$-9.869000 \cdot 10^{-4}$
$A_2 / \text{g cm}^{-3} \text{K}^{-2}$	$1.116000 \cdot 10^{-5}$	$7.700000 \cdot 10^{-6}$	$6.437000 \cdot 10^{-6}$	$4.800000 \cdot 10^{-6}$	$3.893000 \cdot 10^{-6}$	$1.299000 \cdot 10^{-6}$
$A_3 / \text{g cm}^{-3} \text{K}^{-3}$	$-1.398000 \cdot 10^{-8}$	$-1.02 \cdot 10^{-8}$	$-8.562000 \cdot 10^{-9}$	$-6.606000 \cdot 10^{-9}$	$-5.491000 \cdot 10^{-9}$	$-2.476000 \cdot 10^{-9}$
$B_0 / \text{MPa}$	247.2000	262.9000	288.1000	324.1000	330.9000	360.8000
$B_1 / \text{MPa K}^{-1}$	$-6.443000 \cdot 10^{-1}$	$-7.093000 \cdot 10^{-1}$	$-8.269000 \cdot 10^{-1}$	-1.005000	-1.014000	-1.115000
$B_2 / \text{MPa K}^{-2}$	$2.021000 \cdot 10^{-4}$	$2.832000 \cdot 10^{-4}$	$4.415000 \cdot 10^{-4}$	$6.871000 \cdot 10^{-4}$	$6.808000 \cdot 10^{-4}$	$7.899000 \cdot 10^{-4}$
$C$	0.08363000	0.08329000	0.08360000	0.08429000	0.08444000	0.08526000
AAD / (%)	$1.15 \cdot 10^{-2}$	$3.55 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$	$3.95 \cdot 10^{-2}$	$3.37 \cdot 10^{-2}$
MD / (%)	$2.95 \cdot 10^{-2}$	$5.35 \cdot 10^{-2}$	$4.96 \cdot 10^{-2}$	$5.10 \cdot 10^{-2}$	$5.68 \cdot 10^{-2}$	$6.44 \cdot 10^{-2}$
$\sigma / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$2.37 \cdot 10^{-4}$	$2.88 \cdot 10^{-4}$	$3.96 \cdot 10^{-4}$	$3.57 \cdot 10^{-4}$
RMSD / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$2.94 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	$3.43 \cdot 10^{-4}$	$3.09 \cdot 10^{-4}$

**Tableau 8.8 (suite).** Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des masses volumiques en utilisant l'équation de Tait pour le système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol.

Paramètres	$x$			
	0.500	0.675	0.845	1.000
$A_0 / \text{g cm}^{-3}$	1.250000	1.286000	1.337000	1.334847
$A_1 / \text{g cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$	$-1.770000 \cdot 10^{-3}$	$-1.790000 \cdot 10^{-3}$	$-1.997000 \cdot 10^{-3}$	$-1.719210 \cdot 10^{-3}$
$A_2 / \text{g cm}^{-3} \text{ K}^{-2}$	$3.438000 \cdot 10^{-6}$	$3.358000 \cdot 10^{-6}$	$3.853000 \cdot 10^{-6}$	$2.732279 \cdot 10^{-6}$
$A_3 / \text{g cm}^{-3} \text{ K}^{-3}$	$-4.369000 \cdot 10^{-9}$	$-4.125000 \cdot 10^{-9}$	$-4.472000 \cdot 10^{-9}$	$-3.052212 \cdot 10^{-9}$
$B_0 / \text{MPa}$	424.7000	412.3000	460.1000	573.7563
$B_1 / \text{MPa K}^{-1}$	-1.401000	-1.253000	-1.469000	-2.133560
$B_2 / \text{MPa K}^{-2}$	$1.165000 \cdot 10^{-3}$	$9.008000 \cdot 10^{-4}$	$1.190000 \cdot 10^{-3}$	$2.174161 \cdot 10^{-3}$
$C$	0.08627000	0.08571000	0.08624000	0.08399805
AAD / (%)	$4.53 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$	$2.02 \cdot 10^{-2}$	0.006
MD / (%)	$6.62 \cdot 10^{-2}$	$3.09 \cdot 10^{-2}$	$3.77 \cdot 10^{-2}$	0.017
$\sigma / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$4.87 \cdot 10^{-4}$	$2.17 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-4}$	$8.36 \cdot 10^{-4}$
RMSD / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$4.22 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-4}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$	$7.24 \cdot 10^{-4}$

**Tableau 8.9 :** Paramètres caractéristiques du modèle PC-SAFT pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol.

Composé	$m$ [-]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]	$\epsilon^{HB}/k$ [K]	$K^{HB}$ [K]	AAD % ( $\rho^{\text{Liq}}$ )
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol	6.38609	3.09434	246.202	1275.8	0.0359221	0.02
2-Propanol	3.74719	3.09396	342.800	1663.68	0.0139676	0.05

La variation de la masse volumique en fonction de la température à  $p = 0.1$  MPa, 40 MPa et 70 MPa est indiqué à la Figure (8.5). La masse volumique diminue lorsque la température augmente et augmente lorsque la pression augmente. La Tableau (8.7) montre que la masse volumique croît lorsque la fraction molaire de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol augmente.

Les paramètres de l'équation de type Tait ainsi que les écarts ADD, MD, écart-type,  $\sigma$  et écart moyen quadratique entre  $\rho_{exp}$  et  $\rho_{calc}$  pour le mélange binaire étudié sont reportés dans le Tableau (8.8). Tous les paramètres d'écart répertoriés dans le Tableau (8.8) sont inférieurs à l'incertitude expérimentale, ce qui signifie une bonne corrélation des données.

Le Tableau (8.9) présente les paramètres PC-SAFT pour les composants purs 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol. Les AAD du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et du 2-propanol étaient respectivement de 0,02% et 0,05%.

La forme des courbes isothermes de la masse volumique en fonction de la pression est compatible avec la relation logarithmique utilisée dans la relation de la masse volumique de type Tait, utilisée pour modéliser l'influence de la pression sur la masse volumique. Ainsi, l'équation de Tait a fourni une excellente corrélation entre les valeurs de la masse volumique mesurées sur la plage de température et de pression expérimentale pour le mélange 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol. En outre, l'équation PC-SAFT montre des résultats avantageux par rapport à l'équation de Tait. Considérant que l'équation PC-SAFT prend en compte les interactions inter et intramoléculaires pour le mélange étudié et qu'elle a également une base en mécanique statistique qui prend en compte la taille et la forme des molécules. De plus, l'association est explicitement envisagée dans l'équation d'état de PC-SAFT, ce qui est essentiel pour modéliser les mélanges binaires étudiés dans ce travail.

#### Comparaison avec les données de la littérature

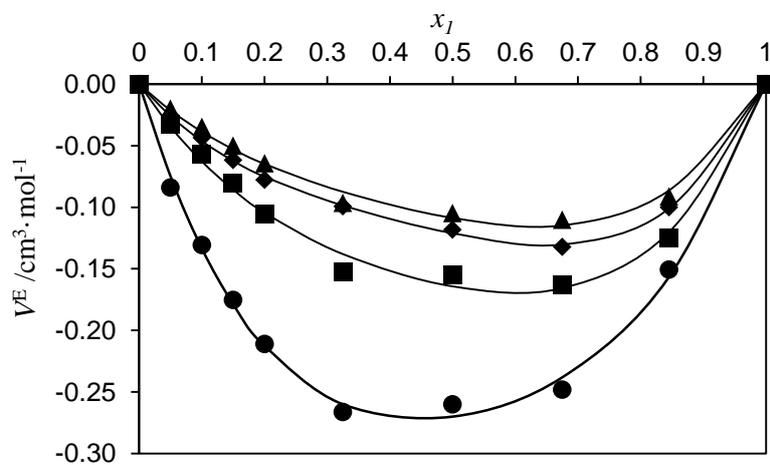
Les valeurs de la masse volumique pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol pur fournies par l'équation de type Tait ont été comparées à plusieurs données de masse volumique précédemment publiées dans la littérature [26-47] exactement dans les mêmes intervalles de pression et de température. Le Tableau (A3.4) qui se trouve dans l'Annexe 3 présente un résumé des références bibliographiques pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol pur à pression atmosphérique [26-38, 40-47] et à haute pression [39]. L'écart le plus faible a été trouvé avec les données de Francesconi et *al.* [35] avec un AAD (%) égal à 0,01%. De plus, l'écart le plus élevé a été observé avec les données de Kim et *al.* [41] avec un AAD (%) = 0,15%. Une référence [39] a été trouvée dans la littérature qui présentent des données de masse volumique de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol pur à haute pression (intervalle de 0,1 à 25 MPa) et à haute température (intervalle de 283,15 à 353,15 K). L'écart moyen absolu AAD (%) avec ces données est égal à 0,01%. Il convient de mentionner que presque tous les écarts calculés pour la comparaison avec les références déjà publiées dans la littérature sont inférieurs à l'incertitude élargie.

Aucune donnée de référence n'a été trouvée dans la littérature pour le même mélange binaire étudié 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol à haute pression et à haute température.

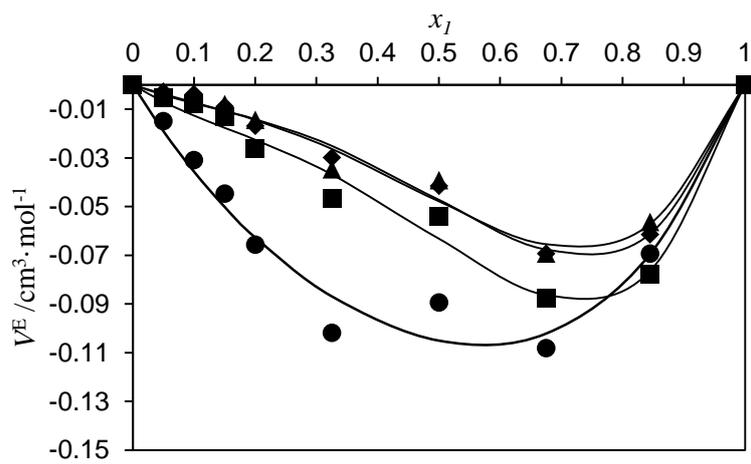
### I.3.2 Volume d'excès

Le volume d'excès  $V^E$  du mélange binaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol à  $(p, T)$  fixé est calculé selon l'équation (8.6). Les valeurs calculées des volumes d'excès ne présentent pas une évolution régulière car les valeurs de  $V^E$  sont très petites, compte tenu de l'incertitude expérimentale de la masse volumique. Les mesures à haute pression exacerbent les valeurs de  $V^E$  en raison de l'hystérésis du densimètre à tube vibrant. Les courbes de tendance des valeurs  $V^E$  de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol à différentes pressions ( $p = 0.1, 20$  et  $70$  MPa) sont représentées graphiquement à la Figure (8.6).

(a)



(b)



(c)

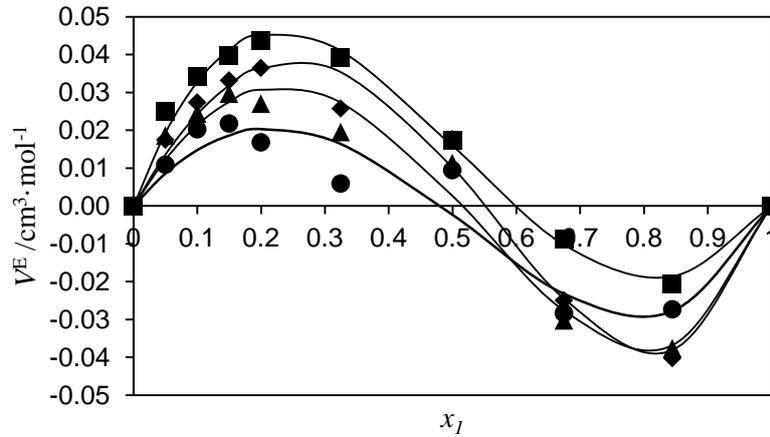


Figure 8. 6 : Valeurs des volumes d'excès pour le système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol en fonction de la fraction molaire à différentes températures, (a) à 0.1 MPa, (b) à 20 MPa, (c) à 70 MPa, Où : ▲, 293.15 K; ◆, 313.15 K; ■, 333.15 K; ●, 353.15 K; ▲, l'équation de Redlich-Kister (5).

Tableau 8. 10 : Valeurs des paramètres  $z_i$  de l'équation de Redlich-Kister et de l'écart type correspondant,  $\sigma$ , pour la corrélation des volumes d'excès du système binaire x 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol, à 0.1 MPa, à 20 MPa et à 140 MPa pour toutes les températures mesurées.

	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$\sigma (V^E) / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$p / \text{MPa}$	(T = 293.15 K)			
0.10	-0.4346	-0.1778	-0.2136	0.0002
20.00	-0.1914	-0.2549	-0.1450	0.0002
70.00	0.0105	-0.3581	-0.0927	0.0002
$p / \text{MPa}$	(T = 313.15 K)			
0.10	-0.4843	-0.2067	-0.3038	0.0001
20.00	-0.1888	-0.2773	-0.1831	0.0001
70.00	0.0406	-0.3901	-0.1300	0.0002
$p / \text{MPa}$	(T = 333.15 K)			
0.10	-0.6570	-0.1800	-0.2875	0.0004
20.00	-0.2528	-0.3224	-0.2273	0.0002
70.00	0.0636	-0.3340	0.0524	0.0001
$p / \text{MPa}$	(T = 353.15 K)			
0.10	-1.0804	0.1430	-0.4508	0.0004
20.00	-0.4203	-0.0996	-0.0869	0.0005
70.00	-0.0094	-0.2580	-0.0512	0.0003

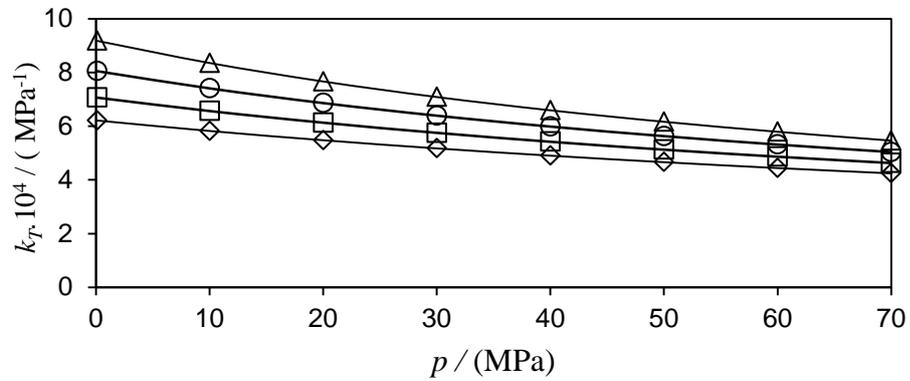
Les Figures (8.6)-a et (8.6)-b montrent que les valeurs calculées du volume d'excès sont toutes négatives pour le mélange étudié 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol à  $p = (0.1 \text{ et } 20) \text{ MPa}$  et aux différentes températures (293.15, 313.15, 333.15 et 353.15 K) avec une déformation au niveau des courbes de volumes d'excès tracées aux différentes températures par l'effet de l'augmentation de la pression de 0.1 MPa jusqu'à 20 MPa telles que les grandes valeurs de volumes d'excès sont concentrées vers la région riche en 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (Figure (8.6)-b). Par contre à 70 MPa les valeurs calculées du volume d'excès aux différentes températures sont positives dans la région riche en 2-propanol et sont négatives dans la région riche en 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (Figure (8.6)-c). Les valeurs positives et négatives de volume d'excès,  $V^E$ , sont liées à l'augmentation simultanée de la pression et de la température. Les valeurs négatives de volume d'excès,  $V^E$ , peuvent être justifiées par les différentes interactions spécifiques entre le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et le 2-propanol, qui incluent le transfert de charge, la formation de liaisons d'hydrogène et d'autres complexes formant des forces inter et intramoléculaires, également la contribution négative correspond aux différences de taille et de forme de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol, également à l'adaptation des molécules de composant dans la structure de l'autre, minimisant ainsi la compressibilité et le volume des mélanges. En outre, les valeurs positives de volume d'excès,  $V^E$ , peuvent être justifiées par la rupture des liaisons hydrogène dans l'éther de glycol (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et l'alcool (2-propanol) qui sont des composés auto-associés et peuvent être justifiées par l'existence des interactions physiques constituées principalement de forces de dispersion ou d'interaction dipôle-dipôle qui sont faibles entre le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et le 2-propanol.

### I.3.3 Propriétés dérivées

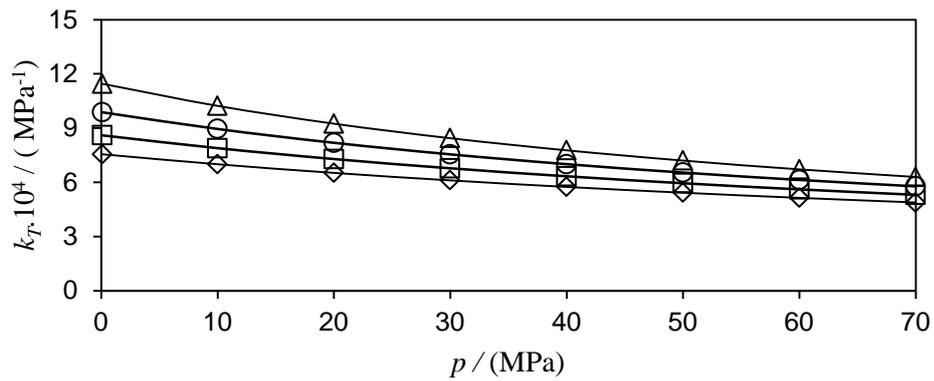
Les propriétés dérivées du mélange binaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol sont calculées à partir des données expérimentales de la masse volumique à la base des équations du chapitre 5. Les données calculées de la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  et de la dilatation thermique isobare  $\alpha_p$  sont représentées respectivement dans les Figures (8.7) et (8.8). La compressibilité isotherme  $\kappa_T$  diminue à mesure que la pression augmente à température constante (Figure (8.7) et augmente à mesure que la température augmente à pression constante (Annexe 3, Tableau (A3.5)). Cependant, l'expansivité thermique isobare suit un comportement similaire à  $\kappa_T$ , elle diminue

lorsque la pression augmente à température constante (Figure (8.8)) et augmente lorsque la température augmente (à la pression constante) (Annexe 3, Tableau (A3.6)).

(a)



(b)



(c)

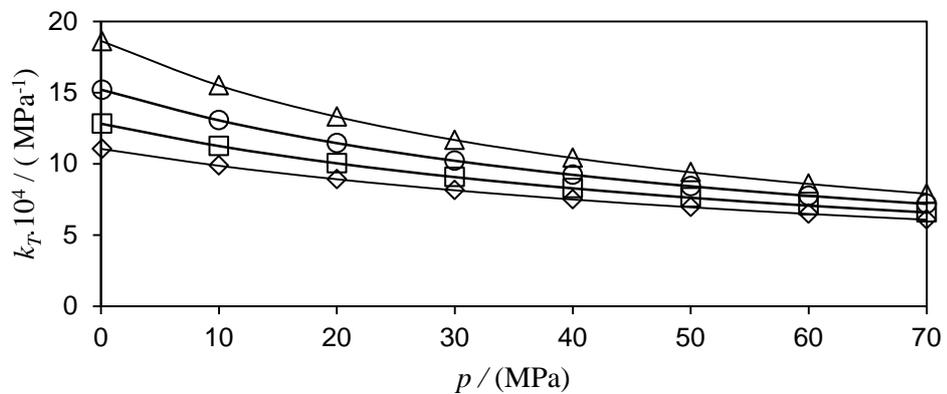


Figure 8. 7 :Variation de la compressibilité thermique ( $\kappa_T$ ) pour système binaire  $x_2$ -2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x_2)$  2-propanol en fonction de la pression ( $p$ ), pour diverses fractions molaires : (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5$  et (c)  $x_1 = 1$  : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 313.15 K; ( $\circ$ ) 333.15 K; ( $\Delta$ ) 353.15 K.

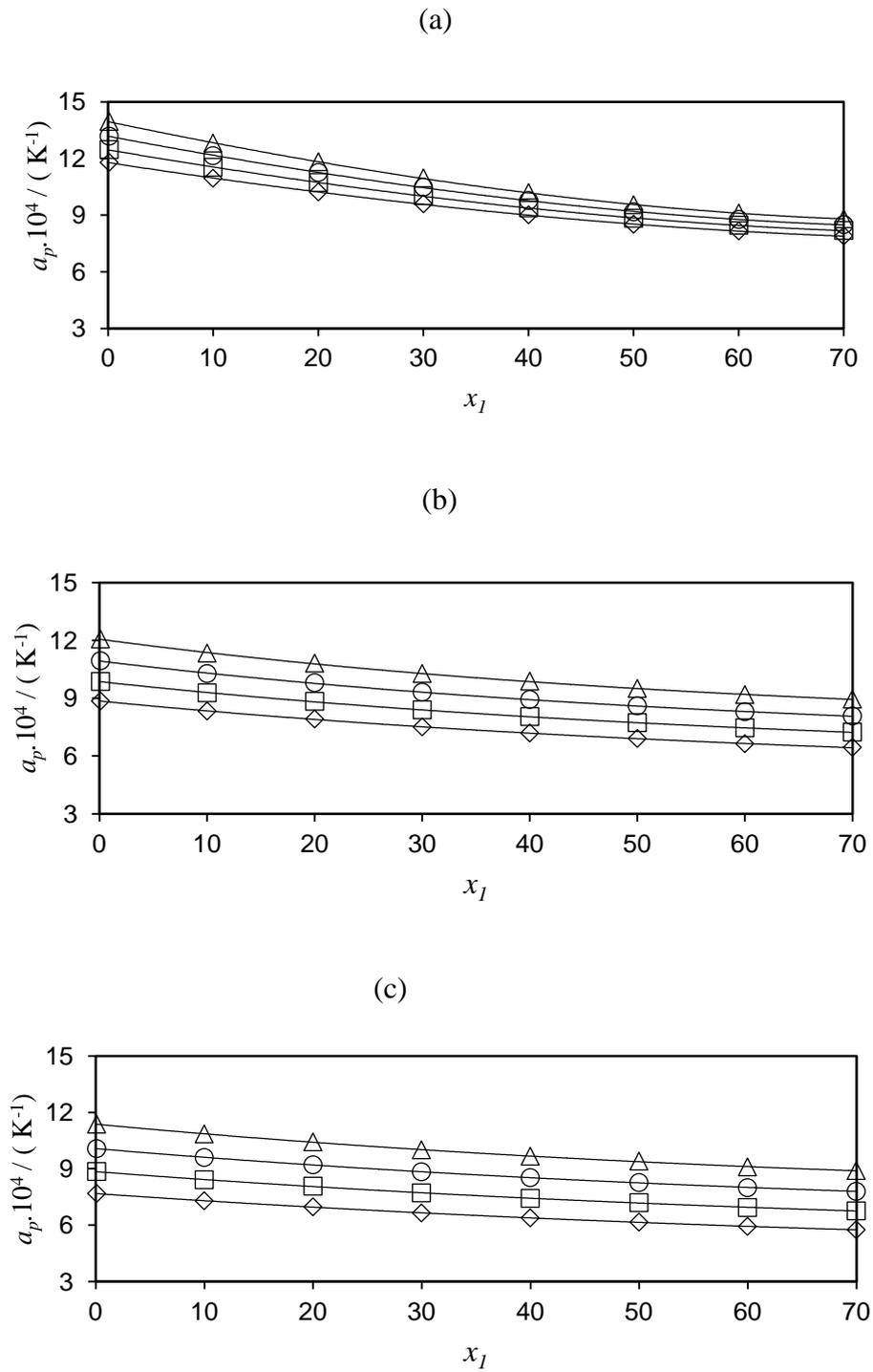


Figure 8. 8 : Variation de la dilatation thermique isobare ( $\alpha_p$ ) pour système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol en fonction de la pression ( $p$ ), pour diverses fractions molaires : (a)  $x_1 = 0$ ; (b)  $x_1 = 0.5$  et (c)  $x_1 = 1$  : ( $\diamond$ ) 293.15 K; ( $\square$ ) 353.15 K; ( $\circ$ ) 373.15 K; ( $\Delta$ ) 393.15 K.

## II. Mesure de la viscosité à haute pression et à haute température

### II.1 Introduction

La viscosité est définie comme une propriété de transport, qui peut jouer un rôle très important car elle sera un facteur clé dans la conception ultérieure des réseaux de distribution de fluides, de pompes, etc. Celles-ci caractérisent la réponse du fluide au changement de pression, de température, de débit ou de composition, et leurs connaissances doivent normalement être acquises par des mesures expérimentales ou par une estimation théorique [48]. La viscosité d'un fluide reflète les interactions microscopiques entre les molécules du fluide et est particulièrement importante dans l'industrie alimentaire, pétrolière et plastique, vitale dans les processus de transport de fluides, dans le contrôle de la qualité des aliments et dans l'analyse de la composition du produit.

Dans ce travail, les viscosités dynamiques du mélange binaire 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol ont été mesurés avec un viscosimètre à corps chutant dans le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France), décrit au chapitre 6. Les viscosités dynamiques de composés purs et de leur mélange binaire ont été mesurées dans différentes plages de température et de pression, et toujours dans la zone liquide.

Les fluides purs mesurés correspondent à des composés oxygénés, éthers de glycol et alcools, en tant que composants qui augmentent l'indice d'octane des mélanges d'essence et diesel. Le 2-propanol représente le groupe des alcools et le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol représente le groupe des éthers de glycol. Tous ces composés font partie de la formulation simplifiée des carburant pour un moteur d'origine renouvelable qui est l'objectif de cette étude, et leur sélection a été réalisée avec des critères permettant la modélisation thermo-physique de ces carburants.

Au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de Pau (France), les viscosités dynamiques de deux composés purs et leur mélange binaire ont été mesurées en quatre isothermes (293,15, 313,15, 333,15 et 353,15) et huit pressions entre 0,1 et 70 MPa. Il est convenu de noter que les points d'ébullition correspondants aux 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol sont respectivement 475.15 K et 355.15 K.

Les données expérimentales de viscosité dynamique obtenues ont été corrélées en utilisant l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modifiée, qui s'avère appropriée pour effectuer l'ajustement des données de viscosité à haute pression.

Les corps purs utilisés sont des produits commerciaux sans autre purification supplémentaire. La pureté a été vérifiée en laboratoire par une chromatographie en phase gazeuse. La pureté des composés purs utilisée est référencée dans le Tableau (8.11).

Tableau 8. 11 : Pureté et données liées aux produits chimiques.

Composé	Formule moléculaire	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Pureté déclarée (mol %)	Numéro CAS
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	134.17	99.0	111-90-0
2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60.10	99.7	67-63-0

## II.2 Mesures Mélange binaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + 2-propanol

### II.2.1 Résultats expérimentaux

Les viscosités dynamiques des composés purs (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol) et leur mélange binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol sont mesurées. Les mesures expérimentales de la viscosité dynamique du mélange étudié avec les données corrélées en utilisant l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modifiée, sont rapportées présentées graphiquement dans la Figure (8.9) et listées dans le Tableau (8.12), en fonction de la température ( $T$ ), la pression ( $p$ ) et la fraction molaire  $x$ .

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

Tableau 8. 12 : Viscosités dynamiques expérimentales,  $\eta$  (mPa.s), pour le système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
0.000	0.10	2.430	1.357	0.816	0.551
	10.00	2.903	1.501	0.914	0.592
	20.00	3.171	1.667	1.015	0.662
	30.00	3.439	1.834	1.114	0.732
	40.00	3.708	2.001	1.213	0.799
	50.00	3.977	2.168	1.311	0.865
	60.00	4.249	2.336	1.408	0.930
	70.00	4.522	2.504	1.505	0.993
0.050	0.10	2.363	1.368	0.849	0.561
	10.00	2.621	1.561	0.967	0.642
	20.00	2.862	1.705	1.066	0.713
	30.00	3.113	1.853	1.166	0.784
	40.00	3.373	2.005	1.268	0.854
	50.00	3.645	2.160	1.373	0.923
	60.00	3.929	2.320	1.479	0.992
	70.00	4.225	2.484	1.588	1.060
0.100	0.10	2.344	1.386	0.880	0.595
	10.00	2.696	1.552	0.987	0.666

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

**Tableau 8.12 (suite).** Viscosités dynamiques expérimentales,  $\eta$  (mPa.s), pour le système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
0.150	20.00	2.954	1.702	1.090	0.732
	30.00	3.217	1.854	1.193	0.800
	40.00	3.483	2.009	1.296	0.869
	50.00	3.755	2.168	1.399	0.940
	60.00	4.031	2.330	1.502	1.013
	70.00	4.313	2.496	1.605	1.089
	0.10	2.362	1.420	0.916	0.625
	10.00	2.701	1.581	1.029	0.709
	20.00	2.958	1.730	1.131	0.783
	30.00	3.224	1.885	1.232	0.855
0.200	40.00	3.500	2.048	1.335	0.925
	50.00	3.786	2.219	1.437	0.994
	60.00	4.083	2.399	1.541	1.061
	70.00	4.393	2.588	1.645	1.127
	0.10	2.419	1.471	0.954	0.661
	10.00	2.798	1.639	1.104	0.761
	20.00	3.075	1.796	1.208	0.841
	30.00	3.351	1.953	1.314	0.918
	40.00	3.628	2.112	1.420	0.994
	50.00	3.906	2.273	1.527	1.067
0.325	60.00	4.185	2.436	1.636	1.138
	70.00	4.467	2.601	1.747	1.207
	0.10	2.599	1.597	1.059	0.742
	10.00	2.913	1.750	1.171	0.808
	20.00	3.178	1.924	1.283	0.890
	30.00	3.450	2.098	1.395	0.971
	40.00	3.729	2.272	1.508	1.052

Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

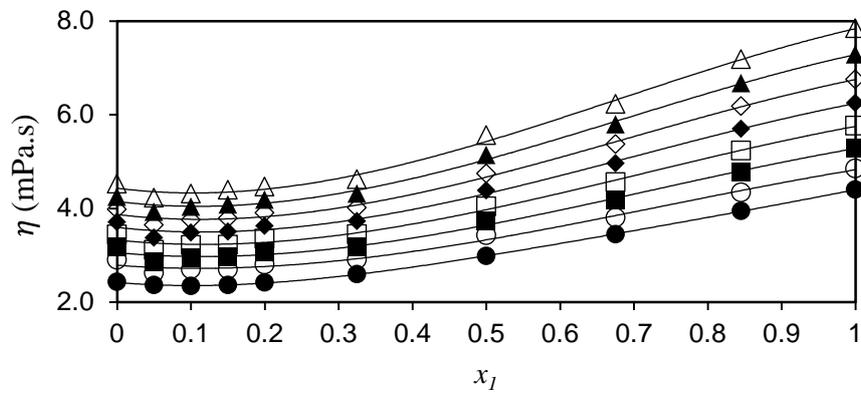
**Tableau 8.12 (suite).** Viscosités dynamiques expérimentales,  $\eta$  (mPa.s), pour le système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
0.500	50.00	4.017	2.447	1.621	1.133
	60.00	4.313	2.623	1.735	1.214
	70.00	4.619	2.800	1.850	1.294
	0.10	2.986	1.829	1.219	0.864
	10.00	3.429	2.038	1.346	0.936
	20.00	3.724	2.233	1.469	1.027
	30.00	4.040	2.427	1.592	1.118
	40.00	4.379	2.619	1.716	1.209
	50.00	4.744	2.809	1.841	1.299
	60.00	5.137	2.999	1.966	1.389
0.675	70.00	5.559	3.187	2.093	1.479
	0.10	3.452	2.087	1.389	0.985
	10.00	3.801	2.229	1.505	1.042
	20.00	4.175	2.406	1.640	1.149
	30.00	4.561	2.604	1.777	1.253
	40.00	4.959	2.826	1.918	1.355
	50.00	5.369	3.075	2.062	1.454
	60.00	5.793	3.356	2.210	1.552
	70.00	6.232	3.672	2.362	1.647
	0.845	0.10	3.946	2.364	1.562
10.00		4.343	2.571	1.729	1.170
20.00		4.782	2.789	1.882	1.276
30.00		5.234	3.020	2.033	1.386
40.00		5.699	3.266	2.182	1.501
50.00		6.179	3.529	2.330	1.624
60.00		6.674	3.811	2.476	1.754
70.00		7.186	4.112	2.621	1.892

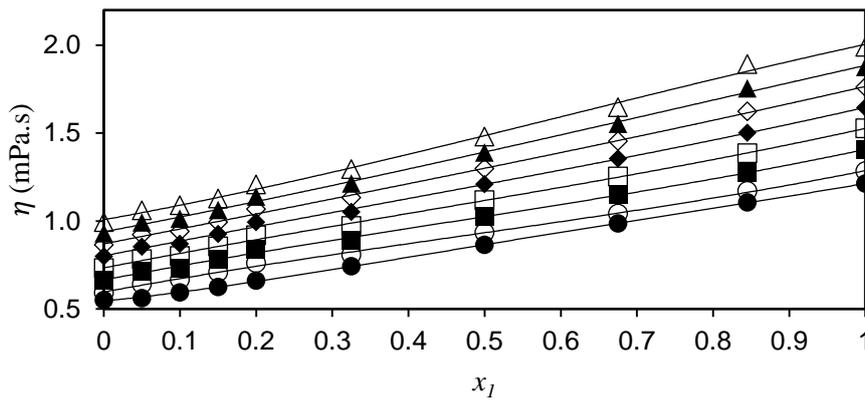
**Tableau 8.12 (suite).** Viscosités dynamiques expérimentales,  $\eta$  (mPa.s), pour le système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-x) 2-propanol à différentes températures  $T$  et pressions  $p$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		298.15	313.15	333.15	353.15
1.000	0.10	4.400	2.608	1.713	1.213
	10.00	4.852	2.865	1.862	1.283
	20.00	5.299	3.100	2.024	1.406
	30.00	5.764	3.346	2.190	1.527
	40.00	6.250	3.603	2.358	1.645
	50.00	6.757	3.874	2.529	1.762
	60.00	7.288	4.159	2.704	1.876
	70.00	7.844	4.460	2.883	1.989

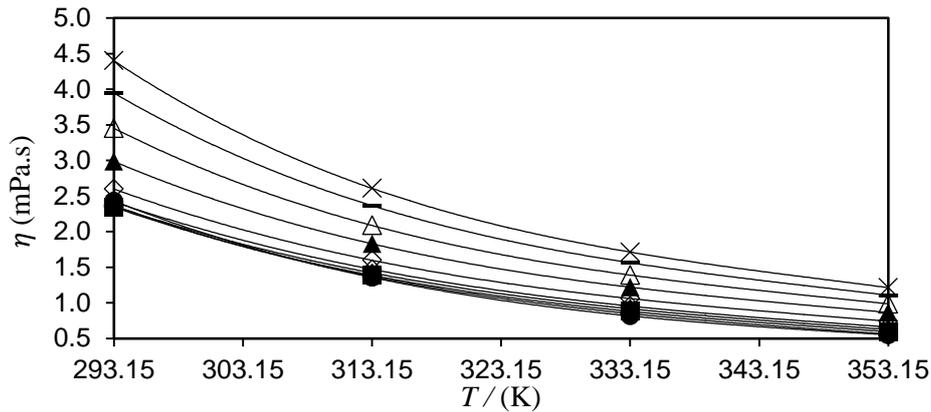
(a)



(b)



(c)



(d)

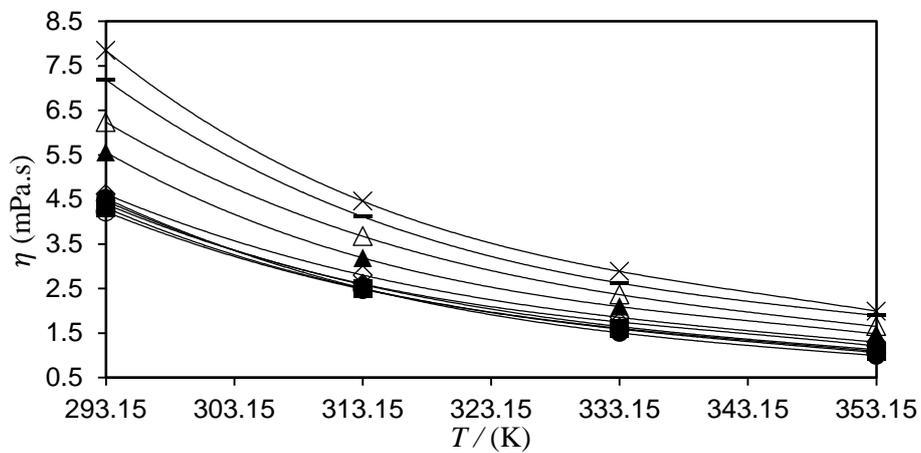


Figure 8. 9 : Valeurs expérimentales des viscosités,  $\eta$ , pour différentes fractions molaires du système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1 - x)$  2-propanol versus (a) pression à 293,15 K, (b) la pression à 353,15 K, (c) température à 0,1 MPa, et (d) la température à 70 MPa. (+), composé pur 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, (●), composé pur 1-propanol, (○),  $x_1 = 0.05$ , (■),  $x_2 = 0.10$ , (□),  $x_3 = 0.15$ , (◆),  $x_4 = 0.20$ , (◇),  $x_1 = 0.325$ , (▲),  $x_2 = 0.50$ , (△),  $x_3 = 0.675$ , (-),  $x_4 = 0.845$ ; (—) l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modifiée.

La Figure (8.9) montre un ensemble de graphiques fournissant des valeurs expérimentales et corrélées de viscosité dynamique à différentes pressions, différentes températures et différentes fractions molaires. Comme prévu, la viscosité dynamique augmente avec la pression ainsi qu'avec l'augmentation de la fraction molaire de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol, et elle diminue avec la température. Ainsi, la valeur maximale de viscosité, 7,844 mPa.s, est atteinte à 293,1 K et 70 MPa pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol pur, tandis que la valeur minimale de viscosité, 0,551 mPa.s, est obtenue pour le 2-propanol pur à 0,1 MPa et à 353,15 K. De plus, comme le montre la Figure (8.9)-a et la Figure (8.9)-b, la viscosité dynamique varie régulièrement avec la fraction molaire, quelle que soit la pression, à la fois à 293.15 K et à 353.15 K. Cela

indique que ces mélanges ne présentent pas de comportement particulier en raison du mélange et devraient être relativement faciles à modéliser.

Les paramètres de l'équation de VFT modifiée ainsi que les écarts ADD, MD, écart-type,  $\sigma$  et écart moyen quadratique entre  $\rho_{exp}$  et  $\rho_{calc}$  pour le mélange binaire étudié sont reportés dans le Tableau (8.13). Tous les paramètres d'écart répertoriés dans le Tableau (8.13) sont inférieurs à l'incertitude expérimentale, ce qui signifie une bonne corrélation des données, et confirmant que l'équation VFT modifiée utilisée ici est adéquate pour fournir une bonne corrélation pour la viscosité dynamique à haute pression.

Tableau 8. 13 : Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des viscosités dynamiques en utilisant l'équation de VFT modifiée pour le système binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol.

Paramètres	$x$					
	0.000	0.050	0.100	0.150	0.200	0.325
$A$ / mPa·s	0.004989	0.000908	0.007122	0.009677	0.030660	0.009793
$A_1$ / MPa <sup>-1</sup>	0.007202	0.022990	0.008295	0.009601	0.009163	0.010070
$A_2$ / MPa <sup>-2</sup>	0.000055	-0.000164	0.000003	-0.000038	-0.000026	-0.000034
$B$ / K	1128.00	2127.00	1128.00	1046.00	644.100	1149.00
$B_1$ / MPa <sup>-1</sup> ·K	1.44000	-3.293000	0.914900	0.537700	0.663000	0.166200
$B_2$ / MPa <sup>-2</sup> ·K	-0.039620	0.027440	-0.021390	-0.010330	-0.014380	-0.005349
$B_3$ / MPa <sup>-3</sup> ·K	0.000183	0.000104	0.000122	0.000108	0.000108	0.000063
$C$ / K	111.400	22.6600	98.9500	103.200	146.100	87.5400
AAD / (%)	0.87	0.37	0.61	0.44	1.02	0.39
MD / (%)	3.72	1.85	1.29	1.68	4.12	1.34
Bias	0.14	0.14	-0.25	-0.03	-0.17	-0.19
RMSD / (g·cm <sup>-3</sup> )	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01

**Tableau 8.13. (suite).** Paramètres et écarts obtenus pour la corrélation des viscosités dynamiques en utilisant l'équation de VFT modifiée pour le système binaire *x* 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1-*x*) 2-propanol.

Paramètres	<i>x</i>			
	0.500	0.675	0.845	1.000
<i>A</i> / mPa·s	0.028390	0.056150	0.054940	0.006273
<i>A</i> <sub>1</sub> / MPa <sup>-1</sup>	0.008838	0.002078	0.003085	0.014256
<i>A</i> <sub>2</sub> / MPa <sup>-2</sup>	-0.000064	0.000048	0.000014	-0.000122
<i>B</i> / K	763.700	572.300	615.800	1533.78
<i>B</i> <sub>1</sub> / MPa <sup>-1</sup> ·K	0.544300	1.048000	1.012000	-1.309610
<i>B</i> <sub>2</sub> / MPa <sup>-2</sup> ·K	-0.005149	-0.009061	-0.005780	0.026145
<i>B</i> <sub>3</sub> / MPa <sup>-3</sup> ·K	0.000108	0.000001	0.000007	0.000014
<i>C</i> / K	129.500	154.300	149.100	59.3341
AAD /( %)	0.63	0.96	0.91	1.10
MD /(%)	2.32	3.08	3.81	3.89
Bias	0.04	-0.05	-0.07	-0.51
RMSD /(g·cm <sup>-3</sup> )	0.02	0.02	0.02	0.06

Comparaison avec les données de la littérature

Pour obtenir une information valable sur la fiabilité de nos mesures de la viscosité dynamique, une comparaison entre les données précédemment publiées dans la littérature et les données expérimentales pour le composant pur (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol) a été réalisée [31, 32, 40, 49–51]. Le Tableau (A3.7) qui se trouve dans l'Annexe 3 présente la comparaison avec les données de la littérature. Il est à noter que cette comparaison est limitée à la pression atmosphérique, car aucune donnée à haute pression n'est disponible dans la littérature. On constate que nos données de viscosité dynamique sont en bon accord avec les mesures déjà publiées. L'écart absolu moyen maximum (AAD) (%) est inférieur à 3,00%, à l'exception des données rapportées par Pal et *al.* [31] et Cwiklinska et *al.* [51] où les valeurs de AAD (%) sont 3,49 et 3,05%, respectivement.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de la masse volumique pour deux mélanges binaires formés des éthers de glycol (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol) et des alcools (1-propanol et 2-propanol) à une pression qui varie entre 0.1 MPa et 140 MPa et à une température varie

## Chapitre VIII : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

entre 293.15 K et 393.15 K obtenus par le densimètre à tube vibrant Anton Paar DMA HPM. Ainsi que, les résultats expérimentaux de la viscosité dynamique d'un mélange binaire formé par un éther de glycol (2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol) et un alcool (2-propanol) à une pression qui varie entre 0.1 MPa et 70 MPa et à une température varie entre 293.15 K et 353.15 K obtenus par le viscosimètre à corps chutant. L'ajustement des données expérimentales de la masse volumique ont été ajustées en utilisant l'équation de type Tait et pour l'ajustement des données expérimentales de la viscosité, nous avons utilisé l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modifiée. La modélisation des données expérimentales de la masse volumique des différents mélanges étudiés a été faite en utilisant l'équation d'état de PC-SAFT.

#### IV. Références

- [1] Tat, M. E., Van Gerpen, J. H., Soylu, S., Canakci, M., Monyem, A., & Wormley, S. (2000). The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21 C from atmospheric pressure to 35 MPa. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), 285-289.
- [2] Lagourette, B., Boned C., et al., Densimeter calibration method versus temperature and pressure, *Meas. Sci. Technol.* (1992) 3, 699-703.
- [3] Bevington, P. R., Robinson, D. K., Blair, J. M., Mallinckrodt, A. J., & McKay, S. (1993). Data reduction and error analysis for the physical sciences. *Computers in Physics*, 7(4), 415- 416.
- [4] Kubota, H., Tanaka, Y., Makita, T. Volumetric Behavior of Pure Alcohols and Their Water Mixtures Under High Pressure. *Int. J. Thermophys.* 1987, 8, 47–70.
- [5] Ormanoudis, C., Dakos, C., Panayiotou, C. Volumetric Properties of Binary Mixtures. 2. Mixtures of n-Hexane with Ethanol and I-Propanol. *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 39–42.
- [6] Papaioannou, D., Bridakis, M., Panayiotou, C. G. Excess Dynamic Viscosity and Excess Volume of N-Butylamine + 1-Alkanol Mixtures at Moderately High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 1993, 38, 370–378.
- [7] Papaioannou, D., Panayiotou, C. Viscosity of Binary Mixtures of Propylamine with Alkanols at Moderately High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 1995, 40, 202–209.
- [8] Yaginuma, R., Nakajima, T., Tanaka, H., Kato, M. Volumetric properties and vapor–liquid equilibria for carbón dioxide + 1-propanol system at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 1998, 144, 203–210.
- [9] Zuñiga-Moreno, A., Galicia-Luna, L. A. Densities of 1-Propanol and 2-Propanol via a Vibrating Tube Densimeter from 313 to 363 K and up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 155–160.
- [10] Kitajima, H., Kagawa, N., Endo, H., Tsuruno, S., Magee, J. W. Isochoric Heat Capacities of Alkanols and Their Aqueous Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 1583-1586.
- [11] Gil-Hernández, V., García-Giménez, P., Muñoz Embid, J., Artal, M., Velasco, I. Temperature and pressure dependence of the volumetric properties of binary liquid mixtures containing 1-propanol and dihaloalkanes. *Phys. Chem. Liq.* 2005, 43, 523–533.
- [12] Zéberg-Mikkelsen, C. K., Andersen, S. I. Density Measurements under Pressure for the Binary System 1-Propanol + Toluene. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 524–528.
- [13] Watson, G.; Lafitte, T.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Baylaucq, A.; Bessièrès, D.; Boned, C. Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol + toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR. *Fluid Phase Equilib.* 2006, 247, 121-134.
- [14] Watson, G., Lafitte, T., Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Baylaucq, A.; Bessièrès, D.; Boned, C. Corrigendum to “Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol+ toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR. *Fluid Phase Equilib.* 2007, 253, 80.
- [15] Abdulgatov, I. M., Safarov, J. T., Aliyev, F. Sh., Talibov, M. A. Shahverdiyev, A. N., Hassel, E. P. Experimental densities and derived thermodynamic properties of liquid propan-1-ol at temperatures from 298 to 423K and at pressures up to 40MPa. *Fluid Phase Equilib.* 2008, 268, 21–33.
- [16] Torcal, M., Teruel, M. I., Garcia, J., Urieta, J. S., Mainar, A. M. PpT Measurements of the (Ethanol + Linalool), (Propan-1-ol + Linalool), and (Propan-2-ol +

Linalool) Mixtures: Cubic and Statistical Associating Fluid Theory-Based Equation of State Analyses. *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 5332–5339.

[17] Torcal, M., Garcia-Abarrio, S., Pardo, J., Mainar, A. M., Urieta, J. PpT Measurements and Isobaric Vapor-Liquid-Equilibria of the 1,3,3-Trimethyl-2-oxabicyclo[2,2,2]octane + Propan-1-ol Mixture: Cubic and Statistical Associating Fluid Theory-Based Equation of State Analysis. *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 5932–5940.

[18] Dávila, M. J., Alcalde, R., Atilhan, M., Aparicio, S. PpT measurements and derived properties of liquid 1-alkanols. *J. Chem. Thermodyn.* 2012, 47, 241–259.

[19] Kariznovi, M., Nourozieh, H., Abedi, J. Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 57, 408–415.

[20] Alaoui, F. E. M., Montero, E. A., Bazile, J. P., Aguilar, F., Boned, C. (p, V<sup>E</sup>, T) Measurements of mixtures (DBE + alcohol) at temperatures from (293.15 to 353.15) K and at pressures up to 140 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 2014, 363, 131–148.

[21] López, E. R., Lugo, L., Comuñas, M. J. P., García, J., Fernández, J. Liquid Density Measurements of Diethylene Glycol Monoalkyl Ethers as a Function of Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 376–379.

[22] Mahajan, A.R., and Mirgane, S.R., Excess Molar Volumes and Viscosities for the Binary Mixtures of n-Octane, n-Decane, n Dodecane, and n-Tetradecane with Octan-2-ol at 298.15K, *Journal of Thermodynamics*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/571918>.

[23] Alaoui, F. E., Montero, E. A., Bazile, J. P., Aguilar, F., & Boned, C. (2014). (p, V E, T) Measurements of mixtures (DBE+ alcohol) at temperatures from (293.15 to 353.15) K and at pressures up to 140MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 363, 131-148.

[24] Alaoui, F., Montero, E., Bazile, J. P., Comuñas, M. J. P., & Boned, C. (2012). Liquid density of oxygenated additives to bio-fuels: 1-Hexanol at pressures up to 140MPa and from 293.15 K to 403.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 320, 43-48.

[25] Alaoui, F. E., Montero, E. A., Bazile, J. P., Aguilar, F., & Boned, C. (2012). Liquid density of oxygenated additive 2-propanol at pressures up to 140MPa and from 293.15 K to 403.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 54, 358-365.

[26] Tseng, Y.; Thompson, A. R. Densities and Refractive Indices of Diethylene Glycol Ether-Water Solutions Diethylene Glycol Monomethyl, Monoethyl, and Monobutyl Ethers. *J. Chem. Eng. Data.* 1962, 7, 483.

[27] Douheret, G.; Salgado, C.; Davis, M. I.; Soya, J. Ultrasonic speeds and isentropic functions of 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol + water at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 1992, 207, 313-328.

[28] Pal, A.; Singh, Y. P. Speeds of sound and isentropic compressibilities of (xH(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH + (1-x)H<sub>2</sub>O), (v = 1, 2, and 4) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1996, 28, 143-151.

[29] Pal, A.; Singh, Y. P. Speeds of sound and isentropic functions of (xH(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OH + (1-x)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>O), (v = 1, 2, and 4) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1996, 28, 1197-1205.

[30] Pal, A.; Singh, W. Speeds of sound and isentropic compressibilities of (xCH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH + (1-x)H(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH), (v = 1, 2, and 4) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1997, 29, 639-648.

[31] Pal, A.; Sharma, S. Viscosities and Densities of Some n-Alkoxyethanols with Trichloroethylene and Tetrachloroethylene at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1998, 43, 21-24.

- [32] Pal, A.; Kumar, H. Excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of some n-alkoxyethanols with pyrrolidin-2-one at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 2001, 94, 163-177.
- [33] Pal, A.; Bhardwaj, R. K. Speeds of sound and isentropic compressibilities of (n-alkoxyethanols + toluene) at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2002, 34, 1157-1171.
- [34] Carmona, F. J.; González, J. A.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. Thermodynamic Properties of N-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. X. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol or 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, and Selected Alkanes. *J. Chem. Eng. Data.* 1999, 44, 892-895.
- [35] Francesconi, R.; Castellari, C.; Comelli, F. Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Diethyl Carbonate + Some n-Alkoxyethanols at (298.15 and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 1999, 44, 1373-1378.
- [36] Comelli, F.; Francesconi, R.; Castellari, C. Excess molar enthalpies of binary mixtures containing propylene carbonate + some n-alkoxy- and n-alkoxyethoxyethanols at 288.15, 298.15, and 313.15 K. *Thermochim. Acta.* 2000, 354, 89-97.
- [37] Martínez, R.; Gonzalez, J. A.; Garcia de la Fuente, I.; Cobos, J. C. Thermodynamic Properties of n-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. XIV. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol and Selected Alkanes. *J. Chem. Eng. Data.* 2000, 45, 1036-1039.
- [38] Carmona, F. J.; González, J. A.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mixtures XVIII. Excess volumes at 298.15K for 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol + n-polyether. *Thermochim. Acta.* 2004, 409, 169-175.
- [39] López, E. R.; Lugo, L.; Comuñas, M. J. P.; García, J.; Fernández, J. Liquid Density Measurements of Diethylene Glycol Monoalkyl Ethers as a Function of Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data.* 2004, 49, 376-379.
- [40] Pal, A.; Kumar, A. Excess molar volumes and viscosities of binary liquid mixtures of n-alkoxyethanol + 1-propanol systems at 298.15, 308.15 and 318.15 K. *Ind. J. Chem. Sect A.* 2004, 43A, 722-729.
- [41] Kim, J.; Kim, M. Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes for the Binary Mixtures {1,2-dichloropropane+2-(2-methoxyethoxy)ethanol, and +2-(2-ethoxyethoxy)ethanol} at 298.15 K. *Kor. Chem. Eng. Res.* 2006, 44, 444-452.
- [42] Kinart, C. M.; Cwiklinska, A.; Kinart, W. J. Volumetric Properties of Binary Mixtures of Alkoxyethanols with Tert-Butyl Ethyl Ether at Various Temperatures. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 84, 535-542.
- [43] Mozo, I.; García de la Fuente, I.; González, J. A.; Cobos, J. C. Thermodynamics of Mixtures Containing Alkoxyethanols. XXIV. Densities, Excess Molar Volumes, and Speeds of Sound at (293.15, 298.15, and 303.15) K and Isothermal Compressibilities at 298.15 K for 2-(2-Alkoxyethoxy)ethanol + 1-Butanol Systems. *J. Chem. Eng. Data.* 2007, 52, 2086-2090.
- [44] Pal, A.; Kumar, B. Volumetric, acoustic and spectroscopic studies for binary mixtures of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) with alkoxyalkanols at T=(288.15 to 318.15) K. *J. Mol. Liq.* 2011, 163, 128-134.
- [45] Pandhurnekar, C. P.; Parwate, D. V.; Dhondge, S. S. Investigations of volumetric, acoustic and optical properties of aqueous binary mixtures of different glycol ethers at temperatures 278.15 K and 288.15 K. *J. Mol. Liq.* 2013, 183, 94-101.
- [46] Mirheydari, S. N.; Barzegar-Jalali, M.; Golmohamadi, B.; Shekaari, H.; Martinez, F.; Jouyban, A. Density, Speed of Sound, and Viscosity of Diethylene Glycol

Monoethyl Ether + N,N-Dimethylformamide (Ethanol, Water) at T = 288.15–318.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2019, 64, 1425–1436.

[47] Ouar, F.; Mokbel, I.; Negadi, A.; Aguilar, F.; Montero, E. A.; Jose, J.; Bahadur, I.; Negadi, L. Vapor–Liquid Equilibria, Density, Sound Velocity, and Refractive Index for Binary Mixtures Containing 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol and 1-Propanol or 2-Propanol or 1-Butanol or 2-Butanol at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2020, 65, 5, 2351–2372.

[48] Antoniadis, K. D., Assael, M. J. and Wakeham, W. A. 2002. "Chemical Engineering and Chemical Process Technology-Transport Properties of Fluids," UNESCO - Encyclopedia of Life Support System (EOLSS), Eolss Publishers, <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C06/E2-03-09.pdf> (accessed 15/10/2012).

[49] Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K.; Organic solvents: physical properties and method of purifications. 4th ed. *Wiley Interscience*. New York. 1986.

[50] Pal, A.; Sharma, S.; Kumar, H. Excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of some n-alkoxyethanols with propylamine at 298.15 K. *Can. J. Chem.* 2000, 78, 427-435.

[51] Cwiklinska, A.; Dzikowski, T.; Sychowski, D.; Kinart, W. J.; Kinart, C. M. Viscosities of binary mixtures of some n-ethoxyethanols with ethyl tert-butyl ether at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2007, 39, 1325-1330.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**



## CONCLUSION GÉNÉRALE

La thèse de doctorat « Recherche expérimentale et modélisation des propriétés thermophysiques des biocarburants à faible impact environnemental » a été réalisée principalement aux Laboratoire de Génie Énergétique de l'École Polytechnique Supérieure à l'Université de Burgos (Espagne) et Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur Pour l'Energie de L'Ecole Nationales des Sciences Appliquées à l'Université Chouaib Doukkali El Jadida (Maroc), avec un séjour de six mois réalisé au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France). La présente thèse de doctorat concentre son objet de recherche sur la caractérisation des propriétés thermophysiques des fluides à intérêt industriel, en particulier ceux appelés éthers de glycol, et leurs mélanges avec des alcools et des hydrocarbures, afin de remplacer les composés polluants qui ont le potentiel de détruire la couche d'ozone, et / ou avec un taux élevé de réchauffement climatique.

Les conclusions suivantes présentent les objectifs atteints dans le développement des recherches liées à cette thèse de doctorat :

1. Une synthèse sur l'état actuel des biocarburants, et de leurs intérêts comme additifs oxygénés pour la reformulation des combustibles est introduit brièvement.
2. Trois éthers de glycol de haut poids moléculaire (2-(méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-méthoxyéthanol), quatre alcools (1-butanol, 2-butanol, 1-propanol et 2-propanol) ont été sélectionnés comme représentatifs de nouveaux fluides à faible impact environnemental pouvant modifier la formulation des carburants actuellement utilisés.
3. Les enthalpies des mélanges binaires et ternaires constitués par des éthers de glycol (2-(méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-méthoxyéthanol), des alcools 1-butanol, 2-butanol et 1-propanol) et des hydrocarbures (heptane, isooctane, cyclohexane, méthylcyclohexane, et 1-hexène) ont été déterminés expérimentalement, en utilisant un calorimètre à flux isotherme du Laboratoire de Génie Énergétique de l'Université de Burgos, à différentes températures (298.15 et 313.15) K et à pression atmosphérique.

## Conclusion générale

4. La prédiction des données d'enthalpie de mélange a été réalisée pour les mélanges étudiés, et ils ont été corrélés selon différents modèles thermodynamiques (NRTL, UNIQUAC et Peng-Robinson).
5. Les masses volumiques et les vitesses du son des composés purs et leurs mélanges binaires et ternaires formés par des éthers de glycol, des hydrocarbures et des alcools, ont été mesurées à pression atmosphérique et à différentes températures en utilisant le densimètre Anton Paar DSA 5000 M, situé au Laboratoire de Génie Énergétique à l'Université de Burgos (Espagne). Ainsi que, les propriétés dérivées (la compressibilité isentropique et le volume d'excès) ont été calculées à partir des données expérimentales de la masse volumique et de la vitesse du son.
6. Les indices de réfraction des différents composés purs et leurs mélanges binaires et ternaires ont été mesurés à pression atmosphérique et à différentes températures à l'aide d'un refractomètre numérique automatique ABBEMAT-WR.
7. Les masses volumiques, les vitesses du son et les indices de réfraction ont été corrélées en utilisant une équation mathématique polynomiale et leurs propriétés dérivées ont été corrélées en utilisant l'équation de Redlich-Kister. Les masses volumiques à pression atmosphérique ont été modélisées en utilisant l'équation d'état de PC-SAFT et Peng-Robinson.
8. Les masses volumiques ont été mesurées à haute pression et à haute température, à l'aide d'un densimètre à tube vibrant, situé au Laboratoire de Génie Énergétique de l'Université de Burgos en Espagne, de deux fluides purs (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol et 1-propanol), ainsi que leur mélange binaire  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, dans la plage de pression (0,1 - 140) MPa et dans la plage de température (298,15 - 393,15) K.
9. La détermination de la masse volumique a été réalisée à haute pression et à haute température, avec un densimètre à tube vibrant, situé au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour, en France, des composés purs 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol, et leur mélange binaire  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol, dans la plage de pression (0,1 - 70) MPa et dans la plage de température (293,15 - 353,15) K.
10. Les données expérimentales de la masse volumique à haute pression et à haute température ont été corrélées avec une équation de type Tait et modélisées avec

les équations d'état de PC-SAFT et Peng-Robinson, dans les mêmes plages de pression et de température. De même, les volumes d'excès,  $V^E$ , et les propriétés dérivées (compressibilité isotherme,  $\kappa_T$  et expansivité isobare,  $\alpha_p$ ) ont été déterminés et corrélés avec l'équation de Redlich-Kister.

11. Les viscosités dynamiques et cinématiques des composés purs et leurs mélanges formés par des éthers de glycol et des alcools, ont été mesurées à pression atmosphérique et à différentes températures en utilisant le viscosimètre Stabinger SVM 3000, situé au Laboratoire de Génie Énergétique à l'Université de Burgos (Espagne).
12. Les données expérimentales de la viscosité dynamique et cinématique à pression atmosphérique ont été corrélées avec une équation mathématique polynomiale.
13. Les données expérimentales sur la viscosité dynamique à haute pression ont été obtenues, à l'aide d'un viscosimètre à corps chutant, situé au Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs à l'Université de Pau et Pays de l'Adour (France), pour les fluides purs 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol et 2-propanol, et leur mélange binaire, dans un intervalle de température (293,15 - 353,15) K, et dans l'intervalle de pression (0,1 - 70) MPa.
14. Les données expérimentales de viscosité à haute pression ont été corrélées avec l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), dans les mêmes plages de pression et de température.
15. Enfin, cette recherche a fourni un corpus de données sur les propriétés thermophysiques qui élargit la littérature limitée sur les éthers de glycol et leurs mélanges en tant que substituts potentiels aux biocarburants. Les données obtenues tout au long des travaux réalisés ont été publiées dans différents congrès nationaux et internationaux, et dans des revues internationales à facteur d'impact élevé.

## CONCLUSIÓN GENERAL

La Tesis doctoral “Investigación experimental y modelización de las propiedades termo-físicas de biocombustibles de bajo impacto ambiental” se ha realizado principalmente en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Burgos (España) y en el Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur Pour l'Energie de L'Ecole Nationales des Sciences Appliquées à l'Université Chouaib Doukkali El Jadida (Marruecos), con una estancia de seis meses en el Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (Francia). Esta tesis doctoral centra su objeto de investigación en la caracterización de las propiedades termo-físicas de los fluidos de interés industrial, en particular los denominados éteres de glicol, y sus mezclas con alcoholes e hidrocarburos, con el fin de sustituir compuestos contaminantes que tengan el potencial de destruir la capa de ozono, y / o con una alta tasa de calentamiento global.

Las siguientes conclusiones presentan los objetivos alcanzados en el desarrollo de la investigación relacionada con esta tesis doctoral:

1. Se presenta brevemente un resumen del estado actual de los biocombustibles y su interés como aditivos oxigenados para la reformulación de combustibles.
2. Tres éteres de glicol de alto peso molecular (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol y 2-méthoxyéthanol) y cuatro alcoholes (1-butanol, 2-butanol, 1-propanol y 2-propanol)) fueron seleccionados como representativos de nuevos fluidos de bajo impacto ambiental que pueden modificar la formulación de los combustibles actualmente utilizados.
3. Las entalpías de mezclas binarias y ternarias constituidas por éteres de glicol (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol y 2-méthoxyéthanol), alcoholes (1-butanol, 2-butanol y 1-propanol) e hidrocarburos (heptano, isooctano, ciclohexano, metilciclohexano y 1-hexeno) se determinaron experimentalmente, utilizando un calorímetro de flujo isotérmico en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos, a diferentes temperaturas (298,15 y 313,15) K y a presión atmosférica.

## Conclusión general

4. Se realizó la predicción de los datos de la entalpía de las mezclas estudiadas, y se correlacionaron según diferentes modelos termodinámicos (NRTL, UNIQUAC y Peng-Robinson).
5. Las densidades y velocidades de sonido de los compuestos puros y sus mezclas binarias y ternarias formadas por éteres de glicol, hidrocarburos y alcoholes, se midieron a presión atmosférica y a diferentes temperaturas utilizando el densímetro Anton Paar DSA 5000. M, ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos (España). Asimismo, las propiedades derivadas (compresibilidad isentrópica y exceso de volumen) se calcularon a partir de datos experimentales de densidad y velocidad del sonido.
6. Los índices de refracción de los diversos compuestos puros y sus mezclas binarias y ternarias se midieron a presión atmosférica y a diferentes temperaturas utilizando un refractómetro digital automático ABBEMAT-WR.
7. Se correlacionaron las densidades, velocidades del sonido e índices de refracción usando una ecuación polinomial y sus propiedades derivadas se correlacionaron usando la ecuación de Redlich-Kister. Las densidades a presión atmosférica se modelaron utilizando la ecuación de estado PC-SAFT y Peng-Robinson.
8. Las densidades se midieron a alta presión y alta temperatura, utilizando un densímetro de tubo vibratorio, ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos en España, de dos fluidos puros (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol y 1-propanol), así como su mezcla binaria  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, en el rango de presión (0.1 - 140) MPa y en el rango de temperatura (298.15 - 393.15) K.
9. La determinación de la densidad se realizó a alta presión y a alta temperatura, con un densímetro de tubo vibrante, ubicado en el Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (Francia), de los compuestos puro 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol y 2-propanol, y su mezcla binaria,  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol, en el rango de presión (0.1 - 70) MPa y en el rango de temperatura (293,15 - 353,15) K.

## Conclusión general

10. Los datos experimentales de densidad a alta presión y alta temperatura se correlacionaron con una ecuación tipo Tait y se modelaron con las ecuaciones de estado PC-SAFT y Peng-Robinson, en los mismos rangos de presión y temperatura. Asimismo, los volúmenes de exceso, y propiedades derivadas (compresibilidad isotérmica, y expansividad isobárica) se determinaron y correlacionaron con la ecuación de Redlich-Kister.

11. Las viscosidades dinámica y cinemática de los compuestos puros y sus mezclas formadas por éteres de glicol y alcoholes, se midieron a presión atmosférica y a diferentes temperaturas utilizando el viscosímetro Stabinger SVM 3000, ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Energética de la Universidad de Burgos (España).

12. Los datos experimentales de viscosidad dinámica y cinemática a presión atmosférica se correlacionaron con una ecuación matemática polinomial.

13. Los datos experimentales sobre viscosidad dinámica a alta presión se obtuvieron utilizando un viscosímetro de cuerpo descendente, ubicado en el Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et Pays de l'Adour (Francia), para los fluidos puros 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol y 2-propanol, y su mezcla binaria, en el rango de temperatura (293,15 - 353,15) K, y en el rango de presión (0, 1 - 70) MPa.

14. Los datos experimentales de viscosidad a alta presión se correlacionaron con la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), en los mismos rangos de presión y temperatura.

15. Por último, esta investigación proporcionó un conjunto de datos sobre propiedades termo-físicas que amplían la literatura limitada sobre los éteres de glicol y sus mezclas como posibles sustitutos de los biocombustibles. Los datos obtenidos a lo largo del trabajo desarrollado han sido publicados en diversos congresos nacionales e internacionales, y en revistas internacionales con alto factor de impacto.

**ANNEXES****Annexe 1 : Résultats expérimentaux d'enthalpie de mélange des fluides complexes****Chapitre 4****III. Mesures des systèmes binaires et ternaires****III.1 Partie 1 : Systèmes binaires : hydrocarbure (1) + hydrocarbure (2)***Tableau A1.1. Données expérimentales d'enthalpie de mélange des systèmes binaires : 1-hexène (1) + heptane (2) et 1-hexène (1) + isooctane (2) à 298.15 K et à 0.1 MPa.*

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>x</i> 1-hexène + (1- <i>x</i> ) heptane							
0.0500	11	0.3001	50	0.5498	61	0.7992	41
0.1004	21	0.3500	55	0.5999	60	0.8500	33
0.1501	29	0.4002	58	0.6492	57	0.9000	23
0.2001	37	0.4496	60	0.6997	53	0.9500	12
0.2505	45	0.5003	61	0.7493	48		
<i>x</i> 1-hexène + (1- <i>x</i> ) isooctane							
0.0495	9	0.2997	45	0.5501	56	0.7996	38
0.1003	18	0.3501	49	0.5997	55	0.8495	31
0.1500	26	0.4002	52	0.6497	53	0.8997	22
0.1996	33	0.4501	55	0.6996	49	0.9499	12
0.2503	40	0.4996	56	0.7499	44		

**Tableau A1.2.** Données expérimentales d'enthalpie de mélange des systèmes binaires : 1-hexène (1) + heptane (2), 1-hexène (1) + isooctane (2), heptane (1) + méthylcyclohexane (2), cyclohexane (1) + heptane (2), isooctane (1) + méthylcyclohexane (2), isooctane (1) + cyclohexane (2) et méthylcyclohexane (1) + cyclohexane (2) à 313.15 K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>x</i> 1-hexène + (1- <i>x</i> ) heptane							
0.0500	9	0.3001	46	0.5501	56	0.7991	37
0.1003	19	0.3499	50	0.5999	55	0.8500	30
0.1500	27	0.4001	53	0.6492	52	0.8999	21
0.2001	34	0.4496	55	0.6996	49	0.9500	11
0.2504	41	0.5002	57	0.7493	44		
<i>x</i> 1-hexène + (1- <i>x</i> ) isooctane							
0.0495	8.	0.2997	42	0.5495	53	0.7996	36
0.1003	17	0.3500	46	0.5993	52	0.8496	30
0.1500	24	0.4002	50	0.6497	50	0.8997	21
0.1996	31	0.4501	51	0.6996	46	0.9499	11
0.2503	37	0.4996	53	0.7499	42		
<i>x</i> Heptane + (1- <i>x</i> ) méthylcyclohexane							
0.0500	6	0.2999	22	0.5500	23	0.7998	11
0.0996	11	0.3505	23	0.5998	22	0.8500	9
0.1499	15	0.4004	24	0.6502	20	0.8994	6
0.1996	18	0.4495	24	0.6999	18	0.9494	3
0.2501	20	0.4994	24	0.7502	14		
<i>x</i> Cyclohexane + (1- <i>x</i> ) heptane							
0.0495	32	0.2998	166	0.5497	227	0.7998	179
0.1003	64	0.3497	184	0.5995	228	0.8498	149
0.1498	93	0.4003	200	0.6495	228	0.8998	110
0.2004	120	0.4495	213	0.6991	219	0.9497	60
0.2496	144	0.4994	222	0.7498	203		
<i>x</i> Isooctane + (1- <i>x</i> ) méthylcyclohexane							
0.0501	9	0.3001	43	0.5500	52	0.7995	31
0.1002	18	0.3501	46	0.5996	49	0.8497	25
0.1500	26	0.3996	48	0.6494	46	0.8999	17
0.1995	33	0.4494	53	0.6994	42	0.9500	9
0.2495	39	0.4995	53	0.7493	37		
<i>x</i> Isooctane + (1- <i>x</i> ) cyclohexane							
0.0497	38	0.3002	163	0.5492	176	0.7992	103
0.0999	73	0.3496	174	0.5992	167	0.8491	81
0.1497	102	0.3993	180	0.6490	156	0.8996	56
0.1997	127	0.4493	182	0.6996	142	0.9504	28
0.2496	147	0.4991	181	0.7497	123		
<i>x</i> Méthylcyclohexane + (1- <i>x</i> ) cyclohexane							
0.0495	4	0.3000	16	0.5502	24	0.7994	18
0.1000	5	0.3503	19	0.5997	24	0.8498	14
0.1496	8	0.3995	21	0.6498	24	0.8999	10
0.2001	11	0.4496	23	0.7000	22	0.9496	5
0.2496	14	0.4995	23	0.7498	20		

### III.2 Partie 2 : Systèmes binaires et ternaires : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) + hydrocarbure (3)

**Tableau A1.3.** Données expérimentales de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires :  
( $x$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  1-hexène) et ( $x$  1-hexène +  $(1-x)$  cyclohexane) à  
298.15 K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x$ 1-hexène + $(1-x)$ cyclohexane							
0.0496	57.7	0.3004	218.2	0.5498	224.6	0.7992	130.3
0.1000	106.3	0.3499	229.8	0.6001	212.9	0.8500	101.6
0.1503	145.6	0.4002	235.6	0.6502	197.1	0.8993	70.5
0.1995	176.5	0.4493	236.5	0.6997	178.0	0.9505	35.7
0.2495	200.7	0.5002	232.8	0.7491	155.9		
$x$ 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol + $(1-x)$ 1-hexène							
0.0500	421.1	0.3001	956.0	0.5497	993.7	0.8000	714.2
0.0996	625.2	0.3497	985.8	0.5992	968.0	0.8495	590.9
0.1492	740.3	0.3991	1004.5	0.6499	928.0	0.9000	429.4
0.1997	851.7	0.4496	1012.2	0.7002	878.2	0.9501	231.2
0.2501	912.8	0.4998	1008.6	0.7503	809.3		

**Tableau A1.4.** Données expérimentales de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires :  
( $x$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  1-hexène), ( $x$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$   
cyclohexane), ( $x$  1-hexène +  $(1-x)$  cyclohexane) à 313.15 K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x$ 1-hexène + $(1-x)$ cyclohexane							
0.0497	54.0	0.2997	201.8	0.5495	207.9	0.8003	120.0
0.1002	99.8	0.3501	212.2	0.5994	196.5	0.8491	94.3
0.1503	135.3	0.3999	217.9	0.6500	181.8	0.9003	64.1
0.1998	164.2	0.4505	218.5	0.6999	164.0	0.9506	32.3
0.2500	185.8	0.5004	214.9	0.7505	143.5		
$x$ 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol + $(1-x)$ 1-hexène							
0.0500	457.7	0.3001	1096.7	0.5495	1137.6	0.7999	773.2
0.0998	696.0	0.3497	1134.7	0.5990	1104.6	0.8494	625.6
0.1492	853.9	0.3991	1156.6	0.6497	1053.9	0.8999	446.6
0.1998	964.7	0.4494	1163.0	0.7001	984.8	0.9501	232.7
0.2501	1042.7	0.4996	1158.1	0.7502	891.1		
$x$ 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol + $(1-x)$ cyclohexane							
0.0501	552.0	0.2994	1161.9	0.5494	1256.0	0.7997	971.2
0.0994	787.4	0.3494	1209.6	0.6001	1234.0	0.8495	811.7
0.1505	922.9	0.3998	1242.2	0.6498	1197.3	0.8998	588.2
0.2006	1022.4	0.4493	1259.4	0.6998	1145.3	0.9505	305.0
0.2498	1099.3	0.5005	1266.0	0.7503	1070.8		

**Tableau A1.5.** Données expérimentales de  $H_{1+23}^E$  à 313.15 K pour l'addition de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol au système binaire : 1-hexène (2) + cyclohexane (3) pour former le système ternaire :  $x_1$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol +  $x_2$  1-hexène +  $(1-x_1-x_2)$  Cyclohexane, et les valeurs de  $H_{123}^E$  obtenues avec l'équation (3.12).

$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$
$x_2/x_3 = 0.2499; H_{13}^E/\text{J.mol}^{-1} = 164.2$					
0.9005	765.8	782.2	0.3994	1234.0	1332.6
0.7998	1042.3	1075.2	0.3007	1130.5	1245.3
0.6995	1182.3	1231.7	0.1995	923.2	1054.6
0.5996	1256.4	1322.2	0.1003	548.2	695.9
0.5000	1275.0	1357.1			
$x_2/x_3 = 0.6669; H_{13}^E/\text{J.mol}^{-1} = 217.6$					
0.9005	765.0	786.7	0.4008	1208.6	1339.0
0.8005	1039.6	1083.0	0.3002	1092.9	1245.2
0.7001	1172.7	1238.0	0.2006	876.3	1050.3
0.6008	1242.3	1329.2	0.1005	509.1	704.8
0.4995	1254.4	1363.3			
$x_2/x_3 = 1.4010; H_{13}^E/\text{J.mol}^{-1} = 200.6$					
0.8995	749.9	770.1	0.4001	1180.6	1300.9
0.8005	1024.9	1064.9	0.3003	1061.9	1202.2
0.7002	1157.9	1218.0	0.2006	842.5	1002.8
0.6000	1223.9	1304.1	0.0995	480.3	660.9
0.5000	1230.8	1331.1			
$x_2/x_3 = 4.0025; H_{13}^E/\text{J.mol}^{-1} = 119.8$					
0.8997	711.1	723.1	0.4000	1134.7	1206.6
0.8000	985.0	1008.9	0.2997	1013.8	1097.7
0.6996	1121.9	1157.9	0.2000	798.7	894.5
0.6000	1180.6	1228.5	0.0997	445.4	553.3
0.4997	1186.5	1246.5			

## III.3 Partie 3 : Systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure

(2)

**Tableau A1.6.** Données expérimentales de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) and 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) à 298.15 K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- $x$ ) 1-hexène							
0.0503	393.2	0.2999	901.8	0.5498	901.6	0.8001	558.2
0.0996	583.0	0.3499	930.6	0.5990	861.3	0.8498	445.5
0.1494	707.2	0.3990	944.0	0.6501	807.2	0.9000	313.2
0.1996	795.4	0.4497	944.2	0.7002	740.3	0.9506	158.6
0.2502	858.2	0.4995	928.4	0.7492	659.8		
$x$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- $x$ ) cyclohexane							
0.0500	464.4	0.3003	1010.8	0.5495	1036.6	0.7999	725.5
0.0997	663.2	0.3498	1044.1	0.5997	1003.2	0.9003	435.9
0.1498	793.8	0.3995	1063.0	0.6501	956.6		
0.2002	889.3	0.4493	1066.6	0.6993	897.9		
0.2501	959.6	0.4994	1057.8	0.7496	823.1		
$x$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- $x$ ) méthylcyclohexane							
0.0499	447.9	0.2998	1016.2	0.5489	1061.8	0.8002	737.3
0.1001	661.2	0.3502	1055.2	0.5994	1030.0	0.8494	605.8
0.1506	797.2	0.3994	1076.6	0.6502	983.6	0.9003	435.8
0.2000	891.7	0.4504	1083.9	0.6999	922.4	0.9500	234.3
0.2498	962.0	0.5003	1079.3	0.7499	841.4		

**Tableau A1.7.** Données expérimentales de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) and 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) à 313.15 K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- $x$ ) 1-hexène							
0.0503	441.1	0.2999	1013.4	0.5498	998.5	0.8000	607.3
0.0996	657.2	0.3498	1044.4	0.5990	952.6	0.8498	480.0
0.1494	798.6	0.3989	1057.2	0.6501	887.9	0.9000	330.7
0.1996	896.9	0.4498	1054.1	0.7002	811.2	0.9506	163.8
0.2502	966.8	0.4996	1038.0	0.7491	720.0		
$x$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- $x$ ) cyclohexane							
0.0496	506.9	0.3004	1219.6	0.5503	1275.2	0.8003	811.1
0.1005	767.6	0.3498	1266.9	0.5996	1231.4	0.8504	640.0
0.1502	935.5	0.4001	1306.3	0.6501	1163.6	0.8999	429.8
0.1999	1057.4	0.4490	1314.1	0.7002	1072.4	0.9503	210.2
0.2496	1149.1	0.4991	1306.0	0.7497	957.4		
$x$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- $x$ ) méthylcyclohexane							
0.0499	498.1	0.2998	1176.8	0.5489	1222.2	0.8002	807.6
0.1001	750.6	0.3502	1219.8	0.5994	1181.6	0.8493	650.6
0.1506	915.6	0.3995	1246.7	0.6502	1121.7	0.9002	458.1
0.2001	1028.9	0.4504	1254.3	0.6999	1042.5	0.9500	236.8
0.2498	1114.2	0.5002	1245.5	0.7499	940.3		

### III.4 Partie 4 : Systèmes binaires et ternaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) + hydrocarbure (3)

**Tableau A1.8.** Données expérimentales de l'enthalpie de mélange des systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) et isooctane (1) + heptane (2) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>x</i> 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- <i>x</i> ) heptane							
<b>298.15 K</b>							
0.0492	465.4	0.3004	997.5	0.5493	1041.0	0.7997	786.4
0.0996	692.1	0.3503	1028.2	0.6000	1014.4	0.8500	673.2
0.1497	811.6	0.3999	1048.3	0.6491	978.7	0.9000	506.6
0.1993	893.6	0.4491	1055.6	0.6992	930.9	0.9495	284.2
0.2500	954.0	0.4994	1052.9	0.7490	868.0		
<b>313.15 K</b>							
0.0492	526.2	0.3004	1220.7	0.5493	1276.9	0.7998	914.5
0.0996	797.7	0.3504	1261.0	0.6002	1243.1	0.8501	753.0
0.1497	967.9	0.4000	1285.0	0.6493	1196.4	0.9000	549.4
0.1993	1081.3	0.4492	1296.0	0.6994	1128.5	0.9495	290.7
0.2501	1162.7	0.4994	1292.3	0.7491	1038.9		
<i>x</i> 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + (1- <i>x</i> ) isooctane							
<b>298.15 K</b>							
0.0500	418.6	0.2996	928.9	0.5504	940.6	0.8003	700.1
0.1008	665.1	0.3505	951.9	0.5994	915.0	0.8496	611.3
0.1506	762.5	0.4004	964.2	0.6501	878.3	0.9004	478.5
0.1996	836.7	0.4495	965.9	0.6998	830.0	0.9501	279.4
0.2493	891.0	0.5004	958.2	0.7499	772.2		
<b>313.15 K</b>							
0.0500	522.3	0.2996	1172.4	0.5504	1199.7	0.8003	870.6
0.1008	789.6	0.3506	1204.3	0.5994	1168.6	0.8496	733.8
0.1506	949.5	0.4004	1225.2	0.6502	1118.3	0.9004	542.1
0.1996	1052.6	0.4495	1228.7	0.7000	1057.9	0.9501	296.1
0.2493	1120.6	0.5004	1222.2	0.7500	977.0		
<i>x</i> isooctane + (1- <i>x</i> ) heptane							
<b>298.15 K</b>							
0.0497	1.5	0.3001	8.9	0.5492	11.1	0.8000	7.0
0.1001	3.4	0.3495	9.6	0.6002	10.3	0.8495	5.4
0.1498	5.6	0.3996	10.1	0.6504	9.7	0.8996	3.9
0.2002	6.4	0.4503	10.7	0.6997	9.0	0.9503	2.0
0.2498	7.7	0.5002	10.7	0.7495	8.3		
<b>313.15 K</b>							
0.0497	1.4	0.3000	5.8	0.5491	6.9	0.7999	4.9
0.1001	3.0	0.3495	6.3	0.6001	7.5	0.8495	3.7
0.1499	3.5	0.3995	6.6	0.6503	6.8	0.8996	2.6
0.2002	4.0	0.4502	7.5	0.6997	6.0	0.9503	1.1
0.2498	4.8	0.5001	7.0	0.7494	5.7		

**Tableau A1.9.** Données expérimentales de  $H_{1+23}^E$  et les valeurs de  $H_{123}^E$  obtenues avec l'équation (3.12) à (298.15 et 313.15) K pour le système ternaire :  $x_1$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $x_2$ heptane +  $(1-x_1-x_2)$ isooctane.

$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$
$x_1$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + $x_2$ heptane + $(1-x_1-x_2)$ isooctane					
<b>298.15 K</b>					
$x_2/x_3 = 0.3236; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 8.0$					
0.1002	701.1	708.3	0.5999	877.5	880.7
0.1995	856.4	862.8	0.6994	793.8	796.2
0.3002	919.2	924.8	0.8002	668.6	670.2
0.3997	940.1	944.9	0.9001	468.5	469.3
0.4999	926.3	930.3			
$x_2/x_3 = 0.6717; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 10.4$					
0.0996	698.9	708.3	0.5994	890.9	895.1
0.1999	862.7	871.0	0.6993	807.4	810.6
0.2995	928.9	936.2	0.8000	680.2	682.3
0.3994	953.2	959.5	0.9002	472.9	473.9
0.4994	940.6	945.8			
$x_2/x_3 = 1.5013; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 10.2$					
0.0998	701.2	710.5	0.5997	911.5	915.6
0.1994	872.6	880.8	0.7001	826.3	829.4
0.2999	944.7	951.8	0.7999	695.3	697.4
0.4000	971.8	977.9	0.8999	480.6	481.6
0.4996	959.5	964.6			
$x_2/x_3 = 5.2150; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 5.5$					
0.0994	701.9	706.8	0.5996	952.0	954.2
0.2002	892.1	896.5	0.6998	862.8	864.5
0.3001	974.4	978.2	0.8000	724.6	725.7
0.4002	1007.4	1010.7	0.9000	491.6	492.1
0.4993	999.4	1002.1			
<b>313.15 K</b>					
$x_2/x_3 = 0.2503; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 4.8$					
0.0995	788.3	792.6	0.5994	1127.8	1129.7
0.2004	1052.7	1056.5	0.6997	1012.4	1013.8
0.3003	1162.7	1166.0	0.8001	832.7	833.6
0.4000	1203.0	1205.8	0.8997	538.4	538.8
0.4993	1190.1	1192.5			
$x_2/x_3 = 0.6669; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 7.0$					
0.0997	796.5	802.9	0.5995	1147.8	1150.6
0.2000	1062.3	1067.9	0.6994	1029.5	1031.6
0.2996	1178.3	1183.2	0.8000	845.0	846.4
0.3995	1223.3	1227.5	0.9002	537.3	538.0
0.4995	1212.2	1215.7			

**Tableau A1.9. (suite)** Données expérimentales de  $H_{1+23}^E$  et les valeurs de  $H_{123}^E$  obtenues avec l'équation (3.12) à (298.15 et 313.15) K pour le système ternaire :  $x_1$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $x_2$ heptane +  $(1-x_1-x_2)$ isooctane.

$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$
$x_1$ 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol + $x_2$ heptane + $(1-x_1-x_2)$ isooctane					
<b>313.15 K</b>					
$x_2/x_3 = 1.4994; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 6.8$					
0.0998	792.1	798.2	0.6000	1159.4	1162.1
0.1996	1064.6	1070.1	0.7004	1039.3	1041.3
0.3001	1186.5	1191.3	0.8001	849.9	851.2
0.4002	1233.5	1237.6	0.9000	528.7	529.4
0.4999	1223.0	1226.3			
$x_2/x_3 = 3.9950; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 4.3$					
0.0998	798.1	802.0	0.5998	1183.0	1184.7
0.2000	1077.2	1080.7	0.6999	1060.6	1061.9
0.3002	1203.1	1206.1	0.7998	866.8	867.6
0.4004	1253.3	1255.8	0.8996	536.8	537.2
0.4996	1246.2	1248.4			

## III.5 Partie 5 : Systèmes binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + alcool (2)

**Tableau A1.10.** Données expérimentales d'enthalpie de mélange des systèmes binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>x</i> 2-méthoxyéthanol + (1- <i>x</i> ) 1-butanol							
<b>298.15 K</b>							
0.0494	123.7	0.3003	538.1	0.5499	629.6	0.8004	412.0
0.0997	237.5	0.3502	580.4	0.6004	610.8	0.8499	329.9
0.1494	334.4	0.3994	609.1	0.6502	579.8	0.8999	233.2
0.1999	416.6	0.4494	627.0	0.6992	537.5	0.9503	121.5
0.2497	483.9	0.5000	633.7	0.7502	480.3		
<b>313.15 K</b>							
0.0494	143.7	0.3003	609.2	0.5498	694.1	0.8003	441.2
0.0997	271.1	0.3501	654.5	0.6003	669.7	0.8498	351.9
0.1493	381.0	0.3994	683.1	0.6500	632.0	0.8998	247.3
0.1999	474.7	0.4492	700.1	0.6991	582.5	0.9503	128.7
0.2497	550.1	0.4999	704.2	0.7501	517.1		
<i>x</i> 2-méthoxyéthanol + (1- <i>x</i> ) 2-butanol							
<b>298.15 K</b>							
0.0496	174.1	0.2997	727.0	0.5495	809.3	0.7999	504.0
0.1001	333.2	0.3497	776.0	0.6000	777.4	0.8504	398.4
0.1500	465.1	0.4004	808.2	0.6498	731.3	0.9003	279.2
0.2006	573.8	0.4504	822.7	0.7002	669.3	0.9505	144.7
0.2505	660.6	0.4996	822.5	0.7497	592.6		
<b>313.15 K</b>							
0.0496	153.7	0.2996	674.0	0.5494	757.5	0.7998	470.8
0.1001	296.2	0.3496	722.2	0.5998	727.7	0.8504	372.7
0.1499	418.3	0.4004	753.4	0.6497	682.8	0.9002	260.2
0.2006	523.8	0.4503	768.4	0.7000	626.5	0.9505	135.7
0.2505	608.5	0.4995	771.0	0.7496	555.8		
<i>x</i> 2-méthoxyéthanol + (1- <i>x</i> ) 1-propanol							
<b>298.15 K</b>							
0.0502	116.5	0.3000	474.2	0.5495	529.9	0.7999	331.0
0.0993	216.2	0.3491	507.0	0.5999	509.4	0.8503	260.5
0.1501	303.1	0.3998	529.8	0.6492	481.2	0.8994	184.4
0.1998	371.9	0.4494	541.2	0.7000	440.2	0.9503	95.3
0.2498	429.9	0.4993	540.8	0.7499	390.4		
<b>313.15 K</b>							
0.0502	124.0	0.2999	503.6	0.5493	557.6	0.7999	344.1
0.0993	228.0	0.3490	537.2	0.5998	535.7	0.8503	270.7
0.1501	320.0	0.3997	559.4	0.6490	502.6	0.8994	191.3
0.1997	395.6	0.4493	570.1	0.7000	458.9	0.9503	99.0
0.2497	456.5	0.4993	568.5	0.7498	406.7		

**III.6 Partie 6 : Systèmes binaires et ternaires : 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) + hydrocarbure (3) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) + hydrocarbure (3)**

**Tableau A1.11.** Données expérimentales d'enthalpie de mélange du système binaire : ( $x$  1-hexène +  $(1-x)$  méthylcyclohexane) à 298.15 K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x$ 1-hexène + $(1-x)$ méthylcyclohexane							
0.0498	13.6	0.2999	49.3	0.5495	56.5	0.7997	35.8
0.0996	21.5	0.3503	53.0	0.5993	54.6	0.8502	28.2
0.1503	30.4	0.3995	55.6	0.6501	51.6	0.8996	19.9
0.2000	38.3	0.4496	57.1	0.6996	47.3	0.9498	10.4
0.2495	44.1	0.4997	57.2	0.7492	41.9		

**Tableau A1.12.** Données expérimentales d'enthalpie de mélange des systèmes binaires : ( $x$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  méthylcyclohexane), ( $x$  méthylcyclohexane +  $(1-x)$  1-hexène) at 313.15 K et à 0.1 MPa.

$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x$ 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol + $(1-x)$ méthylcyclohexane							
0.0494	529.0	0.2997	1108.7	0.5502	1118.3	0.8004	869.9
0.1000	804.1	0.3497	1131.7	0.5997	1093.0	0.8492	772.3
0.1501	972.7	0.3994	1138.9	0.6501	1054.0	0.9004	599.7
0.1999	1039.8	0.4501	1142.0	0.7002	1007.0	0.9497	323.0
0.2493	1083.9	0.5004	1132.8	0.7498	946.3		
$x$ Méthylcyclohexane + $(1-x)$ 1-hexène							
0.0494	9.3	0.2997	41.5	0.5503	50.4	0.8000	34.4
0.1003	17.3	0.3500	44.8	0.6001	48.9	0.8494	28.2
0.1495	24.7	0.4003	47.6	0.6499	46.8	0.9002	20.9
0.2002	31.1	0.4504	49.3	0.6995	43.6	0.9494	16.0
0.2493	36.6	0.5004	50.2	0.7491	39.5		

**Tableau A1.13.** Données expérimentales de  $H_{1+23}^E$  et valeurs de  $H_{123}^E$  obtenues avec l'équation (3.12) à 298.15 K pour les systèmes ternaires :  $x_1 22EEE + x_2 I\text{-Hex} + (1-x_1-x_2)cC6$  et  $x_1 22EEE + x_2 McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$ .

$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$
$x_1 22EEE + x_2 I\text{-Hex} + (1-x_1-x_2)cC6$					
$x_2/x_3 = 0.2500; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 176.8$					
0.0996	654.6	813.8	0.5995	1027.7	1098.5
0.1997	897.0	1038.5	0.6989	904.4	957.6
0.3001	1029.1	1152.9	0.7988	698.7	734.2
0.3992	1089.7	1195.9	0.8993	390.4	408.2
0.4996	1084.8	1173.2			
$x_2/x_3 = 0.6667; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 235.6$					
0.0998	630.7	842.7	0.5994	972.0	1066.4
0.1994	864.3	1052.9	0.6991	844.0	914.9
0.2998	991.2	1156.2	0.7989	643.6	691.0
0.3996	1042.7	1184.2	0.9004	331.5	354.9
0.5000	1035.2	1153.0			
$x_2/x_3 = 1.5000; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 212.8$					
0.0998	610.3	801.9	0.6002	929.1	1014.2
0.2000	836.4	1006.6	0.7004	801.4	865.1
0.3003	957.2	1106.0	0.8002	603.3	645.8
0.3995	1002.3	1130.1	0.8996	332.1	353.5
0.4998	992.5	1098.9			
$x_2/x_3 = 4.0000; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 129.9$					
0.0998	597.9	714.8	0.5999	892.9	944.8
0.1992	813.7	917.7	0.6990	771.4	810.4
0.2996	927.7	1018.7	0.8002	577.2	603.1
0.3994	972.2	1050.2	0.8991	315.6	328.7
0.5000	959.7	1024.6			
$x_1 22EEE + x_2 McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$					
$x_2/x_3 = 0.2500; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 35.6$					
0.0998	601.8	633.9	0.5997	909.6	923.9
0.1999	826.3	854.8	0.6993	788.5	799.2
0.3003	939.3	964.3	0.8005	595.2	602.3
0.3994	987.1	1008.5	0.9002	332.1	335.7
0.5002	975.7	993.5			
$x_2/x_3 = 0.6667; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 54.5$					
0.1001	621.1	670.2	0.5993	949.6	971.5
0.1992	849.7	893.3	0.7003	827.4	843.7
0.2998	968.3	1006.5	0.7997	633.7	644.6
0.4005	1018.3	1051.0	0.9006	356.4	361.8
0.4999	1010.9	1038.1			

**Tableau A1.13. (suite)** Données expérimentales de  $H_{1+23}^E$  et valeurs de  $H_{123}^E$  obtenues avec l'équation (3.12) à 298.15 K pour les systèmes ternaires :  $x_1 22EEE + x_2 I\text{-Hex} + (1-x_1-x_2)cC6$  et  $x_1 22EEE + x_2 McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$ .

$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$
$x_1 22EEE + x_2 McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$					
$x_2/x_3 = 1.5000; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 55.7$					
0.1006	639.8	689.8	0.6004	985.0	1007.2
0.1999	870.7	915.2	0.6997	866.5	883.2
0.2994	991.3	1030.3	0.8004	667.9	679.0
0.4002	1048.1	1081.5	0.8995	382.6	388.2
0.4996	1044.6	1072.5			
$x_2/x_3 = 4.0000; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 38.0$					
0.0996	653.1	687.3	0.5998	1014.6	1029.8
0.1992	887.0	917.4	0.7005	898.1	909.5
0.3002	1011.3	1037.9	0.7995	706.6	714.2
0.3997	1069.3	1092.1	0.8998	405.1	408.9
0.4991	1070.7	1089.7			

**Tableau A1.14.** Données expérimentales de  $H_{1+23}^E$  et les valeurs de  $H_{123}^E$  obtenues avec l'équation de (3.12) à 313.15 K pour les systèmes ternaires :  $x_1 22EEE + x_2 I\text{-Hex} + (1-x_1-x_2)cC6$ ,  $x_1 22EEE + x_2 McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$  et  $x_1 22MEE + x_2 McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$ .

$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$
$x_1 22EEE + x_2 I\text{-Hex} + (1-x_1-x_2)cC6$					
$x_2/x_3 = 0.2500; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 164.2$					
0.0996	732.1	879.9	0.5999	1140.3	1206.0
0.1998	1012.4	1143.8	0.6991	985.2	1034.7
0.3003	1162.1	1277.0	0.7990	736.4	769.4
0.3996	1226.9	1325.4	0.8993	404.0	420.5
0.4999	1215.7	1297.9			
$x_2/x_3 = 0.6667; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 217.6$					
0.0998	703.2	899.1	0.5994	1074.4	1161.6
0.1994	973.7	1147.9	0.6990	924.1	989.6
0.2998	1110.8	1263.2	0.7988	685.9	729.7
0.3996	1165.5	1296.1	0.9002	366.5	388.2
0.5000	1151.9	1260.6			
$x_2/x_3 = 1.5000; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 196.6$					
0.0997	680.1	857.1	0.6001	1014.0	1092.6
0.1998	938.9	1096.2	0.7003	866.1	925.1
0.3002	1064.8	1202.4	0.8001	641.6	680.9
0.3993	1114.2	1232.3	0.8996	348.8	368.5
0.4997	1096.7	1195.1			
$x_2/x_3 = 3.9875; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 120.1$					
0.0997	661.4	769.5	0.5996	973.3	1021.4
0.1990	909.1	1005.3	0.6987	829.4	865.6
0.2993	1028.0	1112.2	0.8000	608.6	632.7
0.3991	1074.3	1146.5	0.8989	308.0	320.2
0.4996	1052.4	1112.4			
$x_1 22EEE + x_2 McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$					
$x_2/x_3 = 0.2502; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 31.3$					
0.0998	668.2	696.3	0.5997	989.4	1001.9
0.1999	915.4	940.4	0.6993	850.2	859.6
0.3003	1037.7	1059.6	0.8005	638.7	645.0
0.3994	1082.8	1101.5	0.9003	354.8	357.9
0.5002	1066.0	1081.6			
$x_2/x_3 = 0.6669; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 47.5$					
0.1002	682.0	724.7	0.5992	1023.7	1042.7
0.1992	935.2	973.2	0.7002	885.6	899.8
0.2997	1060.6	1093.8	0.7996	671.4	680.9
0.4004	1110.2	1138.7	0.9006	373.8	378.5
0.4997	1098.0	1121.8			

**Tableau A1.14. (suite)** Données expérimentales de  $H_{1+23}^E$  et les valeurs de  $H_{123}^E$  obtenues avec l'équation de (3.12) à 313.15 K pour les systèmes ternaires :  $x_122EEE + x_2I\text{-Hex} + (1-x_1-x_2)cC6$ ,  $x_122EEE + x_2McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$  et  $x_122MEE + x_2McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$ .

$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$x_1$	$H_{1+23}^E/\text{J.mol}^{-1}$	$H_{123}^E/\text{J.mol}^{-1}$
$x_122EEE + x_2McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$					
$x_2/x_3 = 1.4994; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 49.1$					
0.1006	693.1	737.2	0.6001	1055.4	1075.0
0.1998	954.1	993.4	0.6995	914.0	928.7
0.2991	1079.4	1113.8	0.8003	684.4	694.2
0.3999	1133.0	1162.4	0.8995	385.9	390.8
0.4993	1125.2	1149.8			
$x_2/x_3 = 4.0025; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 34.5$					
0.0996	708.1	739.2	0.5997	1087.9	1101.7
0.1992	970.7	998.3	0.7004	952.4	962.7
0.3001	1105.7	1129.9	0.7994	737.0	743.9
0.3995	1163.5	1184.2	0.8998	418.8	422.3
0.4989	1158.1	1175.4			
$x_122MEE + x_2McC6 + (1-x_1-x_2)I\text{-Hex}$					
$x_2/x_3 = 0.2350; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 30.1$					
0.0998	721.3	748.4	0.5997	1147.6	1159.7
0.2000	1005.9	1030.0	0.7006	1026.6	1035.6
0.3004	1136.6	1157.6	0.8003	814.3	820.3
0.3995	1194.7	1212.7	0.9001	459.7	462.8
0.5002	1200.1	1215.1			
$x_2/x_3 = 0.6445; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 47.1$					
0.1003	755.8	798.2	0.5994	1175.0	1193.8
0.1993	1027.4	1065.1	0.7003	1061.4	1075.5
0.3000	1157.1	1190.1	0.7997	856.7	866.2
0.4007	1220.1	1248.3	0.9005	487.9	492.6
0.5000	1227.7	1251.2			
$x_2/x_3 = 1.5006; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 49.1$					
0.1007	776.1	820.2	0.6004	1184.7	1204.3
0.2000	1035.9	1075.2	0.6998	1082.3	1097.0
0.2994	1158.6	1192.9	0.8004	891.9	901.7
0.4003	1221.7	1251.1	0.8996	525.4	530.3
0.4997	1229.7	1254.2			
$x_2/x_3 = 4.0226; H_{23}^E/\text{J.mol}^{-1} = 34.4$					
0.0995	786.8	817.8	0.5999	1167.6	1181.3
0.2006	1021.5	1048.9	0.6992	1074.2	1084.6
0.3002	1141.0	1165.1	0.7996	908.4	915.3
0.3997	1203.6	1224.2	0.8999	551.0	554.5
0.4991	1208.7	1225.9			

**Annexe 2 : Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction des fluides complexes**  
**Chapitre 7**

**II. Résultats expérimentaux de la masse volumique, la vitesse du son, la viscosité dynamique et cinématique, et l'indice de réfraction à pression atmosphérique des composés purs et leurs mélanges**

**II.3 Résultats expérimentaux**

**II.3.1 Partie 1 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2)**

*Tableau A2.1. Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , vitesse du son,  $u$ , compressibilité isentropique,  $k_s$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour les systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.*

$x_1$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$u/(\text{m}/\text{s})$	$k_s/(10^{12} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$n_D$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)				
$T = 298.15 \text{ K}$				
0.1000	0.702375	1083.1	1213.6	1.389458
0.2001	0.736177	1102.9	1116.7	1.394042
0.2982	0.769020	1126.7	1024.4	1.398513
0.3978	0.801692	1154.2	936.4	1.403062
0.4987	0.834178	1185.9	852.4	1.407231
0.5983	0.865600	1220.5	775.5	1.411291
0.6986	0.896627	1258.0	704.8	1.415124
0.7986	0.926739	1296.6	641.9	1.418893
0.8992	0.956361	1336.5	585.4	1.422262
$T = 313.15 \text{ K}$				
0.0985	0.687360	1018.3	1402.9	1.381488
0.1973	0.720852	1040.3	1281.8	1.386402
0.2965	0.753962	1065.8	1167.6	1.391249
0.3956	0.786616	1094.9	1060.4	1.396037
0.4972	0.819385	1128.3	958.7	1.400578
0.5966	0.850855	1163.8	867.7	1.404744
0.6971	0.882083	1202.3	784.3	1.408673
0.7993	0.913054	1242.8	709.1	1.412504
0.9008	0.942998	1283.8	643.5	1.416098
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)				
$T = 298.15 \text{ K}$				
0.1010	0.796389	1245.7	809.2	1.421767
0.1994	0.819026	1246.4	785.9	1.421262
0.2988	0.841386	1251.6	758.7	1.421106
0.3983	0.863225	1260.9	728.7	1.421201
0.5006	0.885085	1274.2	695.9	1.421512
0.5995	0.905727	1289.9	663.6	1.421987

**Tableau A2.1. (suite)** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , vitesse du son,  $u$ , compressibilité isentropique,  $k_s$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour les systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2) et 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$u/(\text{m}/\text{s})$	$k_s/(10^{12} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$n_D$
0.6987	0.926040	1308.4	630.8	1.422643
0.7987	0.946061	1329.3	598.2	1.423464
0.8992	0.965887	1352.3	566.1	1.424416
$T = 313.15 \text{ K}$				
0.1000	0.781592	1176.4	924.5	1.413514
0.1991	0.804378	1179.6	893.5	1.413311
0.2980	0.826736	1187.8	857.4	1.413489
0.3973	0.848655	1199.3	819.2	1.414002
0.4979	0.870383	1214.4	779.1	1.414491
0.5985	0.891575	1232.2	738.7	1.415291
0.6964	0.911819	1252.1	699.6	1.416101
0.7968	0.932141	1274.4	660.6	1.417105
0.8992	0.952431	1298.9	622.3	1.418236
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)				
$T = 298.15 \text{ K}$				
0.0487	0.774894	1213.5	876.4	1.419934
0.1007	0.786122	1214.8	862.0	1.419794
0.2001	0.807959	1220.4	831.1	1.419858
0.2992	0.829866	1229.4	797.3	1.420136
0.3988	0.851849	1241.5	761.6	1.420553
0.5000	0.874193	1257.0	723.9	1.421087
0.5985	0.895948	1275.1	686.5	1.421742
0.6990	0.918158	1296.6	647.9	1.422478
0.7997	0.940518	1321.0	609.3	1.423367
0.9018	0.963274	1348.3	571.1	1.424383
$T = 313.15 \text{ K}$				
0.0500	0.761894	1149.4	993.5	1.412260
0.0996	0.772450	1151.3	976.6	1.412178
0.1983	0.793978	1158.6	938.3	1.412396
0.2974	0.815794	1169.0	897.0	1.412881
0.3975	0.837916	1182.7	853.3	1.413511
0.4978	0.860099	1199.5	808.1	1.414196
0.5970	0.882079	1218.9	763.1	1.415049
0.6974	0.904339	1241.3	717.6	1.416037
0.7972	0.926589	1266.4	672.9	1.417052
0.8997	0.949486	1294.6	628.5	1.418198

**Tableau A2.2.** Ensembles de paramètres  $A_i$ , avec des écarts-types  $\sigma$ , utilisés pour la corrélation de la masse volumique, de la vitesse du son, de l'indice de réfraction et de la compressibilité isentropique en utilisant l'équation mathématique polynomiale pour les systèmes binaires étudiés à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa.

	$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)						
$\rho$	298.15	0.668391	0.343148	-0.017041	-0.009310	$8 \cdot 10^{-8}$
	313.15	0.654003	0.342456	-0.015459	-0.009262	$1 \cdot 10^{-7}$
$u$	298.15	1063.668	176.767	139.749	-	$4 \cdot 10^1$
	313.15	996.941	201.203	129.048	-	$4 \cdot 10^1$
$n_D$	298.15	1.384951	0.046022	0.000020	-0.005585	$5 \cdot 10^{-8}$
	313.15	1.376295	0.053500	-0.009065	-0.001362	$4 \cdot 10^{-8}$
$K_s$	298.15	1319.277	-1085.072	298.983	-	$3 \cdot 10^1$
	313.15	1533.098	-1360.244	413.171	-	$1 \cdot 10^1$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)						
$\rho$	298.15	0.773591	0.231994	-0.017624	-0.002801	$4 \cdot 10^{-7}$
	313.15	0.759269	0.229286	-0.009121	-0.007683	$5 \cdot 10^{-7}$
$u$	298.15	1249.793	-35.230	165.444	-	$7 \cdot 10^1$
	313.15	1176.925	-0.876	151.159	-	$6 \cdot 10^1$
$n_D$	298.15	1.423279	-0.014645	0.026915	-0.010194	$2 \cdot 10^{-7}$
	313.15	1.414876	-0.012452	0.029168	-0.012300	$4 \cdot 10^{-7}$
$K_s$	298.15	829.168	-229.031	-69.939	-	$2 \cdot 10^2$
	313.15	952.710	-320.928	-50.916	-	$3 \cdot 10^2$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)						
$\rho$	298.15	0.764634	0.215269	0.009195	-0.003955	$4 \cdot 10^{-7}$
	313.15	0.751552	0.211327	0.017052	-0.008169	$4 \cdot 10^{-7}$
$u$	298.15	1213.021	10.606	154.331	-	9
	313.15	1147.835	29.978	147.512	-	$1 \cdot 10^1$
$n_D$	298.15	1.420273	-0.004590	0.014695	-0.005003	$1 \cdot 10^{-7}$
	313.15	1.412602	-0.003953	0.017616	-0.006927	$2 \cdot 10^{-7}$
$K_s$	298.15	891.095	-307.221	-52.265	-	$9 \cdot 10^1$
	313.15	1012.743	-389.077	-41.432	-	$1 \cdot 10^2$

**Tableau A2.3.** Ensembles de paramètres  $A_i$ , avec écarts types  $\sigma$ , utilisés pour la corrélation du volume d'excès, la variation de compressibilité isentropique et la variation d'indice de réfraction en utilisant l'équation de Redlich-Kister pour les mélanges binaires étudiés à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa.

	$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + 1-hexène (2)					
$V^E$	298.15	-0.962002	-0.799170	0.606955	$8 \cdot 10^{-4}$
	313.15	-1.117652	-0.765248	0.818563	$1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta K_s$	298.15	-300.324	-36.4920	3.22198	1.5
	313.15	-413.242	-17.1097	5.19986	1.4
$\Delta n_D$	298.15	0.008351	0.002943	-0.001779	$3 \cdot 10^{-8}$
	313.15	0.011151	0.000618	-0.001896	$2 \cdot 10^{-8}$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + cyclohexane (2)					
$V^E$	298.15	3.541595	-1.054148	0.981825	$4 \cdot 10^{-3}$
	313.15	3.707834	-1.440388	1.145679	$5 \cdot 10^{-3}$
$\Delta K_s$	298.15	69.3073	-89.6342	40.8229	4.7
	313.15	51.3787	-104.0500	54.5750	5.8
$\Delta n_D$	298.15	-0.011690	0.005490	-0.004468	$7 \cdot 10^{-8}$
	313.15	-0.010791	0.006647	-0.006630	$1 \cdot 10^{-7}$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + méthylcyclohexane (2)					
$V^E$	298.15	2.501474	-0.781692	1.163732	$6 \cdot 10^{-3}$
	313.15	2.694960	-1.170771	1.274012	$8 \cdot 10^{-3}$
$\Delta K_s$	298.15	51.3235	-65.2277	27.4751	5.8
	313.15	41.5852	-78.5706	37.5434	7.4
$\Delta n_D$	298.15	-0.007352	0.003080	-0.003967	$7 \cdot 10^{-8}$
	313.15	-0.007438	0.004164	-0.004891	$1 \cdot 10^{-7}$

## II.3.3 Partie 2 : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + hydrocarbure (2) + hydrocarbure

(3)

**Tableau A2.4.** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , vitesse du son,  $u$ , compressibilité isentropique,  $k_s$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour les systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) et isooctane (1) + heptane (2) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$u/(\text{m}/\text{s})$	$k_s/(10^{12}.\text{Pa}^{-1})$	$n_D$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)				
<b><math>T = 298.15 \text{ K}</math></b>				
0.0999	0.711626	1094.8	1172.5	1.3916
0.1985	0.736819	1108.3	1105.0	1.3947
0.2999	0.763801	1124.6	1035.2	1.3981
0.3987	0.791274	1144.5	964.8	1.4016
0.4968	0.819648	1169.5	892.0	1.4051
0.5975	0.849924	1200.8	816.0	1.4088
0.6973	0.881262	1237.8	740.6	1.4128
0.7985	0.91437	1280.4	667.1	1.4168
0.8996	0.948946	1327.1	598.3	1.4211
<b><math>T = 313.15 \text{ K}</math></b>				
0.0986	0.698525	1033.7	1339.7	1.3843
0.1973	0.723488	1049.0	1256.0	1.3875
0.2975	0.750092	1067.1	1170.7	1.3908
0.3979	0.777862	1089.0	1084.0	1.3945
0.4965	0.806249	1115.3	997.2	1.3981
0.5967	0.836336	1147.0	908.8	1.4022
0.6974	0.867831	1184.4	821.5	1.4065
0.7974	0.900585	1226.9	737.6	1.4107
0.8995	0.935380	1274.2	658.4	1.4150
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2)				
<b><math>T = 298.15 \text{ K}</math></b>				
0.0996	0.706305	1137.3	1094.7	1.3881
0.1996	0.734623	1147.2	1034.4	1.3917
0.2983	0.763263	1160.2	973.3	1.3955
0.3971	0.792539	1176.9	911.0	1.3993
0.4965	0.822458	1198.2	846.9	1.4034
0.5969	0.853477	1224.7	781.2	1.4075
0.6981	0.885296	1256.6	715.4	1.4119
0.7976	0.917154	1292.1	653.1	1.4162
0.8996	0.950846	1332.8	592.0	1.4208
<b><math>T = 313.15 \text{ K}</math></b>				
0.0986	0.692797	1074.8	1249.5	1.3804
0.1978	0.720582	1086.2	1176.2	1.3841
0.2975	0.749409	1101.1	1100.6	1.3879
0.3967	0.778679	1119.5	1024.7	1.3919
0.4962	0.808703	1142.1	948.0	1.3962
0.5960	0.839394	1169.4	871.1	1.4005
0.6964	0.871017	1201.7	795.0	1.4050

**Tableau A2.4. (suite)** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , vitesse du son,  $u$ , compressibilité isentropique,  $k_s$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour les systèmes binaires : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2), 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2) et isooctane (1) + heptane (2) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$u/(\text{m}/\text{s})$	$k_s/(10^{12} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$n_D$
0.7975	0.903572	1238.6	721.5	1.4098
0.8987	0.936939	1279.5	651.9	1.4144
isooctane (1) + heptane (2)				
<b><math>T = 298.15 \text{ K}</math></b>				
0.0995	0.680504	1125.9	1159.1	1.3856
0.2003	0.681470	1121.1	1167.6	1.3860
0.2995	0.682362	1116.1	1176.5	1.3865
0.4006	0.683244	1111.1	1185.5	1.3869
0.5008	0.684087	1106.4	1194.3	1.3873
0.6000	0.684897	1101.6	1203.1	1.3876
0.7004	0.685667	1096.8	1212.3	1.3880
0.8002	0.686404	1092.1	1221.5	1.3883
0.9000	0.687113	1087.4	1230.9	1.3887
<b><math>T = 313.15 \text{ K}</math></b>				
0.1008	0.667691	1062.1	1327.6	1.3779
0.2005	0.668686	1057.4	1337.5	1.3784
0.3010	0.669641	1052.6	1347.9	1.3788
0.4013	0.670567	1048.0	1357.8	1.3793
0.5000	0.671431	1043.2	1368.5	1.3797
0.6002	0.672283	1038.7	1378.6	1.3801
0.6996	0.673075	1034.1	1389.5	1.3805
0.7992	0.673861	1029.5	1400.1	1.3808
0.9001	0.674613	1025.1	1410.7	1.3812

**Tableau A2.5.** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , vitesse du son,  $u$ , compressibilité isentropique,  $k_s$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour le système ternaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	$u(\text{m/s})$	$k_s/(10^{12}.\text{Pa}^{-1})$	$n_D$
<b>298.15 K</b>						
0.0000	0.0000	1.0000	0.679527	1130.8	1150.8	1.3851
0.0986	0.0986	0.8028	0.706691	1132.5	1103.3	1.3885
0.1009	0.2003	0.6988	0.707983	1127.7	1110.8	1.3890
0.0984	0.3005	0.6011	0.708012	1122.7	1120.5	1.3894
0.1003	0.3977	0.5021	0.709066	1118.3	1127.7	1.3898
0.1003	0.4977	0.4020	0.709672	1113.6	1136.3	1.3902
0.0995	0.5996	0.3009	0.710034	1108.7	1145.7	1.3905
0.0992	0.6992	0.2016	0.710474	1104.2	1154.4	1.3909
0.0980	0.8014	0.1005	0.710686	1099.2	1164.5	1.3912
0.2031	0.0980	0.6988	0.735947	1142.7	1040.6	1.3923
0.2006	0.1996	0.5999	0.735611	1137.6	1050.5	1.3926
0.2009	0.2986	0.5005	0.736053	1132.6	1059.2	1.3929
0.1996	0.3998	0.4006	0.736008	1127.7	1068.5	1.3933
0.1969	0.5002	0.3029	0.735592	1122.5	1078.8	1.3936
0.1985	0.6006	0.2010	0.736305	1117.9	1086.7	1.3940
0.1996	0.7005	0.0999	0.736870	1113.3	1094.9	1.3945
0.2981	0.0997	0.6023	0.763302	1155.2	981.7	1.3958
0.2983	0.1998	0.5019	0.763423	1150.1	990.3	1.3963
0.2988	0.2996	0.4016	0.763588	1145.1	998.7	1.3968
0.2985	0.3997	0.3018	0.763448	1139.8	1008.2	1.3971
0.2996	0.4985	0.2019	0.763735	1134.8	1016.7	1.3974
0.2994	0.6017	0.0989	0.763664	1129.6	1026.2	1.3978
0.3981	0.0999	0.5019	0.792434	1171.8	919.1	1.3997
0.3982	0.1996	0.4022	0.792197	1166.3	927.9	1.4001
0.4002	0.2996	0.3002	0.792681	1161.6	935.0	1.4005
0.3975	0.4011	0.2014	0.791512	1155.4	946.5	1.4008
0.3989	0.5003	0.1009	0.791616	1150.4	954.5	1.4012
0.4986	0.0997	0.4018	0.822476	1193.3	853.9	1.4037
0.4971	0.2012	0.3017	0.821455	1187.2	863.8	1.4040
0.4968	0.3010	0.2022	0.820738	1181.2	873.3	1.4044
0.4989	0.4002	0.1009	0.820793	1176.0	881.0	1.4048
0.5978	0.0998	0.3024	0.852643	1219.3	788.9	1.4079
0.5972	0.2017	0.2011	0.851541	1213.0	798.1	1.4081
0.5984	0.3006	0.1010	0.850958	1207.5	806.0	1.4085
0.6986	0.0993	0.2022	0.883993	1250.9	723.0	1.4121
0.6983	0.2010	0.1007	0.882648	1244.5	731.5	1.4124
0.7996	0.1004	0.1000	0.916130	1287.0	659.0	1.4165
1.0000	0.0000	0.0000	0.984741	1376.7	535.8	1.4255

**Tableau A2.5. (suite)** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , vitesse du son,  $u$ , compressibilité isentropique,  $k_s$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour le système ternaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	$u(\text{m/s})$	$k_s/(10^{12}.\text{Pa}^{-1})$	$n_D$
0.0000	1.0000	0.0000	0.687795	1082.7	1240.3	1.3889
<b>313.15 K</b>						
0.0000	0.0000	1.0000	0.666644	1066.9	1317.7	1.3773
0.1006	0.0999	0.7995	0.694182	1070.4	1257.4	1.3812
0.0967	0.2012	0.7021	0.693908	1065.4	1269.7	1.3815
0.0987	0.3000	0.6013	0.695099	1060.9	1278.1	1.3819
0.0990	0.4002	0.5008	0.695796	1056.3	1288.0	1.3822
0.0993	0.4984	0.4023	0.696519	1051.9	1297.4	1.3827
0.0984	0.6004	0.3012	0.696814	1047.2	1308.8	1.3831
0.0987	0.6992	0.2021	0.697544	1042.8	1318.4	1.3834
0.1025	0.7977	0.0997	0.698956	1038.7	1326.2	1.3839
0.2005	0.0988	0.7007	0.722058	1082.3	1182.2	1.3848
0.1978	0.1999	0.6023	0.721746	1077.1	1194.4	1.3851
0.1987	0.2997	0.5016	0.722251	1072.5	1203.8	1.3856
0.1984	0.3992	0.4024	0.722669	1067.8	1213.6	1.3859
0.1984	0.4993	0.3024	0.722935	1063.1	1223.9	1.3864
0.1989	0.6011	0.2000	0.723404	1058.5	1233.7	1.3868
0.1992	0.6997	0.1012	0.723714	1054.0	1243.9	1.3871
0.2978	0.1006	0.6016	0.749769	1096.5	1109.3	1.3884
0.2986	0.1999	0.5015	0.750084	1091.6	1118.8	1.3889
0.2984	0.2987	0.4029	0.750115	1086.8	1128.6	1.3893
0.2970	0.4006	0.3025	0.749834	1081.6	1140.0	1.3898
0.2975	0.5011	0.2014	0.750071	1076.9	1149.6	1.3901
0.2995	0.6003	0.1002	0.750647	1072.4	1158.5	1.3905
0.3977	0.1002	0.5021	0.778969	1114.6	1033.4	1.3926
0.3981	0.1995	0.4024	0.778918	1109.7	1042.5	1.3929
0.3985	0.3005	0.3010	0.778694	1104.5	1052.8	1.3932
0.3986	0.4008	0.2006	0.778501	1099.3	1063.0	1.3937
0.3992	0.5008	0.1000	0.778427	1094.3	1072.8	1.3940
0.4974	0.1002	0.4024	0.808671	1137.2	956.3	1.3968
0.4985	0.2012	0.3003	0.808476	1131.9	965.4	1.3971
0.4984	0.3002	0.2014	0.807917	1126.5	975.4	1.3976
0.4990	0.4006	0.1004	0.807552	1121.3	985.0	1.3979
0.5982	0.0990	0.3028	0.839393	1164.7	878.2	1.4012
0.5977	0.2003	0.2021	0.838348	1158.6	888.6	1.4015
0.5982	0.3010	0.1008	0.837691	1153.3	897.5	1.4019
0.6991	0.0987	0.2022	0.870842	1197.1	801.3	1.4056
0.6984	0.2005	0.1011	0.869762	1191.5	809.9	1.4059
0.8007	0.0986	0.1008	0.903246	1234.3	726.6	1.4104
1.0000	0.0000	0.0000	0.971092	1324.1	587.4	1.4193

**Tableau A2.5. (suite)** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , vitesse du son,  $u$ , compressibilité isentropique,  $k_s$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour le système ternaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2) + heptane (3) à (298.15 et 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u(\text{m/s})$	$k_s/(10^{12}\cdot\text{Pa}^{-1})$	$n_D$
0.0000	1.0000	0.0000	0.675321	1020.5	1422.0	1.3818

**Tableau A2.6.** Ensembles de paramètres  $A_i$ , avec des écarts-types  $\sigma$ , utilisés pour la corrélation de la masse volumique, de la vitesse du son, de l'indice de réfraction et de la compressibilité isentropique en utilisant l'équation mathématique polynomiale pour les systèmes binaires étudiés à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa.

	$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)						
$\rho$	298.15	0.687632	0.237113	0.054439	0.005486	$1.3 \cdot 10^{-7}$
	313.15	0.675135	0.233979	0.058559	0.003354	$1.7 \cdot 10^{-7}$
$u$	298.15	1085.497	54.443	236.772	-	$2.6 \cdot 10^1$
	313.15	1022.893	77.048	223.861	-	$2.0 \cdot 10^1$
$k_s$	298.15	1244.238	-710.413	-5.582	-	$2.0 \cdot 10^2$
	313.15	1427.107	-890.600	42.993	-	$2.3 \cdot 10^2$
$n_D$	298.15	1.388864	0.027662	0.010735	-0.001846	$7.7 \cdot 10^{-8}$
	313.15	1.381799	0.025023	0.019956	-0.007468	$4.4 \cdot 10^{-8}$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane (2)						
$\rho$	298.15	0.679294	0.270770	0.035608	-0.001055	$2.8 \cdot 10^{-7}$
	313.15	0.666412	0.266475	0.042335	-0.004234	$2.7 \cdot 10^{-7}$
$u$	298.15	1132.010	26.501	218.145	-	$0.5 \cdot 10^1$
	313.15	1067.864	46.979	209.217	-	$0.3 \cdot 10^1$
$k_s$	298.15	1155.688	-621.997	-3.448	-	$1.3 \cdot 10^2$
	313.15	1323.910	-774.187	31.257	-	$1.8 \cdot 10^2$
$n_D$	298.15	1.385005	0.031319	0.013189	-0.004121	$7.4 \cdot 10^{-8}$
	313.15	1.377246	0.031528	0.015757	-0.005253	$3.1 \cdot 10^{-8}$
isooctane (1) + heptane (2)						
$\rho$	298.15	0.679525	0.010037	-0.001906	0.000137	$1.9 \cdot 10^{-10}$
	313.15	0.666642	0.010594	-0.002138	0.000224	$1.7 \cdot 10^{-10}$
$u$	298.15	1130.864	-49.735	1.594	-	$1.9 \cdot 10^{-2}$
	313.15	1066.978	-48.214	1.744	-	$3.5 \cdot 10^{-2}$
$k_s$	298.15	1150.781	84.095	5.384	-	$1.1 \cdot 10^{-1}$
	313.15	1317.612	98.421	5.833	-	$2.7 \cdot 10^{-1}$
$n_D$	298.15	1.385128	0.004829	-0.001197	1.385128	$4.4 \cdot 10^{-10}$
	313.15	1.377312	0.006231	-0.004424	0.002670	$1.8 \cdot 10^{-8}$

**Tableau A2.7.** Ensembles de paramètres  $A_i$ , avec écarts types  $\sigma$ , utilisés pour la corrélation du volume d'excès, la variation de compressibilité isentropique et la variation d'indice de réfraction en utilisant l'équation de Redlich-Kister pour les mélanges binaires étudiés à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa.

	$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + isooctane (2)					
$V^E$	298.15	0.751654	-0.892563	0.842791	$2.4 \cdot 10^{-3}$
	313.15	0.750854	-1.191493	1.015646	$4.2 \cdot 10^{-3}$
$\Delta k_s$	298.15	5.24584	-83.29201	-66.01952	1.9
	313.15	-42.6714	-91.47755	-50.77047	0.7
$\Delta n_D$	298.15	-0.008022	0.001186	-0.002357	$4.7 \cdot 10^{-8}$
	313.15	-0.008856	0.003889	-0.000050	$4.6 \cdot 10^{-8}$
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (1) + heptane(2)					
$V^E$	298.15	1.707378	-0.783253	1.202913	$3.2 \cdot 10^{-3}$
	313.15	1.843444	-1.156068	1.265131	$4.0 \cdot 10^{-3}$
$\Delta k_s$	298.15	3.09671	-72.85095	-16.80397	0.7
	313.15	-30.97982	-87.11124	-5.526994	0.9
$\Delta n_D$	298.15	-0.007059	0.002279	-0.002926	$2.3 \cdot 10^{-8}$
	313.15	-0.007954	0.002746	-0.001187	$2.4 \cdot 10^{-8}$
isooctane (1) + heptane (2)					
$V^E$	298.15	-0.162309	-0.004077	-0.000232	$9.1 \cdot 10^{-6}$
	313.15	-0.183865	0.002506	-0.008210	$8.7 \cdot 10^{-6}$
$\Delta k_s$	298.15	-5.299619	0.362914	-1.877018	0.1
	313.15	-5.945873	-0.003194	-1.735363	0.3
$\Delta n_D$	298.15	0.000852	-0.000122	-0.000003	$3.9 \cdot 10^{-10}$
	313.15	0.000392	-0.001509	-0.000808	$1.6 \cdot 10^{-8}$

**Tableau A2.8.** Coefficients  $A_{ij}$  nécessaires pour la corrélation des données expérimentales en utilisant l'équation polynomiale pour le système ternaire étudié à  $T = (298,15 \text{ et } 313,15) \text{ K}$  et à  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

	T/K	$A_{(12)1}$	$A_{(12)2}$	$A_{(12)3}$	$A_{(12)4}$	$A_{(13)1}$	$A_{(13)2}$	$A_{(13)3}$	$A_{(13)4}$	$A_{(23)1}$	$A_{(23)2}$	$A_{(23)3}$	$A_{(23)4}$	$\sigma$
$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	298.15	0.94591	0.01213	0.04785	-0.02111	0.66648	0.04578	-0.04801	0.02353	0.68409	0.02328	-0.05273	0.02485	$6.2 \cdot 10^{-5}$
	313.15	0.93102	0.00965	0.05960	-0.02916	0.65799	0.02397	-0.01236	0.00580	0.67481	0.00435	-0.02754	0.01506	$4.5 \cdot 10^{-5}$
$u(\text{m/s})$	298.15	1221.443	-74.806	422.965	-192.844	1066.004	30.171	-21.173	7.695	1128.848	37.438	-84.019	48.580	$4.1 \cdot 10^{-2}$
	313.15	1179.496	-84.446	422.646	-193.598	1006.172	23.046	-16.437	7.706	1063.382	33.960	-77.108	46.731	$3.5 \cdot 10^{-2}$
$k_s(10^{12} \cdot \text{Pa}^{-1})$	298.15	623.372	1215.505	1129.773	-209.866	88.095	77.403	99.931	-125.771	-114.524	22.343	62.442	58.103	$2.4 \cdot 10^{-1}$
	313.15	639.797	1390.292	1305.577	-188.354	105.377	79.646	106.226	-139.949	-133.844	29.736	66.212	66.286	$2.5 \cdot 10^{-1}$
$n_D$	298.15	1.41888	0.00495	0.00335	-0.00172	1.38708	0.00666	-0.01038	0.00562	1.38320	0.00979	-0.01702	0.00917	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	313.15	1.41226	0.00107	0.01708	-0.01111	1.37748	0.01567	-0.02427	0.01298	1.37801	-0.00213	0.00345	-0.00200	$1.3 \cdot 10^{-5}$

**Tableau A2.9.** Les paramètres d'ajustement  $C_i$  correspondant à l'équation de Cibulka (Eq.39) pour le système ternaire étudié.

$\frac{\Delta Q_{ij}}{V^E(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}$	$T/K$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$\sigma$
	298.15	4.98182	-6.19026	-0.64897	0.004
	313.15	4.34643	-7.88722	2.05901	0.004
$\Delta n_D$	298.15	-0.01042	0.01046	0.00061	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	313.15	-0.00451	0.00091	-0.00200	$1.3 \cdot 10^{-5}$

**Tableau A2.10.** Paramètres caractéristiques du modèle PC-SAFT pour le 2-(2-éthoxyéthanol)éthanol, l'isooctane et le heptane.

Compound	$m$ [-]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]	$\epsilon^{HB}/k$ [K]	$K^{HB}$ [K]	AAD % ( $\rho^{\text{Liq}}$ )
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol	2.09996	4.40456	207.91	3281.86	0.356684	0.018
Isooctane	3.39145	3.98898	244.211	-	-	0.007
Heptane	3.08286	3.94728	246.793	-	-	0.009

## II.3.5 Partie 3 : 2-méthoxyéthanol (1) + alcool (2)

**Tableau A2.11.** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , viscosité dynamique,  $\eta$ , viscosité cinématique,  $\nu$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour les systèmes binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 and 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$\rho/(\text{g/cm}^3)$	$\eta/(\text{mPa.s})$	$\nu/(\text{mm}^2.\text{s}^{-1})$	$n_D$
<i>x</i> 2-méthoxyéthanol + (1- <i>x</i> ) 1-butanol				
<b><i>T</i> = 298.15 K</b>				
0.1009	0.8185	2.27	2.78	1.3972
0.2003	0.8317	2.06	2.48	1.3973
0.3003	0.8457	1.91	2.26	1.3974
0.4012	0.8602	1.80	2.09	1.3976
0.5008	0.8751	1.72	1.96	1.3978
0.6012	0.8908	1.65	1.86	1.3982
0.7006	0.9070	1.61	1.78	1.3986
0.7998	0.9238	1.58	1.71	1.3990
0.9000	0.9415	1.56	1.66	1.3996
<b><i>T</i> = 313.15 K</b>				
0.1009	0.8066	1.60	1.99	1.3911
0.2003	0.8197	1.48	1.81	1.3911
0.3003	0.8333	1.39	1.67	1.3912
0.4012	0.8476	1.32	1.56	1.3914
0.5008	0.8623	1.27	1.48	1.3916
0.6012	0.8778	1.24	1.41	1.3920
0.7006	0.8937	1.21	1.35	1.3924
0.7998	0.9103	1.19	1.31	1.3929
0.9000	0.9277	1.18	1.27	1.3935
<i>x</i> 2-méthoxyéthanol + (1- <i>x</i> ) 2-butanol				
<b><i>T</i> = 298.15 K</b>				
0.1007	0.8145	2.54	3.12	1.3950
0.2020	0.8280	2.20	2.66	1.3951
0.3022	0.8420	1.98	2.35	1.3953
0.4018	0.8566	1.83	2.14	1.3957
0.5022	0.8721	1.73	1.98	1.3962
0.6017	0.8881	1.66	1.86	1.3968

**Tableau A2.11. (suite)** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , viscosité dynamique,  $\eta$ , viscosité cinématique,  $\nu$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour les systèmes binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 and 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$\nu/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$n_D$
0.7010	0.9049	1.61	1.78	1.3975
0.8006	0.9224	1.58	1.71	1.3983
0.9006	0.9407	1.56	1.66	1.3993
<b><math>T = 313.15 \text{ K}</math></b>				
0.1007	0.8016	1.61	2.00	1.3883
0.2020	0.8150	1.46	1.79	1.3885
0.3022	0.8289	1.36	1.64	1.3888
0.4018	0.8435	1.29	1.53	1.3892
0.5022	0.8588	1.24	1.45	1.3898
0.6017	0.8747	1.21	1.39	1.3905
0.7010	0.8914	1.19	1.34	1.3912
0.8006	0.9087	1.18	1.30	1.3921
0.9006	0.9270	1.18	1.27	1.3931
<i>x</i> 2-méthoxyéthanol + (1- <i>x</i> ) 1-propanol				
<b><math>T = 298.15 \text{ K}</math></b>				
0.1005	0.8159	1.79	2.20	1.3848
0.2016	0.8326	1.68	2.02	1.3865
0.3013	0.8489	1.61	1.90	1.3883
0.4012	0.8651	1.56	1.81	1.3900
0.5013	0.8812	1.53	1.74	1.3917
0.6005	0.8971	1.52	1.69	1.3935
0.7008	0.9131	1.52	1.66	1.3952
0.8003	0.9288	1.52	1.64	1.3969
0.9001	0.9444	1.54	1.63	1.3986
<b><math>T = 313.15 \text{ K}</math></b>				
0.1005	0.8035	1.30	1.61	1.3785
0.2016	0.8199	1.23	1.50	1.3803
0.3013	0.8360	1.19	1.42	1.3821
0.4012	0.8521	1.16	1.37	1.3838
0.5013	0.8681	1.15	1.32	1.3855
0.6005	0.8838	1.14	1.29	1.3873

**Tableau A2.11. (suite)** Données expérimentales de la masse volumique,  $\rho$ , viscosité dynamique,  $\eta$ , viscosité cinématique,  $\nu$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , pour les systèmes binaires : 2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2), 2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2) et 2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2) à (298.15 and 313.15) K et à 0.1 MPa.

$x_1$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$\nu/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$n_D$
0.7008	0.8996	1.14	1.27	1.3890
0.8003	0.9151	1.15	1.26	1.3907
0.9001	0.9306	1.16	1.25	1.3924

**Tableau A2.12.** Ensembles de paramètres  $A_i$ , avec des écarts-types  $\sigma$ , nécessaires pour la corrélation de la masse volumique,  $\rho$ , viscosité dynamique,  $\eta$ , viscosité cinématique,  $\nu$ , et l'indice de réfraction,  $n_D$ , en employant l'équation polynomiale pour les systèmes binaires étudiés à (298.15 and 313.15) K et à 0.1 MPa.

	$T(\text{K})$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
<i>2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2)</i>						
$\rho$	298.15	0.80550	0.12620	0.02319	0.00494	$1.3 \cdot 10^{-8}$
	313.15	0.79388	0.12409	0.02215	0.00585	$9.2 \cdot 10^{-9}$
$\eta$	298.15	2.5261	-2.3607	1.4343	-	$1.3 \cdot 10^{-2}$
	313.15	1.7530	-1.4016	0.8549	-	$3.6 \cdot 10^{-3}$
$\nu$	298.15	3.1290	-3.2835	1.8343	-	$2.5 \cdot 10^{-2}$
	313.15	2.2036	-2.0244	1.1036	-	$7.0 \cdot 10^{-3}$
$n_D$	298.15	1.3972	-0.0005	0.0032	0.0003	$1.5 \cdot 10^{-9}$
	313.15	1.3911	-0.0010	0.0039	0.0001	$1.7 \cdot 10^{-9}$
<i>2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2)</i>						
$\rho$	298.15	0.80179	0.12294	0.03275	0.00229	$6.7 \cdot 10^{-9}$
	313.15	0.78905	0.12186	0.03264	0.00241	$2.1 \cdot 10^{-8}$
$\eta$	298.15	2.9526	-3.6868	2.3772	-	$5.9 \cdot 10^{-2}$
	313.15	1.7731	-1.5836	1.0245	-	$6.1 \cdot 10^{-3}$
$\nu$	298.15	3.6723	-4.9511	3.0139	-	$1.0 \cdot 10^{-1}$
	313.15	2.2421	-2.2588	1.3094	-	$1.2 \cdot 10^{-2}$
$n_D$	298.15	1.3951	-0.0018	0.0091	-0.0021	$1.4 \cdot 10^{-9}$
	313.15	1.3883	-0.0009	0.0084	-0.0017	$2.1 \cdot 10^{-9}$
<i>2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2)</i>						
$\rho$	298.15	0.79914	0.16702	-0.00644	0.00013	$2.2 \cdot 10^{-8}$
	313.15	0.78701	0.16426	-0.00492	-0.00036	$5.0 \cdot 10^{-9}$
$\eta$	298.15	1.9242	-1.2443	0.9044	-	$4.4 \cdot 10^{-3}$
	313.15	1.3716	-0.7302	0.5573	-	$1.2 \cdot 10^{-3}$
$\nu$	298.15	2.4013	-1.9326	1.1911	-	$9.0 \cdot 10^{-3}$
	313.15	1.7386	-1.2108	0.7450	-	$2.7 \cdot 10^{-3}$
$n_D$	298.15	1.3830	0.0170	0.0012	-0.0010	$1.2 \cdot 10^{-9}$
	313.15	1.3768	0.0171	0.0009	-0.0007	$7.1 \cdot 10^{-10}$

**Tableau A2.13.** Ensembles de paramètres  $A_i$ , avec écarts-types  $\sigma$ , utilisés pour la corrélation du volume d'excès, et de la variation de l'indice de réfraction, en utilisant l'équation de Redlich-Kister pour les systèmes binaires étudiés à (298,15 et 313,15) K et à 0,1 MPa.

	$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
<i>2-méthoxyéthanol (1) + 1-butanol (2)</i>					
$V^E$	298.15	0.74610	-0.04975	-0.06025	$1.3 \cdot 10^{-4}$
	313.15	0.83979	-0.00791	0.03001	$7.2 \cdot 10^{-5}$
$\Delta n_D$	298.15	-0.00363	-0.00009	-0.00004	$1.6 \cdot 10^{-9}$
	313.15	-0.00399	0.00002	-0.00003	$1.7 \cdot 10^{-9}$
<i>2-méthoxyéthanol (1) + 2-butanol (2)</i>					
$V^E$	298.15	1.18189	-0.26269	0.02475	$5.8 \cdot 10^{-5}$
	313.15	1.21726	-0.28396	0.14504	$9.0 \cdot 10^{-5}$
$\Delta n_D$	298.15	-0.00595	0.00109	-0.00034	$6.1 \cdot 10^{-10}$
	313.15	-0.00581	0.00089	-0.00040	$9.3 \cdot 10^{-10}$
<i>2-méthoxyéthanol (1) + 1-propanol (2)</i>					
$V^E$	298.15	0.19698	-0.02517	-0.14728	$1.1 \cdot 10^{-5}$
	313.15	0.25187	-0.04615	0.02395	$4.0 \cdot 10^{-5}$
$\Delta n_D$	298.15	0.00030	0.00036	0.00031	$1.9 \cdot 10^{-10}$
	313.15	0.00019	0.00037	-0.00017	$5.9 \cdot 10^{-10}$

**Tableau A2.14.** Paramètres caractéristiques du modèle PC-SAFT pour le 2-méthoxyéthanol, le 1-butanol, le 2-butanol et le 1-propanol.

Compound	$m$ [-]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon/k$ [K]	$\epsilon^{HB}/k$ [K]	$K^{HB}$ [K]	AAD % ( $\rho^{Liq}$ )
2-méthoxyéthanol	2.98978	3.28153	212.809	0.1518400	2245.71	0.014
1-Butanol	4.38072	3.04936	218.502	0.0402697	2246.18	0.030
2-Butanol	3.68544	3.21794	213.009	0.0312056	2085.52	0.040
1-Propanol	2.99974	3.25221	233.402	0.0152681	2276.84	0.006

### Annexe 3 : Résultats expérimentaux de la masse volumique et la viscosité à haute pression des fluides complexes

#### Chapitre 8

#### I.2 Mesures du Laboratoire de Génie Énergétique de Burgos (Mélange binaire : 1-propanol (1) + 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol)

##### I.2.1 Résultats expérimentaux

*Tableau A3.1. Comparaison entre les données de masse volumique générées par l'équation de Tait et les données trouvées dans la littérature pour le 1-propanol et le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes pressions et températures.*

Référence	Année	$N_P$	$T_{\min}/K$	$T_{\max}/K$	$P_{\min}/MPa$	$P_{\max}/MPa$	AAD / %	MD / %	Bias / %
1-propanol									
Kubota et al. [4]	1987	27	283.15	348.15	0.10	207.60	0.06	0.13	-0.05
Ormanoudis et al. [5]	1991	11	288.15	308.15	0.10	33.81	0.04	0.05	-0.05
Papaioannou et al. [6]	1993	10	298.15	298.15	0.10	33.90	0.05	0.07	-0.05
Papaioannou and Panayiotou [7]	1995	10	298.15	298.15	0.10	33.90	0.06	0.09	-0.06
Yaginuma et al. [8]	1998	12	313.15	313.15	0.10	9.80	0.07	0.10	0.04
Zúñiga-Moreno and Galicia-Luna. [9]	2002	164	313.15	362.77	0.50	25.09	0.08	0.12	0.08
Kitajima et al. [10]	2003	16	315.15	430.15	5.118	26.008	0.03	0.04	-0.03
Gil-Hernández et al. [11]	2005	20	288.15	308.15	0.10	19.70	0.05	0.14	-0.04
Zéberg-Mikkelsen and Andersen [12]	2005	28	303.15	333.15	0.10	30.00	0.04	0.11	0.04
Watson et al. [13-14]	2006	84	293.15	353.15	0.10	65.00	0.04	0.09	0.001

**Tableau A3.1. (suite)** Comparaison entre les données de masse volumique générées par l'équation de Tait et les données trouvées dans la littérature pour le 1-propanol et le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol à différentes pressions et températures.

Référence	Année	$N_P$	$T_{\min}/\text{K}$	$T_{\max}/\text{K}$	$P_{\min}/\text{MPa}$	$P_{\max}/\text{MPa}$	AAD / %	MD / %	Bias / %
Abdulagatov et al. [15]	2008	36	298.15	423.15	0.11	39.95	0.04	0.11	0.04
Torcal et al. [16]	2010	15	283.15	328.15	0.10	20.00	0.03	0.09	-0.02
Torcal et al. [17]	2010	15	283.15	328.15	20.00	40.00	0.04	0.09	0.04
Dávila et al. [18]	2012	98	278.15	358.15	0.10	60.00	0.12	0.21	0.12
Kariznovi et al. [19]	2013	22	302.20	323.20	0.10	10.00	0.07	0.12	-0.02
Alaoui et al. [20]	2014	60	293.15	353.15	0.10	140.00	0.02	0.08	0.001
2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol									
López et al. [21]	2004	54	283.15	353.15	0.10	25.00	0.02	0.05	0.001

$N_P$ : Nombre des de données qui sont dans nos plages  $p$ ,  $T$ .

**Tableau A3.2.** Compressibilité isotherme.  $10^4 \kappa_T$  pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
$\kappa_T \cdot 10^4$ / MPa <sup>-1</sup>							
0.0000	0.10	5.9	6.4	7.2	8.2	9.3	10.7
	1.00	5.9	6.4	7.2	8.1	9.2	10.6
	5.00	5.7	6.2	7.0	7.8	8.9	10.1
	10.00	5.6	6.0	6.7	7.5	8.5	9.6
	15.00	5.4	5.8	6.5	7.3	8.2	9.2
	20.00	5.3	5.7	6.3	7.0	7.8	8.8
	25.00	5.1	5.5	6.1	6.8	7.5	8.4
	30.00	5.0	5.4	5.9	6.5	7.3	8.1
	35.00	4.9	5.2	5.7	6.3	7.0	7.8
	40.00	4.8	5.1	5.6	6.1	6.8	7.5
	45.00	4.6	5.0	5.4	6.0	6.6	7.2
	50.00	4.5	4.8	5.3	5.8	6.3	7.0
	55.00	4.4	4.7	5.2	5.6	6.2	6.7
	60.00	4.3	4.6	5.0	5.5	6.0	6.5
	65.00	4.3	4.5	4.9	5.3	5.8	6.3
	70.00	4.2	4.4	4.8	5.2	5.6	6.1
	80.00	4.0	4.2	4.6	4.9	5.4	5.8
	90.00	3.8	4.1	4.4	4.7	5.1	5.5
	100.00	3.7	3.9	4.2	4.5	4.9	5.2
110.00	3.6	3.8	4.0	4.3	4.6	5.0	
120.00	3.5	3.6	3.9	4.2	4.4	4.8	
130.00	3.3	3.5	3.8	4.0	4.3	4.6	
140.00	3.2	3.4	3.6	3.9	4.1	4.4	
0.1511	0.10		6.8	7.6			
	1.00	6.2	6.7	7.6	8.6	9.8	11.3
	5.00	6.0	6.5	7.3	8.3	9.4	10.8
	10.00	5.8	6.3	7.1	8.0	9.0	10.2
	15.00	5.7	6.1	6.8	7.7	8.6	9.7
	20.00	5.5	5.9	6.6	7.4	8.3	9.3
	25.00	5.4	5.8	6.4	7.1	7.9	8.9
	30.00	5.2	5.6	6.2	6.9	7.6	8.5
	35.00	5.1	5.5	6.0	6.6	7.3	8.2
	40.00	5.0	5.3	5.8	6.4	7.1	7.8
	45.00	4.8	5.2	5.7	6.2	6.9	7.5
	50.00	4.7	5.0	5.5	6.0	6.6	7.3
	55.00	4.6	4.9	5.4	5.9	6.4	7.0
60.00	4.5	4.8	5.2	5.7	6.2	6.8	
65.00	4.4	4.7	5.1	5.5	6.0	6.6	

**Tableau A3.2. (suite)** Compressibilité isotherme.  $10^4 \kappa_T$  pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	70.00	4.3	4.6	5.0	5.4	5.9	6.4
	80.00	4.1	4.4	4.7	5.1	5.6	6.0
	90.00	4.0	4.2	4.5	4.9	5.3	5.7
	100.00	3.8	4.0	4.3	4.7	5.0	5.4
	110.00	3.7	3.9	4.2	4.5	4.8	5.1
	120.00	3.6	3.7	4.0	4.3	4.6	4.9
	130.00	3.4	3.6	3.9	4.1	4.4	4.7
	140.00	3.3	3.5	3.7	4.0	4.2	4.5
0.3260	0.10	6.6	7.2	8.2			
	1.00	6.6	7.2	8.1	9.3	10.6	12.3
	5.00	6.4	7.0	7.9	8.9	10.2	11.7
	10.00	6.2	6.7	7.6	8.5	9.7	11.1
	15.00	6.0	6.5	7.3	8.2	9.2	10.5
	20.00	5.9	6.3	7.0	7.9	8.8	10.0
	25.00	5.7	6.1	6.8	7.6	8.5	9.5
	30.00	5.5	5.9	6.6	7.3	8.1	9.1
	35.00	5.4	5.8	6.4	7.0	7.8	8.7
	40.00	5.2	5.6	6.2	6.8	7.5	8.3
	45.00	5.1	5.5	6.0	6.6	7.2	8.0
	50.00	5.0	5.3	5.8	6.4	7.0	7.7
	55.00	4.9	5.2	5.6	6.2	6.8	7.4
	60.00	4.7	5.0	5.5	6.0	6.6	7.2
	65.00	4.6	4.9	5.4	5.8	6.4	6.9
	70.00	4.5	4.8	5.2	5.7	6.2	6.7
	80.00	4.3	4.6	5.0	5.4	5.8	6.3
90.00	4.2	4.4	4.7	5.1	5.5	6.0	
100.00	4.0	4.2	4.5	4.9	5.2	5.6	
110.00	3.9	4.1	4.3	4.7	5.0	5.4	
120.00	3.7	3.9	4.2	4.5	4.8	5.1	
130.00	3.6	3.8	4.0	4.3	4.6	4.9	
140.00	3.5	3.6	3.9	4.1	4.4	4.7	
0.5018	0.10	7.2	7.9	8.9			
	1.00	7.1	7.8	8.9	10.1	11.7	13.7
	5.00	6.9	7.6	8.5	9.7	11.2	13.0
	10.00	6.7	7.3	8.2	9.3	10.6	12.2
	15.00	6.5	7.0	7.9	8.9	10.0	11.5
	20.00	6.3	6.8	7.6	8.5	9.6	10.9
	25.00	6.1	6.6	7.3	8.1	9.1	10.3

**Tableau A3.2. (suite)** Compressibilité isotherme.  $10^4 \kappa_T$  pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	30.00	5.9	6.4	7.0	7.8	8.7	9.8
	35.00	5.7	6.2	6.8	7.5	8.4	9.3
	40.00	5.6	6.0	6.6	7.3	8.0	8.9
	45.00	5.4	5.8	6.4	7.0	7.7	8.6
	50.00	5.3	5.6	6.2	6.8	7.5	8.2
	55.00	5.1	5.5	6.0	6.6	7.2	7.9
	60.00	5.0	5.3	5.8	6.4	7.0	7.6
	65.00	4.9	5.2	5.7	6.2	6.7	7.4
	70.00	4.8	5.1	5.5	6.0	6.5	7.1
	80.00	4.6	4.8	5.2	5.7	6.1	6.7
	90.00	4.4	4.6	5.0	5.4	5.8	6.3
	100.00	4.2	4.4	4.8	5.1	5.5	5.9
	110.00	4.0	4.2	4.5	4.9	5.2	5.6
	120.00	3.9	4.1	4.4	4.7	5.0	5.3
	130.00	3.7	3.9	4.2	4.5	4.8	5.1
	140.00	3.6	3.8	4.0	4.3	4.6	4.9
0.6750	0.10	7.9	8.7	9.9			
	1.00	7.8	8.6	9.8	11.3	13.1	15.5
	5.00	7.6	8.3	9.4	10.8	12.5	14.6
	10.00	7.3	8.0	9.0	10.2	11.7	13.6
	15.00	7.0	7.7	8.6	9.7	11.1	12.7
	20.00	6.8	7.4	8.2	9.3	10.5	12.0
	25.00	6.6	7.1	7.9	8.8	10.0	11.3
	30.00	6.4	6.9	7.6	8.5	9.5	10.7
	35.00	6.2	6.6	7.3	8.1	9.1	10.2
	40.00	6.0	6.4	7.1	7.8	8.7	9.7
	45.00	5.8	6.2	6.8	7.5	8.3	9.3
	50.00	5.7	6.0	6.6	7.3	8.0	8.9
	55.00	5.5	5.9	6.4	7.0	7.7	8.5
	60.00	5.4	5.7	6.2	6.8	7.4	8.2
	65.00	5.2	5.5	6.0	6.6	7.2	7.9
	70.00	5.1	5.4	5.9	6.4	6.9	7.6
	80.00	4.9	5.1	5.5	6.0	6.5	7.1
	90.00	4.6	4.9	5.3	5.7	6.1	6.6
	100.00	4.4	4.7	5.0	5.4	5.8	6.3
	110.00	4.3	4.5	4.8	5.1	5.5	5.9
	120.00	4.1	4.3	4.6	4.9	5.2	5.6
	130.00	3.9	4.1	4.4	4.7	5.0	5.3
	140.00	3.8	4.0	4.2	4.5	4.8	5.1

**Tableau A3.2. (suite)** Compressibilité isotherme.  $10^4 \kappa_T$  pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
1.0000	0.10	9.9	10.9	12.6	14.7		
	1.00	9.8	10.8	12.4	14.5	17.4	21.3
	5.00	9.5	10.4	11.8	13.7	16.2	19.6
	10.00	9.0	9.8	11.2	12.8	15.0	17.9
	15.00	8.6	9.4	10.6	12.1	13.9	16.4
	20.00	8.3	9.0	10.0	11.4	13.0	15.2
	25.00	7.9	8.6	9.6	10.8	12.3	14.1
	30.00	7.6	8.2	9.1	10.2	11.6	13.2
	35.00	7.4	7.9	8.7	9.7	10.9	12.4
	40.00	7.1	7.6	8.4	9.3	10.4	11.7
	45.00	6.9	7.3	8.1	8.9	9.9	11.1
	50.00	6.6	7.1	7.7	8.5	9.4	10.6
	55.00	6.4	6.8	7.5	8.2	9.0	10.1
	60.00	6.2	6.6	7.2	7.9	8.7	9.6
	65.00	6.0	6.4	7.0	7.6	8.3	9.2
	70.00	5.9	6.2	6.7	7.3	8.0	8.8
	80.00	5.6	5.9	6.3	6.9	7.5	8.2
	90.00	5.3	5.6	6.0	6.4	7.0	7.6
	100.00	5.0	5.3	5.7	6.1	6.6	7.1
	110.00	4.8	5.0	5.4	5.8	6.2	6.7
120.00	4.6	4.8	5.1	5.5	5.9	6.3	
130.00	4.4	4.6	4.9	5.2	5.6	6.0	
140.00	4.2	4.4	4.7	5.0	5.3	5.7	

**Tableau A3.3.** Coefficient de dilatation thermique isobare.  $10^4 \alpha_p$ , pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ , et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
$\alpha_T \cdot 10^4$ / MPa <sup>-1</sup>							
0.0000	0.10	8.3	9.3	10.8	12.3	14.0	15.8
	1.00	8.8	9.0	9.3	9.6	9.9	10.2
	5.00	8.7	8.8	9.1	9.3	9.6	9.9
	10.00	8.5	8.7	8.9	9.1	9.3	9.6
	15.00	8.4	8.5	8.7	8.9	9.1	9.3
	20.00	8.3	8.4	8.5	8.7	8.9	9.0
	25.00	8.1	8.2	8.4	8.5	8.7	8.8
	30.00	8.0	8.1	8.2	8.3	8.5	8.6
	35.00	7.9	8.0	8.1	8.2	8.3	8.4
	40.00	7.9	7.9	8.0	8.0	8.1	8.1
	45.00	7.7	7.7	7.8	7.9	7.9	8.0
	50.00	7.6	7.6	7.7	7.7	7.8	7.9
	55.00	7.5	7.5	7.6	7.6	7.7	7.7
	60.00	7.4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	65.00	7.3	7.3	7.4	7.4	7.4	7.5
	70.00	7.2	7.2	7.2	7.3	7.3	7.3
	80.00	7.1	7.1	7.1	7.1	7.0	7.0
	90.00	6.9	6.9	6.9	6.9	6.8	6.8
	100.00	6.8	6.8	6.7	6.7	6.7	6.6
	110.00	6.6	6.6	6.6	6.5	6.5	6.5
120.00	6.6	6.5	6.5	6.4	6.3	6.3	
130.00	6.4	6.4	6.3	6.3	6.2	6.2	
140.00	6.4	6.3	6.2	6.1	6.0	6.0	
0.1511	0.10		8.9	10.2			
	1.00	8.7	9.0	9.4	9.8	10.2	10.7
	5.00	8.6	8.8	9.2	9.6	9.9	10.4
	10.00	8.4	8.7	9.0	9.3	9.6	10.0
	15.00	8.3	8.5	8.8	9.1	9.4	9.7
	20.00	8.1	8.3	8.6	8.8	9.1	9.4
	25.00	8.0	8.2	8.4	8.6	8.9	9.1
	30.00	7.8	8.0	8.2	8.5	8.7	9.0
	35.00	7.8	7.9	8.1	8.3	8.5	8.7
	40.00	7.7	7.8	8.0	8.1	8.3	8.5
	45.00	7.5	7.7	7.8	8.0	8.2	8.3
	50.00	7.4	7.5	7.7	7.8	8.0	8.2
	55.00	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	8.0
	60.00	7.3	7.3	7.5	7.6	7.7	7.8
	65.00	7.2	7.2	7.3	7.5	7.6	7.7

**Tableau A3.3. (suite)** Coefficient de dilatation thermique isobare.  $10^4 \alpha_p$  pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	70.00	7.0	7.1	7.2	7.3	7.4	7.6
	80.00	6.9	6.9	7.0	7.1	7.2	7.3
	90.00	6.7	6.8	6.9	6.9	7.0	7.1
	100.00	6.7	6.7	6.7	6.8	6.8	6.8
	110.00	6.4	6.5	6.5	6.6	6.6	6.7
	120.00	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	130.00	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
	140.00	6.1	6.1	6.2	6.2	6.2	6.2
0.3260	0.10	8.7	9.6	10.9			
	1.00	9.1	9.3	9.7	10.2	10.6	11.0
	5.00	8.9	9.2	9.5	9.9	10.3	10.7
	10.00	8.7	9.0	9.3	9.6	10.0	10.3
	15.00	8.6	8.8	9.1	9.4	9.7	10.0
	20.00	8.5	8.6	8.9	9.1	9.4	9.6
	25.00	8.3	8.5	8.7	8.9	9.1	9.4
	30.00	8.2	8.3	8.5	8.7	8.9	9.1
	35.00	8.1	8.2	8.4	8.5	8.7	8.8
	40.00	8.0	8.1	8.2	8.3	8.5	8.6
	45.00	7.8	7.9	8.1	8.2	8.3	8.5
	50.00	7.7	7.8	7.9	8.0	8.2	8.3
	55.00	7.6	7.7	7.8	7.9	8.0	8.1
	60.00	7.5	7.6	7.7	7.7	7.8	7.9
	65.00	7.4	7.5	7.6	7.6	7.7	7.8
	70.00	7.3	7.4	7.4	7.5	7.6	7.6
	80.00	7.2	7.2	7.2	7.3	7.3	7.4
	90.00	7.0	7.0	7.0	7.1	7.1	7.1
	100.00	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.8
	110.00	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
	120.00	6.6	6.6	6.6	6.6	6.5	6.5
	130.00	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.3
	140.00	6.4	6.3	6.3	6.3	6.2	6.2
0.5018	0.10	9.0	9.8	10.9			
	1.00	9.2	9.6	10.1	10.6	11.1	11.7
	5.00	9.1	9.4	9.8	10.3	10.8	11.3
	10.00	8.9	9.2	9.6	10.0	10.4	10.9
	15.00	8.7	9.0	9.3	9.7	10.1	10.5
	20.00	8.6	8.8	9.1	9.4	9.7	10.0
	25.00	8.5	8.7	8.9	9.2	9.4	9.7
	30.00	8.3	8.5	8.7	8.9	9.2	9.4

**Tableau A3.3. (suite)** Coefficient de dilatation thermique isobare.  $10^4 \alpha_p$ , pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
	35.00	8.2	8.3	8.5	8.7	9.0	9.2
	40.00	8.1	8.2	8.4	8.6	8.7	8.9
	45.00	7.9	8.0	8.2	8.4	8.6	8.8
	50.00	7.8	7.9	8.1	8.2	8.4	8.5
	55.00	7.7	7.8	7.9	8.1	8.2	8.4
	60.00	7.6	7.7	7.8	7.9	8.0	8.1
	65.00	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	8.0
	70.00	7.4	7.4	7.6	7.7	7.8	7.9
	80.00	7.3	7.3	7.4	7.4	7.5	7.5
	90.00	7.0	7.1	7.1	7.2	7.3	7.3
	100.00	6.9	6.9	7.0	7.0	7.0	7.1
	110.00	6.7	6.8	6.8	6.8	6.8	6.9
	120.00	6.7	6.7	6.7	6.7	6.6	6.6
	130.00	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	140.00	6.4	6.4	6.4	6.4	6.3	6.3
0.6750	0.10	9.3	10.1	11.1			
	1.00	9.4	9.8	10.4	11.1	11.8	12.6
	5.00	9.3	9.6	10.2	10.8	11.4	12.0
	10.00	9.0	9.4	9.9	10.4	10.9	11.5
	15.00	8.9	9.2	9.6	10.1	10.5	11.0
	20.00	8.8	9.0	9.4	9.8	10.2	10.6
	25.00	8.6	8.8	9.1	9.5	9.9	10.3
	30.00	8.4	8.6	8.9	9.2	9.6	9.9
	35.00	8.3	8.5	8.7	9.0	9.3	9.6
	40.00	8.2	8.3	8.6	8.8	9.1	9.3
	45.00	8.0	8.2	8.4	8.6	8.9	9.1
	50.00	7.9	8.1	8.2	8.4	8.6	8.8
	55.00	7.8	7.9	8.1	8.3	8.5	8.7
	60.00	7.7	7.8	8.0	8.1	8.3	8.4
	65.00	7.6	7.7	7.8	8.0	8.1	8.3
	70.00	7.4	7.5	7.7	7.8	8.0	8.1
	80.00	7.3	7.3	7.5	7.6	7.7	7.8
	90.00	7.1	7.2	7.2	7.3	7.4	7.5
	100.00	7.0	7.0	7.1	7.1	7.2	7.2
	110.00	6.8	6.8	6.9	6.9	7.0	7.1
	120.00	6.7	6.7	6.7	6.8	6.8	6.8
	130.00	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	140.00	6.5	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4

**Tableau A3.3. (suite)** Coefficient de dilatation thermique isobare.  $10^4 \alpha_p$  pour le système binaire :  $x$  1-propanol +  $(1-x)$  2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K					
		298.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
1.0000	0.10	10.2	10.6	11.1	11.7	0.0	0.0
	1.00	10.2	10.8	11.7	12.6	13.6	14.6
	5.00	9.8	10.4	11.2	12.1	13.0	14.0
	10.00	9.4	9.9	10.7	11.5	12.3	13.2
	15.00	9.3	9.7	10.4	11.1	11.9	12.7
	20.00	8.9	9.3	10.0	10.6	11.3	12.1
	25.00	8.8	9.2	9.8	10.4	11.0	11.6
	30.00	8.5	8.9	9.4	9.9	10.5	11.1
	35.00	8.4	8.7	9.2	9.8	10.3	10.9
	40.00	8.1	8.4	8.9	9.4	9.9	10.4
	45.00	8.2	8.5	8.8	9.3	9.7	10.1
	50.00	7.9	8.1	8.5	8.8	9.2	9.6
	55.00	7.9	8.2	8.5	8.8	9.2	9.5
	60.00	7.7	7.9	8.2	8.5	8.8	9.1
	65.00	7.8	8.0	8.2	8.4	8.7	8.9
	70.00	7.5	7.6	7.8	8.0	8.2	8.4
	80.00	7.2	7.3	7.6	7.8	8.1	8.3
	90.00	7.0	7.1	7.3	7.5	7.8	8.0
	100.00	6.7	6.9	7.2	7.6	8.0	8.3
	110.00	6.5	6.7	7.0	7.3	7.6	8.0
120.00	6.4	6.6	6.8	7.1	7.4	7.7	
130.00	6.2	6.4	6.7	7.1	7.4	7.8	
140.00	6.1	6.3	6.6	6.9	7.3	7.6	

## II.2 Mesures du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de Pau (Mélange binaire : 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol) + 2-propanol)

### II.2.1 Résultats expérimentaux

**Tableau A3.4.** Comparaison entre les données de masse volumique générées par l'équation de Tait et les données trouvées dans la littérature pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol à différentes pressions et températures.

Référence	Année	Réf	$N_P$	$T_{\min}/\text{K}$	$T_{\max}/\text{K}$	$p_{\min}/\text{MPa}$	$p_{\max}/\text{MPa}$	AAD / %	MD / %	Bias / %
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol										
Tseng <i>et al.</i>	1962	[26]	2	293.15	298.15	0.10	0.10	0.02	0.03	-0.02
Douh�ret <i>et al.</i>	1992	[27]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.07	0.07	-0.07
Pal <i>et al.</i>	1996	[28-33]	6	298.15	298.15	0.10	0.10	0.08	0.10	-0.08
Carmona <i>et al.</i>	1999	[34]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05
Francesconi <i>et al.</i>	1999	[35]	2	298.15	313.15	0.10	0.10	0.01	0.02	-0.01
Comelli <i>et al.</i>	2000	[36]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	$5.10^{-3}$	$5.10^{-3}$	$5.10^{-3}$
Martin�ez <i>et al.</i>	2000	[37]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05
Carmona <i>et al.</i>	2004	[38]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.03	0.03	0.03
L�pez <i>et al.</i>	2004	[39]	72	283.15	353.15	0.10	25.00	0.01	0.04	-0.01
Pal <i>et al.</i>	2004	[40]	3	298.15	318.15	0.10	0.10	0.02	0.05	-0.02
Kim <i>et al.</i>	2006	[41]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.15	0.15	-0.15
Kinart <i>et al.</i>	2006	[42]	5	293.15	313.15	0.10	0.10	0.02	0.04	$1.10^{-3}$
Mozo <i>et al.</i>	2007	[43]	3	293.15	303.15	0.10	0.10	0.09	0.10	-0.09
Pal <i>et al.</i>	2011	[44]	7	288.15	318.15	0.10	0.10	0.08	0.10	-0.08
Pandhurnekar <i>et al.</i>	2013	[45]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.04	0.04	0.04
Mirheydari <i>et al.</i>	2019	[46]	7	288.15	318.15	0.10	0.10	0.10	0.12	-0.10
Ouaar <i>et al.</i>	2020	[47]	5	293.15	323.15	0.10	0.10	0.12	0.13	-0.10

$N_P$ : Nombre des de données qui sont dans nos plages  $p$ ,  $T$ .

**Tableau A3.5.** Compressibilité isotherme.  $10^4 \kappa_T$  pour le système binaire :  $x$  2(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		293.15	313.15	333.15	353.15
$\kappa_T \cdot 10^4 / \text{MPa}^{-1}$					
0.000	0.10	11.0	12.8	15.2	18.6
	10.00	9.9	11.2	13.1	15.5
	20.00	8.9	10.0	11.4	13.3
	30.00	8.1	9.1	10.2	11.7
	40.00	7.5	8.3	9.2	10.4
	50.00	6.9	7.6	8.4	9.4
	60.00	6.5	7.1	7.8	8.6
	70.00	6.1	6.6	7.2	7.9
0.050	0.10	10.5	12.1	14.3	17.4
	10.00	9.4	10.7	12.4	14.7
	20.00	8.5	9.6	10.9	12.7
	30.00	7.8	8.7	9.8	11.2
	40.00	7.2	8.0	8.9	10.0
	50.00	6.7	7.4	8.1	9.1
	60.00	6.3	6.8	7.5	8.3
	70.00	5.9	6.4	7.0	7.6
0.100	0.10	10.0	11.5	13.5	16.3
	10.00	9.0	10.2	11.8	13.9
	20.00	8.2	9.2	10.5	12.1
	30.00	7.5	8.4	9.4	10.7
	40.00	7.0	7.7	8.6	9.6
	50.00	6.5	7.1	7.9	8.8
	60.00	6.1	6.6	7.3	8.0
	70.00	5.7	6.2	6.8	7.4
0.150	0.10	9.5	11.0	12.8	15.3
	10.00	8.6	9.8	11.3	13.2
	20.00	7.9	8.9	10.1	11.6
	30.00	7.3	8.1	9.1	10.3
	40.00	6.8	7.5	8.3	9.3
	50.00	6.3	6.9	7.7	8.5
	60.00	5.9	6.5	7.1	7.8
	70.00	5.6	6.1	6.6	7.3
0.200	0.10	9.2	10.5	12.3	14.6
	10.00	8.3	9.5	10.9	12.6
	20.00	7.7	8.6	9.7	11.1
	30.00	7.1	7.9	8.8	10.0
	40.00	6.6	7.3	8.1	9.0
	50.00	6.2	6.8	7.5	8.3
	60.00	5.8	6.3	6.9	7.6
	70.00	5.5	5.9	6.5	7.1

**Tableau A3.5. (suite)** Compressibilité isotherme.  $10^4 \kappa_T$  pour le système binaire :  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		293.15	313.15	333.15	353.15
0.325	0.10	8.4	9.6	11.1	13.0
	10.00	7.7	8.7	9.9	11.4
	20.00	7.1	8.0	9.0	10.2
	30.00	6.6	7.3	8.2	9.2
	40.00	6.2	6.8	7.6	8.4
	50.00	5.8	6.4	7.0	7.8
	60.00	5.5	6.0	6.5	7.2
	70.00	5.2	5.6	6.1	6.7
0.500	0.10	7.6	8.6	9.9	11.5
	10.00	7.0	7.9	9.0	10.2
	20.00	6.5	7.3	8.2	9.2
	30.00	6.1	6.8	7.5	8.4
	40.00	5.7	6.3	7.0	7.8
	50.00	5.4	6.0	6.5	7.2
	60.00	5.1	5.6	6.1	6.7
	70.00	4.9	5.3	5.8	6.3
0.675	0.10	7.0	7.9	9.0	10.4
	10.00	6.5	7.3	8.2	9.4
	20.00	6.1	6.8	7.6	8.5
	30.00	5.7	6.3	7.0	7.9
	40.00	5.4	5.9	6.6	7.3
	50.00	5.1	5.6	6.1	6.8
	60.00	4.9	5.3	5.8	6.3
	70.00	4.6	5.0	5.5	5.9
0.845	0.10	6.5	7.4	8.4	9.6
	10.00	6.1	6.9	7.7	8.7
	20.00	5.8	6.4	7.1	8.0
	30.00	5.4	6.0	6.6	7.4
	40.00	5.1	5.6	6.2	6.9
	50.00	4.9	5.3	5.8	6.4
	60.00	4.6	5.1	5.5	6.0
	70.00	4.4	4.8	5.2	5.7
1.000	0.10	6.2	7.1	8.0	9.2
	10.00	5.8	6.6	7.4	8.4
	20.00	5.5	6.1	6.9	7.7
	30.00	5.2	5.8	6.4	7.1
	40.00	4.9	5.4	6.0	6.6
	50.00	4.7	5.1	5.6	6.2
	60.00	4.4	4.9	5.3	5.8
	70.00	4.2	4.6	5.0	5.5

**Tableau A3.6.** Coefficient de dilatation thermique isobare.  $10^4 \alpha_p$ , pour le système binaire :  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol en fonction de la pression  $p$ , et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		293.15	313.15	333.15	353.15
$10^4 \alpha_p$ / MPa <sup>-1</sup>					
0.000	0.10	11.8	12.5	13.2	14.0
	10.00	10.9	11.5	12.1	12.8
	20.00	10.2	10.7	11.3	11.8
	30.00	9.6	10.0	10.5	11.0
	40.00	9.0	9.4	9.8	10.2
	50.00	8.5	8.8	9.2	9.5
	60.00	8.2	8.5	8.8	9.1
	70.00	7.9	8.2	8.5	8.8
0.050	0.10	11.7	12.5	13.3	14.3
	10.00	10.9	11.6	12.4	13.2
	20.00	10.2	10.8	11.5	12.2
	30.00	9.6	10.2	10.8	11.4
	40.00	9.0	9.5	10.1	10.7
	50.00	8.5	9.0	9.5	10.0
	60.00	8.1	8.5	8.9	9.4
	70.00	7.7	8.0	8.4	8.9
0.100	0.10	11.0	11.7	12.5	13.3
	10.00	10.3	10.9	11.6	12.3
	20.00	9.6	10.2	10.8	11.4
	30.00	9.0	9.5	10.1	10.6
	40.00	8.5	9.0	9.4	9.9
	50.00	8.0	8.5	9.0	9.6
	60.00	7.7	8.2	8.7	9.2
	70.00	7.5	7.9	8.4	8.9
0.150	0.10	10.5	11.2	12.1	13.0
	10.00	9.7	10.5	11.2	12.0
	20.00	9.1	9.8	10.5	11.2
	30.00	8.6	9.2	9.8	10.5
	40.00	8.2	8.8	9.4	10.0
	50.00	7.8	8.4	8.9	9.5
	60.00	7.5	8.0	8.6	9.2
	70.00	7.3	7.8	8.3	8.9
0.200	0.10	10.2	11.0	11.9	12.8
	10.00	9.5	10.2	11.0	11.9
	20.00	8.9	9.6	10.3	11.1
	30.00	8.4	9.1	9.7	10.5
	40.00	8.0	8.6	9.3	10.0
	50.00	7.7	8.2	8.9	9.5
	60.00	7.4	7.9	8.5	9.1
	70.00	7.1	7.7	8.3	8.9

**Tableau A3.6. (suite)** Coefficient de dilatation thermique isobare.  $10^4 \alpha_p$  pour le système binaire :  $x$  2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol +  $(1-x)$  2-propanol en fonction de la pression  $p$ . et à différentes températures  $T$ .

$x$	$p$ / MPa	$T$ / K			
		293.15	313.15	333.15	353.15
0.325	0.10	9.5	10.4	11.4	12.4
	10.00	8.9	9.8	10.7	11.6
	20.00	8.4	9.2	10.0	10.9
	30.00	8.0	8.7	9.5	10.3
	40.00	7.6	8.3	9.1	9.9
	50.00	7.3	8.0	8.7	9.5
	60.00	7.0	7.7	8.4	9.2
	70.00	6.8	7.5	8.2	8.9
0.500	0.10	8.9	9.9	10.9	12.1
	10.00	8.3	9.3	10.3	11.3
	20.00	7.9	8.8	9.8	10.8
	30.00	7.5	8.4	9.3	10.3
	40.00	7.2	8.0	8.9	9.9
	50.00	6.9	7.7	8.6	9.5
	60.00	6.6	7.4	8.3	9.2
	70.00	6.4	7.2	8.1	8.9
0.675	0.10	8.3	9.4	10.5	11.7
	10.00	7.9	8.9	10.0	11.1
	20.00	7.5	8.5	9.5	10.6
	30.00	7.1	8.1	9.1	10.2
	40.00	6.8	7.8	8.8	9.8
	50.00	6.6	7.5	8.5	9.5
	60.00	6.3	7.2	8.2	9.2
	70.00	6.2	7.1	8.0	9.0
0.845	0.10	7.9	9.1	10.3	11.5
	10.00	7.5	8.6	9.8	11.0
	20.00	7.2	8.2	9.4	10.5
	30.00	6.8	7.9	9.0	10.1
	40.00	6.6	7.6	8.7	9.8
	50.00	6.3	7.3	8.4	9.5
	60.00	6.1	7.1	8.1	9.2
	70.00	5.9	6.9	7.9	9.0
1.000	0.10	7.7	8.8	10.1	11.4
	10.00	7.3	8.4	9.6	10.8
	20.00	7.0	8.1	9.2	10.4
	30.00	6.6	7.7	8.8	10.0
	40.00	6.4	7.4	8.5	9.7
	50.00	6.2	7.2	8.3	9.4
	60.00	5.9	6.9	8.0	9.1
	70.00	5.8	6.8	7.8	8.9

**Tableau A3.7.** Comparaison entre les données de viscosité dynamique générées par l'équation de VFT modifiée et les données trouvées dans la littérature pour le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol à différentes pressions et températures.

Référence	Année	Réf	$N_P$	$T_{\min} / \text{K}$	$T_{\max} / \text{K}$	$p_{\min} / \text{MPa}$	$p_{\max} / \text{MPa}$	AAD / %	MD / %	Bias / %
2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol										
Riddick et <i>al.</i>	1986	[42]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.29	0.29	-0.29
Pal et <i>al.</i>	1998	[31]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	2.94	2.94	2.94
Pal et <i>al.</i>	2000	[50]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.86	0.86	-0.86
Pal et <i>al.</i>	2001	[32]	1	298.15	298.15	0.10	0.10	0.86	0.86	-0.86
Pal et <i>al.</i>	2004	[40]	3	298.15	318.15	0.10	0.10	2.34	5.06	-2.12
Cwiklinska et <i>al.</i>	2007	[51]	3	293.15	303.15	0.10	0.10	2.61	4.15	2.61

$N_P$ : Nombre des de données qui sont dans nos plages  $p$ ,  $T$ .

## Articles Publiés

1. **M. Lifi**, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, E. A. Montero, L. Negadi, F. E. M'hamdi Alaoui. Thermophysical properties of Binary Liquid Mixtures of Oxygenated Compounds: 2-Methoxyethanol + Alcohols at T = 298.15 K and 313.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2021.
2. **M. Lifi**, N. Muñoz-Rujas, E. A. Montero, L. Negadi, F. Aguilar, F. E. M'hamdi Alaoui. Experimental and Modeling Excess Enthalpy of Binary and Ternary Mixtures containing 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol and 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol as an Oxygenated Compound and Methylcyclohexane, Cyclohexane with 1-Hexene as a Hydrocarbon Compound at (298.15 and 313.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2021.
3. I. Abala, **M. Lifi**, F. E. M'hamdi Alaoui, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, E. A. Montero. Thermophysical Properties Measurements of Ether + Alkanol + Hydrocarbon Mixtures in Fuels and Biofuels: (Dibutyl ether + 1-Butanol + 1-Hexene), or 2.2.4 Trimethylpentane: Application of Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Model. *J. Chem. Eng. Data.* 2021.
4. I. Abala, **M. Lifi**, F. E. M'hamdi Alaoui, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, E. A. Montero. Experimental data and Modeling of Liquid Density, Speed of Sound, Refractive Index and Derivative Properties of Ternary Mixtures Dibutyl Ether + 1-Butanol + Heptane or + Methylcyclohexane: Application of PC-SAFT Equation of State. *J. Chem. Thermodyn.* 2021.
5. **M. Lifi**, J-P. Bazile, N. Muñoz-Rujas, G. Galliero, F. Aguilar, J-L. Daridon. Density, Viscosity and Derivative Properties of Diethylene Glycol Monoethyl Ether Under High Pressure and Temperature. *J. Chem. Eng. Data.* 2021, 66, 3, 1457-1465.
6. I. Abala, **M. Lifi**, F. E. M'hamdi Alaoui, N. Muñoz-Rujas, F. Aguilar, E. A. Montero. Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Refractive Index of Ternary Mixtures of Oxygenated Additives and Hydrocarbons (Dibutyl Ether + 1-Butanol + Toluene or Cyclohexane) in Fuels and Biofuels: Experimental Data and PC-SAFT Equation-of-State Modeling. *J. Chem. Eng. Data.* 2021, 66, 3, 1406-1424.
7. **M. Lifi**, J. Lorenzo, F. Aguilar, N. Muñoz-Rujas, E. A. Montero, Y. Chhiti, F. E. M'hamdi Alaoui. Experimental Data of Thermophysical Properties of Mixtures of Oxygenated Additives + Hydrocarbon in Fuels and Biofuels: Application of Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid and Peng–Robinson Equations of State. *J. Chem. Eng. Data.* 2021, 66, 3, 1475-1500.
8. **M. Lifi**, J. Lorenzo, F. Aguilar, N. Muñoz-Rujas, E. A. Montero, Y. Chhiti, F. E. M'hamdi Alaoui. Excess enthalpy, density, speed of sound and refractive index of binary mixtures {2-(2-ethoxyethoxy)ethanol + 1-hexene, or cyclohexane, or methylcyclohexane at (298.15 and 313.15) K: Application of the PPR-78 cubic equation of state, NRTL and UNIQUAC models. *J. Chem. Thermodyn.* 2021, 153, 106306.
9. R. Aitbelale, I. Abala, **M. Lifi**, Y. Chhiti, F.E. M'hamdi Alaoui, A. Sahibeddine, High-Pressure Thermodynamic Properties of Fatty Acids Methyl Esters as Renewable Fuel, *Chem. Res. J.* 2020, 5(4), 242-260.
10. **M. Lifi**, N. Muñoz-Rujas, E.A. Montero, L. Negadi, F. Aguilar, F.E. M'hamdi Alaoui, Excess Molar Enthalpy Measurement and Modelling of (Oxygenated Compounds + Hydrocarbon) Mixtures: Binary and Ternary Mixtures Containing 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 1-hexene and cyclohexane at (298.15 and 313.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* 2020, 149, 106171.

- 11. M. Lifi**, N. Muñoz-Rujas, E.A. Montero, Y. Chhiti, F. Aguilar, F.E.M. Alaoui, Measurement and Modeling of Excess Molar Enthalpies of Binary Mixtures Involving Hydrocarbon Components of Fuel, *J. Chem. Eng. Data.*, 2020, 65, 2, 717–724.
- 12. M. Lifi**, E. A. Montero, L. Deshayes, N. Muñoz-Rujas, Y. Chhiti, F. E. M'hamdi Alaoui, F. Aguilar. Measurement and modeling of excess enthalpies of hydrocarbon mixtures: Alkene + Alkane or + Cycloalkane at 313.15 K. 2020, 1-4, <https://doi.org/10.1109/REDEC49234.2020.9163877>.
- 13. I. Abala**, R. Aitbilale, **M. Lifi**, F.E. M'hamdi Alaoui, Y. Chhiti, M. El khouakhi, L. Deshayes. Estimation of PC-SAFT equation of state parameters of hydrocarbons, alcohols and ethers. 2020,1-6, <https://doi.org/10.1109/REDEC49234.2020.9163834>.
- 14. R. Aitbilale**, **M. Lifi**, I. Abala, F.E. M'hamdi Alaoui, Y. Chhiti, A. Sahibeddine, M. El khouakhi, L. Deshayes. Comparison of thermodynamic properties of renewable diesel and commercial diesel. 2020, 1-6, <https://doi.org/10.1109/REDEC49234.2020.9163866>.