

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
En : CHIMIE

Option : Physique Chimie Théorique Chimie Informatique

Spécialité : thermodynamique

Par : SBARGOUD Abdelaziz

Sujet :

**ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES
PROPRIETES VOLUMETRIQUES DES MELANGES
BINAIRES DE COMPOSES AROMATIQUES AZOTES
AVEC LES ALCOOLS PRIMAIRES**

Soutenu publiquement le : 13/04/2011, devant le jury composé de :

<i>M^{elle}. O.OUAMERALI</i>	<i>Professeur à l'USTHB</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^{me}. H.HAKEM</i>	<i>Maitre de conférences /A à l'USTHB</i>	<i>Directrice de mémoire</i>
<i>M^r. M.NAIT ACHOUR</i>	<i>Professeur à l'USTHB</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^r. Ao.DAHMANI</i>	<i>Maitre de conférences /A à l'USTHB</i>	<i>Examineur</i>

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire de Magister a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, de la Faculté de Chimie de l'USTHB, sous la direction de Madame H. HAKEM-BENMAKHLOUF maître de conférences à l'USTHB.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de Thèse, M^{me}. H. HAKEM-BENMAKHLOUF pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, son soutien infaillible durant ces deux années, ses conseils judicieux, précieux, qu'elle m'a prodigué au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement le Professeur O. OUAMERALI responsable de l'Ecole Doctorale (EDPCTCI) pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire. Je la prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je suis reconnaissant à Monsieur M. NAIT ACHOUR Professeur à l'USTHB d'avoir accepté de juger ce travail. Je le remercie très respectueusement.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Ao. DAHMANI, maître de conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur A.AIT-KACI, Professeur à l'USTHB de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche au laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire pour la réalisation de ce travail. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Remerciement

Je tiens aussi à remercier tous les membres de notre Laboratoire (TMM), en particulier M. HBABCHA, H.DJEBOURI, F. BELARIBI, F. AIT-IHADADEN, A. RAMDAN, O. IGOUDJILENE, S. NEMOUCHI, K. KOUDACHE, S. ZEROUKI, A. LAROUCI, S. MOUNCI pour leur amitié et leur soutien.

Certes, les enseignants de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ont contribué à ma formation, alors je tiens à remercier monsieur A. REDJAL maitre de conférences à l'UMMTO, et plus particulièrement, je remercie vivement Monsieur S. HOCINE, Professeur à l'UMMTO, pour sa disponibilité, son amitié et ses conseils permanents.

Mes vifs remerciements à l'adresse de mes camarades de l'école doctorale : A.SADI, S.BOUARAB, K.ZIADI, S.REZOUK, N.BENSIRADJ, A.BOUROUINA, M. LEMOUCHI, F.MECHACHETI, K.BABES, pour leur amitié et leur soutien sans faille.

Mes remerciements sont également adressés à tous mes amis de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, en particulier, S. OUDJIDANE, B. ITALIT, S. CHEKNOUN, J. BOUZIDANE, B. IDIR, N. IDIRI, I. BAIT et tous les camarades de ma promotion.

Enfin mon amitié s'adresse particulièrement à mon ami R. MOKHTARI, avec qui j'ai connu des moments difficiles.

Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma mère en signe de reconnaissance et d'affection.

A mes frères et sœurs, à ma belle sœur.

A mon petit neveu.

A tous mes cousins et oncles.

A tous mes amis.

A tous ceux qui me sont chers.

*« La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne, la
pratique c'est quand tout fonctionne, et personne ne sait pourquoi, ici
nous avons réuni théorie et pratique, et que rien ne fonctionne et
personne ne sait pourquoi ».*

A. EINSTEIN.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Page

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

I-1 : introduction.....	5
I-2 : produits utilisés.....	5
I-3 : appareillage.....	6
I-3-1 : description du densimètre.....	6
I-3-2 : vérification de l'ajustage.....	6
I-3-3 : contrôle du densimètre.....	6
I-3-4 : mode opératoire.....	7
I-4 : Exploitation des résultats.....	7
I-4-1 : détermination de volumes molaires d'excès.....	7
I-4-2 : résultats expérimentaux.....	8
I-4-3 : détermination de volumes molaires, coefficient d'expansion thermique et Coefficient d'expansion thermique d'excès.	29
I-4-4 : discussion et conclusion.....	49

CHAPITRE II

PARTIE THEORIQUE

Exposé de la théorie de FLORY

II-1 : introduction.....	51
II-2 : modèle de mélange liquide. Fonction de partition.....	53
II-3 : équation d'état.....	58
II-4 : paramètres caractéristiques des constituants purs.....	60
II-5 : paramètres caractéristiques des mélanges.....	61
II-6 : volume molaire d'excès.....	62
II-7 : application aux mélanges réels.....	63

CHAPITRE III

Application de la théorie de Flory pour le

Calcul des volumes molaires d'excès

III-1 : introduction.....	65
III-2 : paramètres géométriques.....	65
III-3 : paramètres caractéristiques	68
III-4 : résultats théorique.....	72
III-5 : discussion des résultats.....	83
Conclusion générale.....	84
Références bibliographiques.....	86
Symboles et indices.....	89
Annexe	91

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

I-Introduction générale

L'étude des propriétés thermodynamiques des mélanges moléculaires, plus particulièrement des mélanges de substances organiques, présente un intérêt théorique et pratique considérable.

L'intérêt pratique résulte surtout de l'importance des grandeurs thermodynamiques dans l'élaboration des procédés de préparation, séparation et purification des substances. L'extraction, la distillation et la cristallisation sont des opérations dont le rendement dépend essentiellement d'une bonne connaissance des fonctions thermodynamiques des mélanges [1]. Certaines méthodes analytiques, telles que la chromatographie, l'analyse thermique, la densimétrie et certains facteurs conditionnant les possibilités d'utilisation et de stockage des mélanges sont également déterminées par leurs propriétés thermodynamiques, telles que pression de vapeur, température de cristallisation et le produit de solubilité [1].

L'intérêt théorique de l'étude thermodynamique des mélanges ressort quand les propriétés sont interprétées à l'aide de modèles statistiques reliant celles-ci à la structure des substances et aux interactions moléculaires.

Les critères qui nous ont guidés dans le choix des systèmes étudiés ainsi que le modèle statistique appliqué lors de ce travail, sont à la fois pratiques et théoriques.

Les composés aromatiques azotés ont déjà fait objet d'une étude expérimentale au sein de notre laboratoire [1-5]. Cette étude s'est portée sur la détermination des diagrammes de phases (liquide- vapeur et liquide- solide) ainsi que les chaleurs de mélange. L'étude bibliographique a montré l'insuffisance des données expérimentales sur les propriétés volumétriques des mélanges contenant des composés aromatiques azotés. Nous avons donc choisi d'étudier ces propriétés pour les mélanges binaires formés par : la 3,5-lutidine, la 2-méthylpyrazine, 2,5-diméthylpyrazine et la Pyridazine avec les alcools primaires (méthanol, éthanol et le Propanol). Il faut noter que ces molécules aromatiques azotées sont utilisées dans l'agroalimentaire, chimie pharmaceutique [6,7], en chimie de coordination et dans la synthèse organique [8,9].

La structure hétérogène des molécules choisies rend l'application des modèles à contributions de groupes très intéressante. Pour ce faire, nous avons choisi le modèle

Introduction générale

statistique de mélanges liquides basé sur le principe du volume libre, à savoir la théorie de FLORY dans la version contribution de groupements fonctionnels pour calculer les volumes d'excès des systèmes binaires étudiés.

L'application du modèle de Flory nécessite non seulement la connaissance de certaines propriétés thermodynamiques des composés purs, mais aussi l'ajustement d'un certain nombre de paramètres sur les propriétés des mélanges [1].

Pour réaliser le meilleur ajustement, il est nécessaire de disposer de données expérimentales aussi précises que possibles.

Nous avons également utilisé un logiciel de calcul GAUSSIAN 03 [10] pour mieux étudier la géométrie des molécules citées précédemment. L'ensemble de ces calculs nous permettra de mieux interpréter les interactions moléculaires existant dans nos mélanges. Notons que dans tous les mélanges étudiés, plusieurs interactions sont mises en jeu, telles que Les interactions de Van Der Waals (forces de répulsion, attraction...), ainsi que la forte présence des associations et autoassociations par liaisons hydrogènes [11-17].

Chapitre I

Partie expérimentale

Détermination expérimentale des volumes molaires d'excès, V^E des mélanges

Liquides binaires de 3,5-lutidine, 2-Méthylpyrazine, 2,5-diméthylpyrazine (2,5-DMP), et la Pyridazine avec certains alcools.

I-1 : Introduction

I-2 : produits utilisés

I-3 : appareillage.

I-4 : exploitation des résultats.

I-4-1 : Détermination des volumes molaires d'excès.

I-4-2 : résultats expérimentaux.

I-4-3 : discussions et conclusion.

I-1 Introduction :

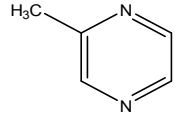
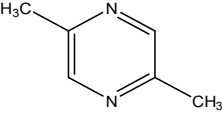
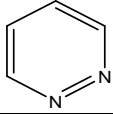
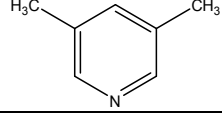
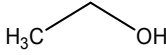
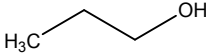
L'étude bibliographique a montré l'insuffisance des données volumétriques sur les composés aromatiques monoazotés et l'inexistence de celles-ci pour les polyazotés. L'objectif de ce travail est de compléter et d'enrichir ainsi la littérature en données expérimentales.

Dans ce chapitre nous avons déterminé, à partir des mesures densitométriques en fonction de la fraction molaire et à différentes températures, quelques propriétés thermodynamiques volumétriques tels que les volumes molaires d'excès des systèmes liquides binaires, 3,5-diméthylpyridine (3,5-lutidine), 2-méthylpyrazine, 2,5-diméthylpyrazine (2,5-DMP), Pyridazine, avec respectivement, méthanol, éthanol et le Propanol.

I-2 produits utilisés :

Les produits utilisés ont une pureté supérieure à 98%, et n'ont subi aucune purification supplémentaire :

Tableau 1-1:

Composé	Formules semi-développés	Formules développés	origine	Pureté
2-Méthylpyrazine	$C_5H_6N_2$		ALDRICH	>98%
2,5-diméthylpyrazine	$C_6H_8N_2$		ALDRICH	>99%
Pyridazine	$C_4H_4N_2$		ALDRICH	>98%
3,5-lutidine	C_7H_9N		ALDRICH	>98%
Méthanol	CH_3OH	H_3C-OH	PROLABO	>99%
Ethanol	CH_3CH_2OH		PROLABO	>99%
Propanol	$CH_3(CH_2)_2OH$		FLUKA	>99,5%

I-3 appareillage :

I-3-1 Description du densimètre :

Nous avons utilisé un densimètre digital, Anton Paar 5000, composé d'une partie mécanique et d'une autre partie électronique. [18]:

La partie mécanique est constituée d'un bloc en laiton dans lequel se loge un oscillateur de référence unique, associé à un autre oscillateur à tube en U, assure une stabilité à long terme. Il rend pratiquement inutile les ajustages à des températures autres que 20°C. En mesurant l'amortissement de l'oscillation du tube en U provoqué par la viscosité de l'échantillon introduit, le DMA5000 corrige automatiquement les erreurs à la viscosité. Deux thermomètres en platine Pt 100 garantissent un contrôle extrêmement précis de la température, ils sont conformes aux normes internationales ($\Delta T=0.001^\circ\text{C}$).

La partie électronique (digitale) sert à activer et à maintenir la vibration du tube à la manière d'un diapason.

I-3-2 vérification de l'ajustage et de la calibration :

Le procédé consiste à amener l'instrument dans un état convenable d'utilisation par programmation ou ajustage des constantes de l'instrument.

Nous devons alors ajuster l'appareil, avant chaque série de mesure, en utilisant de l'eau bi distillée et dégazée (chauffée jusqu'à l'ébullition). Lorsque l'eau dégazée est refroidie, on injecte, à l'aide d'une seringue, un certain volume dans la cellule en s'assurant que celle-ci soit bien remplie et sans bulles d'air. On lance l'ajustage (density check) avec l'air et de l'eau. La densité et la masse volumique s'affichent alors sur l'écran du densimètre. Si la déviation, entre les valeurs affichées et celles des tables [18], est inférieure à 10^{-5} on mémorise alors cette calibration et on procède à la série de mesures.

1-3-3 Contrôle du densimètre :

Le bon fonctionnement du densimètre a été vérifié en mesurant les masses volumiques de quelques corps purs et du mélange liquide eau(1) + méthanol(2) à différentes températures, Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature [18,19], et sont regroupés dans les tableaux (2- 4) et représentés par les figures 1 et 2.

1-3-4 Mode opératoire

Les mélanges sont préparés par pesée à l'aide d'une balance de type Metler Pe 160, avec une précision de l'ordre de $\pm 10^{-3}$ g.

Lors de la préparation d'un mélange donné, le composé le plus volatil est introduit en dernier pour réduire les risques d'évaporation. Ces mélanges ont été préparés dans des flacons de 2,5 à 3 ml de volume, afin de minimiser l'espace vapeur. La solution est manuellement agitée pour la rendre homogène avant d'effectuer la mesure de densité

A l'aide d'une seringue en téflon, l'échantillon est introduit dans le tube préalablement rincé (solvants appropriés) puis séché. On vérifie que les parois du tube soient bien mouillées et qu'il n'y ait pas de bulles d'air. L'appareil nécessite $0,7 \text{ cm}^3$ de produit par mesure [18].

I-4 Exploitation des résultats :

I-4-1 Détermination des volumes molaires d'excès V^E :

La grandeur thermodynamique molaire d'excès des mélanges réels Z^E est définie par la différence entre la grandeur molaire de mélange réelle Z_R^M et la grandeur molaire de mélange idéale Z_{id}^M .

$$Z^E = Z_R^M - Z_{id}^M \quad (2)$$

Le volume molaire de mélange idéal est nul ce qui nous permet d'écrire :

$$Z^E = Z_R^M = Z - \sum_i X_i Z_i \quad (3)$$

Alors le volume molaire d'excès pour le mélange binaire sera défini par :

$$V^E = \left[\frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} \right] - \left[\frac{X_1 M_1}{\rho_1} + \frac{X_2 M_2}{\rho_2} \right] \quad (4)$$

Où $X_1, X_2, \rho_1, \rho_2, M_1, M_2$, sont respectivement les fractions molaires, les masses volumiques et les masses molaires des constituants 1 et 2. ρ est la masse volumique du mélange binaire considéré. L'ensemble des résultats expérimentaux ont été lissés à l'aide de l'équation de Redlich-Kister [20]:

$$V^E = X_1 X_2 \sum_{i=0}^n A_i (X_1 - X_2)^i \quad (5)$$

L'écart type σ est calculé par :

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n (V^E - V_{exp}^E)^2 / (N - n) \right]^{1/2} \quad (6)$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres A_i .

Les valeurs des paramètres de lissage A_i de l'équation (5) et les écarts types σ , à différentes températures, sont rapportées dans les tableaux (29-40).

I-4-2 Résultats expérimentaux:

Les valeurs expérimentales des masses volumiques ρ des composés purs sont regroupées dans le tableau 1, 2.

Tableau 1:

Valeurs expérimentales des masses volumiques ρ des composés purs
à différentes températures.

Composé	ρ (g/cm ³)			
	3,5-lutidine	2-methylpyrazine	2,5-DMP	Pyridazine
T(K)				
293,15	0,9433	1,0234	0,9894	1,1075
298,15	0,9390	1,0184	0,9847	1,1030
298,15		1,0205 ^(a)	0,99 ^(b)	
303,15	0,934	1,0134	0,9799	1,0984
308,15	0,9303	1,0084	0,9751	1,0939
313,15	0,9260	1,0033	0,9703	1,0894
318,15	0,9303	0,9983	0,9654	1,0848

^(a): réf [7], ^(b) réf [21]

Tableau 2:

Comparaison des valeurs expérimentales à celles de la littérature des masses volumiques ρ des composés purs à différentes températures.

Composé	méthanol		éthanol		Propanol		Eau	
	expérimentale	Littérature (b)	expérimentale	Littérature (b)	expérimentale	littérature (b)	expérimentale	Littérature (a)
ρ (g/cm ³) T(K)								
293,15	0,7920		0,7898		0,8036	0,8035	0,9982	0,9982
298,15	0,7873	0,7911	0,7855	0,7892	0,7996	0,7994	0,9972	0,9970
303,15	0,7825	0,7864	0,7812	0,7850	0,7955	0,7955	0,9957	0,9956
308,15	0,7778	0,7817	0,7769	0,7807	0,7915	0,7914	0,9940	0,9940
313,15	0,7730	0,7770	0,7725	0,7764	0,7873		0,9920	0,9922
318,15	0,7682		0,7680		0,7832		0,9887	0,9902

^(a) : réf [18], ^(b) réf [19].

Tableau 3:

Comparaison des valeurs expérimentales à celles de la littérature des volumes d'excès V^E du mélange binaire eau (1) + méthanol(2) à 293.15 K.

valeurs expérimentale		Littérature [19]			
X_1 (eau)	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	X_1 (eau)	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	X_1 (eau)	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0	0	0	0	0,810	-0,5924
0,106	-0,3569	0,103	-0,3490	0,850	-0,4735
0,201	-0,6152	0,150	-0,4858	0,903	-0,2973
0,312	-0,8339	0,201	-0,6183	0,922	-0,2298
0,402	-0,9395	0,250	-0,7255	0,932	-0,1982
0,502	-0,9894	0,256	-0,7386	0,933	-0,1947
0,598	-0,9631	0,300	-0,8183	0,937	-0,1830
0,700	-0,8394	0,304	-0,8262	0,948	-0,1450
0,800	-0,6154	0,346	-0,8866	0,953	-0,1306
0,900	-0,3426	0,348	-0,8885	0,958	-0,1139
1	0	0,406	-0,9516	0,962	-0,1021
		0,455	-0,9826	0,967	-0,0885
		0,501	-0,9960	0,968	-0,0860
		0,503	-0,9954	0,971	-0,0753
		0,563	-0,9848	0,975	-0,0638
		0,603	-0,9607	0,982	-0,0459
		0,645	-0,9216	0,983	-0,0441
		0,650	-0,9147	0,986	-0,0355
		0,700	-0,8420	0,991	-0,0214
		0,747	-0,7542	0,992	-0,0187
		0,751	-0,7416	0,996	-0,0095
		0,753	-0,7380	0,998	-0,0057

Tableau 4:

Comparaison des valeurs expérimentales à celles de la littérature des volumes d'excès V^E du mélange binaire eau(1) + méthanol(2) à 298.15 K.

valeurs expérimentale		Valeurs de littérature [19]			
X_1 (eau)	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	X_1 (eau)	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	X_1 (eau)	V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0	0	0	0	0,724	-0,8026
0,106	-0,3644	0,059	-0,2177	0,803	-0,6183
0,201	-0,6252	0,156	-0,5133	0,849	-0,4613
0,312	-0,8440	0,259	-0,7555	0,875	-0,3967
0,402	-0,9480	0,287	-0,8102	0,908	-0,2865
0,502	-0,9965	0,350	-0,9032	0,960	-0,1147
0,598	-0,9686	0,458	-0,9932	0,962	-0,1070
0,700	-0,8437	0,523	-1,0014	0,964	-0,1002
0,800	-0,6206	0,551	-0,9965	0,986	-0,0374
0,900	-0,3516	0,648	-0,9236	0,991	-0,0237
1	0	0,649	-0,9213	0,992	-0,0210
		0,678	-0,8802	0,997	-0,0074
				1	0

Les volumes molaires d'excès V^E calculés, à différentes températures, en fonction des fractions molaires des douze mélanges binaires étudiés sont regroupés dans les tableaux (5-28) et représentés par les figures (3-21).

Tableau 5 :

Mélange binaire 3,5-lutidine (1) + méthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,099	-0,2802	-0,2839	-0,2844
0,197	-0,4417	-0,4386	-0,4390
0,283	-0,5736	-0,5725	-0,5730
0,398	-0,6463	-0,6448	-0,6456
0,499	-0,6610	-0,6604	-0,6618
0,599	-0,6426	-0,6434	-0,6459
0,697	-0,5839	-0,5860	-0,5891
0,792	-0,4548	-0,4571	-0,4593
0,898	-0,2182	-0,2219	-0,2234
1	0	0	0

Tableau 6 :

Mélange binaire 3,5-lutidine (1) + méthanol (2) à 308.15K, 313.15 K, 318.15 K

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,099	-0,2844	-0,2869	-0,2876
0,197	-0,4389	-0,4384	-0,4379
0,283	-0,5732	-0,5730	-0,5727
0,398	-0,6460	-0,6458	-0,6453
0,499	-0,6630	-0,6636	-0,6639
0,599	-0,6481	-0,6494	-0,6508
0,697	-0,5920	-0,5942	-0,5965
0,792	-0,4619	-0,4635	-0,4652
0,898	-0,2254	-0,2266	-0,2282
1	0	0	0

Tableau 7 :

Mélange binaire 3,5-lutidine (1) + éthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,100	-0,1708	-0,1681	-0,1656
0,199	-0,2867	-0,2828	-0,2786
0,300	-0,3863	-0,3826	-0,3785
0,390	-0,4247	-0,4214	-0,4175
0,489	-0,4588	-0,4563	-0,4534
0,604	-0,4076	-0,4060	-0,4038
0,748	-0,3193	-0,3208	-0,3198
0,860	-0,1979	-0,2004	-0,2000
1	0	0	0

Tableau 8:

Mélange binaire 3,5-lutidine (1) + éthanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15K	313.15K	318.15K
0	0	0	0
0,100	-0,1628	-0,1599	-0,1571
0,199	-0,2742	-0,2695	-0,2647
0,300	-0,3739	-0,3691	-0,3640
0,390	-0,4134	-0,4085	-0,4038
0,489	-0,4499	-0,4459	-0,4418
0,604	-0,4014	-0,3982	-0,3952
0,748	-0,3188	-0,3169	-0,3154
0,860	-0,1999	-0,1990	-0,1983
1	0	0	0

Tableau 9:

Mélange binaire 3,5-lutidine (1) + Propanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,050	-0,0781	-0,0773	-0,0750
0,150	-0,2019	-0,1981	-0,1926
0,200	-0,2540	-0,2493	-0,2427
0,249	-0,2930	-0,2877	-0,2806
0,350	-0,3471	-0,3421	-0,3349
0,452	-0,3690	-0,3646	-0,3579
0,538	-0,3639	-0,3601	-0,3546
0,648	-0,3263	-0,3245	-0,3201
0,748	-0,2612	-0,2608	-0,2579
0,849	-0,1731	-0,1741	-0,1726
1	0	0	0

Tableau 10:

Mélange binaire 3,5-lutidine (1) + Propanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,050	-0,0726	-0,0702	-0,0684
0,150	-0,1871	-0,1817	-0,1766
0,200	-0,2363	-0,2298	-0,2238
0,249	-0,2737	-0,2669	-0,2601
0,350	-0,3276	-0,3203	-0,3134
0,452	-0,3515	-0,3447	-0,3382
0,538	-0,3488	-0,3430	-0,3373
0,648	-0,3159	-0,3113	-0,3070
0,748	-0,2550	-0,2520	-0,2493
0,849	-0,1712	-0,1693	-0,1679
1	0	0	0

Tableau 11:

Mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + méthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,025	-0,1432	-0,1457	-0,1468
0,049	-0,2684	-0,2725	-0,2740
0,095	-0,4267	-0,4295	-0,4323
0,204	-0,7152	-0,7204	-0,7248
0,247	-0,8114	-0,8159	-0,8204
0,355	-0,9172	-0,9213	-0,9258
0,435	-0,9543	-0,9588	-0,9635
0,504	-0,9129	-0,9164	-0,9206
0,580	-0,8271	-0,8296	-0,8328
0,697	-0,6637	-0,6651	-0,6676
0,901	-0,2684	-0,2675	-0,2684
1	0	0	0

Tableau12:

Mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine(1) + méthanol (2) à 308.15 K, 313.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)	
	308.15 K	313.15 K
0	0	0
0,025	-0,1478	-0,1489
0,049	-0,2756	-0,2769
0,095	-0,4350	-0,4375
0,204	-0,7287	-0,7321
0,247	-0,8246	-0,8284
0,355	-0,9294	-0,9329
0,435	-0,9676	-0,9711
0,504	-0,9240	-0,9268
0,580	-0,8353	-0,8368
0,697	-0,6693	-0,6706
0,901	-0,2687	-0,2690
1	0	0

Tableau 13:

Mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + éthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,102	-0,3042	-0,3030	-0,3021
0,200	-0,4802	-0,4767	-0,4748
0,305	-0,5816	-0,5800	-0,5771
0,401	-0,6396	-0,6376	-0,6348
0,448	-0,6552	-0,6574	-0,6543
0,496	-0,6624	-0,6607	-0,6580
0,549	-0,6391	-0,6372	-0,6341
0,597	-0,5999	-0,5959	-0,5927
0,599	-0,6063	-0,6044	-0,6013
0,649	-0,5585	-0,5547	-0,5517
0,700	-0,5003	-0,4967	-0,4938
0,750	-0,4337	-0,4318	-0,4291
0,789	-0,3775	-0,3737	-0,3711
0,890	-0,2105	-0,2076	-0,2061
1	0	0	0

Tableau 14:

Mélange binaire 2.5-DMP (1) + éthanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,102	-0,3006	-0,2990	-0,2971
0,200	-0,4722	-0,4692	-0,4661
0,305	-0,5733	-0,5689	-0,5641
0,401	-0,6313	-0,6269	-0,6222
0,448	-0,6504	-0,6460	-0,6409
0,496	-0,6543	-0,6498	-0,6447
0,549	-0,6299	-0,6252	-0,6199
0,597	-0,5886	-0,5839	-0,5788
0,599	-0,5976	-0,5930	-0,5881
0,649	-0,5479	-0,5436	-0,5388
0,700	-0,4903	-0,4862	-0,4818
0,750	-0,4256	-0,4219	-0,4178
0,789	-0,3678	-0,3640	-0,3600
0,890	-0,2040	-0,2019	-0,1999
1	0	0	0

Tableau 15:

Mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + Propanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,049	-0,1534	-0,1529	-0,1510
0,151	-0,3456	-0,3422	-0,3375
0,200	-0,3972	-0,3930	-0,3871
0,251	-0,4484	-0,4430	-0,4366
0,301	-0,4837	-0,4778	-0,4704
0,400	-0,5176	-0,5109	-0,5033
0,450	-0,5268	-0,5197	-0,5116
0,542	-0,5165	-0,5100	-0,5026
0,647	-0,4659	-0,4606	-0,4540
0,751	-0,3681	-0,3638	-0,3586
0,775	-0,3355	-0,3312	-0,3265
0,859	-0,2194	-0,2165	-0,2134
0,955	-0,0787	-0,0777	-0,0768
1	0	0	0

Tableau 16:

Mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + Propanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,049	-0,1489	-0,1469	-0,1447
0,151	-0,3324	-0,3271	-0,3145
0,200	-0,3807	-0,3740	-0,3673
0,251	-0,4295	-0,4221	-0,4146
0,301	-0,4627	-0,4547	-0,4463
0,400	-0,4949	-0,4861	-0,4770
0,450	-0,5029	-0,4937	-0,4846
0,542	-0,4945	-0,4860	-0,4775
0,647	-0,4470	-0,4396	-0,4320
0,751	-0,3531	-0,3472	-0,3413
0,775	-0,3213	-0,3158	-0,3104
0,859	-0,2095	-0,2056	-0,2020
0,955	-0,0754	-0,0738	-0,0731
1	0	0	0

Tableau 17:

Mélange binaire 2-méthylpyrazine (1) + méthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,099	-0,3715	-0,3772	-0,3815
0,193	-0,5849	-0,5927	-0,5990
0,299	-0,7277	-0,7363	-0,7436
0,398	-0,7720	-0,7804	-0,7877
0,502	-0,7522	-0,7604	-0,7669
0,599	-0,6708	-0,6774	-0,6829
0,699	-0,5676	-0,5730	-0,5772
0,802	-0,3956	-0,3991	-0,4016
0,899	-0,2162	-0,2176	-0,2188
1	0	0	0

Tableau 18:

Mélange binaire 2-méthylpyrazine (1) + méthanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,099	-0,3859	-0,3899	-0,3938
0,193	-0,6050	-0,6108	-0,6163
0,299	-0,7504	-0,7570	-0,7631
0,398	-0,7945	-0,8007	-0,8062
0,502	-0,7731	-0,7788	-0,7838
0,599	-0,6879	-0,6924	-0,6963
0,699	-0,5809	-0,5841	-0,5869
0,802	-0,4039	-0,4056	-0,4070
0,899	-0,2199	-0,2207	-0,2213
1	0	0	0

Tableau 19:

Mélange binaire 2-méthylpyrazine(1) + éthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,100	-0,2585	-0,2592	-0,2585
0,201	-0,4228	-0,4234	-0,4221
0,301	-0,5098	-0,5096	-0,5080
0,396	-0,5263	-0,5260	-0,5241
0,500	-0,5142	-0,5136	-0,5114
0,598	-0,4672	-0,4663	-0,4639
0,699	-0,3998	-0,3988	-0,3967
0,801	-0,2881	-0,2873	-0,2854
0,903	-0,1473	-0,1467	-0,1458
1	0	0	0

Tableau 20:

Mélange binaire 2-méthylpyrazine (1) + éthanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,100	-0,2575	-0,2561	-0,2546
0,201	-0,4203	-0,4181	-0,4156
0,301	-0,5057	-0,5032	-0,4999
0,396	-0,5216	-0,5185	-0,5147
0,500	-0,5085	-0,5050	-0,5010
0,598	-0,4661	-0,4578	-0,4537
0,699	-0,3942	-0,3910	-0,3873
0,801	-0,2832	-0,2807	-0,2778
0,903	-0,1445	-0,1428	-0,1413
1	0	0	0

Tableau 21 :

Mélange binaire 2-méthylpyrazine (1) + Propanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,099	-0,2078	-0,2050	-0,2010
0,200	-0,3235	-0,3188	-0,3126
0,302	-0,4058	-0,4003	-0,3932
0,345	-0,4200	-0,4140	-0,4068
0,404	-0,4342	-0,4279	-0,4205
0,450	-0,4377	-0,4317	-0,4244
0,501	-0,4449	-0,4390	-0,4320
0,599	-0,4225	-0,4179	-0,4115
0,700	-0,3385	-0,3338	-0,3283
0,800	-0,2211	-0,2180	-0,2139
0,895	-0,0883	-0,0859	-0,0834
1	0	0	0

Tableau 22:

Mélange binaire 2-méthylpyrazine (1) + Propanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,099	-0,1970	-0,1927	-0,1883
0,200	-0,3065	-0,2996	-0,2926
0,302	-0,3858	-0,3778	-0,3697
0,345	-0,3994	-0,3909	-0,3826
0,404	-0,4132	-0,4047	-0,3963
0,450	-0,4170	-0,4084	-0,4002
0,501	-0,4248	-0,4166	-0,4085
0,599	-0,4052	-0,3978	-0,3904
0,700	-0,3233	-0,3165	-0,3102
0,800	-0,2102	-0,2051	-0,2005
0,895	-0,0813	-0,0777	-0,0747
1	0	0	0

Tableau 23:

Mélange binaire Pyridazine (1) + méthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,103	-0,3923	-0,4009	-0,4092
0,200	-0,5821	-0,5942	-0,6065
0,301	-0,6585	-0,6723	-0,6865
0,387	-0,6921	-0,7064	-0,7213
0,495	-0,6369	-0,6502	-0,6643
0,601	-0,5332	-0,5447	-0,5569
0,687	-0,4326	-0,4443	-0,4546
0,793	-0,2700	-0,2762	-0,2834
0,901	-0,1436	-0,1462	-0,1502
1	0	0	0

Tableau 24:

Mélange binaire Pyridazine (1) + méthanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,103	-0,4178	-0,4268	-0,4360
0,200	-0,6192	-0,6323	-0,6458
0,301	-0,7008	-0,7157	-0,7309
0,387	-0,7365	-0,7520	-0,7680
0,495	-0,6786	-0,6932	-0,7083
0,601	-0,5695	-0,5822	-0,5953
0,687	-0,4651	-0,4759	-0,4869
0,793	-0,2907	-0,2981	-0,3056
0,901	-0,1541	-0,1583	-0,1623
1	0	0	0

Tableau 25:

Mélange binaire Pyridazine (1) + éthanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,051	-0,1861	-0,1894	-0,1918
0,106	-0,3170	-0,3223	-0,3265
0,150	-0,3912	-0,3974	-0,4030
0,200	-0,4851	-0,4927	-0,4998
0,249	-0,5408	-0,5506	-0,5588
0,368	-0,6030	-0,6137	-0,6233
0,451	-0,6149	-0,6253	-0,6353
0,501	-0,5878	-0,5988	-0,6089
0,596	-0,5152	-0,5247	-0,5340
0,698	-0,3987	-0,4068	-0,4146
0,800	-0,2776	-0,2834	-0,2895
0,893	-0,1431	-0,1466	-0,1500
1	0	0	0

Tableau 26:

Mélange binaire Pyridazine (1) + éthanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,051	-0,1943	-0,1970	-0,1997
0,106	-0,3311	-0,3359	-0,3410
0,150	-0,4088	-0,4150	-0,4217
0,200	-0,5069	-0,5148	-0,5232
0,249	-0,5671	-0,5744	-0,5858
0,368	-0,6332	-0,6437	-0,6549
0,451	-0,6457	-0,6568	-0,6689
0,501	-0,6195	-0,6305	-0,6420
0,596	-0,5464	-0,5537	-0,5645
0,698	-0,4224	-0,4308	-0,4399
0,800	-0,2954	-0,3019	-0,3086
0,893	-0,1535	-0,1572	-0,1610
1	0	0	0

Tableau 27:

Mélange binaire Pyridazine (1) + Propanol (2) à 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,100	-0,2301	-0,2313	-0,2316
0,150	-0,3015	-0,3034	-0,3041
0,250	-0,4274	-0,4301	-0,4322
0,350	-0,4922	-0,4961	-0,4997
0,452	-0,5055	-0,5113	-0,5160
0,498	-0,5107	-0,5155	-0,5204
0,551	-0,4849	-0,4898	-0,4949
0,600	-0,4594	-0,4643	-0,4694
0,649	-0,4278	-0,4342	-0,4406
0,749	-0,3063	-0,3152	-0,3197
0,750	-0,3122	-0,3163	-0,3207
0,799	-0,2456	-0,2493	-0,2531
0,901	-0,1238	-0,1261	-0,1286
1	0	0	0

Tableau 28:

Mélange binaire Pyridazine (1) + Propanol (2) à 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K.

X_1	V^E (cm ³ .mol ⁻¹)		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,100	-0,2324	-0,2333	-0,2351
0,150	-0,3053	-0,3074	-0,3098
0,250	-0,4350	-0,4386	-0,4431
0,350	-0,5037	-0,5086	-0,5148
0,452	-0,5210	-0,5269	-0,5338
0,498	-0,5259	-0,5322	-0,5395
0,551	-0,5004	-0,5068	-0,5141
0,600	-0,4751	-0,4815	-0,4888
0,649	-0,4462	-0,4527	-0,4597
0,749	-0,3245	-0,3297	-0,3355
0,750	-0,3253	-0,3306	-0,3365
0,799	-0,2571	-0,2619	-0,26697
0,901	-0,1311	-0,1338	-0,1369
1	0	0	0

Tableau 29:Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 3,5-lutidine (1) + méthanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	Σ
293,15	-2,6885	0,1371	-0,2457	0,0174
298,15	-2,844	0,1175	-0,2839	0,0180
303,15	-2,6909	0,1063	-0,2908	0,0182
308,15	-2,6962	0,0914	-0,2989	0,0183
313,15	-2,6977	0,0833	-0,3175	0,0189
318,15	-2,6991	0,0709	-0,3304	0,0192

Tableau 30:Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 3,5-lutidine (1) + éthanol (2)

T/K	A_0	A_1	Σ
293,15	-1,7688	0,1447	0,0080
298,15	-1,7607	0,1156	0,0080
303,15	-1,7477	0,0986	0,0082
308,15	-1,7335	0,0808	0,0083
313,15	-1,7165	0,0628	0,0084
318,15	-1,6997	0,0442	0,0086

Tableau 31:Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 3,5-lutidine (1) + Propanol (2)

T/K	A_0	A_1	Σ
293,15	-1,4760	0,1749	0,0009
298,15	-1,4611	0,1502	0,0009
303,15	-1,4354	0,12670	0,0009
308,15	-1,4102	0,10430	0,0009
313,15	-1,3839	0,0833	0,0009
318,15	-1,3592	0,0625	0,0009

Tableau 32:Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 2,5-diméthylpyrazine (1) + méthanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	Σ
293,15	-3,6219	1,2680	-0,4771	0,0159
298,15	-3,6352	1,2929	-0,4860	0,0164
303,15	-3,6512	1,3065	-0,4935	0,0165
308,15	-3,6643	1,3222	-0,4997	0,0166
313,15	-3,6749	1,3377	-0,5072	0,0167

Tableau 33:

Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 2,5-diméthylpyrazine (1) + éthanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	A_0	Σ
293,15	-2,5940	0,4024	-0,0828	0,5842	0,0075
298,15	-2,5884	0,4180	-0,0490	0,5596	0,0079
303,15	-2,5761	0,4195	-0,0455	0,5633	0,0080
308,15	-2,5604	0,4197	-0,0391	0,5693	0,0081
313,15	-2,5417	0,4200	-0,0352	0,5739	0,0082
318,15	-2,5210	0,4212	-0,0331	0,5735	0,0083

Tableau 34:

Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 2,5-diméthylpyrazine (1) + Propanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	Σ
293,15	-2,0928	0,2402	-0,3518	0,7377	0,0046
298,15	-2,0682	0,2266	-0,3503	0,7655	0,0048
303,15	-2,0348	0,2232	-0,3560	0,7547	0,0047
308,15	-2,0016	0,2136	-0,3517	0,7597	0,0047
313,15	-1,9666	0,2042	-0,3480	0,7656	0,0047
318,15	-1,9328	0,2027	-0,3233	0,7149	0,0048

Tableau 35:

Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 2-methylpyrazine (1) + méthanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	Σ
293,15	-3,0019	1,0330	-0,3772	0,0059
298,15	-3,0335	1,0556	-0,3890	0,0061
303,15	-3,0596	1,0757	-0,3951	0,0062
308,15	-3,0839	1,0956	0,4019	0,0063
313,15	-3,1061	1,1168	-0,4084	0,0064
318,15	-3,1259	1,1374	-0,4154	0,0065

Tableau 36:

Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 2-methylpyrazine (1) + éthanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	Σ
293,15	-2,0663	0,6865	-0,4072	0,0057
298,15	-2,0635	0,6932	-0,4121	0,0057
303,15	-2,0547	0,6962	-0,4105	0,0056
308,15	-2,0491	0,6933	-0,3939	0,0057
313,15	-2,0302	0,7010	-0,4034	0,0057
318,15	-2,0140	0,7027	-0,4014	0,0056

Tableau 37:

Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de 2-méthylpyrazine (1) + Propanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	Σ
293,15	-1,7858	0,1558	0,2220	1,1182	0,0052
298,15	-1,7628	0,1452	0,2282	1,1288	0,0054
303,15	-1,7347	0,1360	0,2399	1,1249	0,0054
308,15	-1,7064	0,1232	0,2473	1,1245	0,0054
313,15	-1,6735	0,1132	0,2617	1,1295	0,0055
318,15	-1,6412	0,1025	0,2733	1,1280	0,0055

Tableau 38:

Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de Pyridazine (1) + méthanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	Σ
293,15	-2,5115	1,5984	-0,4757	0,0121
298,15	-2,5660	1,6267	-0,4858	0,0125
303,15	-2,6216	1,6538	-0,5019	0,0127
308,15	-2,6782	1,6820	-0,5178	0,0130
313,15	-2,7360	1,7112	-0,5366	0,0132
318,15	-2,7955	1,7421	-0,5536	0,0135

Tableau 39:Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de Pyridazine (1) + éthanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	Σ
293,15	-2,3372	1,0972	-0,1030	0,0094
298,15	-2,3794	1,1094	-0,1077	0,0095
303,15	-2,4195	1,1194	-0,1013	0,0095
308,15	-2,4631	1,1199	-0,1037	0,0097
313,15	-2,5037	1,1277	-0,1090	0,0098
318,15	-2,5508	1,1389	-0,1113	0,0098

Tableau 40:Paramètres de lissage A_i et l'écart type σ de Pyridazine (1) + Propanol (2)

T/K	A_0	A_1	A_2	Σ
293,15	-2,0218	0,6322	0,1789	0,0079
298,15	-2,0430	0,6185	0,1749	0,0077
303,15	-2,0631	0,6048	0,1846	0,0079
308,15	-2,0847	0,5940	0,1913	0,0080
313,15	-2,1098	0,5841	0,1973	0,0080
318,15	-2,1389	0,5762	0,2032	0,0080

I-4 -3 : Détermination des volumes molaires, coefficients d'expansions thermiques et coefficients d'expansion thermique d'excès.

Nous avons déterminé, à partir des valeurs expérimentales des masses volumiques, ρ , les volumes molaires V et les coefficients d'expansion thermique α à différentes températures des composés purs par les équations :

$$V(T) = M / \rho(T) \quad (7)$$

$$\alpha = V^{-1} (\delta V / \delta T)_p \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{-1}{\rho(T)} \left(\frac{d\rho(T)}{dT} \right) \quad (9)$$

Les volumes molaires, V des corps purs, à différentes températures, calculés à l'aide de l'équation (7) sont regroupés dans les tableaux 41 et 42.

Nous avons également calculé, pour les mélanges équimolaire, les coefficients d'expansion thermique α , et les coefficients d'expansion thermique d'excès, α^E , des douze systèmes binaires étudiés et à différentes températures à l'aide des équations 9 et 10.

$$\alpha^E = (\alpha - \sum_i \varphi_i \alpha_i) \quad (10)$$

Avec φ_i est la fraction volumique.

Remarque : il faut connaître $\rho(T)$ pour calculer α , et α^E à différentes températures.

$$\rho(T) = \sum_i a_i (T - 273,15)^{i-1} \quad (11)$$

Les résultats sont regroupés sur les tableaux (43-48), représentés par les figures (22-28).

Tableau 41:

Volume molaire de 3,5-lutidine, 2-méthylpyrazine, 2,5-diméthylpyrazine et Pyridazine à différentes températures.

T(K)	V / cm ³ .mol ⁻¹			
Composé	3,5lutidine	2-méthylpyrazine	2,5-DMP	Pyridazine
293,15	113,5967	91,9715	109,2956	72,3166
298,15	114,1210	92,4212	109,8248	72,6134
303,15	114,6501	92,8774	110,3618	72,9136
308,15	115,1853	93,3392	110,9049	73,2160
313,15	115,7259	93,8067	111,4544	73,5208
318,15	116,2734	94,2802	112,0113	73,8280

Tableau 42:

Volume molaire du méthanol, éthanol, Propanol et de l'eau à différentes températures.

T(K)	V / cm ³ .mol ⁻¹			
Composé	Méthanol	Ethanol	Propanol	Eau
293,15	40,4558	58,2413	74,6676	19,0324
298,15	40,6977	58,5596	75,0412	18,0532
298,15	40,78 ^(a)	58,7 ^(b)	75,2 ^(b)	
303,15	40,9431	58,8832	75,4219	18,0785
308,15	41,1928	59,2128	75,8097	18,1080
313,15	41,4471	59,5492	76,2053	18,1457
318,15	41,7063	59,8928	76,6097	18,2051

^(a) réf [22], ^(b) réf [14].

Tableau 43:

Valeurs des coefficients d'expansion thermique des composés purs à différentes températures.

Composé T/K	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$			
	3,5-lutidine	2.5-DMP	2-methylpyrazine	pyridazine
293,15	9,21	9,70	9,80	8,19
298,15	9,25	9,75	9,84	8,22
303,15	9,29	9,79	9,89	8,26
308,15	9,34	9,84	9,94	8,29
313,15	9,38	9,89	9,99	8,33
318,15	9,42	9,94	10,04	8,36

Tableau 44:

Valeurs des coefficients d'expansion thermique du méthanol, éthanol, Propanol et de l'eau à différentes températures.

Composé T/ K	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$			
	Méthanol	éthanol	Propanol	eau
293,15	11,99	11,03	10,14	3,68
298,15	12,061	11,09	10,19	3,68
303,15	12,13	11,15	10,24	3,69
308,15	12,21	11,21	10,29	3,70
313,15	12,28	11,27	10,35	3,70
318,15	12,36	11,34	10,40	3,71

Tableau 45:

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique, α , et les coefficients d'expansion thermique d'excès α^E , des mélanges équimolaires de 3,5-lutidine avec respectivement, méthanol, éthanol et le Propanol à différentes températures.

mélange	3,5-lutidine + méthanol		3,5-lutidine + éthanol		3,5-lutidine + Propanol	
T/K	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
293,15	10,49	5,4994	9,95	1,2315	9,73	1,5115
298,15	10,54	5,5133	10,00	1,2602	9,78	1,5710
303,15	10,60	5,6268	10,05	1,2887	9,83	1,63033
308,15	10,66	5,6399	10,10	1,2508	9,88	1,6293
313,15	10,71	5,6526	10,15	1,2788	9,93	1,6487
318,15	10,77	5,7384	10,21	1,3724	9,98	1,7076

Tableau 46:

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique, α , et les coefficients d'expansion thermique d'excès α^E , des mélanges équimolaires de 2,5-DMP avec respectivement, méthanol, éthanol et le Propanol à différentes températures.

mélange	2,5-DMP + méthanol		2,5-DMP + éthanol		2,5-DMP + Propanol	
T/K	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
293,15	10,36	4,1349	10,32	1,5765	10,10	2,2141
298,15	10,42	4,5431	10,38	1,6398	10,15	2,2139
303,15	10,47	4,6796	10,43	1,6683	10,20	2,2732
308,15	10,53	4,8130	10,49	1,7315	10,26	2,3729
313,15	10,58	4,2142	10,54	1,6948	10,31	2,3320
318,15	10,64	4,3412	10,60	1,7223	10,36	2,3317

Tableau 47:

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique, α , et les coefficients d'expansion thermique d'excès α^E , des mélanges équimolaires de 2-méthylpyrazine avec respectivement, méthanol, éthanol et le Propanol à différentes températures.

mélange	2-méthylpyrazine + méthanol		2-méthylpyrazine + éthanol		2-méthylpyrazine + Propanol	
T/K	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
293,15	10,41	-5,9033	10,41	1,3310	10,17	2,1765
298,15	10,46	-5,8708	10,46	1,3517	10,22	2,2316
303,15	10,52	-5,5340	10,52	1,4112	10,27	2,2315
308,15	10,57	-6,5059	10,57	1,3705	10,33	2,3314
313,15	10,63	-6,1746	10,63	1,4297	10,38	2,2864
318,15	10,68	-7,1531	10,69	1,4498	10,43	2,2861

Tableau 48:

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique, α , et les coefficients d'expansion thermique d'excès α^E , des mélanges équimolaires de la Pyridazine avec respectivement, méthanol, éthanol et le Propanol à différentes températures.

mélange	Pyridazine + méthanol		Pyridazine + éthanol		Pyridazine + Propanol	
T/K	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\alpha / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\alpha^E / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
293,15	9,18	-3,7321	9,23	-2,2691	9,09	-9,0596
298,15	9,22	-3,7920	9,27	-2,3125	9,13	-9,1195
303,15	9,27	-3,8166	9,32	-2,3117	9,18	-8,6740
308,15	9,31	-3,9139	9,36	-2,3562	9,22	-8,7404
313,15	9,35	-4,0402	9,40	-2,4566	9,26	-9,8109
318,15	9,40	-4,0394	9,45	-2,4473	9,30	-9,8860

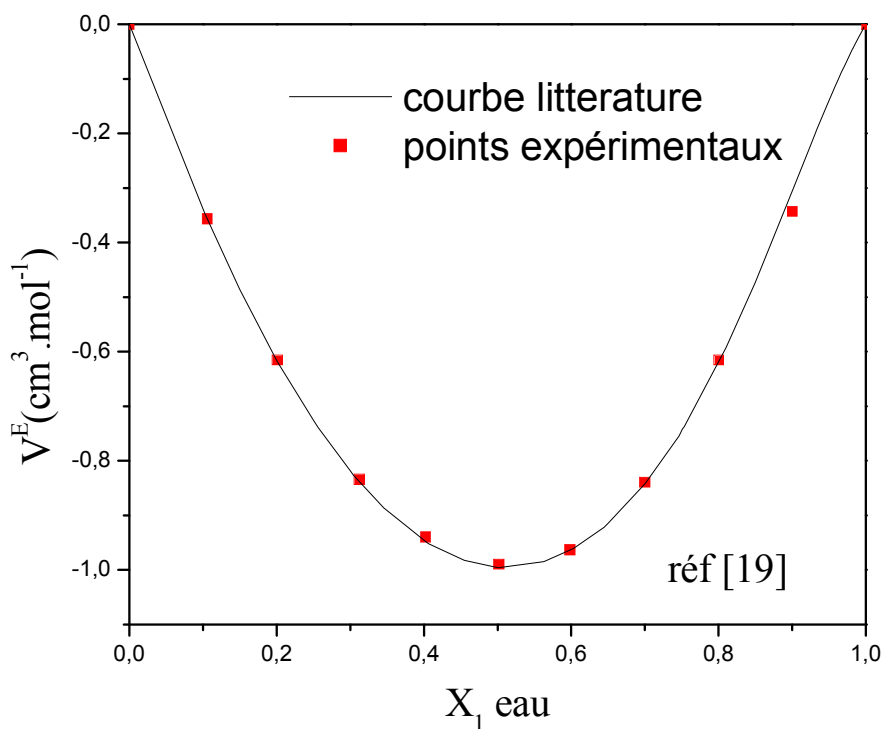


Figure1 : mélange binaire eau (1) + méthanol 293.5 K.

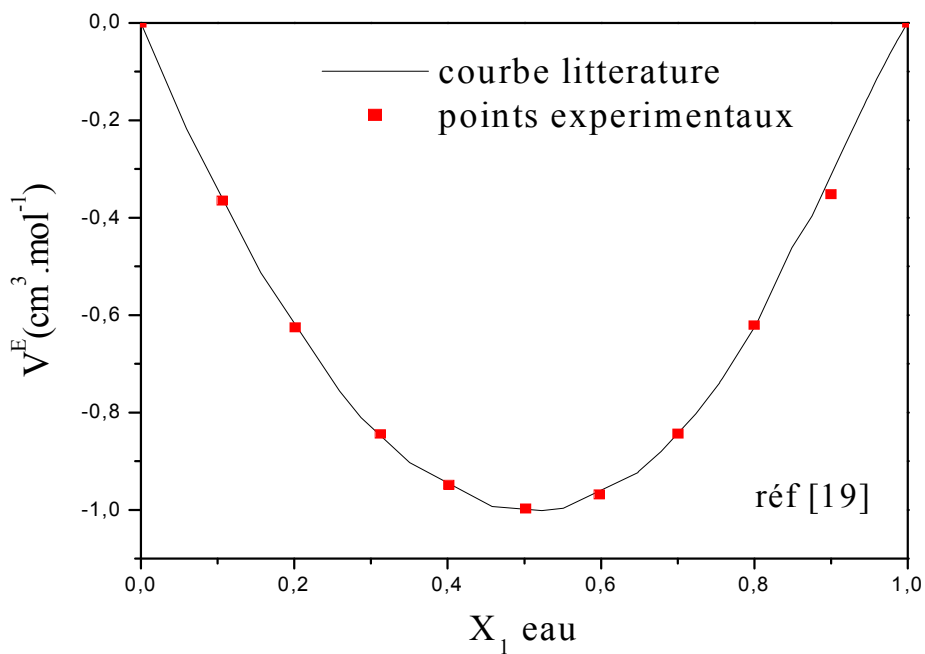


Figure 2: mélange binaire eau (1) + méthanol 298.5 K.

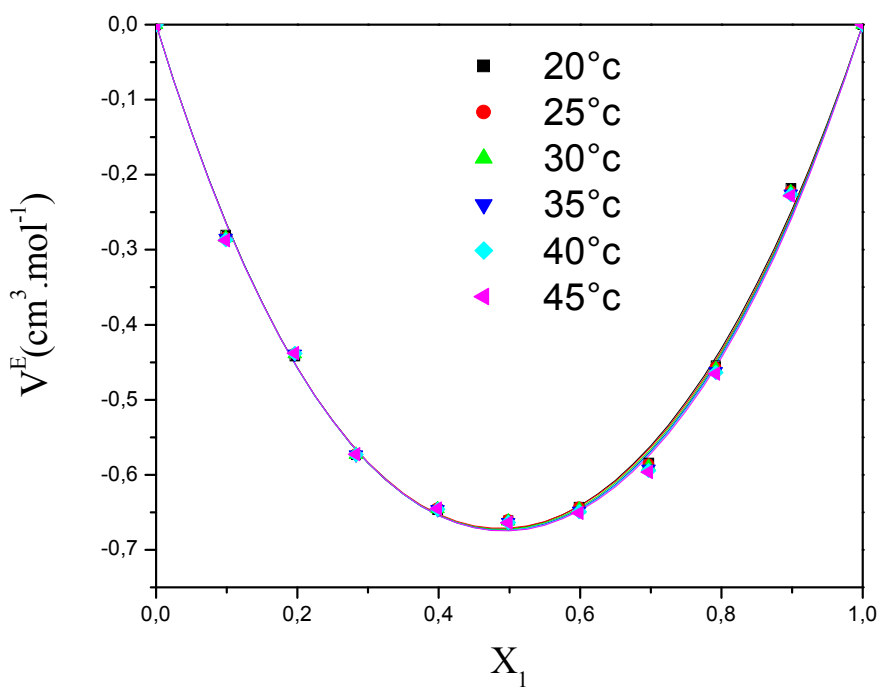


Figure 3 : mélange binaire 3,5-lutidine (1) + méthanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

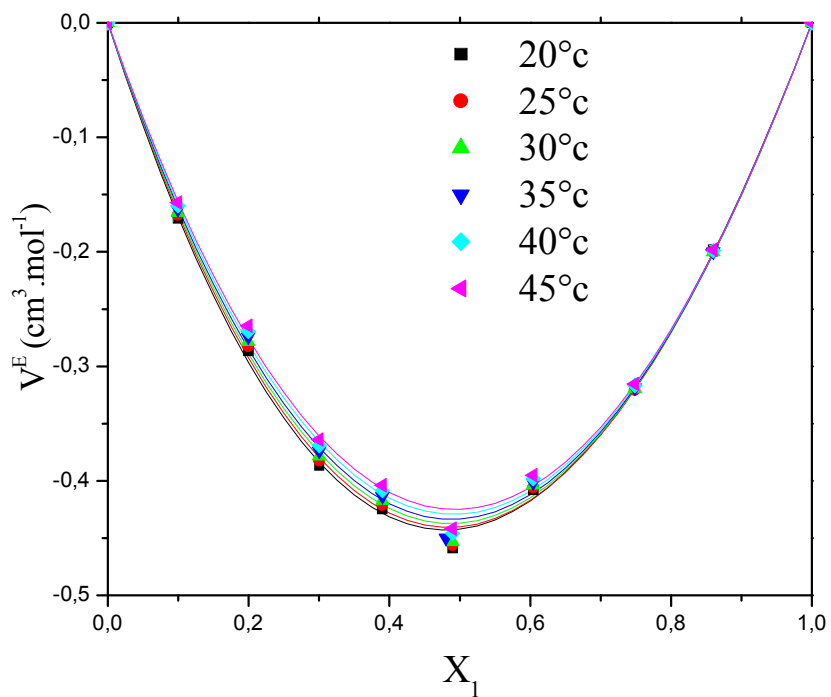


Figure 4 : mélange binaire 3,5-lutidine (1) + éthanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

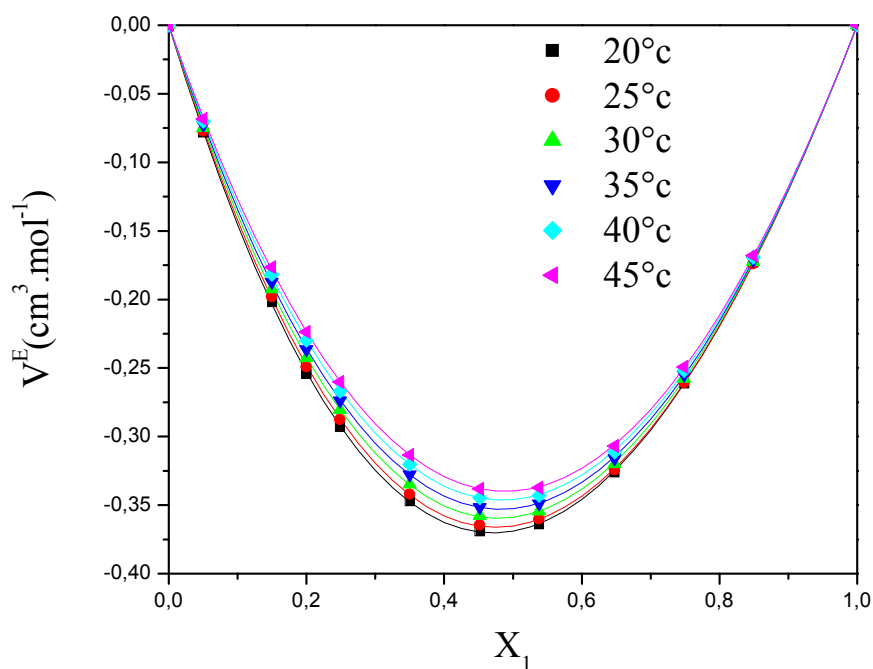


Figure 5: mélange binaire 3,5-lutidine (1) + Propanol 293,15; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

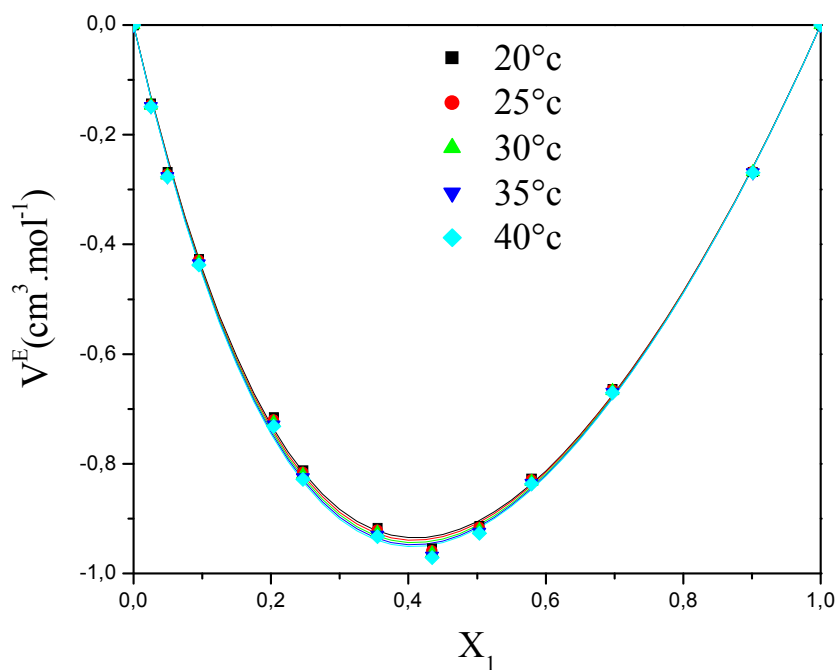


Figure 6: mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + méthanol 293,5; 298,15 ; 303,15; 308,15 ; 313,15 (K).

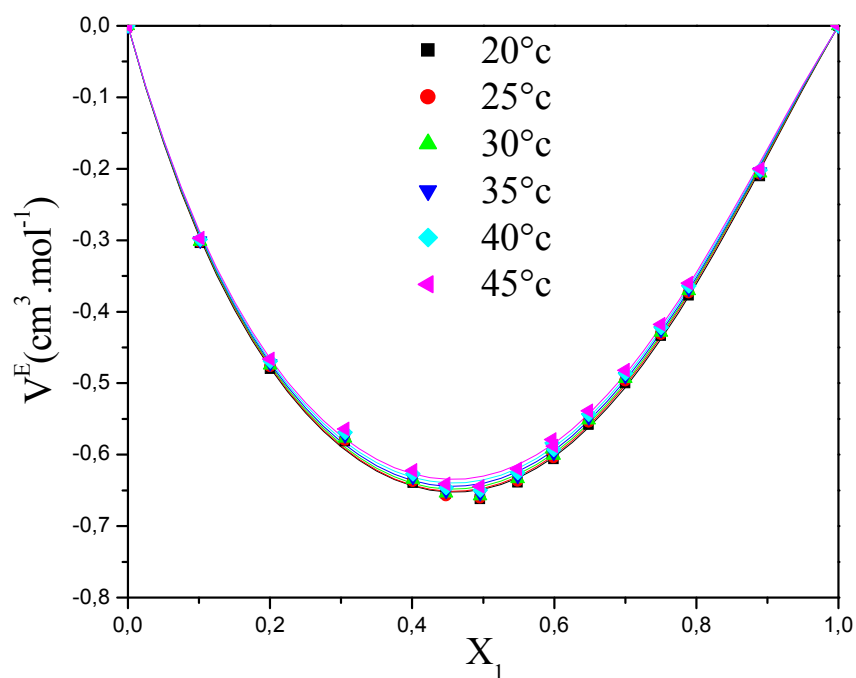


Figure 7: mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + éthanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

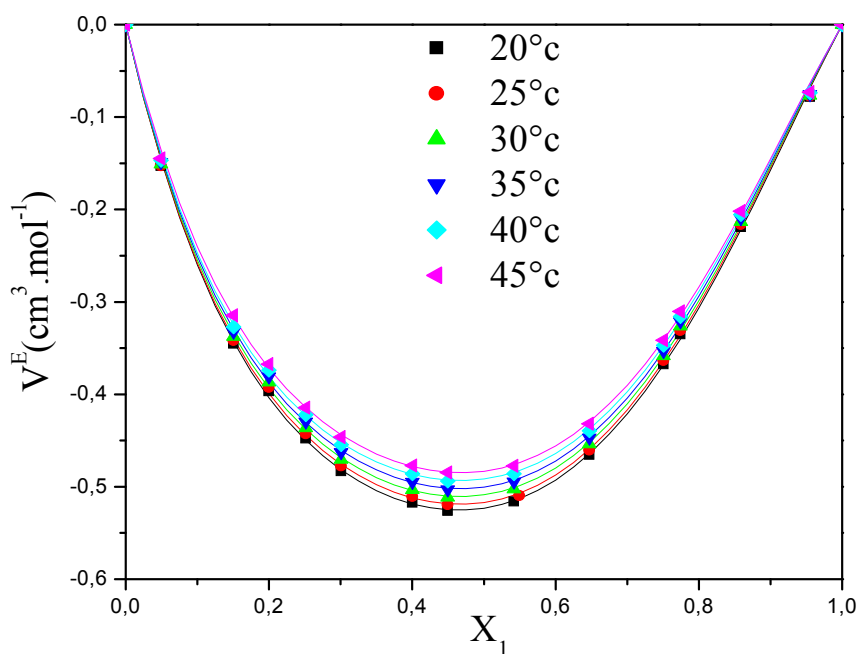


Figure 8: mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + Propanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

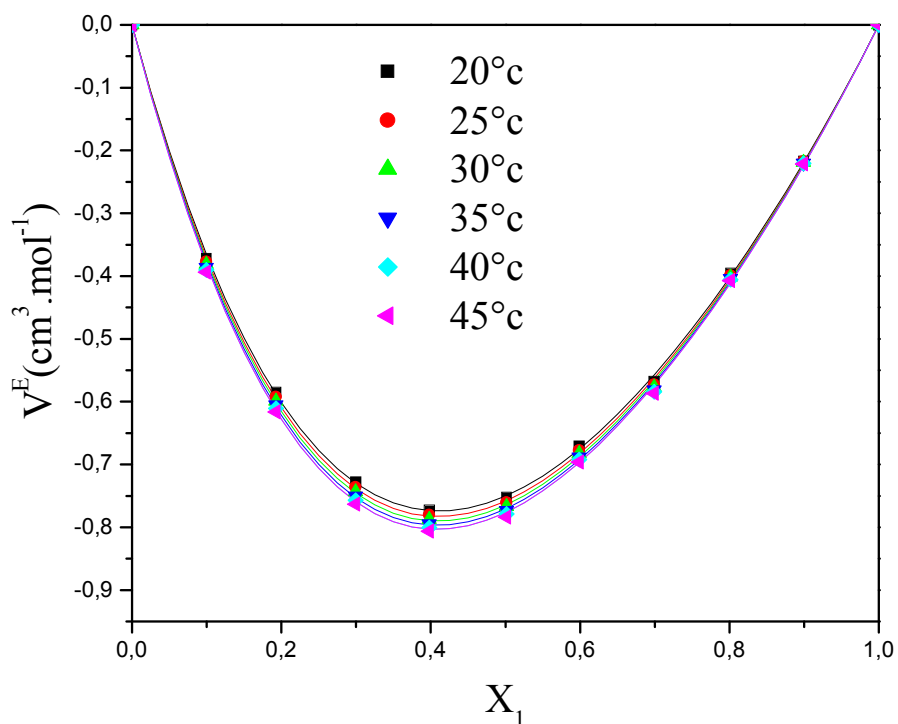


Figure 9: mélange binaire 2-méthylpyrazine (1) + méthanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

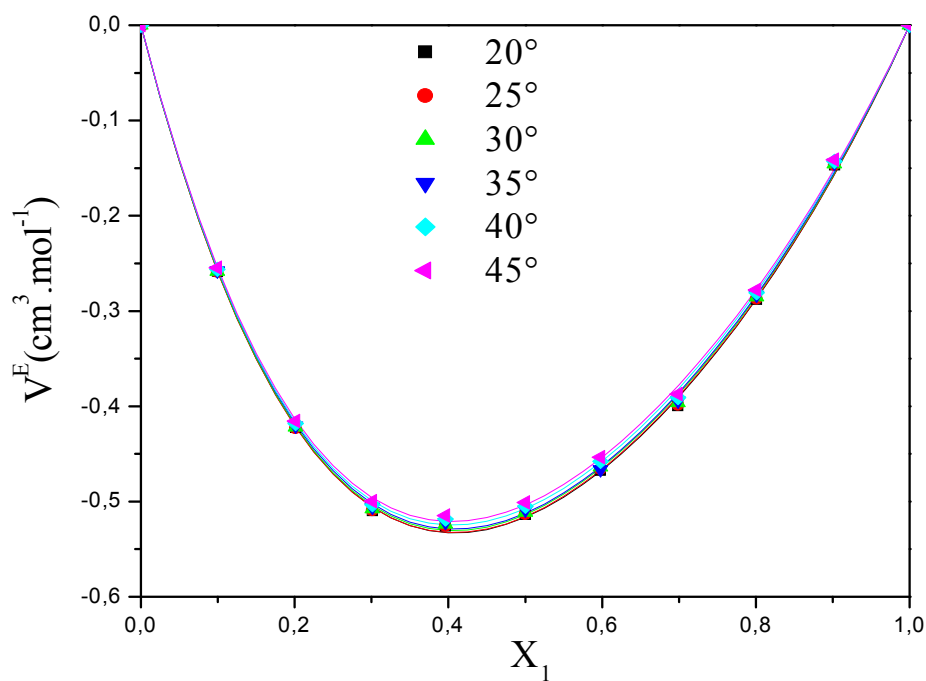


Figure 10: mélange binaire 2-méthylpyrazine (1) + éthanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

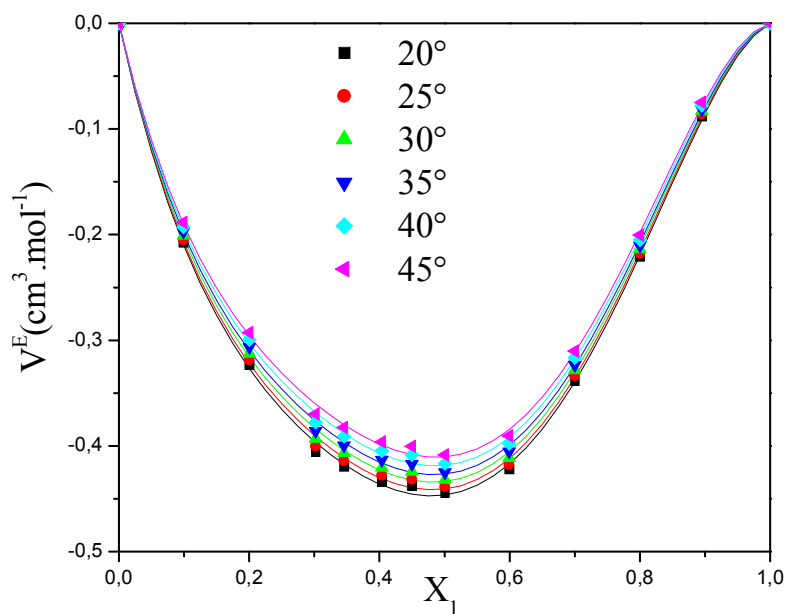


Figure 11: mélange binaire 2-methylpyrazine (1) + Propanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

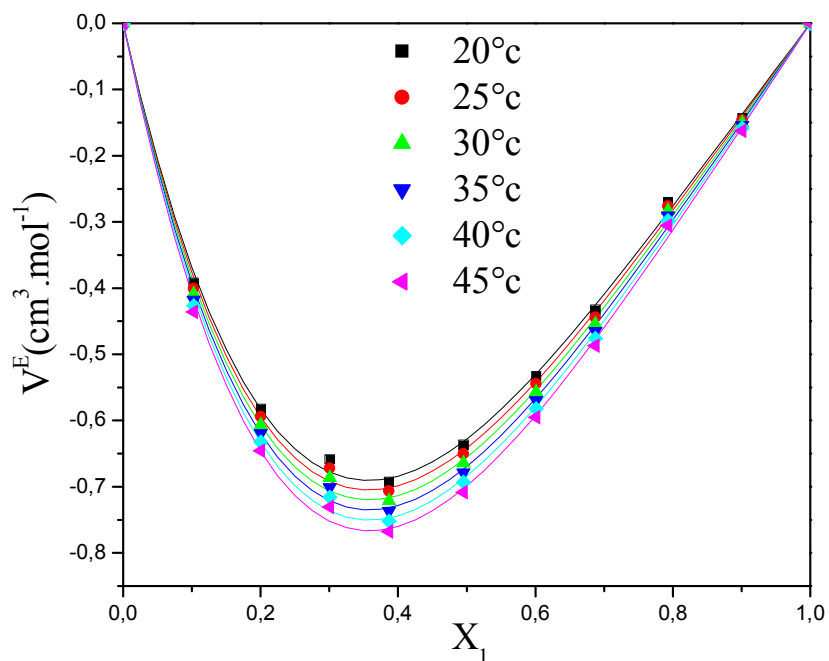


Figure 12: mélange binaire Pyridazine (1) + méthanol 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

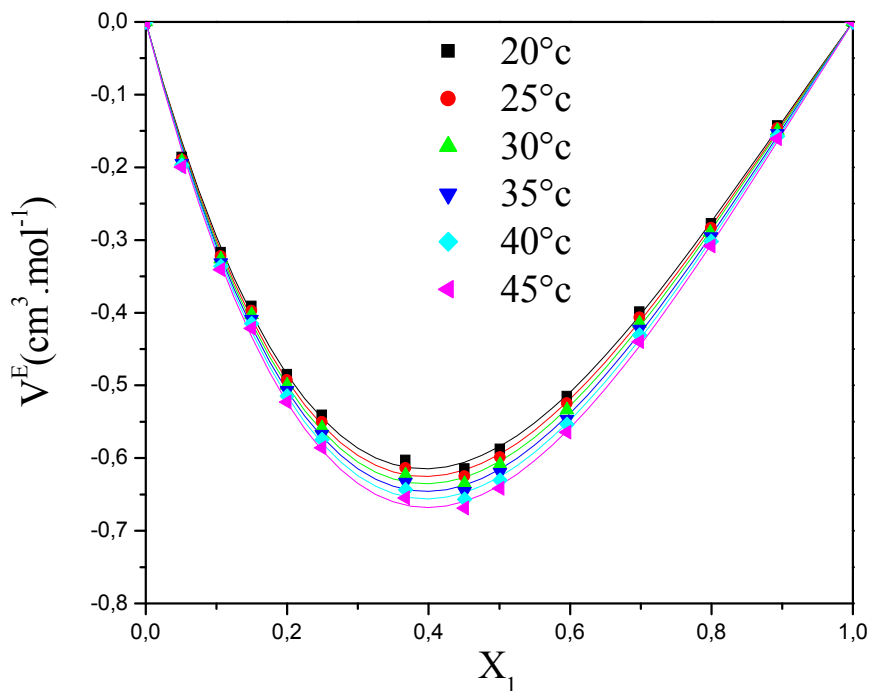


Figure 13: mélange binaire Pyridazine (1) + éthanol (2) 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

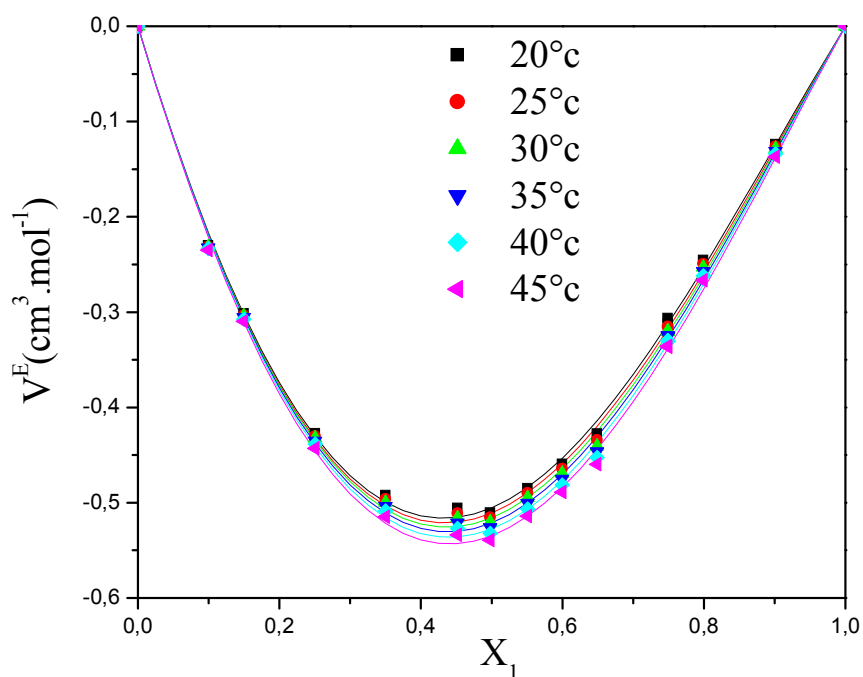


Figure 14: mélange binaire Pyridazine (1) + Propanol (2) 293,5; 298,15 ; 303,15 ; 308,15 ; 313,15 ; 318,15 (K).

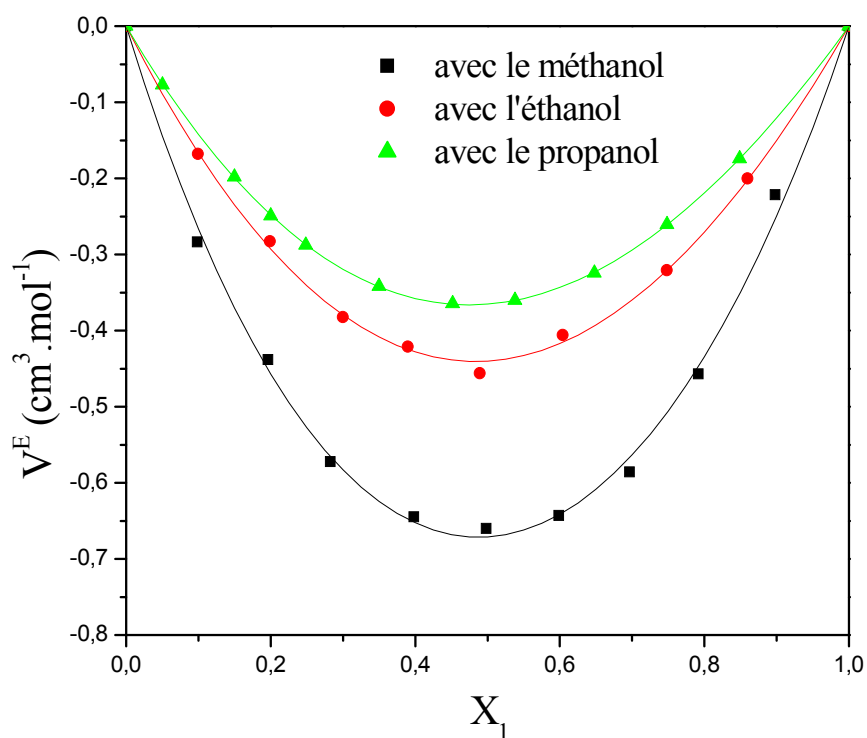


Figure 15: mélange binaire 3,5-lutidine (1) + méthanol, éthanol, Propanol à 298,15 K.

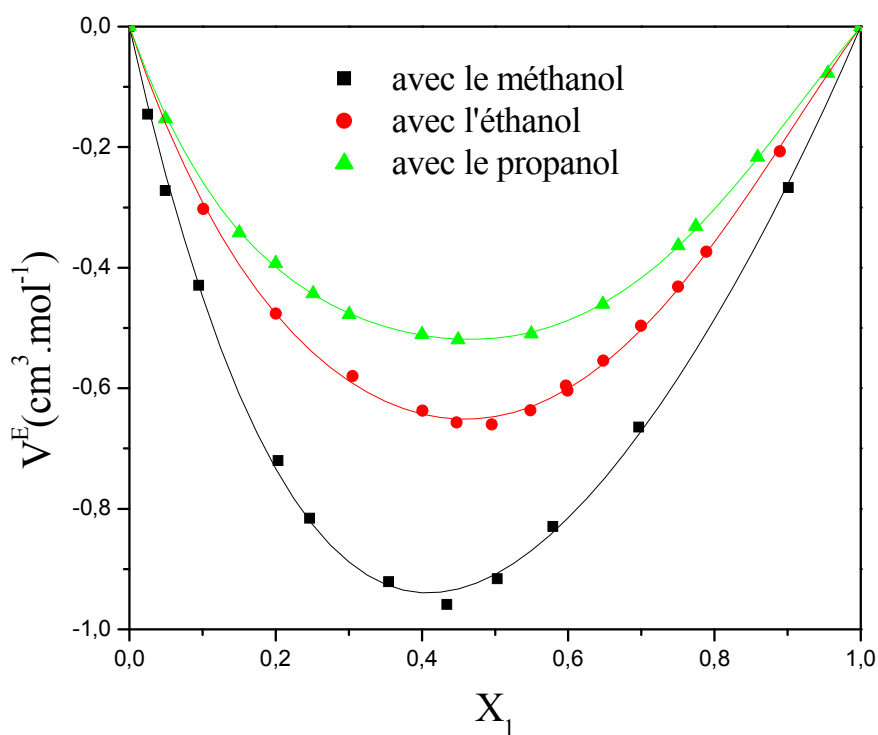


Figure 16: mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine (1) + méthanol, éthanol, Propanol à 298,15 K.

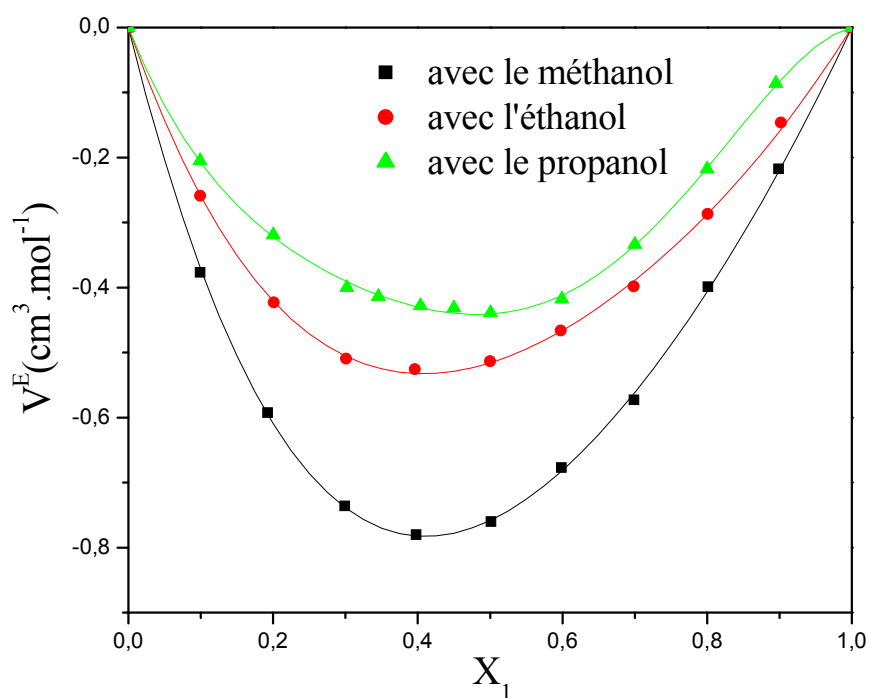


Figure 17: mélange binaire 2-methylpyrazine (1) + méthanol, éthanol, Propanol à 298,15 K.

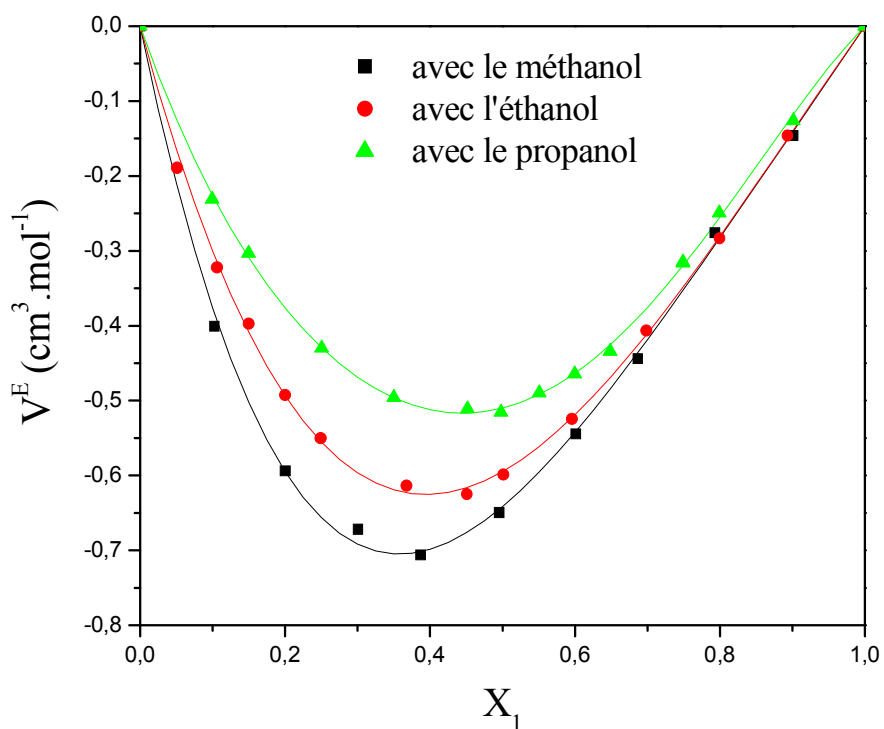


Figure 18: mélange binaire Pyridazine (1) + méthanol, éthanol et Propanol à 298,15 K.

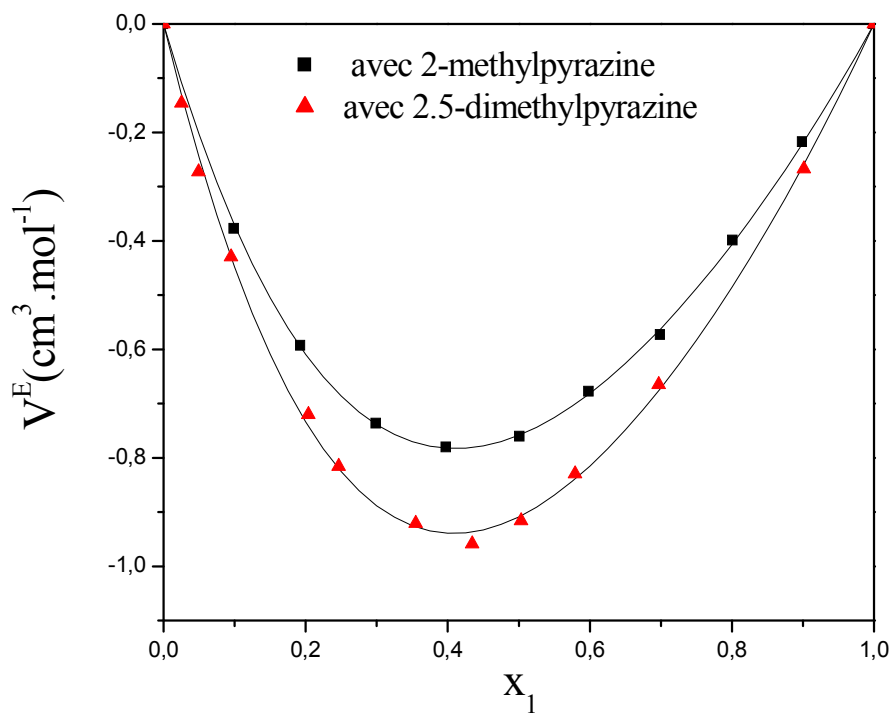


Figure 19: mélange binaire 2-méthylpyrazine 2,5-diméthylpyrazine (1) + Méthanol (2) à 298,15 K.

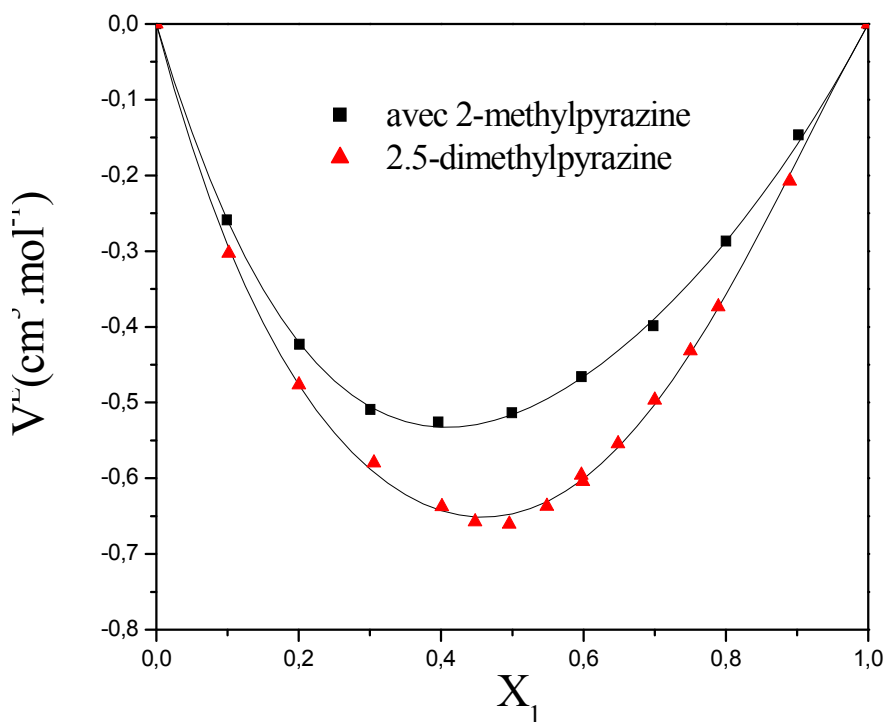


Figure 20: mélange binaire éthanol + 2-méthylpyrazine; 2,5-diméthylpyrazine à 298,15K.

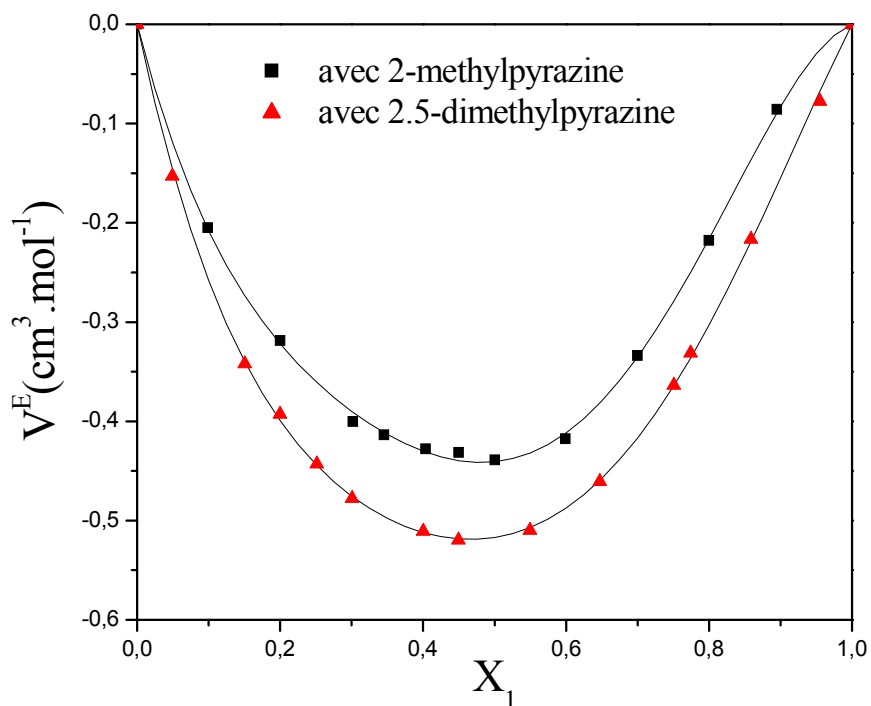


Figure 21: mélange binaire 2-méthylpyrazine;2,5-diméthylpyrazine (1) + Propanol (2) à 298,15 K.

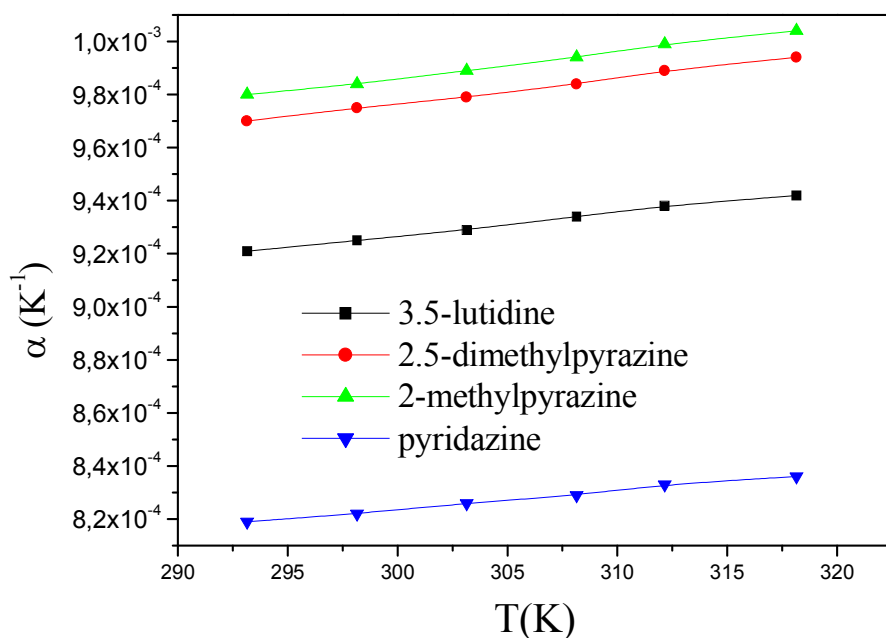


Figure 22: coefficient d'expansion thermique (α) 2,5-DMP, 2-méthylpyrazine, Pyridazine, 3,5-lutidine.

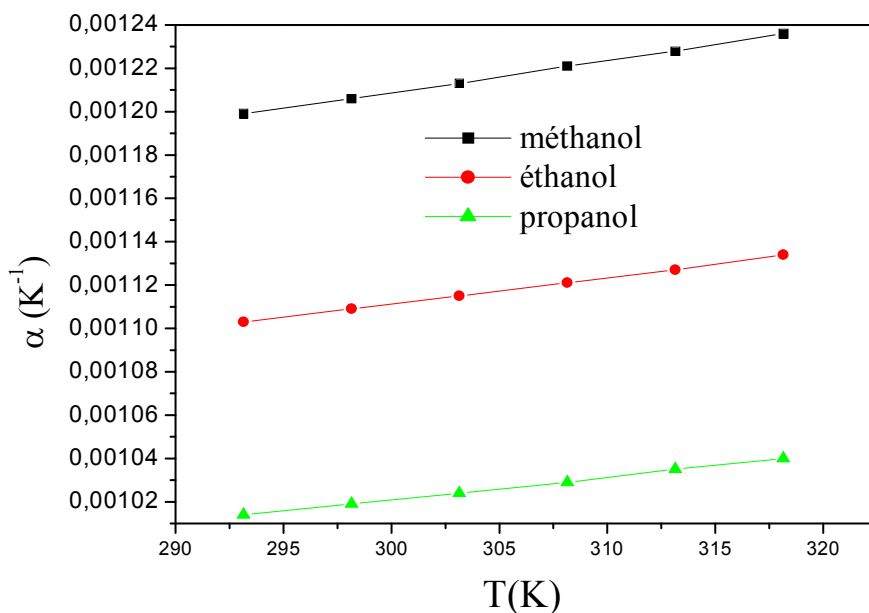


Figure 23: coefficient d'expansion thermique (α) méthanol, éthanol, Propanol.

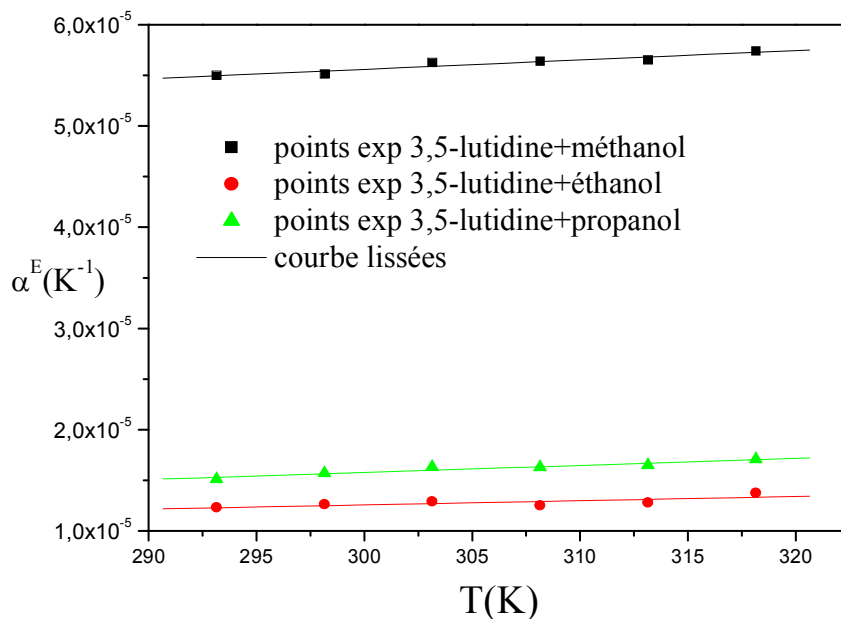


Figure 24: coefficient d'expansion thermique d'excès (α^E) des mélanges 3,5-lutidine avec respectivement méthanol, éthanol et Propanol à différentes températures.

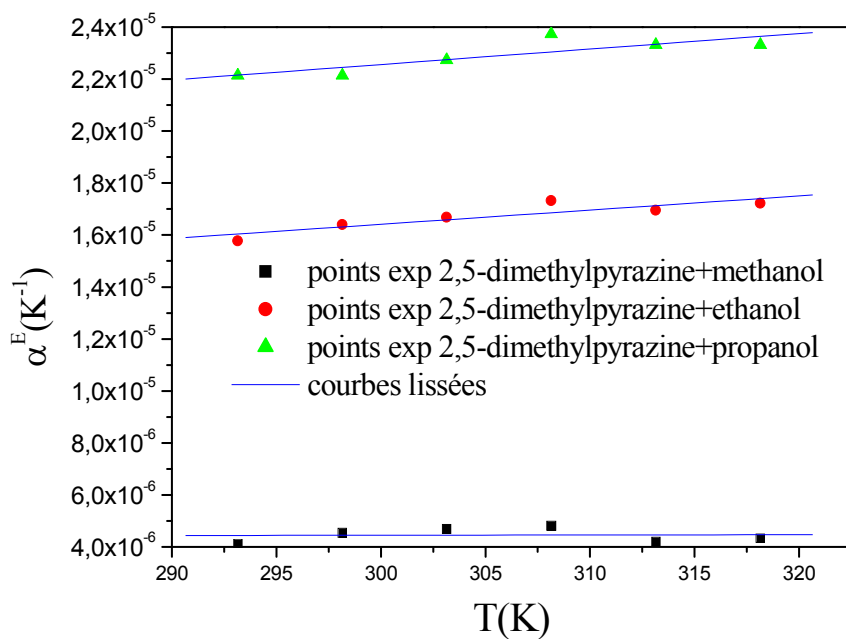


Figure 25: coefficient d'expansion thermique d'excès (α^E) des mélanges 2,5-diméthylpyrazine avec respectivement méthanol, éthanol et propanol à différentes températures.

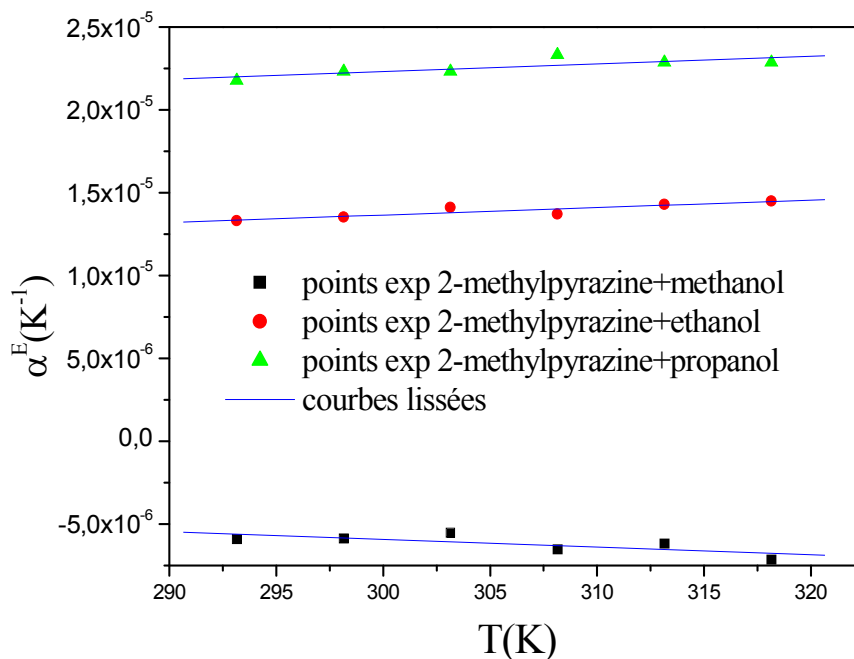


Figure 26: coefficient d'expansion thermique d'excès (α^E) des mélanges 2-méthylpyrazine avec respectivement méthanol, éthanol et Propanol à différentes températures.

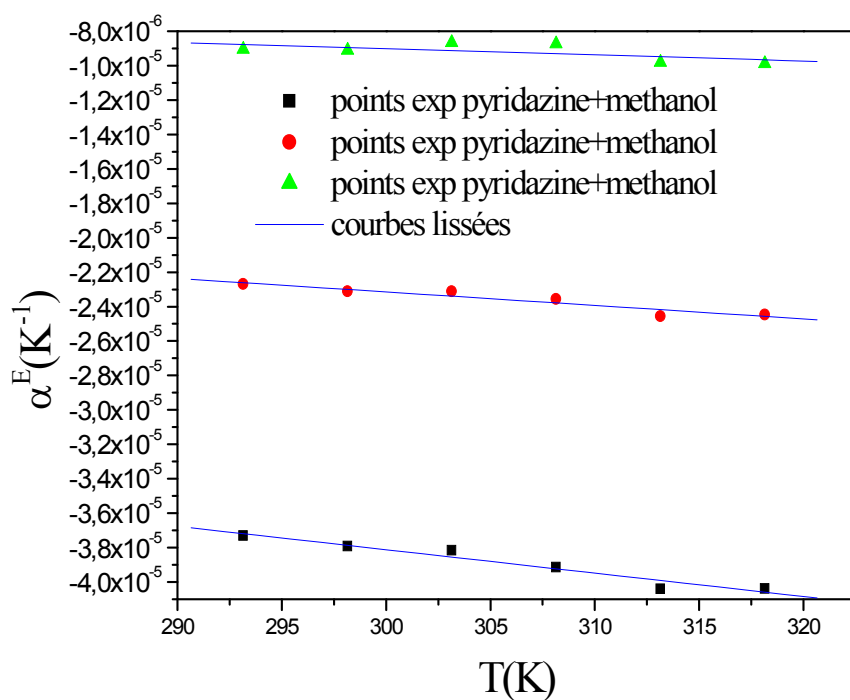


Figure 27: coefficient d'expansion thermique d'excès (α^E) des mélanges Pyridazine avec respectivement méthanol, éthanol et Propanol à différentes températures.

I-4-4 : Discussion et conclusion

L'étude bibliographique a montré qu'il y a peu de données expérimentales de comparaison sur les volumes molaires d'excès pour les systèmes étudiés. Nous avons par contre trouvé des mesures expérimentales du mélange binaire eau + méthanol à différentes températures, nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature (figure 1 et 2).

Toutes les valeurs des volumes molaires d'excès V^E des mélanges binaires étudiées sont négatives, autrement dit, tous les systèmes présentent une contraction du volume.

D'après les figures 15, 16, 17 et 18 l'écart à l'idéalité est plus important dans le mélange 3,5-lutidine, 2-méthylpyrazine, 2,5-DMP et la Pyridazine avec le méthanol que dans le binaires formés avec l'éthanol et le Propanol. On remarque aussi qu'en passant de méthanol à l'éthanol puis au Propanol cet écart diminue dans cet ordre, $V^E_{\text{méth}} > V^E_{\text{éth}} > V^E_{\text{prop}}$, Ceci pourrait s'expliquer par la petite taille de la molécule du méthanol, qui s'insère entre les molécules hétérocycliques, ce qui engendre une contraction du volume du mélange en question.

Le volume d'excès, à 298,15 K, du mélange formé par la 2,6-lutidine + méthanol ($V^E_{x=0,45} = -1.49$), pris de la littérature [23], est nettement supérieur à celui du mélange formé par la 3,5-lutidine avec le même alcool ($V^E_{x=0,5} = -0,67$).

D'après les figures 4, 5, 8 et 11 on constate que l'écart à l'idéalité diminue quand la température augmente pour les mélanges, 3,5-lutidine + éthanol, Propanol, 2,5-DMP, 2-méthylpyrazine + Propanol, alors que cet écart reste inchangé pour les mélanges 3,5-lutidine + méthanol, 2,5-DMP, 2-méthylpyrazine avec le méthanol et l'éthanol. Nous pensons que cela est directement lié à ce que nous avons signalé précédemment (la taille de l'alcool) et qui rend l'effet de la température négligeable sur le volume d'excès du mélange considéré.

Par contre, pour les mélanges contenant la Pyridazine + alcool, le V^E augmente avec la température T. Ceci veut dire que le mélange se contracte d'avantage quand la température augmente. L'agitation thermique pourrait être responsable de la destruction des cavités présentes dans le mélange liquide, ainsi, le système devient plus contracté.

Chapitre II

Partie Théorique

II-1 : Introduction

II-2 Modèle de mélange liquide. Fonction de partition

II-3 : Equation d'état

II 4 : Paramètres caractéristiques des constituants purs.

II-5 : Paramètres caractéristiques des mélanges.

II-6 : Volume molaire d'excès

II-7 : Application aux mélanges réels

II-1 : Introduction

Les mélanges des liquides organiques sont employés dans de nombreux procédés industriels, industrie des polymères, industries pétrolière et pharmaceutique. L'étude de leurs interactions moléculaires est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés physicochimiques [24]. Ces interactions dépendent de facteurs structuraux résultant de la forme et de la taille des molécules et de facteurs énergétiques liés aux forces de Van Der Waals (répulsion, dispersion, attraction).

L'existence d'interactions au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité des propriétés thermodynamiques dont l'importance est directement liée à l'intensité de ces forces d'interactions. Il est possible d'évaluer, par un modèle, la contribution de ces forces. Pour élaborer ou optimiser les procédés chimiques, il est essentiel de disposer d'un nombre d'informations sur les propriétés thermodynamiques des systèmes concernés [24]. Les équilibres entre phases (équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide solide) et l'enthalpie de mélange ainsi que les propriétés volumétriques sont particulièrement très utiles dans la chimie-physique.

Pour la description des systèmes de composés multiples non-électrolytes, des équations d'état peuvent être appliquées en utilisant seulement des données expérimentales relatives aux binaires, cependant, ces données sont souvent manquantes. Dans tels cas des méthodes de contribution de groupes telles que UNIFAC (Fredenslund et al, 1975, 1977), le modèle du pseudo réseau rigide élaboré par GUGGENHEIM (1952) [25], développé par BARKER (1952) [26], et appliqué par KEHIAIAN (1978) [27 - 29] sous forme DISQUAC, peuvent être appliquées avec succès.

L'hypothèse de base de ces méthodes est de décrire les interactions entre les groupes constitutifs des composés du mélange considéré. Elles s'appuient aussi sur le fait que le nombre de composés chimiques est continuellement élevé tandis que celui de groupements fonctionnels, qui peuvent être des atomes ou groupes d'atomes, est très petit.

Donc, si on suppose qu'une propriété physique d'un fluide est la somme de contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, nous obtenons une possible technique de corrélation des propriétés d'un nombre large de fluides dans les termes d'un très petit nombre de paramètres qui caractérise les contributions des groupes individuels.

Toute méthode de contribution de groupes est nécessairement approximative parce que la contribution d'un groupe donné dans une molécule n'est pas nécessairement la même que dans une autre molécule ou dans un environnement différent.

Dans ce chapitre, nous exposons d'une manière explicite la théorie de FLORY [1, 30,31]. Elle a été d'abord développée pour les liquides, composés de molécules en chaîne, en introduisant le concept de PRIGOGINE de la division des degrés de liberté en degrés de liberté internes et externes. Suivant la théorie de PRIGOGINE [32], la chaîne est ainsi divisée en r segments. Dans le cas de la théorie de FLORY, le segment n'est pas explicitement défini. Le volume V^* de chaque segment est supposé à peu près égal pour les deux espèces en solution, ceci permet une extension de la théorie aux mélanges de petites molécules.

La théorie de FLORY telle qu'elle est développée dans ce chapitre, s'applique aux composés polaires, apolaires, et aux mélanges de composés polaires et apolaires.

II-2 : Modèle de mélange liquide. Fonction de partition :

Considérons, comme dans la théorie du réseau rigide, un mélange formé de N_i moles de molécules de type i ($i=1, 2, \dots, N$), et soit N le nombre total de moles.

$$N = \sum_i N_i \quad (2. 2. 1)$$

Et X_i la fraction molaire du constituant i

$$X_i = N_i / N \quad (2. 2. 2)$$

Définissons également un segment unité, une particule caractérisée uniquement par son volume molaire V_0^* , et sa surface molaire, A_0 , le choix de cette particule est conventionnel. Le segment unité est d'habitude un groupement d'atomes, comme CH_2 , CH_3 ou une molécule, comme CH_4 , auquel on associe les grandeurs V_0^* et A_0 , estimées en tenant compte de la géométrie de la particule.

Les quantités V_0^* et A_0 , sont prises comme référence dans l'expression du volume molaire rigide, V_i^* , et de la surface molaire, A_i d'un constituant i quelconque.

Ainsi le rapport

$$r_i = V_i^* / V_0^* \quad (2. 2. 3)$$

Définit le volume relatif ou le nombre de segment d'une molécule i .

Associés maintenant à ce segment, à chaque constituant i , ainsi qu'au mélange, les volumes molaires, V_0^* , V_i^* et V^* , respectivement, que nous appelons à présent, volumes molaires propres, rigides ou caractéristiques.

$$\text{Avec} \quad r = \sum_i r_i X_i \quad (2. 2. 4)$$

$$r = V^* / V_0^* \quad (2. 2. 5)$$

Ou

$$V^* = \sum_i X_i V_i^* \quad (2. 2. 6)$$

est le volume molaire rigide du mélange.

La fraction de volume, φ_i , du constituant i est définie par la relation :

$$\varphi_i = r_i X_i / r \quad (2. 2. 7)$$

Le rapport

$$q_i = A_i / A_0 \quad (2. 2. 8)$$

Définit la surface relative totale du constituant i .

En dehors des volumes caractéristiques, nous prendrons maintenant en considération les volumes molaires réels des constituants purs, V_i ainsi que le volume molaire réel, V du mélange. Nous définissons le volume molaire réel d'un segment de constituant pur i , V_{0i} , et du mélange, V_0 , par des relations analogues à celles précédentes, éqs. (2. 2 .3) et (2. 2. 4), à savoir

$$r_i = V_i / V_{0i} \quad (2. 2. 9)$$

et

$$r = V / V_0 \quad (2. 2. 10)$$

Contrairement à V_0^* , qui est une constante, V_0 dépend de la nature des constituants et de l'état du système (P, T et, pour les mélanges, composition).

Les rapports

$$\tilde{V}_i = V_{0i} / V_0^* = V_i / V_1^* \quad (2. 2. 11)$$

$$\tilde{V} = V_0 / V_0^* = V / V^* \quad (2. 2. 12)$$

Représentent respectivement, les volumes réduits des constituants purs et du système, et jouent un rôle essentiel dans cette théorie.

En effet, une des particularités de la théorie de FLORY, et de tenir compte du fait que le volume molaire réel, V , est plus grand que le volume molaire propre, V^* , ce qui confère aux molécules un espace configurationnel plus grand que dans le modèle rigide, chaque segment dispose ainsi d'un 'volume libre' égal à $V_0 - V_0^*$.

La fonction de partition a été construite en se référant aux cas des systèmes unidimensionnels, formés de particules identiques, rigides de longueur L^* et disposant d'un espace L . la théorie exacte conduit à une fonction de partition molaire du type (TONKS, 1936)[33].

$$\Omega \approx (L - L^*) \exp (-U / RT) \quad (2. 2. 13)$$

Où U est l'énergie configurationnelle molaire.

Il impossible de construire une théorie aussi exacte et simple pour un système tridimensionnel. Par analogie à l'équation (2. 2. 13), on a simplement admis que la fonction de partition molaire du constituant i pur aurait la forme :

$$\Omega_i = g_i^* [\gamma (V_{0i}^{1/3} - V_0^{*1/3})^3]^{r_i c_i} \exp \{-U_i / RT\} \quad (2. 2. 14)$$

L'expression (2. 2. 14) est identique à celle proposée par PRIGOGINE et COLL. (PRIGOGINE et aL. ,1953 ; PRIGOGINE, 1957) pour le modèle cellulaire des liquides.

La quantité $\gamma (V_{0i}^{1/3} - V_0^{*1/3})$ est l'équivalent de $L - L^*$, γ étant un simple facteur géométrique. Elle représente l'espace libre moyen par segment et par dimension.

On suppose que chaque segment du constituant i dispose dans chacune des trois dimensions d'un nombre moyen C_i de degrés de liberté intermoléculaires par mole. Le nombre de segments, donc du volume V_0^* , est choisi de telle manière que le nombre de degrés de liberté intermoléculaires par molécule, C_i / \mathcal{N} , ne dépasse pas l'unité. On tient ainsi compte, d'une manière fort simplifiée, du nombre de configurations dues au volume libre. Comme le reconnaissent les auteurs, on ne peut attacher aux grandeurs C_i qu'une signification semi quantitative.

Le nombre de configurations des molécules, sans tenir compte du volume libre, est représenté par le facteur combinatoire, g_i^* , le même que dans l'approximation zéro, de la théorie du réseau rigide.

L'équation (2. 2. 14) peut se généraliser facilement pour le cas des mélanges. La fonction de partition molaire s'écrit:

$$\Omega = g^* [\gamma V_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3]^{r_c} \exp\{-U / RT\} \quad (2. 2. 15)$$

Ou

$$r_c = \sum_i r_i c_i x_i \quad (2. 2. 16)$$

Et

$$c = \sum_i c_i \phi_i \quad (2. 2. 17)$$

La deuxième particularité de la théorie de FLORY concerne l'expression de U dans le facteur exponentiel. Nous vérifierons par la suite (chap.2. 3) qu'à pression nulle, $P=0$, U représente l'énergie configurationnelle molaire du système.

D'après FLORY, U est inversement proportionnel au volume V . ce que nous écrirons sous la forme :

$$\begin{aligned} U / U^* &= V^* / V \\ &= \tilde{V}^{-1} \end{aligned} \quad (2. 2. 18)$$

La quantité U^* , dans l'équation (2. 2. 18), est l'énergie caractéristique molaire du système que nous identifions à l'énergie configurationnelle molaire du réseau rigide, dans l'approximation zéro, définie par :

$$U^*/RT = \frac{1}{2} q(\varepsilon^*/RT) \quad (2. 2. 19)$$

$$\varepsilon^*/RT = \sum_s \alpha_s (\varepsilon_{ss}/RT) + \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t (\Delta\varepsilon_{st}/RT) \quad (2. 2. 20)$$

Avec
$$U^* = Nq \varepsilon/2 \quad (2. 2. 21)$$

U^* est définie comme l'énergie quand le système est comprimé à son volume propre, soit quand ($v \approx v^*$), ε^* est l'énergie configurationnelle molaire par segment.

Pour les constituants purs, ε_i^* est donnée par :

$$\varepsilon_i^*/RT = \sum_s \alpha_{si} (\varepsilon_{ss}/RT) + \sum_{si} \sum_{ti} \alpha_s \alpha_t (\Delta\varepsilon_{st}/RT) \quad (2. 2. 22)$$

Avec ε^* , ε_{ss} , $\Delta\varepsilon_{st}$, α_s , α_t , représentent respectivement, l'énergie configurationnelle molaire, énergie molaire d'interaction entre deux surfaces d'aire A_0 de même type (ss), énergie d'interéchange, fraction de surface des surfaces de types s et t dans le système.

Soit q la surface de contact d'une particule et ε l'énergie d'interaction par unité de surface.

La surface totale de contact sera :

$$\frac{A}{2} = Nq/2 \quad (2. 2. 23)$$

Ce qui nous mène à déterminer facilement l'énergie d'interéchange U^* par la relation (2. 2. 21).

Notons que
$$\sum_i \alpha_{si} = 1 \quad \sum_s \alpha_s = 1 \quad (2. 2. 24)$$

Et
$$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i \quad (2. 2. 25)$$

Avec ξ_i la fraction de surface du constituant i .

q est la surface relative (moyenne) d'une molécule du système ou la surface relative du système définie par :

$$\begin{aligned}
 q &= \sum_i A_i N_i / A_0 N \\
 &= \sum_i q_i X_i
 \end{aligned}
 \tag{2. 2. 26}$$

Dans l'exponentielle de l'équation (2. 2. 15), nous mettrons donc

$$U / RT = (U^* / RT) \tilde{V}^{-1} \tag{2. 2. 27}$$

Par conséquent, il suffirait de définir une température caractéristique, T^* , par la relation

$$- U^* / RT^* = r c \tag{2. 2. 28}$$

Et une température réduite, \tilde{T} , par la relation :

$$\tilde{T} = T / T^* \tag{2. 2. 29}$$

La température réduite \tilde{T} est définie comme le rapport de l'énergie thermique des degrés de liberté externes à l'énergie d'interaction :

$$\tilde{T} = \frac{2rc k T}{q \varepsilon}$$

$$D'où \quad T^* = \frac{q \varepsilon}{2rc k} \tag{3. 2. 30}$$

T^* est la température caractéristique, k est la constante de BOLTZMAN.

Pour exprimer Ω , eq. (2. 2. 15) entièrement en fonction des variables réduites, \tilde{V} , et \tilde{T} ,

$$\Omega = g^* [\gamma (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3]^{rc} \exp \{r c \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1}\} \tag{2. 2. 31}$$

Il faut noter que RT^* représente l'énergie caractéristique molaire moyenne d'un segment par degré de liberté intermoléculaire et par dimension.

Les équations précédentes s'appliquent aussi bien au mélange qu'à chaque constituant pur.

En particulier

$$U_i/RT = (U_i^*/RT)\tilde{V}_i^{-1} \quad (2. 2. 32)$$

$$-U_i^*/RT_i^* = r_i c_i \quad (2. 2. 33)$$

Ou U_i^* est donnée par les équations (2.2.19) et (2.2.20).

II-3 : Equation d'état :

A partir de la fonction de partition réduite, eq. (2. 2. 31) nous pouvons déduire une équation d'état réduite, ayant la même forme pour un mélange et pour un constituant pur. En effet, on sait que la pression, P, est donné par

$$\begin{aligned} PV/RT &= -V[\delta(F/RT)/\delta V]_{T, N_i} \quad (2. 2. 34) \\ &= V(\delta \ln \Omega / \delta V)_{T, N_i} \end{aligned}$$

Ou F est l'énergie libre configurationnelle molaire, nous savons que F est liée à la fonction de partition Ω .

$$F = -KT \ln \Omega \quad (2. 2. 35)$$

Et que la pression P peut être calculée à partir de F.

$$P = -\frac{\delta F}{\delta V} = K T \frac{\delta \ln \Omega}{\delta V} \quad (2.2. 36)$$

$$P = \mathcal{N}^0 \frac{KT}{NV^*} \frac{\delta \ln \Omega}{\delta \tilde{V}} \quad (2. 2. 37)$$

On a aussi

$$\ln \Omega = \ln g^* + Nrc(\ln \gamma + \ln V^*) + 3Nrc \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) + Nrc/\tilde{V}\tilde{T} \quad (2. 2. 38)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \tilde{V}} = \frac{Nrc}{\tilde{V}} \left(\frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \right) \quad (2. 2. 39)$$

alors

$$P = \mathcal{N}^0 \frac{KT}{NV^*} \frac{Nrc}{\tilde{V}} \left(\frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \right) \quad (2. 2. 40)$$

Avec $R = \mathcal{N}^0 K$, R est la constante des gaz parfait, K est la constante de BOLTZMAN.

Finalement on a la pression P en fonction du volume réduit :

$$P = \frac{rcRT}{V^* \tilde{V}} \left(\frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V} \tilde{T}} \right) \quad (2. 2. 41)$$

En vertu de l'équation (2. 2. 12), et

$$PV/RT = \tilde{V} (\delta \ln \Omega / \delta \tilde{V})_{T, N_i} \quad (2. 2. 42)$$

Pour arriver à une équation d'état réduite, nous définissons encore une pression caractéristique, P^* , comme le rapport entre l'énergie configurationnelle caractéristique, $-U^*$, eq (3. 2. 28) et le volume caractéristique, V^* , soit

$$\begin{aligned} P^* V^*/RT^* &= -U^*/RT^* \\ &= r c \end{aligned} \quad (2. 2. 43)$$

et, pour le constituant pur i ,

$$\begin{aligned} P_i^* V_i^* / RT_i^* &= -U_i^* / RT_i^* \\ &= r_i c_i \end{aligned} \quad (2. 2. 44)$$

Avec

$$\tilde{P} = P/P^* \quad (2. 2. 45)$$

Comme définition de la pression réduite nous pouvons écrire l'équation (3. 2. 42) sous une forme réduite.

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{r c} (\delta \ln \Omega / \delta \tilde{V})_{\tilde{T} N_i} \quad (2. 2. 46)$$

On trouve bien que U est donnée par l'équation (2. 2. 27), à condition que

$(\delta \ln \Omega / \delta \tilde{V})_{\tilde{T} N_i} = 0$, C'est-à-dire à $P = 0$, eq. (2. 2. 46), et que U^* soit évidemment indépendant de T . Alors U représente l'énergie configurationnelle molaire du système.

Avec la pression caractéristique P^* qui serait la pression interne à 0 K, c'est-à-dire l'énergie par unité de volume, donnée par la relation :

$$p^* = -\frac{q \varepsilon}{2V^*} \rho N^0 \quad (2. 2. 47)$$

Cette relation, combinée à la relation (2. 2. 30) T^* , nous donne

$$p^* = r c R T^* / V^* \quad (2. 2. 48)$$

L'équation (2. 2. 31) donne:

$$\ln \Omega = \ln g^* + r c [\ln (\gamma V_0^*) + 3 \ln (\tilde{V}^{1/3} - 1) + \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1}] \quad (2. 2. 49)$$

Et un calcul élémentaire en utilisant les équations (2. 2. 37) (2. 2. 38) conduit à :

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{V}} \left(\frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \right) \quad (2. 2. 50)$$

Appelée équation d'état de FLORY sous forme réduite.

Pour une pression nulle, $\tilde{P} = 0$, l'équation d'état réduite s'écrit donc sous la forme

$$\tilde{T} = (\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} \quad (2. 2. 51)$$

II- 4 : Paramètres caractéristiques des corps purs :

Nous savons qu'il suffit de connaître trois paramètres caractéristiques indépendantes, parmi P^* , V^* , T^* , $r c$, U^* , n'importe quel ensemble exceptés les ensembles (P^* , V^* , U^*) et (T^* , $r c$, U^*), pour calculer les deux autres.

Nous établissons maintenant les relations nécessaires pour calculer tous les paramètres caractéristiques à partir de quelques données expérimentales.

Les grandeurs expérimentales utilisées sont :

- a) Le volume molaire, V
- b) Le coefficient d'expansion thermique, α , défini par

$$\alpha = V^{-1} (\delta V / \delta T)_P \quad (2. 2. 52)$$

c) Le coefficient de pression thermique, γ , défini par

$$\gamma = (\delta P / \delta T)_V \quad (2. 2. 53)$$

d) Le coefficient de compressibilité isotherme, β , défini par

$$\beta = -V^{-1} (\delta V / \delta P)_T \quad (2. 2. 54)$$

Lié à α et γ par la relation

$$\beta = \alpha / \gamma \quad (2. 2. 55)$$

e) l'énergie molaire de cohésion, U , qu'on identifie à l'énergie configurationnelle et qu'on calcule à partir de l'enthalpie molaire de vaporisation, H_v .

En substituant dans l'équation (2. 2. 51) les grandeurs réduites, \tilde{V} , \tilde{T} , par les expressions qui les définissent, eqs. (2. 2. 12), (2. 2. 29), et en calculant la dérivée $(\delta V / \delta T)_P$ on trouve facilement une relation entre \tilde{V} et α .

$$\tilde{V}^{1/3} = 1 + \alpha T / [3 (\alpha T + 1)] \quad (2. 2. 56)$$

D'où l'on peut déduire la valeur de V^* , éq. (3. 2. 12), en connaissant le volume molaire, V , et de T^* , eqs. (2. 2. 51) et (2. 2. 29).

De la même manière, en calculant la dérivée $(\delta P / \delta T)_V$, à partir de l'équation (2. 2. 50) on trouve :

$$P^* = \gamma T \tilde{V}^2 \quad (2. 2. 57)$$

Enfin, l'équation (2. 2. 18), représente elle-même une relation entre le paramètre caractéristique U^* et l'énergie de cohésion, U .

II-5 : Paramètres caractéristiques des mélanges :

En vertu d'une des hypothèses de base du modèle, le volume molaire caractéristique du mélange, V^* , est additif par rapport aux volumes V_i^* des constituants purs, éq (2. 2. 6).

Un cas particulier de la méthode du réseau rigide, pour les molécules homogènes, couvertes d'un seul type de surface, s , les énergies d'interéchanges sont nulles, $\Delta\varepsilon_{st} = 0$, l'énergie configurationnelle molaire, U^* , est donnée par (2. 2. 19).

Avec

$$\varepsilon^*/RT = \sum_s \alpha_s (\varepsilon_{ss}/RT) \quad (2. 2. 58)$$

et

$$\Delta\varepsilon_{st} = \varepsilon_{st} - (\varepsilon_{ss} + \varepsilon_{tt})/2 \quad (2. 2. 59)$$

En substituant dans l'équation (2. 2. 19), les énergies U^* et U_i^* par les relations (2. 2. 43) et (3. 2. 44), nous obtenons une relation entre la pression caractéristique du mélange, P^* , les paramètres caractéristiques des constituants purs, et les énergies d'interéchanges, $\Delta\varepsilon_{st}$

$$P^*V^*/RT = \sum_i (P_i^* V_i^*/RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} X_i - (U^{*E}/RT) \quad (2. 2. 60)$$

Observons, enfin, que d'après les équations (2. 2. 16), (2. 2. 43) et (2. 2. 44)

$$P^*V^*/RT^* = \sum_i (P_i^* V_i^*/RT_i^*) X_i \quad (2. 2. 61)$$

et, par conséquent

$$\tilde{T} = \sum_i (P_i^* V_i^*/RT_i^*) X_i / ((\sum_i (P_i^* V_i^*/RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} X_i - (U^{*E}/RT)) \quad (2. 2. 62)$$

Ce qui nous permet de calculer T^* , éq.(2. 2. 29).

En utilisant cette valeur de \tilde{T} dans l'équation (2. 2. 51), nous pouvons déterminer le volume réduit, \tilde{V} , du mélange. A partir de cette valeur, on peut calculer les fonctions thermodynamiques du mélange.

II- 6 : Volume molaire d'excès :

Le volume molaire d'excès, V^E , et le volume réduit d'excès, \tilde{V}^E sont définis par les équations :

$$V^E = V - \sum_i X_i V_i \quad (2. 2. 63)$$

$$\tilde{V}^E = \tilde{V} - \sum_i \varphi_i \tilde{V}_i \quad (2. 2. 64)$$

En vertu des équations (2. 2. 11) et (2. 2. 12), on aura

$$V^E = (\tilde{V} - \sum_i \varphi_i \tilde{V}_i) \sum_i V_i^* X_i \quad (2. 2. 65)$$

Il suffit donc d'avoir déterminé \tilde{V} du mélange pour calculer \tilde{V}^E et ensuite V^E .

II-7 : Application aux mélanges réels :

En connaissant les énergies d'interéchanges u_{st} on calcule :

$$\frac{U_{ij}}{RT} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(u_{st}/RT) \quad (2. 2. 66)$$

Et

$$\frac{U^{*E}}{RT} = \frac{1}{2} (\sum_i q_i X_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (u_{ij}/RT) \quad (2. 2. 67)$$

Et ensuite le volume réduit du mélange, \tilde{V} , à partir des équations (2. 2. 51) et (2. 2. 62) On aura alors :

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) X_i / ((\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} X_i - (U^{*E}/RT)) \quad (2. 2. 68)$$

Et enfin, le volume d'excès qui est défini par l'équation (2. 2. 65) :

Si les énergies d'interéchanges u_{st} ne sont pas connues, (ou pas toutes connues) on peut les ajuster soit sur H^E , soit sur V^E , chaque fois par l'intermédiaire du volume réduit, \tilde{V} , du mélange, eq. (2. 2. 68).

Nous avons limités l'utilisation de la théorie de FLORY, au seul but de prévision d'une propriété donnée, qui est, le volume d'excès avec un ensemble de paramètres constants, dans une série homologue.

CHAPITRE III :

Application de la théorie de FLORY pour le calcul des volumes
Molaires d'excès.

III-1 : Introduction

III-2 : Paramètres géométriques :

III-3 Paramètres caractéristiques

III-4 : Résultats théorique :

III-1 : Introduction :

L'application de la théorie décrite dans ce chapitre, nécessite la connaissance de certains paramètres des constituants purs, il s'agit de paramètres purement géométriques, les surfaces, q_i , et les volumes r_i , relatifs des molécules, et de paramètres thermodynamiques, caractérisant l'équation d'état, les volumes molaires, V_i^* les pressions, P_i^* et les températures, T_i^* , caractéristiques.

Les paramètres caractéristiques sont déduits à partir de certaines propriétés thermodynamiques mesurables, à savoir les volumes molaires, V_i , les coefficients d'expansion thermique, α_i , les coefficients de compressibilité isothermes, β_i , les coefficients de pression thermique, γ_i , et les enthalpies molaires de vaporisations H_{vi} .

III-2 : Paramètres géométriques :

Les volumes, r_i , et les surfaces, q_i , relatifs des molécules ont été calculés additivement à partir des volumes r_G , et des surfaces, q_G relatifs des groupements fonctionnels, G . nous avons obtenus ces derniers à l'aide des valeurs molaires absolues, V_G et A_G , estimées par BONDI (1968)[34] à partir des distances interatomiques et des rayons de VAN DER WAALS des atomes. Nous les avons rapportées au volume molaire absolu, $V_{CH_4} = 17,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, et à la surface molaire absolue, $A_{CH_4} = 2,90 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$; du méthane.

Avec

$$r_G = V_G / V_{CH_4} \quad (3.2.1)$$

$$q_G = A_G / A_{CH_4} \quad (3.2.2)$$

$$r_i = \sum r_G \text{ Et } q_i = \sum q_G \quad (3.2.3)$$

la fraction, α_{si} , d'une surface de type s sur une molécule de type i est donnée par la relation

$$\alpha_{si} = q_{si} / q_i \quad (3.2.4)$$

Où q_{si} , la surface relative totale de type s sur la molécule de type i, a été calculée additivement, de la même manière que q_i , mais en tenant compte uniquement des groupements dont la surface est de type s.

De ce point de vu pour les substances étudiées, nous considérons cinq types de groupements :

- a) a-Alkyl (CH_3- , $-\text{CH}_2-$).
- b) p-Pyridine, ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$),
- c) p' - Pyrazine ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$).
- d) p'' - Pyridazine ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$).
- e) h-hydroxyde d'alcool ($-\text{OH}$).

Toutes les molécules sont considérées comme molécules hétérogènes.

Les molécules de 3,5-lutidine formées d'une surface aliphatique (a), d'une surface pyridinique (p).

Les molécules 2-methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, formées d'une surface aliphatique (a), et d'une surface Pyrazinique (P').

Les molécules de Pyridazine sont formées d'une seule surface Pyridazinique (P'').

Les molécules d'alcool sont formées d'une surface aliphatique (a) et d'une surface hydroxyde (h).

Donc on a sept types de contacts : (a-p), (a- P'), (a- P'') (a-h), (h-p), (h- P') et (h- P'').

a) contact alcane- pyridine (a - p) :

Le paramètre U_{ap} pris de la littérature [1] a été ajusté sur le mélange 2-methylpyridine- heptane à 25°C, $U_{ap} = 0,925$.

b) contact alcane- hydroxyde (a - h) :

Le paramètre U_{ah} a été déterminé à partir des valeurs de volume d'excès du mélange butanol + heptane dans la littérature [35], $U_{ah} = 3.300$. les paramètres caractéristiques, V , α , β , et P^* , sont pris de la littérature [1,16].

c) contact pyridine- hydroxyde (p - h) :

Le paramètre U_{ph} a été ajusté sur le mélange 3,5-lutidine + Propanol $U_{ph} = 3,600$.

d) contact alcane-Pyrazine (a - P') :

Le paramètre $U_{ap'}$ a été ajusté sur le mélange 2-methylpyrazine + Propanol $U_{ap'} = 1,100$.

e) contact Pyrazine -hydroxyde (P' - h) :

Le paramètre $U_{p,h}$ a été ajusté sur le mélange 2-méthylpyrazine + Propanol $U_{p,h} = 3,400$. Et on applique le même paramètre pour les mélanges 2-méthylpyrazine + méthanol et éthanol ainsi que les binaires formés par 2,5-diméthylpyrazine + alcools.

f) Contact alcane-Pyridazine (a - P'') :

Le paramètre ($U_{ap''}$) a été ajusté sur le mélange Pyridazine + Propanol $U_{ap''} = 0,700$. Est aussi appliqué pour les mélanges Pyridazine + éthanol et le méthanol.

g) contact Pyridazine -hydroxyde (P'' - h) :

Le paramètre ($U_{hp''}$) a été ajusté sur le mélange Pyridazine + Propanol $U_{hp''} = 1,300$. Est aussi appliqué pour les mélanges Pyridazine + éthanol et le méthanol.

Nous représentons tous les paramètres U_{st} dans le tableau (3.3.4)

Les paramètres géométriques de tous les groupements fonctionnels considérés dans ce travail sont regroupés dans le tableau 3.2.1 :

A partir de ces valeurs, nous avons calculés quelques paramètres géométriques de toutes les substances étudiées tableau 3.2.2 :

Tableau 3.2.1 :

Volumes, $r_G = V_G/V_{CH_4}$ et surfaces $q_G = A_G/A_{CH_4}$ relatifs des groupements fonctionnels

calculés par la méthode de BONDI (1968) [34].

($V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; $A_{CH_4} = 2.90 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$)

	Type de surface	r_G	q_G
CH4	1	a	1,00000
CH3	1	a	0,79848
CH2	1	c	0,59755
C ₆ H ₁₁	2	c	3,31782
C ₆ H ₅	3	c	2,67757
C ₅ H ₅	4	c	2,35396
C ₅ H ₄	5	c	2,20668
N	4, 5	n	0,3374
C ₆ H ₆	6	c	2,8248
OH	7	h	0,46963
			0,50345 ^(a)

(1) Dans les alcanes n et les alkyls n; (2) cyclohexyl ; (3) Phényl;

(4) Dans la pyridine ; (5) dans les méthylpyridines, (6) benzene, (7) dans les alcools.

^(a) réf [36].

Tableau 3.2.2 :

Volumes totaux r_i et surfaces totales q_i , relatifs et fractions de surfaces, α_{si} des constituants hétérogènes calculés à partir des volumes, r_G , et des surfaces, q_G , relatifs des groupements fonctionnels donnés dans le tableau précédent 4.1

Groupe ment fonctionnel	r_i	q_i	α_{ai}	α_{ci}	α_{ni}	$\alpha_{(p,p',p'')i}$	α_{hi}
Pyridine	2,6577	1,8332	/	0,9405	0,0595	1	/
Methylpyridine	3,29967	2,3298	0,3138	0,6394	0,0468	0,6862	/
3,5lutidine	3,95092	2,82636	0,5172	0,4448	0,0386	0,4828	/
Pyrazine	2,4906	1,594	/	0,86315	0,13685	1	/
Methylpyrazine	3,1418	2,0906	0,34967	0,54599	0,10434	0,65033	/
2,5-DMP	3,7930	2,5872	0,56511	0,35057	0,08431	0,43489	/
Pyridazine	2,4906	1,594	/	0,86315	0,13685	1	/
Methanol	1,26811	1,23446	0,59217	/	/	/	0,40783
Ethanol	1,86566	1,70000	0,70385	/	/	/	0,29615
Propanol	2,46321	2,16552	0,76752	/	/	/	0,23248

III-3 Paramètres caractéristiques :

L'application de la théorie de Flory [30,31], telle que nous voulons l'appliquer pour le calcul des volumes molaires d'excès fait intervenir, en plus des paramètres géométriques définis précédemment, des paramètres thermodynamiques tels que la pression, P^* , le volume molaire, V^* , et la température, T^* . Ces paramètres caractéristiques sont calculés à partir des grandeurs mesurables expérimentalement. A savoir, le volume molaire, V , les coefficients d'expansion thermique α_i , les coefficients de compressibilité isothermes β_i , et les coefficients de pression thermiques γ_i . Notons que pour les molécules 2-methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine et la pyridazine, le coefficient de pression thermique γ_i , est estimé à l'aide de l'équation de MANZINI et CRESCENZI [37].

$$\gamma = \frac{1}{T} (\Gamma / V)^2 \quad (3.3.1)$$

Où Γ est une constante indépendante de T pour une substance donnée, V est le volume molaire à la température T . La constante Γ peut être estimée à l'aide de la formule suivante :

$$\Gamma = \sum_G r_G \Gamma_G \quad (3.3.2)$$

Où Γ_G est une constante caractéristique d'un atome donné ou d'un groupe d'atome donné et r_G est le nombre d'atomes ou de groupes d'atome possédant un paramètre Γ_G .

Tableau 3.3.1 :

Valeurs des constantes, Γ_G , des groupements fonctionnels utilisées pour le calcul des coefficients de pression thermique, γ , de tous les composés à l'aide de la formule de corrélation de MANZINI et CRESCENZI, (1964) Eqs. (3. 3. 1) et (3. 3. 2).

Groupements fonctionnels	Γ_G
	$10^{-3} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$
CH ₃	413,19 ^(a)
CH ₂	308,87 ^(a)
C ₆ H ₅	1587,28 ^(a)
H (aromatique)	139,03 ^(a)
	147,55 ^(b)
OH	255,671 ^(c)

^(a) réf [1], ^(b) réf [37], ^(c) estimé dans le présent travail.

Tableau 3.3.2 :

Valeurs des constantes, Γ , les coefficients de pression thermique, γ de quelque composés estimées à l'aide de la formule de corrélation de MANZINI et CRESCENZI, (1964) Eqs. (3. 3. 1) et (3. 3. 2).

Composés	Γ	γ
	$10^{-3} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$	10^6 Pa k^{-1}
Benzène	1734,83 ^(a)	1,2630 ^(a)
Toluène	2000,47 ^(a)	1,1290 ^(a) 1,1756
Pyridine	1726,679 ^(b)	1,5294 ^(b)
2-Méthylpyridine	1973,41 ^(a)	1,3300 ^(a)
	1960,334 ^(b)	1,3127 ^(b)
3-Méthylpyridine	1973,440 ^(c)	1,3648 ^(b)
4-Méthylpyridine	1998,611 ^(c)	1,3947 ^(b)
2,6-Méthylpyridine	1934,193 ^(c)	0,9325 ^(b)
3,5-diméthylpyridine (3,5-lutidine)	1884,993 ^(b)	0,9315 ^(b)
	1901,825 ^(c)	
Pyrazine	1718,527 ^(c)	/
2-méthylpyrazine	1992,687 ^(c)	1,559 ^(c)
2,5-diméthylpyrazine	2266,847 ^(c)	1,429 ^(c)
Pyridazine	1718,527 ^(c)	1,879 ^(c)
Méthanol	668,861 ^(c)	0,9045 ^(d)
Ethanol	977,731 ^(c)	0,9506 ^(d)
Propanol	1286,601 ^(c)	1,0139 ^(d)

^(a) réf [1], ^(b) réf [38], ^(c) estimé dans le présent travail, ^(d) réf [16].

Tableau 3.3.3 :

Valeurs des volumes molaires, coefficient d'expansion thermique, coefficient de compressibilité isotherme, coefficient de pression thermique, pression caractéristique et l'enthalpie de vaporisation de tous les composés.

Composé	V/10 ⁻⁶ m ³	$\alpha / 10^{-3}k^{-1}$	$\beta / 10^{-9} Pa^{-1}$	$\gamma / 10^6 Pa k^{-1}$	P [*] / 10 ⁶ Pa	$\Delta H_{VAP}/KJ.mol^{-1}$
Pyridine	80,86 ^(a)	1,070 ^(a)	0,6996 ^(a)	1,5294 ^(a)	726,098 ^(a)	35,09 ^(a)
2-picoline	99,09 ^(a)	0,989 ^(a)	0,7534 ^(a)	1,3127 ^(a)	607,085 ^(a)	36,17 ^(a)
	99,10 ^(b)	1,002 ^(b)	0,7534 ^(b)	1,330 ^(b)	617,256	42,92 ^(b)
		1,002 ^(e)			617,7 ^(e)	
3-picoline	97,83 ^(a)	0,969 ^(a)	0,710 ^(a)	1,3648 ^(a)	626,999 ^(a)	37,35 ^(a)
		0,972 ^(e)			629,6 ^(e)	
2,6-dimethylpyridine	116,73 ^(a)	0,982 ^(a)	1,053 ^(a)	0,9326 ^(a)	430,301 ^(a)	37,46 ^(a)
		1,002 ^(e)			582,0 ^(e)	
3,5-lutidine	113,11 ^(a)	0,898 ^(a)	0,964 ^(a)	0,9315 ^(a)	417,724 ^(a)	39,46 ^(a)
	114,12	0,925	0,694	1,3329	603,330	
2-methylpyrazine	92,42	0,984	0,631 ^(c)	1,559 ^(c)	719,799 ^(c)	
2,5-DMP	109,82	0,975	0,682 ^(c)	1,429 ^(c)	657,808 ^(c)	
Pyridazine	72,61	0,822	0,437 ^(c)	1,879 ^(c)	820,272 ^(c)	
Méthanol	40,73 ^(d)	1,115 ^(d)	1,2327 ^(d)	0,9045 ^(d)	435,750 ^(d)	37,3-37,7 ^(f)
	40,70	1,206	1,333 ^(c)	0,9058 ^(c)	448,350 ^(c)	
Ethanol	58,7 ^(d)	1,096 ^(d)	1,153 ^(d)	0,9506 ^(d)	455,224 ^(d)	42,2-42,4 ^(f)
	58,56	1,109	1,156 ^(c)	0,9349 ^(c)	449,323 ^(c)	
Propanol	75,12 ^(d)	1,020 ^(d)	1,006 ^(d)	1,0139 ^(d)	473,730 ^(d)	
	75,04	1,019	1,005 ^(c)	0,9859 ^(c)	460,458 ^(c)	

^(a) réf [38], ^(b) réf [1], ^(c) estimé dans le présent travail, ^(d) réf [16], ^(e) réf [39], ^(f) réf [13].

Le volume d'excès d'un binaire donné, est calculé à l'aide de l'équation :

$$V^E = [\tilde{V} - (\varphi_1 \tilde{V}_1 + \varphi_2 \tilde{V}_2)](V_1^* X_1 + V_2^* X_2) \quad (3.3.3)$$

Où \tilde{V} est déterminé par un calcul itératif à l'aide d'une équation de type $X = f(X)$ avec une valeur initiale de $X = 0$, l'itération s'arrête lorsque la convergence est totale.

$$\tilde{V}^{1/3} = \left[\frac{(P_1^* V_1^* / RT_1^*) X_1 + (P_2^* V_2^* / RT_2^*) X_2}{(P_1^* V_1^* / RT_1^*) \tilde{T}_1^{-1} X_1 + (P_2^* V_2^* / RT_2^*) \tilde{T}_2^{-1} X_2} - (U^{*E} / RT) \right] / \tilde{V}^{-4/3} + 1 \quad (3.3.4)$$

L'énergie caractéristique U^{*E} est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{U^{*E}}{RT} = \frac{1}{2} (q_1 X_1 + q_2 X_2) \sum_1 \sum_2 \xi_1 \xi_2 (U_{12}/RT) \quad (3.3.5)$$

Le paramètre d'interéchange u_{st} , entre les groupements fonctionnels est ajusté pour déterminer l'énergie d'interaction entre la molécule 1 et la molécule 2 à l'aide de l'équation :

$$\frac{U_{12}}{RT} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2})(u_{st}/RT) \quad (3.3.6)$$

Tableau 3.3.4 :

Paramètres d'interéchange U_{st} , ajusté, pris de la littérature pour les mélanges binaires.

Contact Mélange	U_{ap}	U_{ah}	U_{ph}	$U_{ap'}$	$U_{p'h}$	$U_{ap''}$	$U_{hp''}$
3,5-lutidine 2,6-lutidine α -picoline + alcools	0,925	3,300	3,600				
2-methylpyrazine 2,5-DMP + alcool		3,300		1,100	3,400		
Pyridazine + alcool		3,300				0,700	1,300

Tableau 3.3.5:

Valeurs du moment dipolaire μ , charge de Mulliken calculés avec Gauss 03, l'enthalpie molaire de vaporisation ΔH_{VAP} , et point d'ébullition.

composé	μ (debye)	$\frac{\Delta H_{vap}}{KJ.mol - 1}$	Point d'ébullition (°C)	Charge de Mulliken	
				N ₁	N ₂
3,5-lutidine	3,2437	39,46 ^(a)	172 ^(d)	-0,092	/
2-methylpyrazine	0,6958		137 ^(d)	-0,2075	-0,2216
2,5-dimethylpyrazine	0,0005	52,81±0,2 ^(c)	155 ^(d)	-0,2191	-0,2191
pyridazine	4,9394 3,95 ^(b)		208 ^(d)	-0,1027	-0,1027

^(a) réf [36], ^(b) réf [15], ^(c) réf [21], ^(d) réf [40].

Nous avons également quelques valeurs sur les enthalpies de formation de liaison hydrogène ΔH_{hb} dans la littérature [12], des mélanges binaires formés par le méthanol avec respectivement pyridine, α -picoline et 2,6-lutidine, nous constatons que cette énergie diminue dans cet ordre (-30,1 ; -31,0 ; -32,0 / KJ.mol⁻¹).

Tableau 3.3.6 :

Valeurs du moment dipolaire μ , charge de Mulliken calculés avec Gauss 03, l'enthalpie molaire de vaporisation ΔH_{VAP} , constante d'association K et point d'ébullition des alcools.

composé	μ (debye)	$\frac{\Delta H_{vap}}{KJ.mol - 1}$	Charge de Mulliken d'oxygène	Constante d'association K	Point d'ébullition (°C)
Méthanol	2,3169 1,7 ^(c)	37,3-37,7 ^(b) 37,43	-0,614	986 ^(a)	64,6 ^(d)
Ethanol	2,1355 1,7 ^(c)	42,2-42,4 ^(b) 42,2	-0,618	328 ^(a)	78,2 ^(d)
Propanol	2,0069 1,7 ^(c)		-0,623	179 ^(a)	97,2 ^(d)

^(a) réf [16], ^(b) réf [13], ^(c) réf [36], ^(d) réf [40].

III-4 : Résultats théoriques :

Les volumes molaires d'excès, calculés par le modèle de Flory, pour les douze systèmes binaire étudiés à l'aide de l'équation (3. 3. 3), sont regroupés dans les tableaux (49-53) et représentés sur les figures (28-41). Les valeurs expérimentales, des volumes molaires d'excès des mélanges binaires formés par 2-méthylpyridine (α -picoline), 2,6-diméthylpyridine (2,6- lutidine) avec le méthanol [23], sont comparées à celles calculées par le même modèle. Les résultats sont regroupés dans le tableau (53) et représentés par les figures (31, 32).

Tableau 49 :

Valeurs de comparaison des V^E expérimentales et celles calculées par Flory de 3,5-lutidine (1) + (méthanol, éthanol et Propanol) (2) à 298.15 K

Mélange	3,5-lutidine + méthanol		3,5-lutidine + éthanol		3,5-lutidine + Propanol	
$V^E(\text{cm}^3/\text{mol})$ X_1	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}
0	0	0	0	0	0	0
0,1	-0,266	-0,337	-0,167	-0,194	-0,142	-0,138
0,2	-0,457	-0,507	-0,293	-0,317	-0,248	-0,237
0,3	-0,583	-0,582	-0,379	-0,385	-0,319	-0,302
0,4	-0,653	-0,593	-0,428	-0,412	-0,358	-0,336
0,5	-0,671	-0,560	-0,440	-0,404	-0,365	-0,342
0,6	-0,641	-0,493	-0,417	-0,368	-0,343	-0,322
0,7	-0,563	-0,399	-0,360	-0,306	-0,294	-0,276
0,8	-0,435	-0,284	-0,271	-0,223	-0,219	-0,207
0,9	-0,249	-0,15	-0,150	-0,120	-0,121	-0,115
1	0	0	0	0	0	0

Tableau 50:

Valeurs de comparaison des V^E expérimentales et celles calculées par Flory de
2-méthylpyrazine (1) + (méthanol, éthanol, Propanol) (2) à 298.15 K

Mélange X_1	2-méthylpyrazine + méthanol		2-méthylpyrazine + éthanol		2-méthylpyrazine + Propanol	
	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}
0	0	0	0	0	0	0
0,1	-0,371	-0,434	-0,259	-0,293	-0,208	-0,193
0,2	-0,609	-0,623	-0,420	-0,458	-0,32186	-0,321
0,3	-0,739	-0,691	-0,505	-0,539	-0,390	-0,397
0,4	-0,782	-0,688	-0,532	-0,562	-0,430	-0,432
0,5	-0,758	-0,638	-0,516	-0,539	-0,440	-0,430
0,6	-0,681	-0,553	-0,466	-0,482	-0,412	-0,397
0,7	-0,561	-0,443	-0,389	-0,395	-0,335	-0,336
0,8	-0,406	-0,311	-0,287	-0,284	-0,216	-0,249
0,9	-0,219	-0,163	-0,160	-0,152	-0,083	-0,136
1	0	0	0	0	0	0

Tableau 51:

Valeurs de comparaison des V^E expérimentales et celles calculées par Flory de
2,5-diméthylpyrazine (1) + (méthanol, éthanol, Propanol) (2) à 298.15 K

Mélange X_1	2,5-diméthylpyrazine + méthanol		2,5-diméthylpyrazine + éthanol		2,5-diméthylpyrazine + Propanol	
	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}
0	0	0	0	0	0	0
0,1	-0,448	-0,403	-0,292	-0,244	-0,258	-0,144
0,2	-0,734	-0,567	-0,476	-0,376	-0,399	-0,236
0,3	-0,888	-0,621	-0,588	-0,436	-0,475	-0,289
0,4	-0,939	-0,611	-0,643	-0,448	-0,512	-0,310
0,5	-0,909	-0,561	-0,647	-0,426	-0,517	-0,305
0,6	-0,815	-0,482	-0,601	-0,376	-0,487	-0,277
0,7	-0,671	-0,383	-0,503	-0,305	-0,417	-0,231
0,8	-0,486	-0,267	-0,358	-0,217	-0,303	-0,169
0,9	-0,262	-0,139	-0,180	-0,115	-0,155	-0,091
1	0	0	0	0	0	0

Tableau 52:
Valeurs de comparaison des V^E expérimentales et celles calculées par Flory de
Pyridazine (1) + (méthanol, éthanol, Propanol) (2) à 298.15 K

X_1	Pyridazine + méthanol		Pyridazine + éthanol		Pyridazine + Propanol	
	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}	V^E_{EXP}	V^E_{FLORY}
0	0	0	0	0	0	0
0,1	-0,376	-0,392	-0,300	-0,315	-0,218	-0,238
0,2	-0,595	-0,562	-0,493	-0,491	-0,376	-0,392
0,3	-0,692	-0,618	-0,596	-0,574	-0,475	-0,479
0,4	-0,699	-0,608	-0,625	-0,592	-0,518	-0,514
0,5	-0,642	-0,556	-0,595	-0,562	-0,511	-0,505
0,6	-0,542	-0,476	-0,519	-0,496	-0,459	-0,459
0,7	-0,419	-0,376	-0,410	-0,402	-0,371	-0,382
0,8	-0,282	-0,261	-0,280	-0,285	-0,257	-0,278
0,9	-0,142	-0,135	-0,140	-0,150	-0,129	-0,150
1	0	0	0	0	0	0

Tableau 53:
Valeurs de comparaison des volumes d'excès entre la littérature et celles calculées par Flory
de 2-méthylpyridine (α -picoline), 2,6-lutidine avec le méthanol à 298,15 K

2-méthylpyridine + méthanol			2,6-lutidine + méthanol		
X_1	$V^E_{litt^{(a)}}$	V^E_{calc}	X_1	$V^E_{litt^{(a)}}$	V^E_{calc}
0	0	0	0	0	0
0,102	-0,389	-0,386	0,049	-0,290	-0,164
0,210	-0,70	-0,642	0,096	-0,540	-0,526
0,309	-0,881	-0,758	0,197	-1,001	-0,502
0,407	-0,969	-0,780	0,289	-1,305	-0,608
0,487	-0,959	-0,743	0,431	-1,495	-0,643
0,591	-0,886	-0,637	0,535	-1,449	-0,591
0,715	-0,697	-0,456	0,612	-1,424	-0,521
0,801	-0,518	-0,312	0,713	-1,11	-0,400
0,890	-0,309	-0,163	0,801	-0,824	-0,279
1	0	0	0,902	-0,449	-0,134
			1	0	0

(a) réf [23].

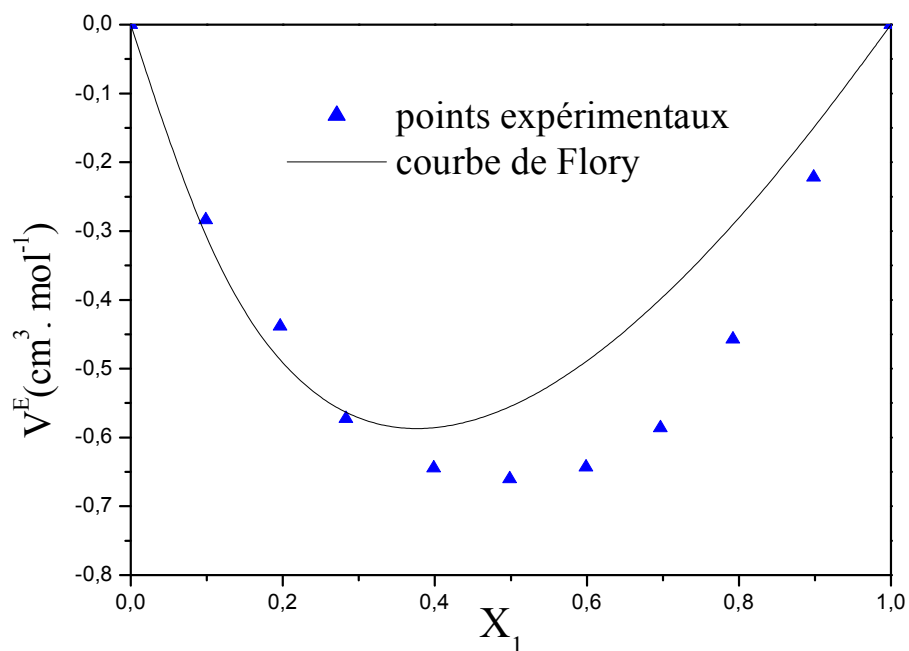


Figure 28: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du mélange binaire 3,5-lutidine (1) + méthanol(2) à 298,15 K.

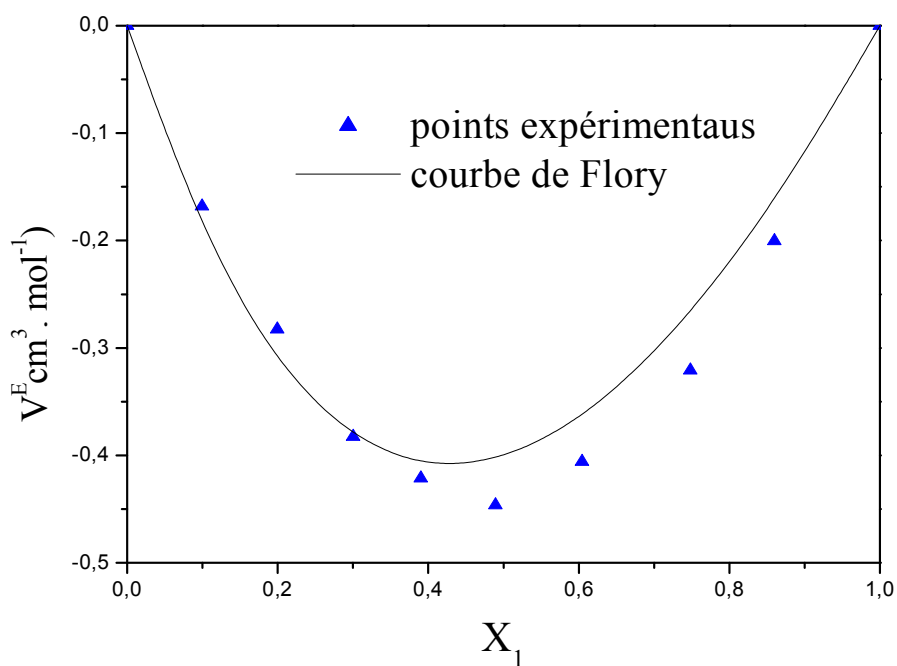


Figure 29: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du mélange binaire 3,5- lutidine (1) + éthanol(2) à 298,15 K.

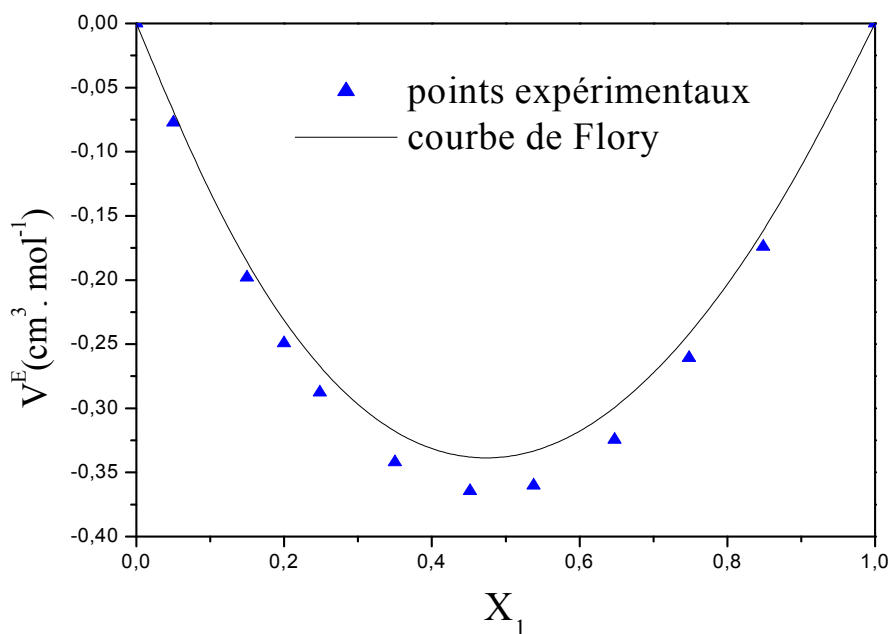


Figure 30: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du mélange binaire 3,5-lutidine(1) + Propanol(2) à 298,15 K.

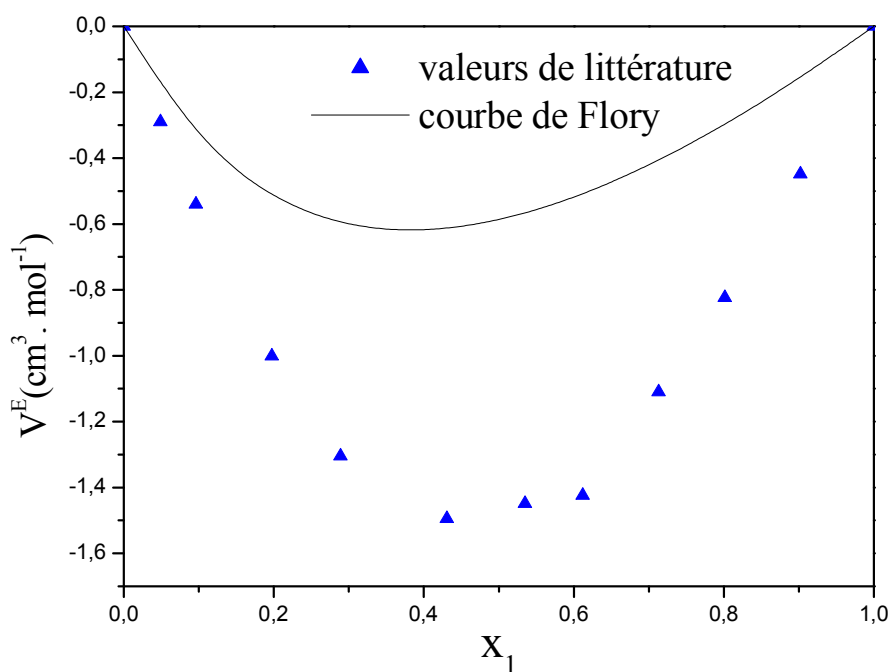


Figure 31: comparaison entre les valeurs de la littérature et celles calculées par FLORY des V^E de 2,6-lutidine avec le méthanol à 298,15 K.

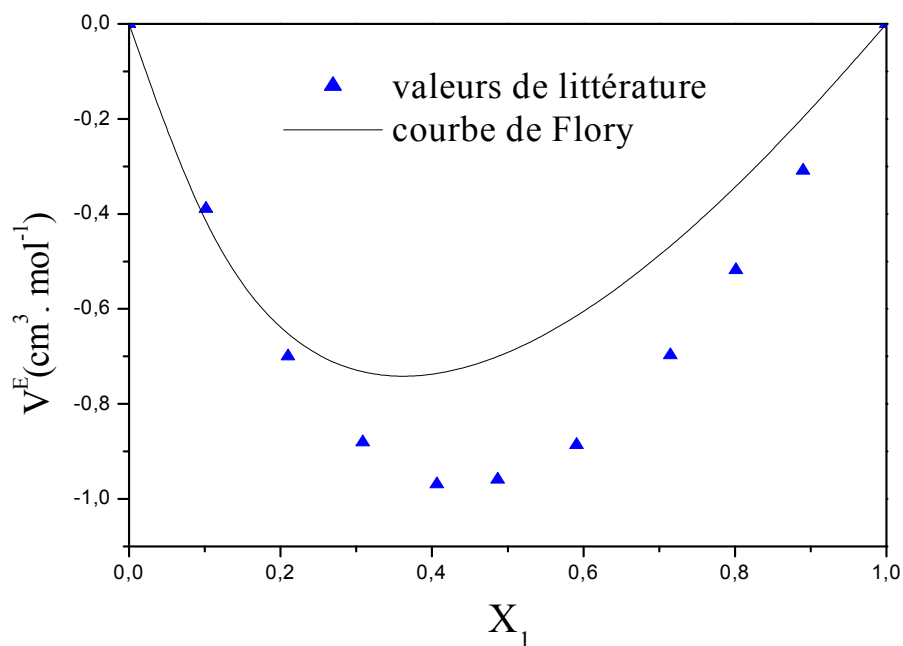


Figure 32: comparaison entre les valeurs de la littérature et celles calculées par FLORY des V^E de 2-méthylpyridine avec le méthanol à 298,15 K.

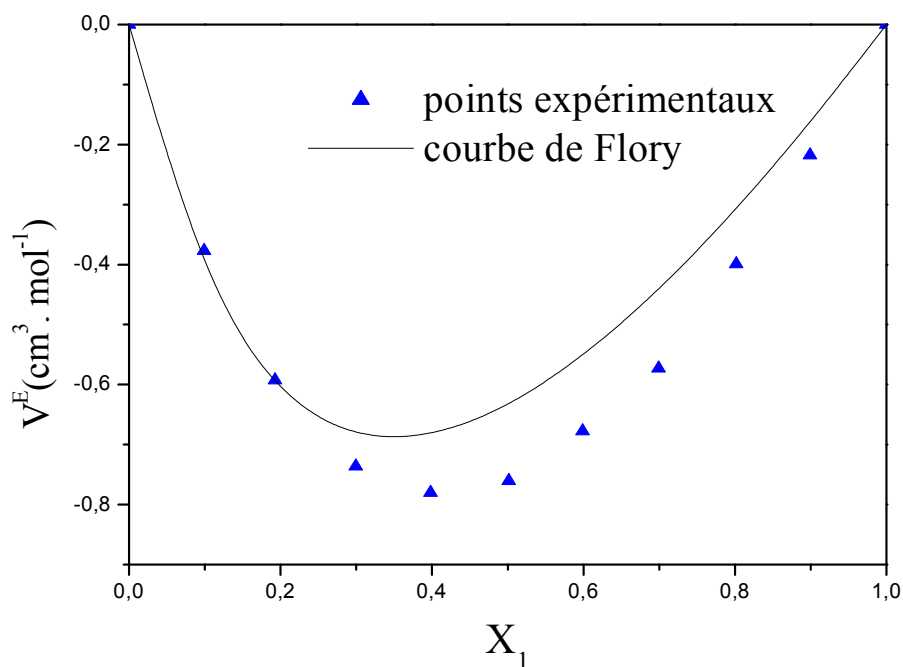


Figure 33: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du mélange binaire 2-méthylpyrazine(1) + méthanol(2) à 298,15 K.

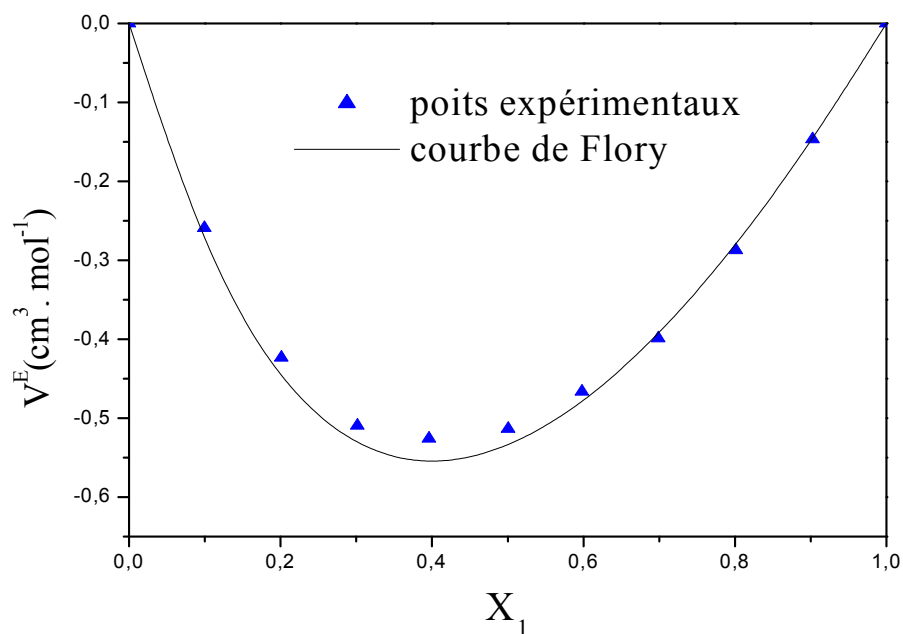


Figure 34: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du mélange binaire 2-methylpyrazine(1) + éthanol(2) à 298,15 K.

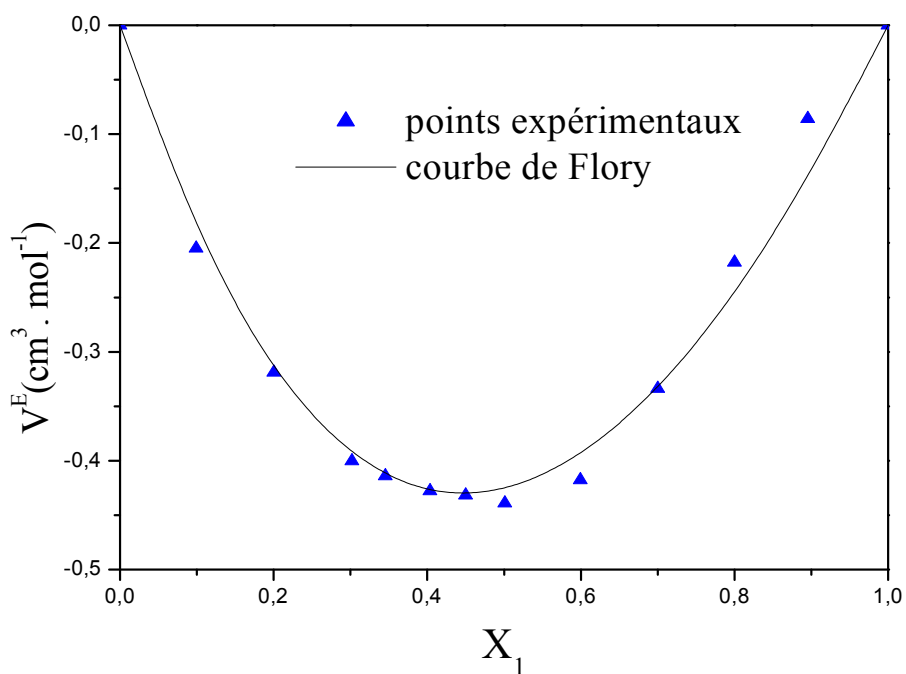


Figure 35: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du 2-methylpyrazine + Propanol à 298,15 K.

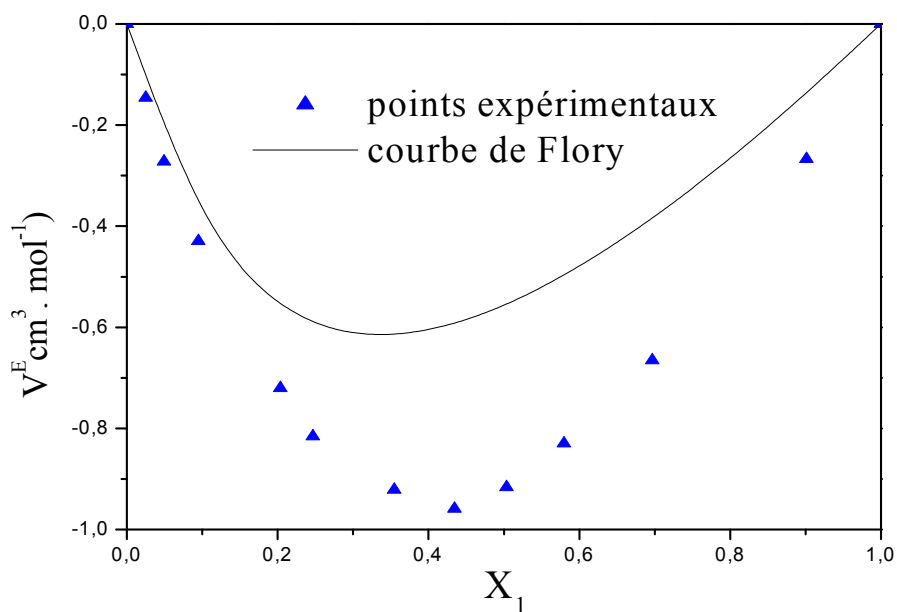


Figure 36: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du 2,5-diméthylpyrazine + méthanol à 298,15 K.

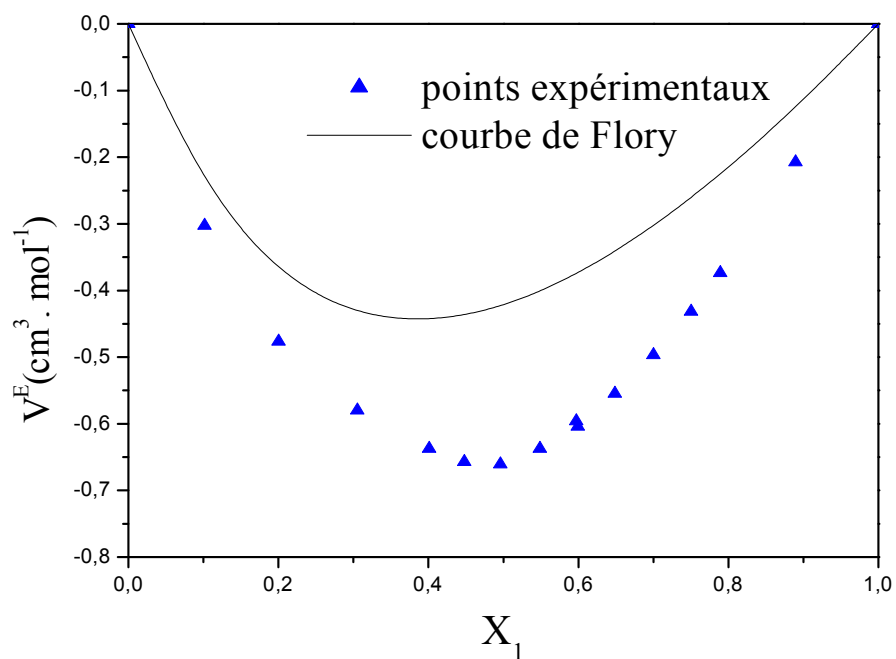


Figure 37: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du 2,5-diméthylpyrazine + éthanol à 298,15 K.

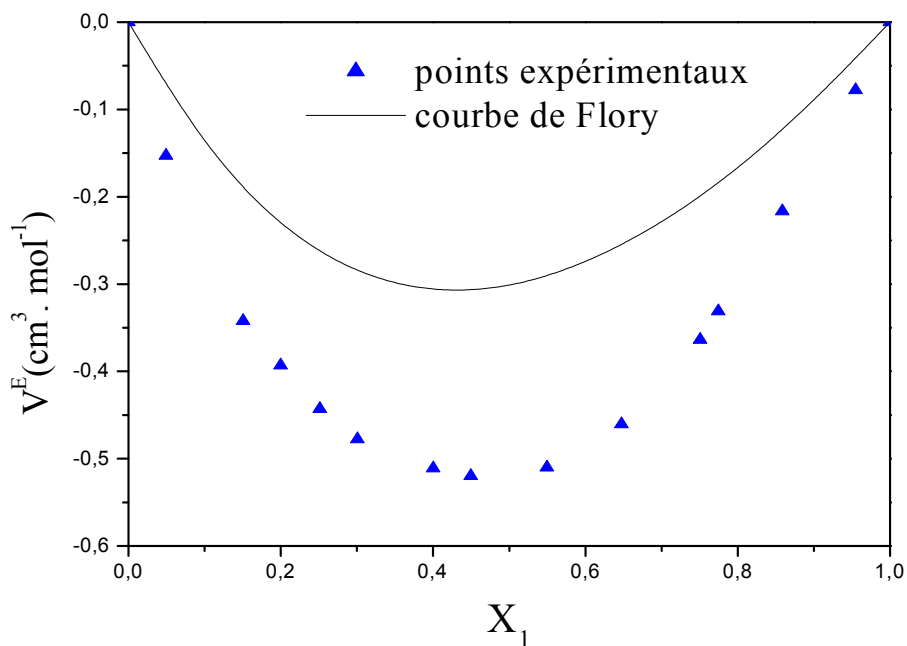


Figure 38: comparaison entre les valeurs expérimentales et celle calculées par FLORY des V^E du 2,5-diméthylpyrazine + Propanol à 298,15 K.

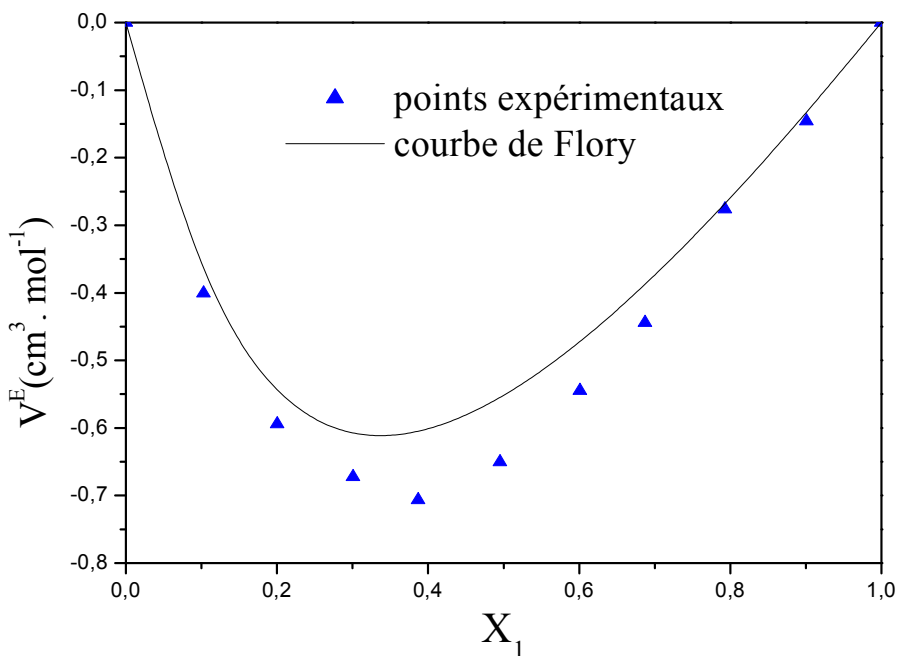


Figure 39: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du Pyridazine + méthanol à 298,15 K.

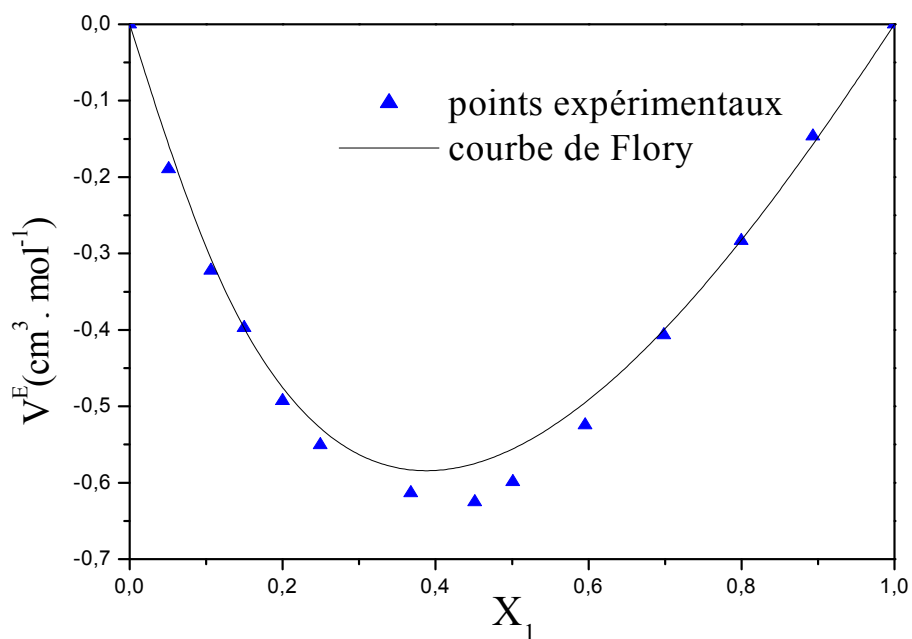


Figure 40: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du Pyridazine + éthanol à 298,15 K

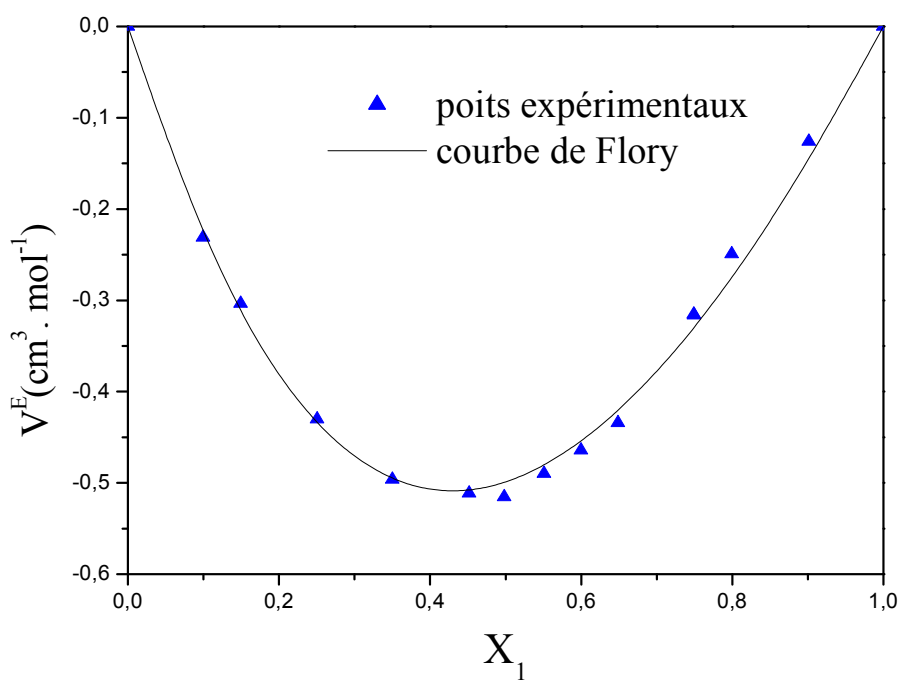


Figure 41: comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par FLORY des V^E du Pyridazine + Propanol à 298,15 K

Discussion des résultats :

Pour ressortir l'intérêt de la méthode de contribution de groupements fonctionnels nous avons calculé les volumes molaires d'excès, V^E , des mélanges binaires formés par la 2-méthylpyridine (α -picoline), la 2,6-diméthylpyridine (2,6-lutidine) + méthanol avec le paramètre U_{ph} , ajusté sur le mélange binaire formé par la 3,5-diméthylpyridine + propanol. Les résultats sont représentés sur les figures (31 et 32).

Dans le même esprit, le paramètre $U_{p'h}$, ajusté sur le mélange binaire 2-méthylpyrazine + propanol, est utilisé pour calculer les volumes molaires d'excès des systèmes binaires contenant 2,5- diméthylpyrazine + méthanol, éthanol et le propanol. Les résultats sont représentés par les figures (33-38).

Les volumes molaires d'excès des systèmes binaires contenant la Pyridazine + méthanol, éthanol sont calculés avec le paramètre $U_{p''h}$, ajusté sur le mélange binaire pyridazine + Propanol. Les courbes calculées sont représentées par les figures (39-41).

L'examen de tous ces résultats nous a permis de constater que l'écart, entre les courbes expérimentales et les courbes calculées, est plus important pour tous les mélanges qui contiennent le méthanol. L'importance de cet écart pourrait être liée aux fortes associations entre les molécules de méthanol avec les molécules aromatiques azotées. Nous rappelons que l'insuffisance du modèle de Flory est justement de ne pas tenir compte des effets chimiques qui sont dus aux associations.

Par ailleurs, vu la complexité des mélanges étudiés, nous pouvons considérer que la prévision des V^E , des autres systèmes étudiés, par le modèle de Flory est acceptable compte tenu de l'effet de proximité ignoré par la méthode de contribution de groupe.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail s'inscrit dans la thématique du laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire, à savoir enrichir la base de données expérimentales « thermodynamiques » et traiter ces grandeurs par un ou des modèles thermodynamiques statistique.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les volumes molaires d'excès à partir des mesures de masses volumiques, à plusieurs températures, des mélanges binaires suivants :

3,5- Dimethylpyridine + méthanol, + éthanol et + propanol.

2-Methylpyrazine + méthanol, + éthanol et + propanol.

2,5- Methylpyrazine + méthanol, + éthanol et + propanol.

Pyridazine + méthanol, + éthanol et + propanol.

Tous les résultats obtenus sont originaux.

La deuxième partie de ce travail est d'essayer d'interpréter ces Volumes molaires d'excès, donc ces écart à l'idéalité, par un modèle basé sur la théorie du volume libre, le modèle de Flory dans la version groupements fonctionnels.

Vue la complexité des mélanges étudiés, nous pouvons considérer que la tentative de prévoir les V^E , des systèmes étudiés, par le modèle de Flory est acceptable, cependant, il est nécessaire de compléter cette étude en regardant de très près les problèmes d'associations présents dans cette classe de mélanges.

Références bibliographiques

- [1]-A. Ait- Kaci, thèse de doctorat d'état es-sciences Lyon 1982
- [2]-H. Ben-Makhlouf-Hakem; A. Ait- Kaci; J. Jose, *Fluid phase Equilibria*, 2005, 189-206
- [3]-H. Ben-Makhlouf-Hakem; A. Ait- Kaci; J. Jose, *Fluid phase Equilibria*, 2006, 242;1-9
- [4]-H. Ben-Makhlouf-Hakem, thèse de doctorat d'état U.S.T.H.B.
- [5]-O. Dahmani¹, A. Ait-Kaci¹, and J. Jose², *Journal of Thermal Analysis*, vol. 41 (1994) 833-847.
- [6]-George A. Burdock^{a,*}, Ioana G. Carabin^b, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 50 (2008) 303-312.
- [7]-So-Jin Park^{a,*}, Hyun-Hee Kim^a, Kyu-Jin Han^a, Dong-Bok Won^a, Sang Bong Lee^b, Myoung-Jae Choi^b, *Fluid phase Equilibria*, 180(2001), 361-373
- [8]- P.O. Dunstan, *Thermochimica Acta*, 2004, 419, 89-96.
- [9]- A. Tazrouti, S. Rahal, J. Ph. Somillion, *J. Of Chemical Research*, 1994, 1, 0101-0119.
- [10]-Gaussian 03, Revision B.04,
 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
 M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
 K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
 V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
 G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
 R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
 H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
 C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,
 A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,
 K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
 V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
 O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
 J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
 J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
 I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
 C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
 B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

- [11]-Wojciech. Marczack^{a,*}, Andreas. Heintz^b, Monika. Bucek, J. Chem Thermodynamics 36 (2004) 575-582.
- [12]-Hidekazu. Touhara and Koichiro Nakanishi, J. Chem Thermodynamics 1985, 17, 909-914
- [13]-M. Bender and A. Heintz^{*}, Fluid phase Equilibria, 89, (1993) 197-215.
- [14]-K. Kammer, R.N. Lichtentaler^{*}, Thermodynamica Acta 310 –(1998) 61-67.
- [15]-Fernando. Peral^{a,*}, Ernesto Gallego^b, Spectrochimica Acta Part A.59 (2003) 1223-1237.
- [16]-Angel Pineiro, Fluid phase Equilibria 216 (2004) 245-256.
- [17]-Zajia. Atik^{*}, J. Chem Thermodynamics 38 (2006) 201-208.
- [18]- Manual densimètre DMA 4500/500 Anton Paar
- [19]-George C. Bensen^{1,2} and Osamu Kiyohara³, 791-801
- [20]-O. Redlich and A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. 1948, 40, 345.
- [21]-Maria D. M. C. Ribeiro da Silva^{1*}, Loana I. T. A. Cabral¹, Chelsea Givens², Stephanie Keown² and W. E. Acree Jr². Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 92 (2008) 1, 73-78.
- [22]- P. Letellier; M.Biquard ; Can. J. Chem.60, 1155 (1982).
- [23]-Koichiro Nakanishi, Kazuyochi Ashitani, and Hidekazu Touhara, J. Chem. Thermodynamics 1976, 8, 121-126.
- [24]-Dergal. Fatiha -Dergal. Thèse de Magister. Université de Tlemcen.
- [25]-E. Guggenheim, A. Muxtures, Clarendon Press, Oxford. 1952
- [26]- J. A. Barker, Austr. J. Chem. 1953, 6, 207.
- [27]- H.V.Kehiaian.Pure Appl.Chim. (1985).57, 15-30
- [28]- H.V.Kehiaian. Fluid Phase. Equilib (1983) 13,243-252 .
- [29]- H.V.Kehiaian. J.-P. E. Grolier, G. C. Benson, J. Chim. Phys.1978, 15, 1031-1041.
- [30]-P.J. Flory, R. A. Orwol et A. Vrij, J. Amer, Chem. Soc, 1964, 86, 3507-3515
- [31]- P.J. Flory, J. Amer, Chem. Soc, 1965, 87, 1833.
- [32]-I. Prigogine, 1957,Molecular Theory of Solutions. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 448p.
- [33]- L. Tonks. Phys. Rev. , 1936, 50-955.
- [34]-A. Bondi, Physical Properties Of Molecular Cristals, Liquids and Glasses, Wiley, New York, 1968.
- [35]-Marijana Ij. Kijevcenin, Ivona R. Radovic^{*}, Slobodanp. Serbanovic, Alesandar Z. Tasic, Bojan D. Djordjevic, Thermodynamica Acta. 496 (2009), 71-86.

- [36]-Juan Antonio Gonzalez^{*}, Isaiés Garcíe de la Fuente, Jose Carlos Cobos, Fluid Phase Equilibria 168-(2000). 31–58.
- [37]-Giorgio Manzini and Vittorio Crescenzi (*), Gazzetta Chimica Italiana, 104 (1974), 51-60.
- [38]-Juan Antonio González^{*}, José Carlos Cobos, Isaías García de la Fuente, Ismael Mozo Thermodynamica Acta.(2009), 04-17.
- [39]- H. Wilczura, T. Kasprzycka- Guttman^{*}, E. Meggiel Thermodynamica Acta 247 (1994) 237-243.
- [40]-Handbook Of Chemistry and Physic. David R. Lide Editor in Chief 78th, Edition 1997-1998. (3-228_3-299).
- [41]-Henrietta Endrédi^a, Ferenc Billes^{a*}, Gábor Keresztury^b. Journal of Molecular Structure (theochem) 677 (2004) 211-225.

SYMBOLES ET INDICES

SYMBOLES :

- A_0 : surface molaire du segment unité.
 A_i : paramètres de lissage du volume molaire d'excès.
 A, B : constantes du densimètre.
 C : nombre de degrés de liberté externe intermoléculaire par segment.
 D : densité.
 F : énergie libre configurationnelle.
 g : facteur combinatoire molaire.
 H : hamiltonien dans l'équation de SCHRODINGER.
 K : constante de BOLTZMAN.
 Kalvin (Température absolue).
 M : masse molaire.
 N : nombre de molécules, de points, de mesures.
 N° : nombre d'AVOGADRO.
 P : pression totale.
 \check{P} : Pression réduite.
 q : surface relative.
 r : volume relatif ou nombre de segments.
 T : température.
 \check{T} : Température réduite.
 U : énergie configurationnelle molaire.
 u : énergie d'interéchange.
 V : volume molaire.
 \check{V} : volume réduit.
 V_0 : volume molaire du segment unité.
 X : fraction molaire.
 Z : nombre de coordination.
- α : fraction de surface d'un type de surface
 Coefficient d'expansion thermique.
 β : Coefficient de compressibilité isotherme.
 γ : coefficient de pression thermique.
 Facteur géométrique.
 Δ : grandeur d'interéchange.
 Γ : paramètre de Manzini
 ρ : masse volumique.
 Ψ : fonction d'onde dans l'équation de SCHRODINGER
 ε : énergie molaire d'interaction par segment unité.
 ξ : fraction de surface.
 μ : moment dipolaire.
 Potentiel chimique.
 σ : écart type dans l'équation de lissage des volumes molaires.
 δ : différentielle.
 Ω : fonction de partition molaire.

INDICES INFÉRIEURS :

cal: calculé.

exp: expérimental.

i,j : types de constituant.

ss, st : types de contact.

s,t : types de surface.

INDICES SUPÉRIEURS :

* : Grandeur caractéristique ou « rigide ».

V : relatif au volume molaire.

H.O.M.O : orbitales moléculaires frontières.

L.U.M.O : orbitales moléculaires frontières.

OA : orbitales atomiques.

Annexe

OPTIMISATION LES MOLECULES ETUDIES AVEC UNE METHODE THEORIQUE ASSISTEE PAR LA MACHINE (ORDINATEUR)

I-1 : Introduction

Le développement des ordinateurs et des méthodes de calculs de chimie quantique (HF, DFT, ab initio) a fortement contribué à l'étude des structures et la géométrie des composés purs et des mélanges.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides), on trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, en 1964 Hohenberg, Kohn et Sham établissent le formalisme théorique sur lequel repose cette théorie.

La méthode Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se basent sur une fonction d'onde multiélectronique.

L'objectif principal de la DFT est de remplacer cette fonction d'onde de (De Broglie) résolue par l'équation dite de SCHRODINGER, $H \Psi = E \Psi$ par la densité électronique, qui détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie qui a pour expression :

$$E[\rho] \equiv \int v(r) \rho(r) dr + 1/2 \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (1.1.1)$$

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, $v(r)$ correspond à l'attraction Coulombienne électron-noyaux, ρ est la densité électronique, $|r - r'|$ représente la différence entre deux rayons et :

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.1.2)$$

$T[\rho]$ est la contribution de l'énergie cinétique et $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange-corrélation.

Pour une densité uniforme, on montre que

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (1.1.3)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme r .

I-2 : Approximations :

La DFT est une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale, est la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

Deux types d'approximation existent :

- *l'approximation de la densité locale* ou LDA
- *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA

Ainsi que les méthodes dérivées qui se basent sur une approche non locale.

Il existe plusieurs fonctionnelles mais les plus courantes en DFT sont:

- Méthode de la densité locale (local Density Models): dans cette méthode, la densité est supposée être constante ou ne varie que très lentement avec la position.
- Méthode BLYP (Becke –Lee-Yang-Parr): une méthode à densité non locale.
- Méthode B3LYP : une méthode à densité à la fois hybride et non locale contient trois paramètres ajustables, elle reste la plus appropriée et la plus utile.

Les deux logiciels les plus utilisés :

Gaussian (03) et ADF (07) (Amsterdam Functional Density) sont des logiciels utilisés par les chimistes pour la recherche et la visualisation des structures moléculaires afin de prédire leurs propriétés Physico-chimiques.

Le potentiel chimique électronique μ qui caractérise la tendance des électrons à s'échapper d'un système en équilibre, a été rapproché en terme d'énergie d'un électron des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO, E_H et E_L , avec :

$$\mu = (E_l + E_h) / 2 \quad (1. 1. 4)$$

E_H =HOMO représente l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (High Occupied Molecular Orbital).

$E_L=LUMO$ représente l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (Ligh Unoccupied Molecular Orbital).

Les modèles moléculaires ont été construits à l'aide de l'interface graphique du programme Gauss-View.

Les géométries et les énergies de toutes les molécules étudiées dans ce présent travail, 3,5-lutidine, 2-méthylpyrazine, 2,5-diméthylpyrazine et la Pyridazine, méthanol éthanol Propanol et l'eau ont été optimisées en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP/6-31+G.

I-3 : RESULTATS :

I-3-1 : PROPRIETES GEOMETRIQUE :

Dans cette partie nous nous sommes limités de représenter les charges de Mulliken, où on tient compte de la charge de l'azote pour les composés azotés, l'oxygène pour les alcools ainsi que les carbones adjacents, le moment dipolaire. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 1-4.

Tableau 1:

Valeurs des paramètres géométriques de la 2-méthylpyridine (α -picoline), 3-méthylpyridine (β -picoline), 4-méthylpyridine (γ -picoline), 3,5-lutidine et 2,6-lutidine calculées avec Gauss 03.

composé	Moment dipolaire μ (debye)	Charge de Mulliken					
		N ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
α -picoline	2,2116	-0,1606	-0,0366	0,2964	-0,4361	0,1508	-0,2503
β -picoline	2,9541	-0,1711	-0,6881	0,5366	0,0861	0,1844	-0,270
γ -picoline	3,2041	-0,1853	-0,3521	0,2475	-0,0109	0,2475	-0,3521
3,5-lutidine	3,2437	-0,092	-0,808	0,444	-0,807	0,444	-0,808
2,6-lutidine	1,7957	-0,1934	0,0346	0,0017	-0,4413	0,0017	0,0346

Tableau 2:

Valeurs des paramètres géométriques de la 2-méthylpyrazine, 2,5-diméthylpyrazine calculées avec Gauss 03.

composé	Moment dipolaire μ (debye)	Charge de Mulliken					
		N ₁	C ₂	C ₃	N ₄	C ₅	C ₆
2-méthylpyrazine	0,6958	-0,2075	-0,2951	-0,0602	-0,2216	-0,1677	0,0996
2,5-diméthylpyrazine	0,0005	-0,2191	0,3216	0,0518	-0,2191	0,0518	0,3216

Tableau 3:

Valeurs des paramètres géométriques de la pyridazine calculés avec Gauss 03.

Composé	μ (debye)	Charge de Mulliken		
		N ₁ = N ₂	C ₃ = C ₆	C ₄ =C ₅
pyridazine	4,9394	-0,1027	-0,3985	0,0913

Tableau 4:

Valeurs des paramètres géométriques de l'eau, Méthanol, éthanol et le Propanol calculés par Gauss 03.

composé	Moment dip μ (debye)	Charge de Mulliken				
		O ₁	H ₂	C ₃	C ₄	C ₅
méthanol	2,3169	-0,614	0,406	-0,342	/	/
éthanol	2,1355	-0,618	0,414	-0,180	-0,561	/
Propanol	2,0069	-0,623	0,417	-0,214	-0,304	-0,601
Eau	2,5435	-0,859	0,430	/	/	/

Nous avons quelques valeurs de comparaison avec la littérature [41], pour la 2-méthylpyrazine et la 2,5-diméthylpyrazine des distances interatomiques et les angles de valences calculés avec la base 6-311G** et la fonctionnelle B3p86 [41], nos valeurs sont en accord avec la littérature, les résultats sont portés sur le tableau suivant :

Tableau 5 :
Comparaison les valeurs calculés à celles de la littérature, des distances interatomiques et les angles de valences

paramètres	2-méthylpyrazine		2,5-diméthylpyrazine	
	Calculées	Littérature	Calculées	Littérature
base	6-31G+	6-311G**	6-31G+	6-311G**
Distance d (Å°)				
N ₁ -C ₂	1,359	1,334	1,358	1,335
C ₂ -C ₃	1,406	1,400	1,404	1,396
C ₃ -N ₄	1,351	1,327	1,350	1,327
N ₄ -C ₅	1,352	1,333	1,358	1,335
C ₅ -C ₆	1,398	1,387	1,404	1,396
Angle de valence (°)				
N ₁ -C ₂ - C ₃	120,00	120,4	119,51	119,9
C ₂ -C ₃ - N ₄	122,41	122,9	122,56	122,9
C ₃ -N ₄ - C ₅	117,00	116,1	117,93	117,1
N ₄ -C ₅ --C ₆	121,15	121,6	119,51	119,9

I-3-2 : PARAMETRES ENERGITIQUES :

Dans cette partie, on représente les paramètres énergétiques des composés purs telles que l'énergie des orbitales frontières (HOMO, LUMO), le potentiel chimique μ , énergie totale E, les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6 :
Valeurs des paramètres énergétiques des composés purs calculés avec Gauss 03.

	HOMO	LUMO	μ (u.a)	E (u.a)
3,5-lutidine	-0,22066	-0,08528	-0,15297	-324,998
2,6-lutidine	-0,33465	-0,07059	-0,20262	-324,653
α -picoline	-0,25309	-0,03682	-0,14496	-287,540
β -picoline	-0,25283	-0,03835	-0,14559	-287,536
γ -picoline	-0,25365	-0,03490	-0,14428	-287,537
2-methylpyrazine	-0,25309	-0,06644	-0,15975	-303,554
2,5-dimethylpyrazine	-0,24871	-0,05736	-0,15304	-342,867
Pyridazine	-0,24591	-0,07251	-0,15921	-264,211
Méthanol	-0,28123	-0,00256	-0,14189	-115,691
Ethanol	-0,27778	-0,00210	-0,13994	-155,003
Propanol	-0,27723	-0,00237	-0,13980	-194,308
eau	-0,31965	-0,01898	-0,16932	-76,401

I-3-3 : représentation des molécules:

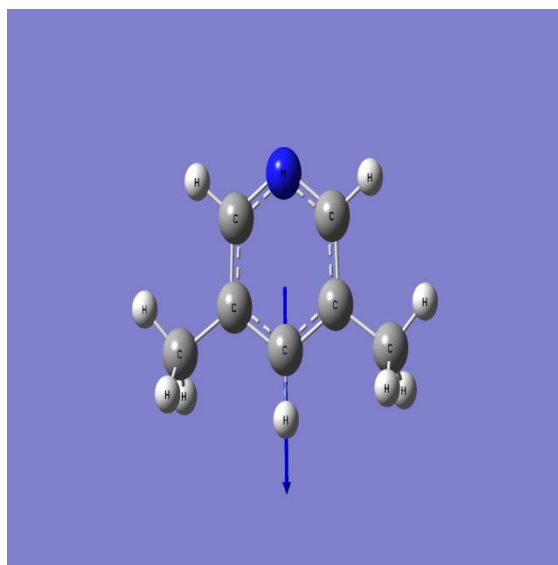


fig 1: structure géométrique de 3,5-lutidine

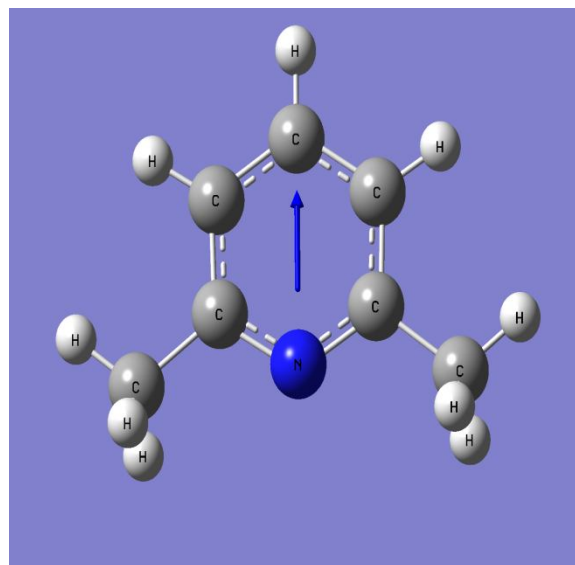


Fig 2: structure géométrique de 2,6-lutidine

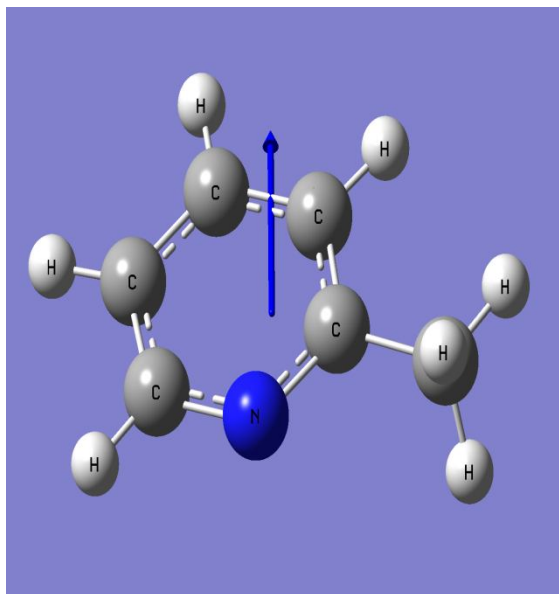


fig 3: structure géométrique de 2-picoline

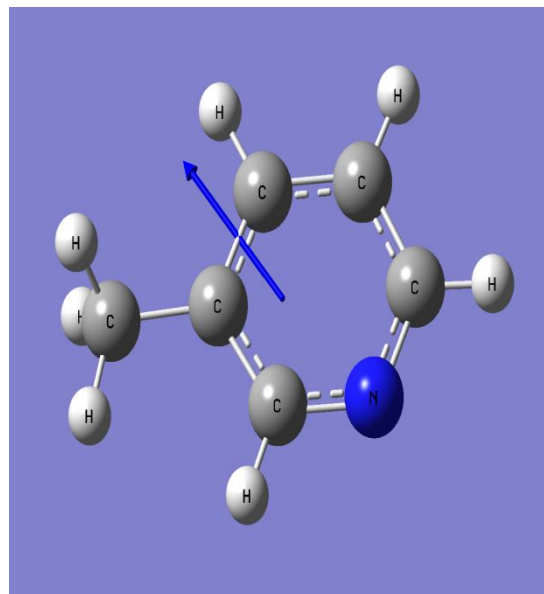


fig 4: structure géométrique de 3-picoline

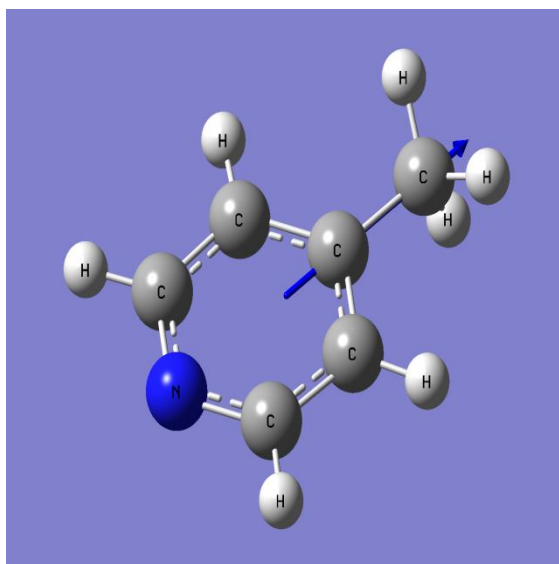


fig 5: structure géométrique de 4-picoline

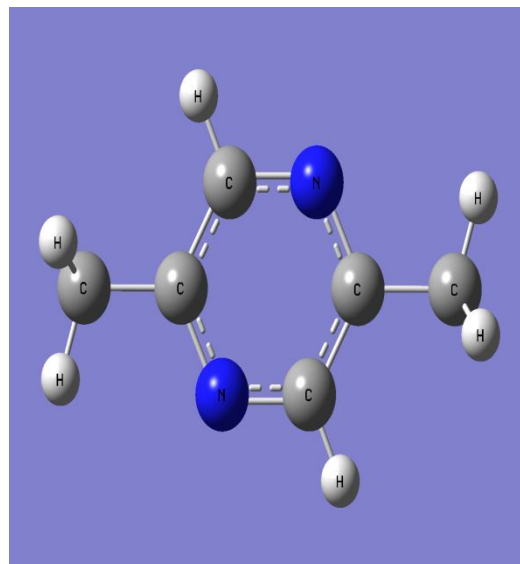


Fig 6: structure géométrique de 2,5-DMP

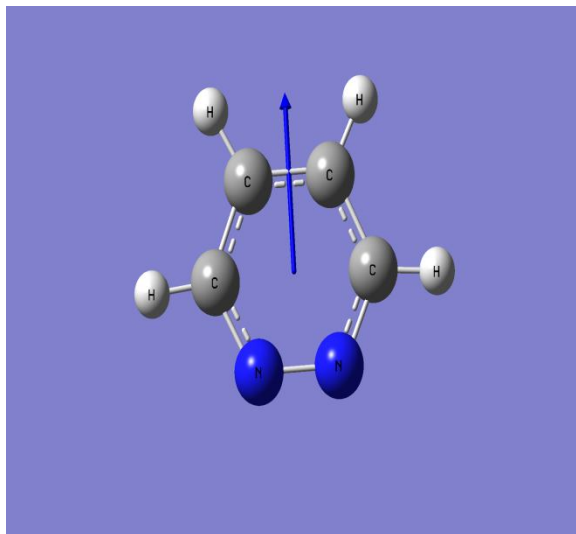


fig 7: structure géométrique de Pyridazine

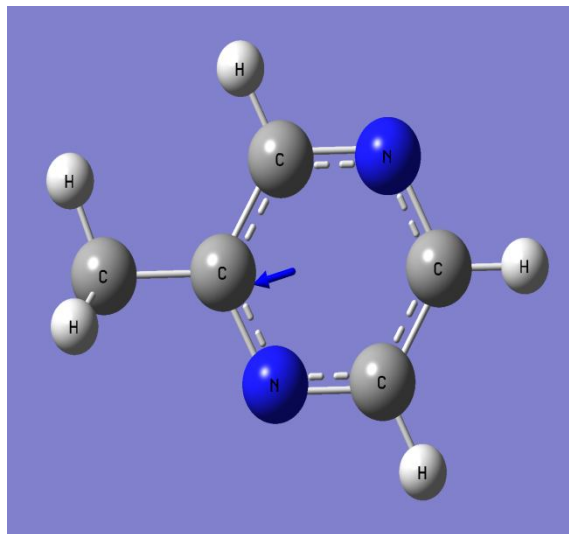
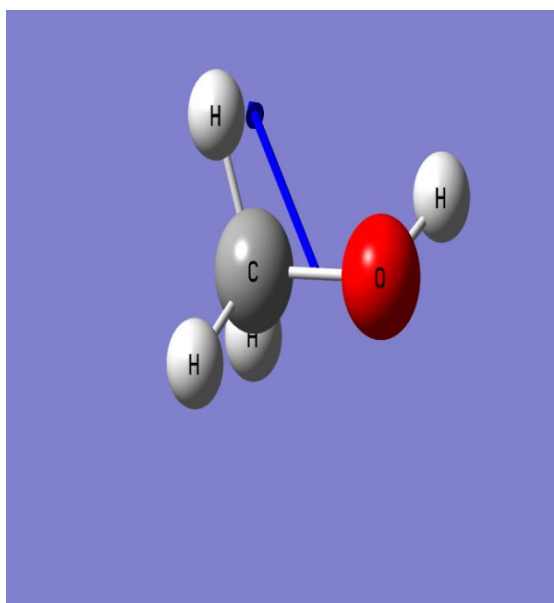
fig 8: structure géométrique
2-methylpurazine

Fig 9 : structure géométrique du méthanol

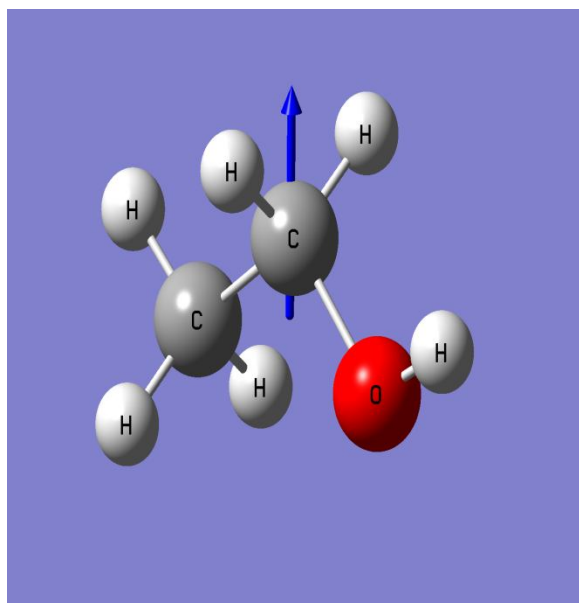


Fig 10: structure géométrique de l'éthanol

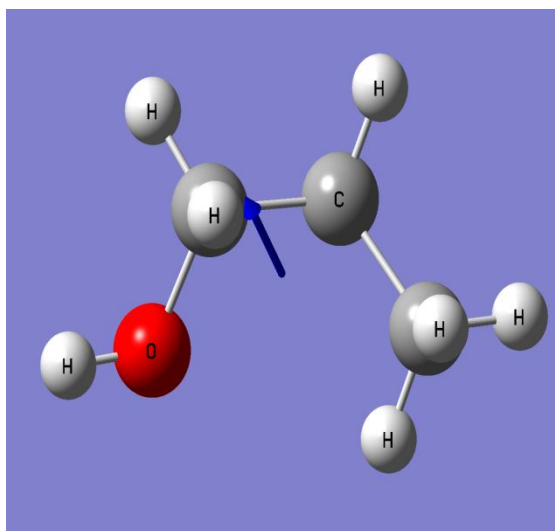


Fig 11: structure géométrique du Propanol

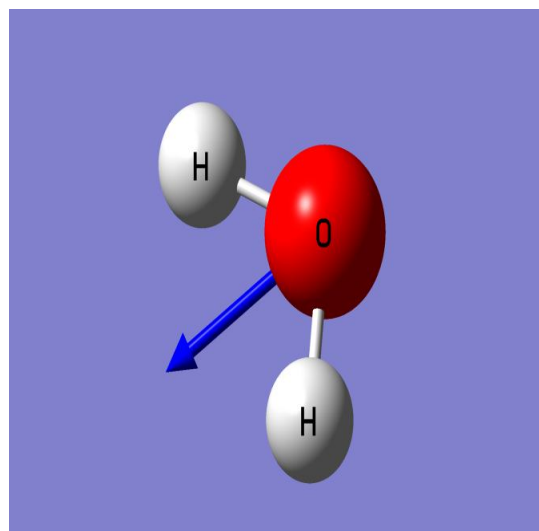


Fig 12 : structure géométrique de l'eau