



N° d'ordre : 10 / 2003 – M / CH

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

MAGISTER

En : Chimie

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par :

HAMOUDI ZEHIRA

Thème

**DETERMINATION DES ENTHALPIES D'EXCES DE
MELANGES BINAIRES ET TERNAIRES
« ALCANES – HÉTÉROCYCLES – ALCOOLS »**

Soutenue le 30 / 06 / 2003, devant la commission d'examen composée de :

Mr - A. AIT-KACI, Professeur, USTHB	Président
Mme - G. BOUKAIS-BELARIBI, Maître de Conférences, USTHB	Dteur de thèse
Mme - S. GUERMOUCHE, Professeur, USTHB	Examineur
Mme - Z. BENDJAMA, Maître de Conférences, USTHB	Examineur
Mr - A. BOUGUELIA, Maître de Conférences, USTHB	Examineur

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (U.S.T.H.B.).

Je remercie vivement Monsieur Ahmed AIT-KACI, Professeur à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour l'honneur et le privilège qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit certain de mon respect et de toute ma gratitude.

Je voudrais remercier en particulier, ma Directrice de thèse, Madame Ghénima BELARIBI-BOUKAIS, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., pour son savoir, sa disponibilité, pour m'avoir initié à la Thermodynamique et pour m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Que Madame Saliha GUERMOUCHE, Professeur à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., trouve ici l'expression de ma haute considération pour l'intérêt qu'elle porte à cette étude en acceptant de faire partie du jury.

Je suis tout à fait honorée de la participation de Madame Zineb BENDJAMA, Maître de Conférence à la Faculté de Chimie de l'ingénieur de l'U.S.T.H.B., à ce jury de thèse. Je la remercie bien vivement.

Que Monsieur Aissa BOUGUELIA, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., trouve ici l'expression de ma gratitude et mes vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Moulay Hassen, GUERMOUCHE, Professeur à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., pour son aide précieuse pour l'acquisition de produits chimiques.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire pour leur sympathie et leur soutien.

J'associe dans la même pensée, mes très chers parents, toute ma famille, mes ami(e)s, qui par leur soutien moral et leurs encouragements ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

A mes très chers parents en témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance.

A la mémoire de ma Grand-mère

A mes frères et sœurs

A Amayas - Rayane

*A tout(e)s mes ami(e)s
A tous ceux qui me sont chers*

SOMMAIRE

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

Chapitre I. PARTIE EXPERIMENTALE

I.1 INTRODUCTION.....	5
I.2 PRODUITS UTILISES.....	5
I.3. DETERMINATION MICROCALORIMETRIQUE DES ENTHALPIES D'EXCES	
I.3.1. Principe de la méthode microcalorimétrique de Tian-Calvet	6
I.3.2. Description du microcalorimètre à flux.....	7
I.3.3. Principe de fonctionnement du microcalorimètre à flux C80	9
I.3.4 Détermination de la chaleur de mélange par la méthode d'intégration	9
I.3.5. Mode opératoire pour la mesure des chaleurs de mélange	13
I.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CORRELATIONS	
I.4.1. Systèmes binaires	15
I.4.2. Systèmes ternaires	24
A) Corrélations à l'aide d'équations empiriques	35
B) Lignes isenthalpiques et contributions ternaires	37
I.4.3. Discussion.....	48

Chapitre II. PARTIE THEORIQUE

II.1. INTRODUCTION.....	52
II.2. APPLICATION DU MODELE DISQUAC.....	53
II.2.1 Equations du modèle	54
II.2.2 Paramètres géométriques.....	55
II.2.3 Paramètres d'énergie d'interéchange	56
II.3. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE	60

CONCLUSION GENERALE.....	72
---------------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

TABLE DES SYMBOLES

LISTE DES SYMBOLES

A	Paramètre de lissage
B	Paramètre de lissage
a(i)	Paramètre de lissage
C	Coefficient d'interéchange
G	Enthalpie libre molaire
h_{ij}^E	Enthalpie molaire d'excès d'un mélange binaire i-j
$h_{m,\phi}^E$	Enthalpie molaire d'excès mesurée pour un mélange ternaire
h_{m123}^E	Enthalpie molaire d'excès mesurée pour un mélange ternaire
h_{123}^E	Enthalpie molaire d'excès calculée pour un mélange ternaire
N	Nombre de points expérimentaux
n	Nombre de paramètres
T	Température
K	Constante d'effet Joule
Dh	Ecart absolu
dh^E / h	Ecart relatif
R	Constante des gaz parfaits
g	Paramètre d'enthalpie libre d'interéchange
h	Paramètre d'enthalpie d'interéchange
q	Surface moléculaire relative
r	Volume moléculaire relatif
x	Fraction molaire dans le mélange ternaire
x'	Fraction molaire dans le mélange binaire
Z	Nombre de coordination.

Lettres grecques

α	Fraction de surface moléculaire
σ	Déviation standard
γ	Coefficient d'activité
ξ	Fraction de surface
X	Solution du système de Barker
Δ	Contribution ternaire
μ	Moment dipolaire en Debye

ϕ	Fraction de volume
θ	Fraction de surface de groupe
v	Nombre de groupes structuraux

Exposants

E	Propriétés d'excès
dis	Terme dispersif
quac	Terme quasichimique

Indices

Comb	Terme combinatoire
i	Type de molécule
Int	Terme interactionnel
l	Indice du coefficient d'interéchange: l = 1, enthalpie libre; l = 2, enthalpie
s,t	Type de surface de contact : s, t = a (-CH ₃ , -CH ₂ -); c (c-CH ₂); h (-OH) ; e (>O) ; n (>NH)
Cal	Résultat obtenu par calcul
m	Mesuré par l'appareil
Exp	Obtenu par l'expérience

INTRODUCTION GENERALE

L'étude thermodynamique expérimentale et théorique des mélanges liquides multicomposants est doublement intéressante car elle contribue à la résolution de divers problèmes rencontrés dans l'industrie chimique et s'avère nécessaire pour tester l'applicabilité des modèles théoriques sur les solutions liquides.

Les données expérimentales relatives aux propriétés thermodynamiques des mélanges liquides multicomposants sont vitales, en génie chimique, pour la conception d'opérations de séparation de ces mélanges en leurs constituants.

Bien qu'il a été collecté une importante quantité de données thermodynamiques expérimentales, beaucoup restent encore non disponibles et, lorsqu'elles existent, il est souvent nécessaire de les corrélérer, pour effectuer les interpolations et extrapolations nécessaires; celles-ci étant rarement connues aux conditions de température et de pression de fonctionnement des unités industrielles.

L'évolution rapide de la technologie, qui maintient cet écart appréciable entre la demande et la disponibilité de ces données thermodynamiques expérimentales, ainsi que la complexité et le nombre élevé de mélanges liquides intéressant l'industrie, qui rendent la détermination expérimentale systématique de ces données peu réalisable, ont conduit à l'utilisation de modèles théoriques afin d'estimer les propriétés thermodynamiques des mélanges liquides.

Les propriétés thermodynamiques d'excès des solutions liquides sont très importantes car elles traduisent les écarts des fonctions thermodynamiques de ces mélanges, par rapport à l'idéalité ; ces écarts étant la résultante de facteurs structuraux et énergétiques se manifestant dans les liquides.

Les interactions moléculaires dans les solutions liquides se traduisant par des effets thermiques lorsqu'on fait varier les distances intermoléculaires, en mélangeant par exemple des liquides, par conséquent la mesure calorimétrique directe permet d'aborder quantitativement leur étude.

La connaissance de l'enthalpie d'excès procure non seulement des informations au sujet des interactions moléculaires dans les mélanges liquides, mais elle permet aussi de décrire les propriétés thermodynamiques de phases liquide et vapeur en équilibre. L'étude des variations de l'enthalpie d'excès en fonction de la température et de la composition, permettent d'étudier celles de l'enthalpie libre d'excès également. Ceci est essentiel pour la simulation et le calcul des échanges de chaleur dans les procédés industriels, qui sont des préoccupations majeures de l'industrie.

Les données expérimentales d'enthalpie d'excès sur les mélanges liquides, organiques non électrolytiques, sont très nombreuses dans le cas des systèmes binaires, nettement moins pour les ternaires et très rares pour ceux de plus de trois constituants. En effet, la thermodynamique des mélanges liquides de trois composés organiques non électrolytes, n'a pas reçu la même attention que celle accordée aux mélanges binaires.

Aussi, l'intérêt d'étudier les mélanges ternaires est tout d'abord d'acquérir des données expérimentales d'enthalpie d'excès, qui peuvent être ensuite utilisées pour développer des modèles représentatifs du système ternaire. Ces modèles pouvant être éventuellement généralisés à d'autres systèmes ternaires avec d'autres composés ou aux systèmes à plus de trois constituants.

Les études expérimentales et théoriques des mélanges liquides alcools + éthers et alcools + amines ont sensiblement augmenté ces dernières années car ces mélanges constituent des classes de systèmes très intéressantes tant pour l'industriel que pour l'écologiste et le théoricien. En effet, les composés oxygénés, tels que les éthers et les alcools, sont de plus en plus utilisés, comme additifs dans les carburants, en raison de leur grande aptitude à augmenter l'indice d'octane et à réduire le taux de pollution.

De plus, les importantes déviations à l'idéalité, données par ces mélanges, le comportement complexe de l'auto-association des molécules d'alcools et d'amines et l'association mixte alcool-éther et alcool-amine, ainsi que l'inclusion d'un groupement fonctionnel polaire dans un cycle aliphatique, qui conduit à une modification de polarité, offrent un test sévère de vérification de l'applicabilité des modèles théoriques.

Dans le domaine de la corrélation et de la prévision des enthalpies d'excès des systèmes multicomposants, beaucoup d'efforts ont été également développés sur la base de méthodes thermodynamiques statistiques, de plusieurs modèles théoriques de solutions et d'équations empiriques. Cependant, ces méthodes, plus ou moins élaborées, qui ont eu des succès différents, paraissent avoir chacune, un domaine d'application propre et limité à des types particuliers de systèmes.

Le présent travail, qui se situe dans ce contexte et constitue le prolongement d'une étude expérimentale et théorique systématique sur les fonctions thermodynamiques des mélanges liquides organiques non électrolytiques, avait comme principaux objectifs : d'abord, la détermination expérimentale des enthalpies d'excès des mélanges liquides ternaires, de composés (n-octane, cyclohexane, hexan-1-ol, éthanol, pipéridine et 1,4-dioxane) représentant différentes familles d'hydrocarbures (alcane, alcool, amine et éther), ensuite la corrélation, à l'aide d'équations empiriques, des données expérimentales acquises et, enfin, l'application d'un modèle théorique prévisionnel.

Notre travail est décomposé en deux parties principales :

- la première, comporte d'abord la détermination expérimentale, par une méthode calorimétrique, des enthalpies d'excès de mélanges binaires et ternaires de composés hétérocycliques (1,4-dioxane, pipéridine), d'alcanes (n-octane, cyclohexane) et d'alcools (éthanol, hexan-1-ol). Elle se poursuit par une corrélation, à l'aide de différentes équations empiriques, des données expérimentales acquises et se termine par l'étude comparative de ces équations.

- la seconde partie, théorique, est consacrée à l'application et à la vérification du pouvoir prévisionnel du modèle DISQUAC; modèle purement physique qui constitue une simple extension du modèle de contribution quasi-chimique, basé sur la théorie du réseau rigide, pour les solutions liquides, permettant l'interprétation en termes d'interactions moléculaires des données expérimentales.

I. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la détermination expérimentale, par la méthode calorimétrique, des enthalpies d'excès de systèmes binaires et ternaires formés de composés (n-octane, cyclohexane, éthanol, hexan-1-ol, pipéridine et 1,4-dioxane) représentant différentes familles d'hydrocarbures (alcane, alcools, amines et éthers).

Dans cette partie expérimentale, nous reportons d'abord les principales caractéristiques des produits chimiques utilisés, ensuite nous exposons le principe de la méthode calorimétrique de Tian-Calvet [1] et décrivons le calorimètre à flux, utilisé. Enfin, nous reportons les résultats expérimentaux acquis et corrélés à l'aide de différentes équations empiriques [2-7].

I. 2. Produits utilisés

Les composés utilisés dans cette étude, réunis dans le tableau 1, sont tous des produits du commerce et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau 1. Produits utilisés.

Composé	Formule	M /g.mol ⁻¹	Origine	Pureté / % en mole	μ /debye ^(*)
n-Octane	C ₈ H ₁₈	114.23	Reidel	99.8	0.0
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.16	Merck	99	0.3
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	Reidel	99.8	1.7
Hexan-1-ol	C ₆ H ₁₃ OH	102.18	Fluka	99	1.8
1,4-dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	Fluka	99	0.4
Pipéridine	C ₅ H ₁₁ N	85.15	Janssen	98	1.2

^(*) [8]

I. 3. Détermination calorimétrique des enthalpies d'excès

Par définition, l'enthalpie d'excès, H^E, d'une solution est la différence entre l'enthalpie de mélange, H^M, de cette solution et l'enthalpie de mélange de la solution idéale (solution de référence). Sachant que l'enthalpie de mélange de la solution idéale est par définition nulle, par conséquent l'enthalpie d'excès, H^E, d'une solution est égale à son enthalpie de mélange, H^M, et s'exprime donc comme suit :

$$H^E = H - \sum (n_i h_i^\circ) \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

Où : H , n_i , et h_i° représentent respectivement, l'enthalpie totale de la solution, le nombre de mole du composé i en solution et l'enthalpie molaire du constituant i pur, pris dans les mêmes conditions de température et de pression et dans le même état physique que la solution.

L'enthalpie d'excès d'une solution peut être connue en mesurant la quantité de chaleur résultant de l'action de mélanger des composés purs qui formeront la solution.

Les dispositifs pouvant être utilisés pour mesurer cette quantité de chaleur, décrits dans la littérature [9], sont des calorimètres à flux ou isotherme à déplacement.

Dans le présent travail nous utilisons un dispositif à flux, du commerce, basé sur la méthode microcalorimétrique de Tian-Calvet [1] dont nous exposons le principe.

I. 3. 1. Principe de la méthode microcalorimétrique de Tian-Calvet

La calorimétrie, qui s'est beaucoup développée grâce aux récents progrès de l'électronique et de l'informatique, est une méthode connue depuis bien longtemps et largement utilisée. Elle permet de déterminer la quantité de chaleur mise en jeu lors d'un phénomène physique, chimique ou biologique, en utilisant un dispositif expérimental appelé communément calorimètre. Celui-ci est constitué essentiellement, d'un récipient (cellule de mesure) dans lequel se produit le phénomène thermique à étudier ; dans ce travail, c'est l'effet thermique, résultant du mélange de deux ou trois composés à l'état liquide, que nous étudions qualitativement et quantitativement. Généralement, cette cellule est placée dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable. Les parois de la cellule et de la cavité sont appelées respectivement, enceinte interne et enceinte externe. La chaleur développée dans la cellule fait varier la température de l'enceinte interne, ce qui entraîne des échanges de chaleur avec l'enceinte externe. Ces échanges, réduits au minimum dans le cas des calorimètres adiabatiques, constituent, par contre, la base de la méthode microcalorimétrique de Tian-Calvet [1].

L'évaluation correcte du flux de chaleur, F , qui passe à chaque instant, de l'enceinte interne à l'enceinte externe, est relativement aisée dans le cas où les températures, T_i et T_e , de ces deux enceintes sont uniformes sur toute la paroi.

En effet dans un cas idéal, en régime permanent et pour les différences de température assez petites, on utilise une relation de proportionnalité entre le flux de chaleur F et le produit de la conductibilité du milieu séparant les deux enceintes par la différence de température entre ces dernières. En réalité, même si la température sur la paroi de la cellule (enceinte interne) est constante, celle-ci n'est pas vraiment uniforme sur la paroi de la cavité (enceinte externe). Ceci est dû au fait que les dégagements de chaleur, se produisant dans le récipient calorimétrique, sont localisés en des régions qui varient d'une expérience à l'autre, même si le métal est bon conducteur.

Ce problème, lié à l'homogénéité des mélanges, aurait pu être éliminé par une simple agitation mécanique, si ce n'était le dégagement de chaleur que celle-ci génère et qui souvent est plus important que l'effet thermique à évaluer.

Cependant, si la différence de température entre les enceintes est mal définie expérimentalement, par contre le flux de chaleur peut être mesuré avec une très bonne précision au moyen de thermocouples répartis judicieusement entre les deux enceintes. Ainsi, sont éliminés les inconvénients liés à la non uniformité de la température et à l'agitation mécanique.

La quantité de chaleur totale échangée est alors mesurée par intégration de la courbe donnant le flux de chaleur perdue, en fonction du temps. L'intégration peut se faire par enregistrement de la courbe ou à l'aide d'un intégrateur.

I. 3. 2. Description du microcalorimètre à flux C80.

Le dispositif à flux utilisé pour effectuer les mesures de chaleur de mélange des systèmes multicomposants, étudiés dans ce travail, est un microcalorimètre type C80, commercialisé par la société SETARAM (Lyon, France). C'est une version relativement moderne des calorimètres conçus selon le principe Calvet [1] et la plus diffusée de cette ligne calorimétrique.

Utilisable en version isotherme ou programmée, entre 20°C et 300°C, ce microcalorimètre caractérisé par une limite de détection élevée (5 μW) est particulièrement adapté aux mesures de chaleur résultant de mélanges de composés liquides. Pour cette application il s'utilise avec un dispositif à retournement permettant de réaliser l'opération de mélange des liquides considérés.

Le C80 est constitué (Fig. 1a) d'un bloc calorimétrique cylindrique, conducteur, renfermant les fluxmètres. Ce bloc, entouré de l'élément chauffant, est disposé dans une enceinte isolante et comporte deux puits symétriques où viennent se loger deux cellules en acier inoxydable, identiques, l'une dite de référence et l'autre de mesure.

Chaque cellule (Fig.1b) est constituée de deux compartiments, de volumes différents, qui se vissent l'un à l'autre à l'aide d'un filetage interne.

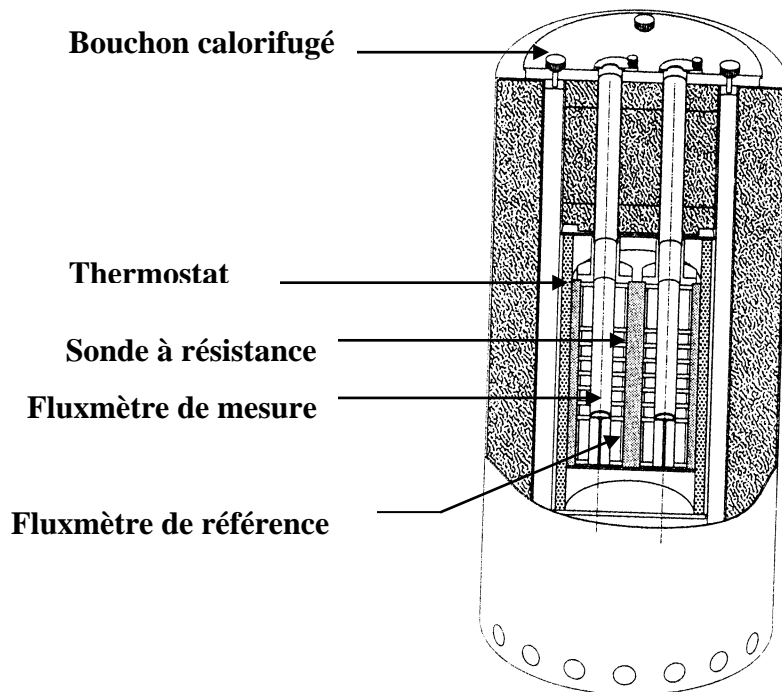


Figure 1a. Microcalorimètre C80 à retournement

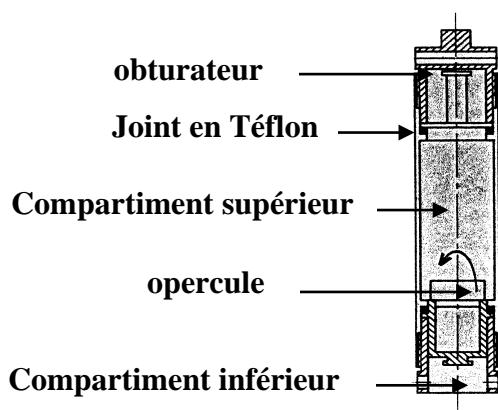


Figure 1b. Cellule de mesure ou référence pour microcalorimètre C80 à retournement.

I. 3. 3. Principe de fonctionnement du calorimètre à flux C80.

La cellule de mesure contenant les échantillons (séparés et isolés) à mélanger ainsi que la cellule de référence remplie d'un mélange de ces échantillons, sont logées dans leurs puits. Les échantillons se trouvent donc dans la zone sensible entièrement enveloppée par les fluxmètres disposés entre la paroi interne du puits et la paroi externe du bloc calorimétrique.

Après stabilisation thermique dans le calorimètre, l'opération de retournement de celui-ci permet de réaliser le mélange des échantillons dans la cellule de mesure.

Le montage différentiel des fluxmètres fournit un signal proportionnel à la chaleur échangée par unité de temps, en s'affranchissant des perturbations liées à la régulation du bloc calorimétrique. Le signe de ce signal indique le sens du transfert de chaleur vers le bloc et inversement. Ainsi lorsque le mélange est exothermique le transfert de chaleur se fait de la cellule vers le bloc et inversement.

La chaleur totale échangée par le système étudié est mesurée à l'aide d'un intégrateur ITC se trouvant dans une armoire électronique reliée au calorimètre C80. Cette armoire comporte également un nanovoltmètre, un amplificateur, un régulateur de température PID, une programmation de température et un dispositif d'étalonnage. Ce dernier, basé sur la méthode de l'effet Joule, permet d'étalonner le calorimètre à toute température avec une grande précision, en utilisant une cellule à résistance, simulant la cellule de mesure, délivrant une puissance électrique calibrée.

I. 3. 4. Détermination de la chaleur de mélange par la méthode d'intégration

Pour déterminer toutes les chaleurs mises en jeu lors des différents mélanges liquides étudiés, nous avons utilisé l'équation de A. Tian [1], appelée aussi équation fondamentale du calorimètre. Cette équation est relative au cas où tous les points de paroi et du contenu de l'enceinte interne (cellule) du calorimètre, sont à chaque instant à une même température, variable au cours du temps.

Soit W la puissance calorifique développée dans la cellule de mesure.

Une partie de cette puissance W sera dissipée sous forme d'un flux de chaleur, Φ , sortant de la cellule et proportionnel à la différence, θ , entre les températures, θ_i et θ_e , des enceintes interne et externe, respectivement.

Cette relation de proportionnalité est :

$$\Phi = K_1 (\theta_i - \theta_e) = K_1 \theta \quad (2)$$

L'autre partie de la puissance calorifique, W , sert à élever la température θ_i , de l'enceinte interne, d'une quantité $d\theta$, pendant un intervalle de temps dt , au cours duquel la température, θ_e , de l'enceinte externe est supposée constante.

En désignant par C_p la capacité calorifique du contenu de la cellule, la puissance dépensée est alors égale au produit de C_p par $(d\theta / dt)$.

Par conséquent, la puissance calorifique, W , développée dans la cellule de mesure s'exprime comme suit :

$$W = K_1 \theta + C_p.(d\theta / dt) \quad (3)$$

Le galvanomètre(nanovoltmètre) placé dans le circuit de la pile thermoélectrique détectrice , indiquera une déviation, Δ , proportionnelle à la différence de température, θ , à tout instant. Cette déviation s'exprime comme suit :

$$\Delta = K_2 \theta \quad (4)$$

En combinant les équations (2)et (3) et en définissant deux constantes K et K' :

$$K = K_1/K_2 \text{ et } K' = C_p/K_2,$$

on obtient alors l'équation de Tian [1] ou équation fondamentale du calorimètre :

$$W = K \Delta + K' (d\Delta/dt) \quad (5)$$

A partir de l'équation (4) de Tian [1], on peut déduire la valeur de la quantité de chaleur, Q , produite dans la cellule entre deux instants t et t' .

Sachant que $W(t)$ est le flux thermique échangé entre les deux enceintes interne et externe, la quantité de chaleur correspondante sera exprimée sous la forme :

$$Q = \int W(t) dt = K \int \Delta(t) dt + K' \int d\Delta \quad (6)$$

Le terme $\int \Delta(t) dt$ représente l'aire, A , comprise entre la courbe enregistrée, donnant la déviation $\Delta(t)$ entre les instants t et t' , et l'axe des temps (voir figure1). C'est la somme algébrique des portions situées de part et d'autre de l'axe des temps. Elle est comptée positivement dans le cas d'un échauffement et négativement lorsqu'elle correspond à un refroidissement. On a donc :

$$K \int \Delta(t) dt = K A. \quad (7)$$

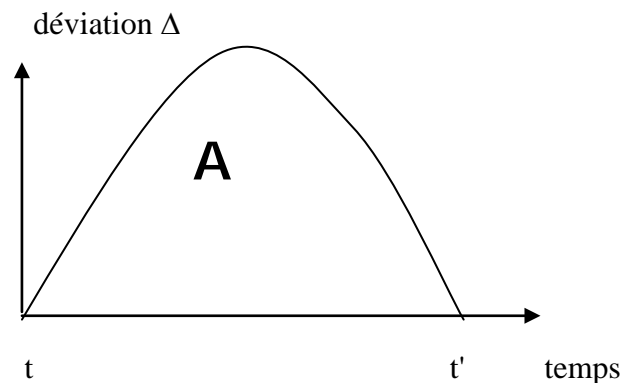


Figure 2.

Le terme $\int d\Delta$ représente la différence des déviations galvanométriques entre les instants t et t' . En partant, à l'instant t , d'une ligne de base (zéro expérimental) et en revenant, à l'instant t' , à la même ligne de base, cette différence s'annule et par conséquent le terme précédent s'annule aussi.

L'équation (6), donnant la quantité de chaleur Q produite dans la cellule de mesure, s'écrit alors :

$$Q = K \int \Delta(t) dt = K A. \quad (8)$$

La chaleur échangée étant petite, le signal correspondant est amplifié avec une grande précision par le nanovoltmètre. Ce signal, ainsi amplifié, est d'une part envoyé sur l'enregistreur qui permet de donner sa déviation en fonction du temps et, d'autre part, traité directement par l'intégrateur ITC. Ce dernier, associé à des compteurs imprimantes adaptés, assure l'enregistrement numérique et automatique des données

expérimentales, permettant ainsi de traduire l'aire A en un nombre de points, N , correspondant à la quantité de chaleur échangée.

Pour en déduire cette dernière il suffit alors de connaître la constante K de l'équation (6). Cette constante, dépendante de la température, est déterminée en étalonnant le calorimètre par la méthode de "l'Effet Joule", à l'aide du module EJP30 de l'armoire électronique, conçu pour cet étalonnage.

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un courant I dans une résistance d'étalonnage, R_{et} , à l'aide de l'alimentation de courant stabilisée se trouvant dans le module E.J.P30 et à mesurer ensuite la ddp, U_1 , aux bornes de cette résistance, ce qui permet de connaître l'intensité I de ce courant à l'aide de la relation :

$$I = U_1 / R_{et} \quad (9)$$

Ce même courant est envoyé dans une cellule à "Effet Joule" (cylindre plein en acier inoxydable), pendant un temps t connu. La ddp, U_2 , correspondante est mesurée aux bornes de cette cellule est donnée par la relation :

$$U_2 = R I \quad (10)$$

La chaleur Q dissipée dans la cellule s'exprime comme suit :

$$Q = R I^2 t = U_2 I t \quad (11)$$

En combinant les équations précédentes on en déduit alors la chaleur Q :

$$Q = U_2 (U_1 / R_{et}) t \quad (12)$$

Connaissant la valeur de la chaleur Q et le nombre de points correspondant, on peut en déduire la constante K d'étalonnage à une température donnée. Cependant pour réaliser un étalonnage correct il est nécessaire d'effectuer plusieurs mesures à cette même température et prendre ensuite la valeur moyenne de la constante K .

Dans cette étude, les valeurs de cette constante, déterminées à 303.15 K et 308.15 K, exprimées en J/point, sont respectivement : $4.055 \cdot 10^{-3}$ et $4.071 \cdot 10^{-3}$.

I. 3. 5. Mode opératoire pour la mesure d'une chaleur de mélange de liquides.

a) dans le cas d'un système binaire

- on choisi, au préalable, la composition du mélange binaire liquide à réaliser.
- on introduit une masse m_1 , déterminée par pesée (à $\pm 0.001\text{g}$ à l'aide d'une balance de type Metler), de composé minoritaire, dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure. On ferme celui-ci avec l'opercule, en inox, mobile et muni d'un joint en Téflon assurant l'étanchéité. On visse ensuite le deuxième compartiment.
- avant d'ajouter la masse m_2 du second composé, on verse du mercure pour isoler les liquides. L'ensemble est fermé avec l'obturateur mobile (ayant un joint) et ensuite avec le bouchon fileté. L'opération de chargement ainsi terminée, on introduit la cellule de mesure dans son puits situé dans bloc calorimétrique.
- la cellule de référence est remplie, de la même façon, avec un mélange des deux constituants, afin que sa capacité calorifique soit proche de la cellule de référence. Elle est introduite ensuite dans son puits, situé aussi dans le bloc calorimétrique.
- l'introduction des deux cellules, dans leurs puits respectifs, terminée, on ferme le calorimètre avec son bouchon calorifugé afin d'assurer une bonne isolation .
- après la stabilisation thermique du calorimètre (traduite par une bonne stabilité de la ligne de base sur un enregistreur ou à l'aide du galvanomètre) on procède au mélange des composés en déclenchant le retournement du bloc calorimétrique.
- une fois l'intégration terminée, la cellule de mesure est alors retirée, vidée, lavée, séchée et rechargée avec les mêmes composés, liquides, dans des proportions déterminées et correspondant à une nouvelle composition du même système.

La chaleur molaire de mélange (ou enthalpie molaire d'excès h_{m12}^E) est alors déduite à l'aide de l'équation :

$$h_{m12}^E = K.N/n \quad (13)$$

où : K, N et n représentent, respectivement, la constante d'étalonnage, le nombre de points intégrés et le nombre de mole total dans le mélange.

Ce protocole est répété suffisamment de fois pour balayer au mieux le domaine de composition du système binaire étudié.

b) dans le cas d'un système ternaire

La conception des cellules du calorimètre C80 (deux compartiments seulement), ne permet pas d'effectuer, simultanément, le mélange des trois constituants du système ternaire considéré. Par conséquent, une solution binaire, formée des constituants 1 et 2 et contenue dans l'un des compartiments, est mélangée au constituant 3 se trouvant dans l'autre compartiment.

Le protocole de préparation de la solution binaire et de mesure de la chaleur de mélange est le suivant :

- on prépare, par pesée, une certaine quantité de solution binaire (1+2), appelée "réserve binaire" et dont la composition, bien déterminée, doit être maintenue constante autant que possible en conservant cette solution à basse température.
- le chargement des cellules, de référence et de mesure, se fait de la même façon que pour un système binaire.
- après épuisement de la première réserve binaire, on prépare successivement d'autres réserves, dont les compositions sont choisies judicieusement de telle sorte à balayer au mieux celle du système ternaire.

La chaleur molaire de mélange (ou enthalpie molaire d'excès $h_{m\Phi}^E$) mesurée est alors déterminée en utilisant l'équation (12), comme pour un système binaire.

L'enthalpie molaire d'excès, h_{m123}^E , du mélange ternaire, de composition définie par les fractions molaires x_1 et x_2 des constituants 1 et 2, respectivement, est déduite à l'aide de l'équation suivante, proposée par d'autres auteurs [10]:

$$h_{m123}^E = h_{m\Phi}^E + (x_1 + x_2)h_{12}^E \quad (14)$$

Où : h_{12}^E représente l'enthalpie molaire d'excès du mélange binaire (1+2), calculée pour les fractions molaires x_1 et x_2 des constituants 1 et 2 dans le mélange ternaire.

I. 4. Résultats expérimentaux et corrélations

I. 4. 1. Systèmes binaires

Dans les tableaux 2a et 2b nous reportons les valeurs expérimentales des enthalpies molaires d'excès, h_{ij}^E , en fonction de la composition des mélanges binaires étudiés, mesurées à la pression atmosphérique, respectivement, à :

- **303.15 K**, pour les systèmes 1,4-dioxane + n-octane, 1,4-dioxane + cyclohexane et n-octane + cyclohexane
- **308.15 K**, pour les systèmes 1,4-dioxane + hexan-1-ol, 1,4-dioxane + n-octane, n-octane + hexan-1-ol, pipéridine + n-octane et pipéridine + hexan-1-ol

Ces données expérimentales ont été ajustées, par une méthode des moindres carrés sans pondération, à l'équation empirique de Redlich-Kister [2] :

$$h_{ij}^E = x_i x_j \sum_{p=0}^N A_p \left(2x_i - 1 \right)^p \quad (15)$$

Cependant, celles relatives au système n-octane + hexan-1-ol, s'ajustent mieux à l'équation :

$$h_{ij}^E = x_i x_j \sum_{p=0}^N A_p \left(x_i \right)^{p \cdot 2,5} \quad (16)$$

obtenue en apportant une modification à celle, proposée par d'autres auteurs [11].

Les déviations standards σ sont calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma (h^E) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \left(h_{Exp,i}^E - h_{Cal,i}^E \right)^2}{(N - n)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Où N et n représentent, respectivement, les nombres de points et de paramètres.

Les valeurs des paramètres A_p et des déviations standards, σ , sont regroupées dans le tableau 3.

Les variations des enthalpies molaires d'excès expérimentales, en fonction de la composition, des systèmes binaires étudiés, sont représentées sur les figures 3 à 12.

Tableau 2a. Enthalpies molaires d'excès expérimentales, à **303.15 K**, des systèmes binaires

x	$\frac{h^E_{\text{exp}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{h^E_{\text{Cal}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{dh^E}{h^E} \cdot 100$	x	$\frac{h^E_{\text{exp}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{h^E_{\text{Cal}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{dh^E}{h^E} \cdot 100$
x 1,4-dioxane + (1-x) n-octane							
0.0577	412	404.7	1.8	0.5583	1895	1883.5	0.6
0.1002	675	671.5	0.5	0.6089	1833	1840.3	0.4
0.1510	956	955.1	0.1	0.6599	1755	1760.2	0.3
0.2075	1216	1225.0	0.7	0.6959	1674	1680.5	0.4
0.2491	1396	1393.5	0.2	0.7553	1506	1503.8	0.1
0.3048	1572	1579.6	0.5	0.8045	1314	1310.5	0.3
0.3676	1739	1736.4	0.1	0.8586	1037	1042.6	0.5
0.4092	1806	1810.3	0.2	0.8997	802	795.1	0.9
0.4536	1874	1863.2	0.6	0.9352	548	547.0	0.2
0.5070	1892	1891.9	0.0				
x n-octane + (1-x) Cyclohexane							
0.0275	52	45.1	13.2	0.4676	258	256.8	0.5
0.0507	80	78.3	2.2	0.5738	240	238.8	0.5
0.0896	126	124.9	0.9	0.6420	216	218.0	0.9
0.1482	173	177.7	2.7	0.7256	180	182.4	1.3
0.1912	206	205.7	0.2	0.7900	149	147.4	1.1
0.2487	230	232.0	0.9	0.8267	124	124.7	0.6
0.2922	246	245.2	0.3	0.8690	99	96.3	2.7
0.3709	259	257.5	0.6	0.8976	75	76.1	1.5
x 1,4-dioxane + (1-x) Cyclohexane							
0.0546	422	405.4	3.9	0.5375	1729	1724.8	0.2
0.1198	770	794.7	3.2	0.6015	1668	1662.4	0.3
0.1538	990	964.1	2.6	0.6646	1540	1542.9	0.2
0.2036	1171	1175.1	0.3	0.7155	1383	1403.6	1.5
0.2600	1351	1370.0	1.4	0.7704	1223	1210.4	1.0
0.3024	1488	1487.6	0.0	0.8020	1073	1079.7	0.6
0.3394	1582	1571.3	0.7	0.8493	873	858.9	1.6
0.4018	1672	1673.7	0.1	0.9123	518	524.0	1.2
0.4391	1714	1711.5	0.1				

Tableau 2b. Enthalpies molaires d'excès expérimentales, à **308.15 K**, des systèmes binaires

x	$\frac{h^E_{\text{exp}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{h^E_{\text{Cal}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{dh^E}{h^E} \cdot 100$	x	$\frac{h^E_{\text{exp}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{h^E_{\text{Cal}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{dh^E}{h^E} \cdot 100$
x 1,4-dioxane + (1-x) n-octane							
0.0689	480	476.1	0.8	0.1006	665	671.6	1.0
0.2076	1228	1221.2	0.6	0.2972	1553	1553.4	0.0
0.3967	1790	1791.9	0.1	0.3991	1788	1796.0	0.4
0.5028	1906	1901.9	0.2	0.6204	1861	1850.2	0.6
0.7084	1676	1682.2	0.4	0.8065	1331	1340.4	0.7
0.8624	1062	1057.3	0.4	0.9560	410	402.6	1.8
x 1,4-dioxane + (1-x) Hexan-1-ol							
0.0901	710	714.5	0.6	0.1883	1306	1325.5	1.5
0.2797	1762	1744.0	1.0	0.3916	2083	2065.8	0.8
0.4745	2173	2170.4	0.1	0.5545	2136	2162.9	1.3
0.6174	2079	2080.9	0.1	0.6956	1869	1882.7	0.7
0.7230	1802	1787.3	0.8	0.7932	1502	1479.4	1.5
0.8513	1139	1152.9	1.2	0.9556	396	394.2	0.4
x n-octane + (1-x) Hexan-1-ol							
0.0698	121	130.6	7.9	0.1269	223	227.9	2.2
0.1671	292	293.8	0.6	0.2237	387	384.9	0.6
0.2717	464	460.0	0.9	0.3098	517	516.5	0.1
0.3796	606	606.2	0.0	0.4205	650	646.7	0.5
0.4728	684	683.3	0.1	0.5274	701	705.0	0.6
0.5766	718	714.8	0.4	0.6391	721	720.8	0.0
0.6575	720	721.7	0.2	0.6676	721	721.9	0.1
0.7281	708	715.5	1.1	0.7693	702	698.6	0.5
0.8025	680	674.9	0.7	0.8216	658	657.6	0.1
0.8602	619	617.2	0.3	0.8640	618	613.0	0.8
0.9007	565	569.6	0.8	0.9009	568	569.3	0.2
0.9394	487	497.6	2.2	0.9508	452	459.5	1.7
0.9600	420	417.5	0.6	0.9741	345	324.6	5.9
x Pipéridine + (1-x) n-octane							
0.1035			468	458.7	2.0	0.2164	825
	832.2	0.9					
0.2918	1012	1010.3	0.2	0.4033	1167	1171.8	0.4
0.5290	1214	1210.5	0.3	0.6487	1113	1107.2	0.5
0.7293		956	960.4	0.5	0.8243	706	706.5
	0.1						

0.9246	340	341.6	0.5
--------	-----	-------	-----

Tableau 2b (suite). Enthalpies molaires d'excès expérimentales, à **308.15 K**

x	$\frac{h_{\text{exp}}^E}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{h_{\text{Cal}}^E}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{dh^E}{h^E} \cdot 100$	x	$\frac{h_{\text{exp}}^E}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{h_{\text{Cal}}^E}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{dh^E}{h^E} \cdot 100$
-----	-----------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------	------------------------------	-----	-----------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------	------------------------------

x Pipéridine + (1-x) Hexan-1-ol

0.1090	- 961	- 971.8	- 1.1	0.2154	- 1680	- 1672.6	
- 0.4							
0.3053		- 2075	- 2069.1	- 0.3	0.4144	- 2308	
- 2311.3	- 0.1						
0.5041	- 2314	- 2320.9	- 0.3	0.6187	- 2106	- 2102.7	
- 0.2							
0.7095			- 1771	- 1765.7	- 0.3	0.7991	
- 1306	- 1313.3	- 0.6					
0.9066		- 653	- 648.5	- 0.7			

x Pipéridine + (1-x) Ethanol

0.0459	- 431	- 436.4	- 1.2	0.0954	- 925	- 905.2	- 2.1
0.1565	- 1439	- 1436.9	- 0.1	0.1992	- 1743	- 1757.0	- 0.8
0.2994	- 2282	- 2292.7	- 0.5	0.3785	- 2485	- 2486.2	- 0.0
0.4168	- 2523	- 2510.6	- 0.5	0.5070	- 2421	- 2415.1	- 0.2
0.5547	- 2300	- 2294.0	- 0.3	0.6046	- 2121	- 2128.5	- 0.4
0.6650	- 1900	- 1889.7	- 0.5	0.7079	- 1676	- 1702.1	- 1.6
0.7791	- 1373	- 1367.1	- 0.4	0.8669	- 920	- 910.4	- 1.0
0.9028	- 699	- 701.1	- 0.3				

x n-octane + (1-x) Ethanol

0.0435	145	146.0	0.7	0.1054	326	319.4	2.0
0.1502	422	425.5	0.8	0.1902	505	508.7	0.7
0.2543	618	621.0	0.5	0.2789	652	657.4	0.8
0.3319	733	723.6	1.3	0.3628	761	754.6	0.8
0.3646	764	756.3	1.0	0.4093	788	791.0	0.4
0.4546	808	815.4	0.9	0.5045	824	830.7	0.8
0.5273	831	834.1	0.4	0.5907	831	833.5	0.3
0.6500	823	820.6	0.3	0.6713	820	813.1	0.8
0.6931	813	803.7	1.1	0.7124	798	793.6	0.5
0.7286	785	783.7	0.2	0.7537	755	765.3	1.4
0.7869	730	733.5	0.5	0.8283	676	677.6	0.2
0.8677	599	600.0	0.2	0.8749	575	582.4	1.3

0.9128	476	468.2	1.6	0.9599	264	259.2	1.8
--------	-----	-------	-----	--------	-----	-------	-----

Tableau 3. Valeurs, à **303.15 K**, et à **308.15 K**, des coefficients A_P des équations (15) et (16) et des déviations standards σ , calculées avec l'équation (17).

SYSTEME	A_0	A_1	A_2	A_3	σ		
<u>T = 303.15 K</u>							
<i>1,4-dioxane (1) + n-octane(2)</i>	7561.1480	548.0880	889.3985	476.4706	6.63		
<i>1,4-dioxane (1) + Cyclohexane(2)</i>	6939.7970	-32.7642	252.6101	-967.158	14.57		
<i>n-octane(1) + Cyclohexane(2)</i>	1012.4920	-274.685	241.6468	- 236.495	2.84		
<u>T = 308.15 K</u>							
SYSTEME	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
<i>1,4dioxane(1)+n-octane (2)</i>	7603.43	762.394	1071.72	501.546			7.54
<i>1,4dioxane(1)+hexan-1-ol(2)</i>	8718.75	299.979	360.994				16.93
<i>n-octane(1)+hexan-1-ol (2)</i>	1998.03	10548.47	- 60529.66	188164.9	-256141.3	134017.0	6.61
<i>pipéridine(1) + n-octane(2)</i>	4859.74	- 31.928	99.5397	476.471			5.77
<i>pipéridine(1)+hexan-1-ol(2)</i>	-9296.36	1450.182	693.9755				7.34
<i>pipéridine(1) + éthanol(2)</i>	-9717.01	3892.851	723.873	- 3592.987			12.71
<i>n-octane(1) + éthanol(2)</i>	3319.08	432.686	1191.638	1191.638	1555.498	1114.462	6.19

Figure 3. enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système binaire: 1,4-dioxane + cyclohexane

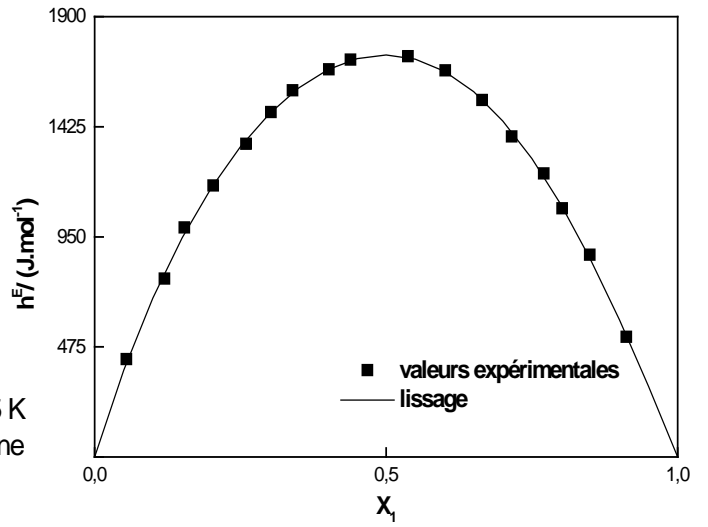


Figure 4. enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système binaire: 1,4-dioxane + n-octane

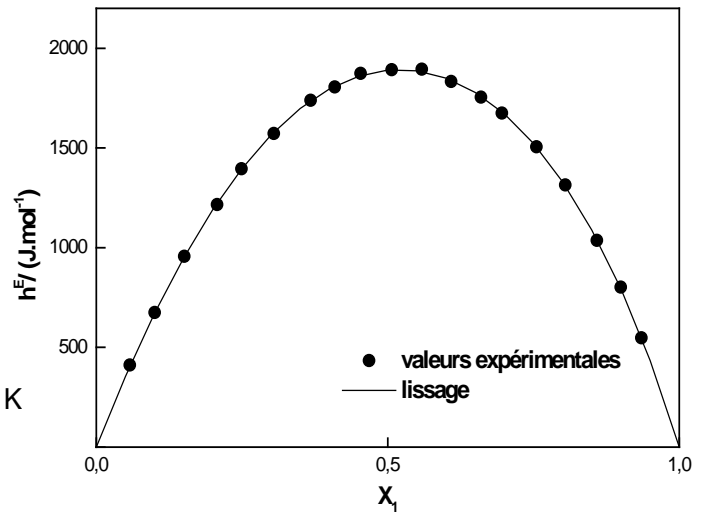


Figure 5. enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système binaire: n-octane + cyclohexane

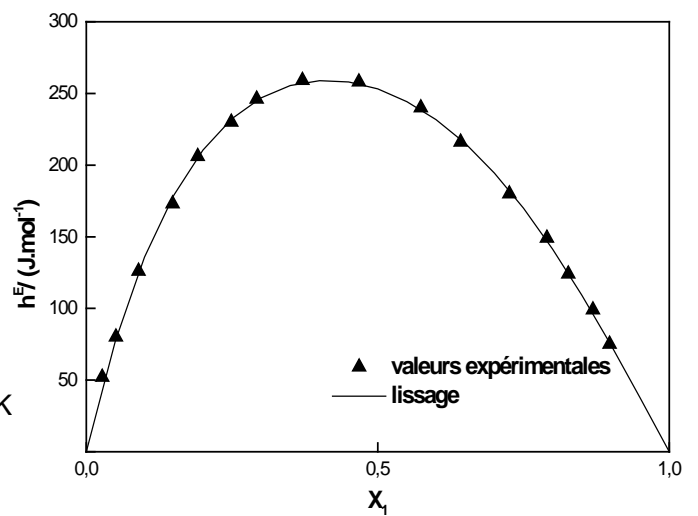


Figure 6. enthalpies molaires d'excès à 308.15 K
du système binaire: 1,4-dioxane + n-octane

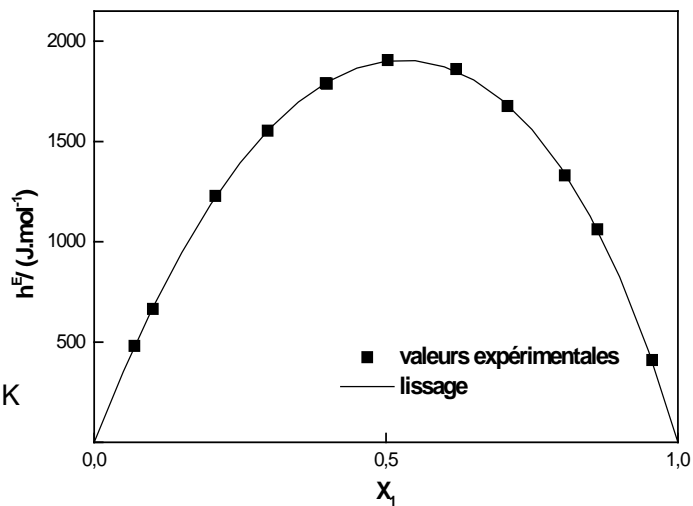


Figure 7. enthalpies molaires d'excès à 308.15 K
du système binaire: 1,4-dioxane + Hexan-1-ol

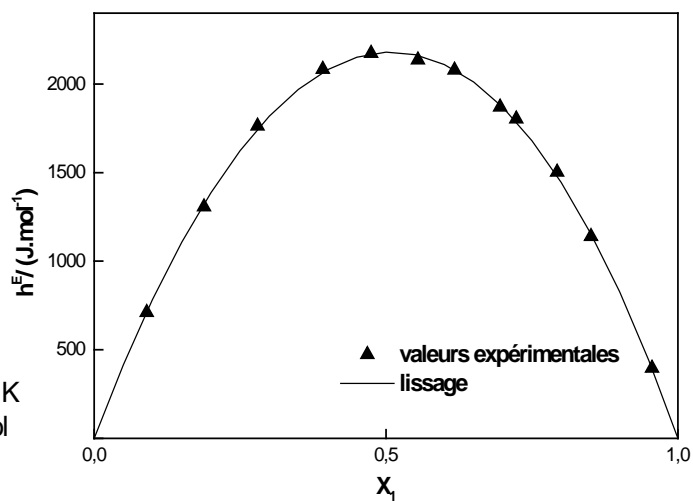


Figure 8. enthalpies molaires d'excès à 308.15 K
du système binaire: n-octane + Hexan-1-ol

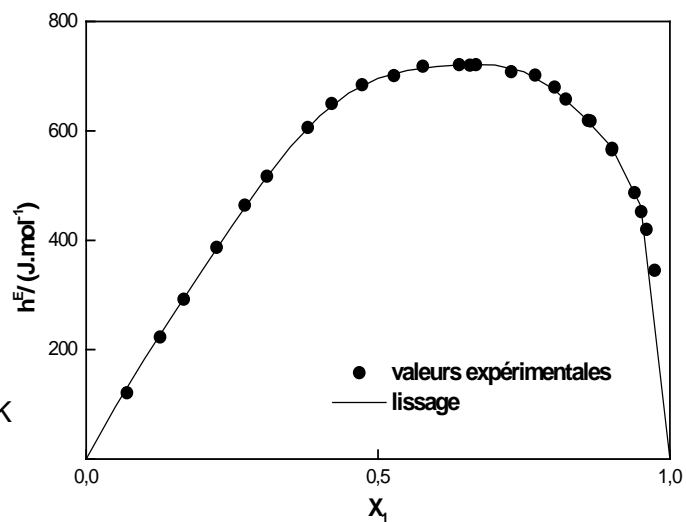


Figure 9. enthalpies molaires d'excès à 308.15 K du système binaire: Pipéridine + n-octane

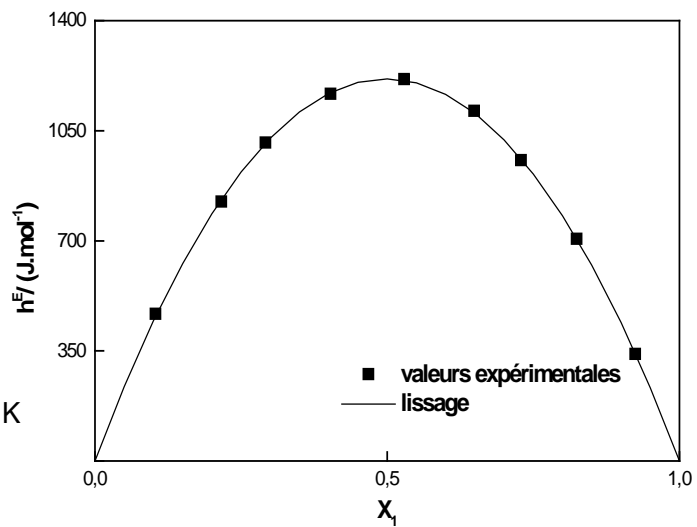


Figure 10. enthalpies molaires d'excès à 308.15 K du système binaire: Pipéridine + Hexan-1-ol

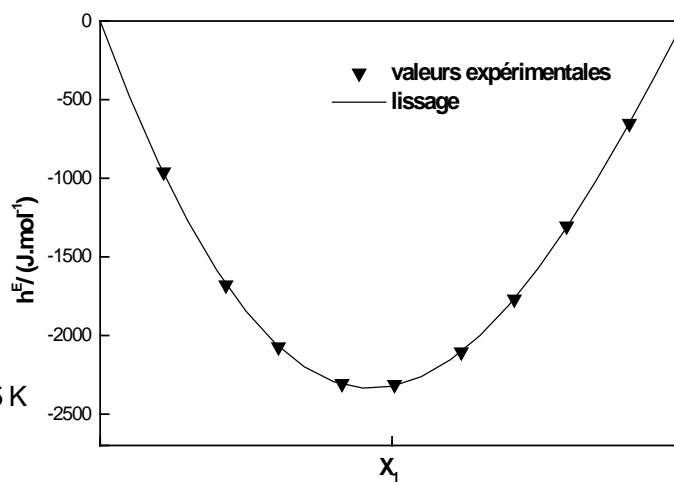


Figure 11. enthalpies molaires d'excès à 308.15 K
du système binaire: Pipéridine + Ethanol

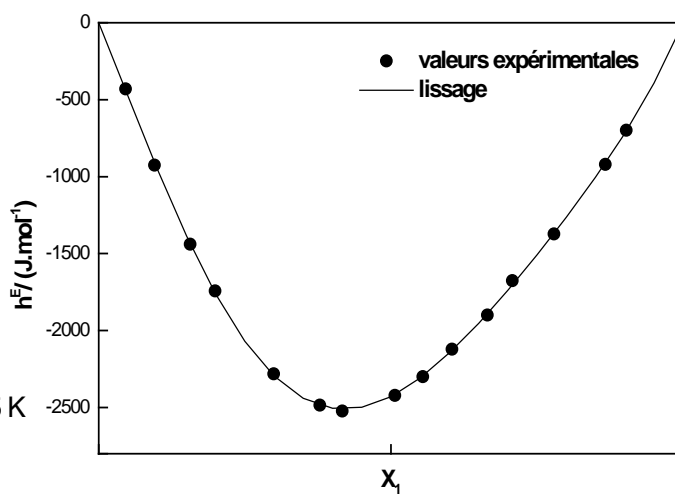
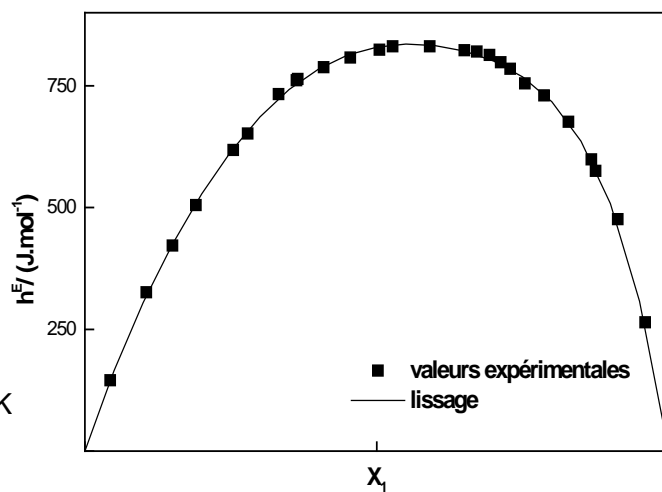


Figure 12. enthalpies molaires d'excès à 308.15 K
du système binaire: n-octane + Ethanol



I. 4. 2. Systèmes ternaires

Les valeurs expérimentales des enthalpies molaires d'excès, h_{m123}^E , à 303.15 K et pression atmosphérique, en fonction de la composition, obtenues pour le système ternaire 1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + cyclohexane (3), sont reportées dans le tableau 4. Celles obtenues, à 308.15 K, pour les systèmes 1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + hexan-1-ol (3), pipéridine (1) + n-octane (2) + hexan-1-ol (3) et pipéridine (1) + n-octane (2) + éthanol (3), sont reportées dans les tableaux 5 à 7.

Ces enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , des pseudo-binaires correspondant chacun à un rapport x_1/x_2 constant, sont reportées en fonction de la composition x_3 du constituant 3, sur les figures 13 à 17, pour tous les systèmes étudiés.

Tableau 4. Enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , à 303.15K, du système ternaire 1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + cyclohexane (3).

x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$	x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$
$x_{12} = 0.1667$			$h_{m,12}^E = 1035$				
0.1586	0.7925	0.0489	1021	0.1438	0.7188	0.1378	1007
0.1334	0.6668	0.1998	992	0.1271	0.6350	0.2379	982
0.1167	0.5835	0.2998	961	0.1074	0.5367	0.3559	938
0.1009	0.5044	0.3947	920	0.0940	0.4697	0.4363	898
0.0839	0.4195	0.4966	847	0.0798	0.3989	0.5213	824
0.0788	0.3937	0.5275	825	0.0756	0.3776	0.5468	806
0.0664	0.3319	0.6017	736	0.0497	0.2486	0.7017	610
0.0418	0.2087	0.7495	525	0.0324	0.1618	0.8058	441
0.0241	0.1204	0.8555	329	0.0168	0.0838	0.8994	256
0.0087	0.0435	0.9478	153	0.0049	0.0244	0.9707	101
$x_{12} = 0.2866$			$h_{m,12}^E = 1524$				
0.2729	0.6793	0.0478	1502	0.2577	0.6413	0.1010	1479
0.2296	0.5715	0.1989	1419	0.2138	0.5323	0.2539	1380
0.2000	0.4979	0.3021	1351	0.1708	0.4252	0.4040	1269
0.1596	0.3973	0.4431	1223	0.1431	0.3561	0.5008	1154
0.1248	0.3107	0.5648	1046	0.1105	0.2751	0.6344	944
0.0936	0.2330	0.6734	845	0.0845	0.2102	0.7053	759
0.0726	0.1808	0.7466	690	0.0545	0.1356	0.8099	559
0.0446	0.1109	0.8445	463	0.0288	0.0717	0.8995	322
0.0119	0.0296	0.9585	144				
$x_{12} = 0.3813$			$h_{m,12}^E = 1763$				
0.3384	0.5492	0.1124	1711	0.3039	0.4932	0.2029	1668
0.2626	0.4261	0.3113	1575	0.2305	0.3741	0.3954	1491
0.2275	0.3691	0.4034	1481	0.2013	0.3267	0.4720	1395
0.1653	0.2683	0.5664	1236	0.1395	0.2264	0.6341	1086
0.1170	0.1899	0.6931	966	0.0905	0.1469	0.7626	796
0.0678	0.1101	0.8221	625	0.0375	0.0608	0.9017	376
0.0124	0.0201	0.9675	151				

Tableau 4 (suite). Enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , à 303.15K, du système ternaire 1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + cyclohexane (3).

x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$	x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$
$x_{12} = 0.4450$			$h_{m,12}^E = 1855$				
0.4105	0.5119	0.0776	1826	0.3738	0.4661	0.1601	1793
0.3410	0.4252	0.2338	1759	0.3072	0.3831	0.3097	1695
0.2697	0.3363	0.3940	1587	0.2280	0.2843	0.4877	1468
0.2175	0.2713	0.5112	1443	0.1891	0.2358	0.5751	1323
0.1699	0.2118	0.6183	1209	0.1577	0.1980	0.6443	1150
0.1470	0.1833	0.6697	1085	0.1205	0.1503	0.7292	948
0.1048	0.1307	0.7645	852	0.0811	0.1011	0.8178	697
0.0622	0.0776	0.8602	561	0.0403	0.0502	0.9095	382
$x_{12} = 0.7407$			$h_{m,12}^E = 1552$				
0.6972	0.2440	0.0588	1637	0.6628	0.2319	0.1053	1701
0.6139	0.2148	0.1713	1767	0.5611	0.1964	0.2425	1801
0.5071	0.1775	0.3154	1833	0.4576	0.1601	0.3823	1812
0.4158	0.1455	0.4387	1797	0.4061	0.1421	0.4518	1785
0.3705	0.1297	0.4998	1733	0.3373	0.1180	0.5447	1662
0.2866	0.1003	0.6131	1520	0.2436	0.0852	0.6712	1375
0.1898	0.0664	0.7438	1177	0.1355	0.0474	0.8171	914
0.0916	0.0321	0.8763	693	0.0579	0.0202	0.9219	473
0.0275	0.0096	0.9629	241				
$x_{12} = 0.9002$			$h_{m,12}^E = 793$				
0.8397	0.0932	0.0671	1018	0.7988	0.0887	0.1125	1151
0.7610	0.0845	0.1545	1286	0.7198	0.0799	0.2003	1406
0.6921	0.0769	0.2310	1484	0.6482	0.0720	0.2798	1560
0.5825	0.0647	0.3528	1643	0.5628	0.0625	0.3747	1671
0.5343	0.0593	0.4064	1695	0.4823	0.0536	0.4641	1711
0.4401	0.0489	0.5110	1704	0.4039	0.0449	0.5512	1668
0.3635	0.0404	0.5961	1610	0.3557	0.0395	0.6048	1603
0.3062	0.0340	0.6598	1515	0.2602	0.0289	0.7109	1364
0.2136	0.0237	0.7627	1202	0.1736	0.0193	0.8071	1063
0.1347	0.0149	0.8504	885	0.0937	0.0104	0.8959	672
0.0471	0.0523	0.9006	368				

Tableau 5. Enthalpies molaires d'excès expérimentales, $h_{m,123}^E$, à **308.15 K**, du système ternaire 1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + hexan-1-ol (3).

x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$	x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$
$x_{12} = 0.2503$			$h_{m,12}^E = 1396$				
0.2397	0.7183	0.0420	1648	0.1099	0.3295	0.5606	1386
0.2373	0.7111	0.0516	1712	0.0947	0.2838	0.6215	1248
0.2299	0.6888	0.0813	1797	0.0833	0.2497	0.6670	1122
0.2102	0.6297	0.1601	1899	0.0715	0.2142	0.7143	980
0.2072	0.6207	0.1721	1912	0.0573	0.1718	0.7709	802
0.1891	0.5667	0.2442	1892	0.0436	0.1305	0.8259	606
0.1730	0.5183	0.3087	1825	0.0352	0.1054	0.8594	490
0.1719	0.5150	0.3131	1807	0.0237	0.0709	0.9054	335
0.1566	0.4691	0.3743	1724	0.0186	0.0556	0.9258	259
0.1442	0.4319	0.4239	1640	0.0105	0.0314	0.9581	120
0.1346	0.4032	0.4622	1560				
$x_{12} = 0.4999$			$h_{m,12}^E = 1901$				
0.4776	0.4777	0.0447	2069	0.2113	0.2114	0.5773	1810
0.4438	0.4439	0.1123	2214	0.1933	0.1933	0.6134	1685
0.4220	0.4221	0.1559	2282	0.1626	0.1626	0.6748	1469
0.3942	0.3943	0.2115	2329	0.1383	0.1383	0.7234	1284
0.3685	0.3686	0.2629	2333	0.1155	0.1155	0.7690	1083
0.3418	0.3419	0.3163	2305	0.0900	0.0900	0.8200	876
0.3157	0.3158	0.3685	2256	0.0696	0.0696	0.8608	694
0.2944	0.2945	0.4111	2180	0.0465	0.0465	0.9070	465
0.2462	0.2462	0.5076	1980	0.0209	0.0209	0.9582	212
0.2198	0.2199	0.5603	1861				
$x_{12} = 0.7498$			$h_{m,12}^E = 1560$				
0.7044	0.2350	0.0606	1874	0.3161	0.1054	0.5785	2103
0.6568	0.2192	0.1240	2121	0.2771	0.0924	0.6305	1962
0.6097	0.2032	0.1871	2292	0.2498	0.0833	0.6669	1838
0.5836	0.1947	0.2217	2347	0.2122	0.0708	0.7170	1598
0.5491	0.1832	0.2677	2387	0.1704	0.0568	0.7728	1367
0.5151	0.1719	0.3130	2414	0.1273	0.0425	0.8302	1063
0.4743	0.1583	0.3674	2395	0.0981	0.0327	0.8692	838
0.4467	0.1491	0.4042	2385	0.0794	0.0265	0.8941	695
0.4057	0.1353	0.4590	2348	0.0660	0.0220	0.9120	589
0.3618	0.1207	0.5175	2256	0.0242	0.0081	0.9677	221

Tableau 6. Enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , à **308.15 K**, du système ternaire Pipéridine (1) + n-octane (2) + hexan-1-ol (3).

x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$	x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$
$x_{12} = 0.2501$			$h_{m,12}^E = 919$				
0.2427	0.7276	0.0297	751	0.2366	0.7092	0.0542	601
0.2305	0.6911	0.0784	479	0.2192	0.6571	0.1237	264
0.2125	0.6372	0.1503	169	0.2071	0.6207	0.1722	78
0.1944	0.5827	0.2229	- 72	0.1921	0.5758	0.2321	- 96
0.1814	0.5439	0.2747	- 195	0.1722	0.5163	0.3115	- 249
0.1562	0.4683	0.3755	- 333	0.1335	0.4002	0.4663	- 355
0.1131	0.3389	0.5480	- 334	0.0964	0.2889	0.6147	- 305
0.0835	0.2505	0.6660	- 279	0.0692	0.2076	0.7232	- 238
0.0585	0.1755	0.7660	- 207	0.0472	0.1415	0.8113	- 179
0.0356	0.1068	0.8576	- 140	0.0231	0.0693	0.9076	- 95
$x_{12} = 0.5000$			$h_{m,12}^E = 1215$				
0.4855	0.4855	0.0290	969	0.4780	0.4779	0.0441	822
0.4686	0.4685	0.0629	693	0.4619	0.4619	0.0762	596
0.4449	0.4449	0.1102	346	0.4402	0.4402	0.1196	284
0.4238	0.4237	0.1525	68	0.3922	0.3922	0.2156	- 336
0.3676	0.3676	0.2648	- 566	0.3367	0.3367	0.3266	- 786
0.3202	0.3202	0.3596	- 873	0.3106	0.3105	0.3789	- 917
0.2833	0.2833	0.4334	- 1028	0.2354	0.2354	0.5292	- 1073
0.2062	0.2062	0.5876	- 1045	0.1811	0.1811	0.6378	- 987
0.1567	0.1567	0.6866	- 930	0.1373	0.1373	0.7254	- 842
0.1046	0.1046	0.7908	- 685	0.0830	0.0834	0.8336	- 570
0.0551	0.0551	0.8898	- 388	0.0307	0.0307	0.9386	- 225
$x_{12} = 0.7500$			$h_{m,12}^E = 912$				
0.7202	0.2400	0.0398	566	0.6717	0.2238	0.1045	54
0.6336	0.2111	0.1553	- 309	0.5901	0.1966	0.2133	- 679
0.5622	0.1873	0.2505	- 903	0.5403	0.1800	0.2797	- 1034
0.5006	0.1668	0.3326	- 1273	0.4867	0.1622	0.3511	- 1360
0.4412	0.1470	0.4118	- 1563	0.4408	0.1469	0.4123	- 1560
0.4040	0.1346	0.4614	- 1636	0.3607	0.1202	0.5191	- 1704
0.3003	0.1001	0.5996	- 1693	0.2665	0.0888	0.6447	- 1632
0.2256	0.0752	0.6992	- 1521	0.1864	0.0621	0.7515	- 1352
0.1357	0.0452	0.8191	- 1058	0.0971	0.0323	0.8706	- 794

Tableau 7. Enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , à **308.15 K**, du système ternaire Pipéridine (1) + n-octane (2) + Ethanol (3).

x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$	x_1	x_2	x_3	$\frac{h_{m,123}^E}{\text{Jmol}^{-1}}$
$x_{12} = 0.2501$			$h_{m,12}^E = 920$				
0.2399	0.7176	0.0425	762	0.2280	0.6819	0.0901	485
0.2185	0.6534	0.1281	343	0.2102	0.6285	0.1613	240
0.2024	0.6051	0.1925	151	0.1987	0.5941	0.2072	97
0.1873	0.5599	0.2528	- 7	0.1867	0.5583	0.2550	- 6
0.1765	0.5277	0.2958	73	0.1749	0.5231	0.3020	- 76
0.1598	0.4778	0.3624	- 147	0.1496	0.4474	0.4030	- 173
0.1344	0.4018	0.4638	- 182	0.1219	0.3647	0.5134	- 176
0.1135	0.3394	0.5471	- 169	0.1031	0.3085	0.5884	- 148
0.0941	0.2813	0.6246	- 127	0.0839	0.2511	0.6650	- 109
0.0817	0.2444	0.6739	- 98	0.0709	0.2120	0.7171	- 72
0.0695	0.2079	0.7226	- 73	0.0609	0.1822	0.7569	- 54
0.0458	0.1369	0.8173	- 20	0.0330	0.0988	0.8682	- 9
0.0202	0.0605	0.9193	0	0.0110	0.0330	0.9560	0
$x_{12} = 0.5001$			$h_{m,12}^E = 1215$				
0.4571	0.4570	0.0859	546	0.4230	0.4229	0.1541	100
0.3965	0.3965	0.2070	- 163	0.3735	0.3734	0.2531	- 361
0.3517	0.3516	0.2967	- 551	0.3265	0.3264	0.3471	- 725
0.2989	0.2988	0.4023	- 828	0.2717	0.2716	0.4567	- 909
0.2455	0.2455	0.5090	- 967	0.2241	0.2241	0.5518	- 951
0.2047	0.2047	0.5906	- 940	0.1770	0.1769	0.6461	- 863
0.1538	0.1537	0.6925	- 822	0.1233	0.1233	0.7534	- 720
0.0955	0.0954	0.8091	- 587	0.0815	0.0754	0.8431	- 467
0.0462	0.0462	0.9076	- 274	0.0185	0.0185	0.9630	- 110
$x_{12} = 0.7500$			$h_{m,12}^E = 912$				
0.7029	0.2343	0.0628	371	0.7009	0.2336	0.0655	352
0.6445	0.2148	0.1407	- 210	0.6009	0.2003	0.1988	- 579
0.5612	0.1870	0.2518	- 826	0.5395	0.1798	0.2807	- 1011
0.5297	0.1765	0.2938	- 1058	0.4810	0.1603	0.3587	- 1281
0.4486	0.1495	0.4019	- 1431	0.4149	0.1383	0.4468	- 1577
0.3734	0.1244	0.5022	- 1706	0.3329	0.1109	0.5562	- 1746
0.2960	0.0987	0.6053	- 1727	0.2539	0.0846	0.6615	- 1647
0.2091	0.0697	0.7212	- 1511	0.1798	0.0599	0.7603	- 1360
0.1365	0.0455	0.8180	- 1111	0.1003	0.0334	0.8663	- 855
0.0659	0.0219	0.9122	- 580	0.0212	0.0071	0.9717	- 186

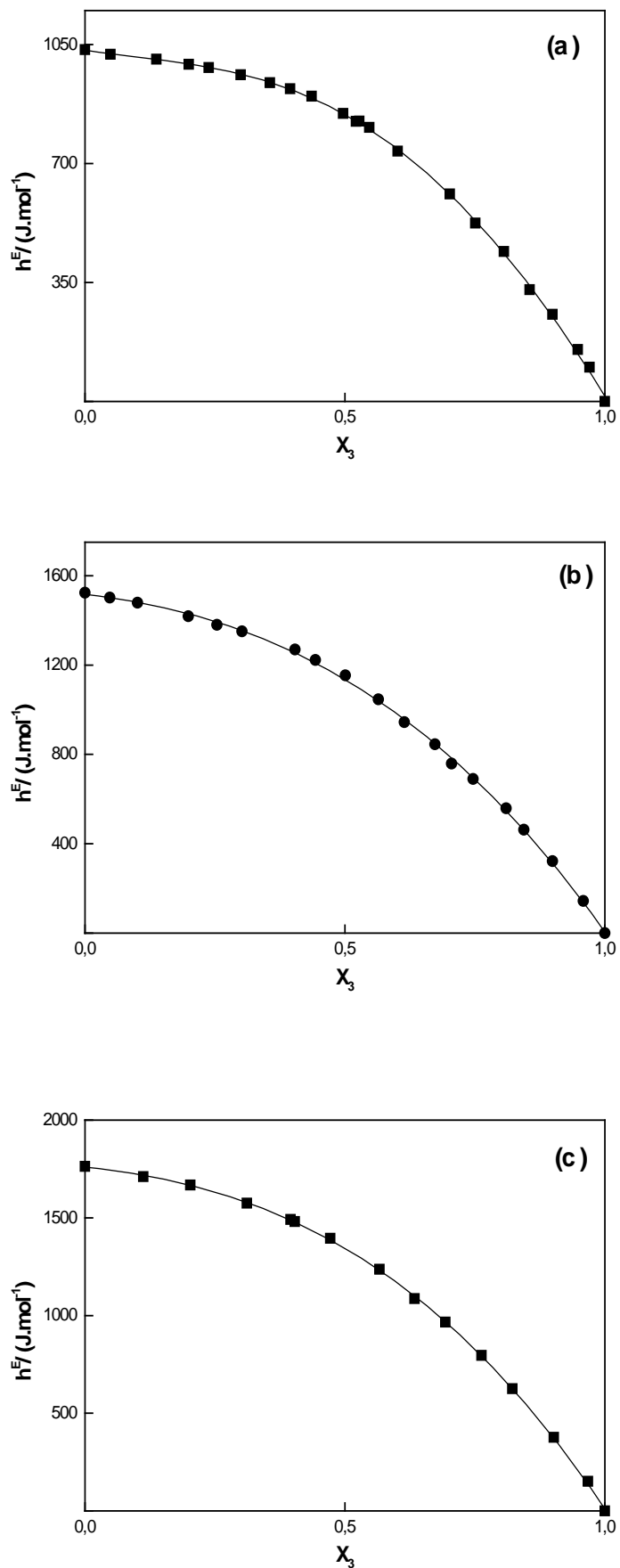


Figure 13. Enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E à 303.15 K des mélanges pseudo-binaires 1,4-dioxane(1)+ n-octane (2) + cyclohexane (3) en fonction de la fraction molaire x_3 de cyclohexane.
symboles : expérience [(a), $x_1/x_2 = 0.2$; (b), $x_1/x_2 = 0.4$; (c), $x_1/x_2 = 0.6$]
courbes : lissage

Figure 14.
 Enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E à 303.15 K des mélanges pseudo-binaires 1,4-dioxane(1)+ n-octane (2) + cyclohexane (3) en fonction de la fraction molaire x_3 de cyclohexane.
symboles : expérience [(d), $x_1/x_2 = 0.8$; (e), $x_1/x_2 = 2.8$; (f), $x_1/x_2 = 9.0$]
courbes : lissage

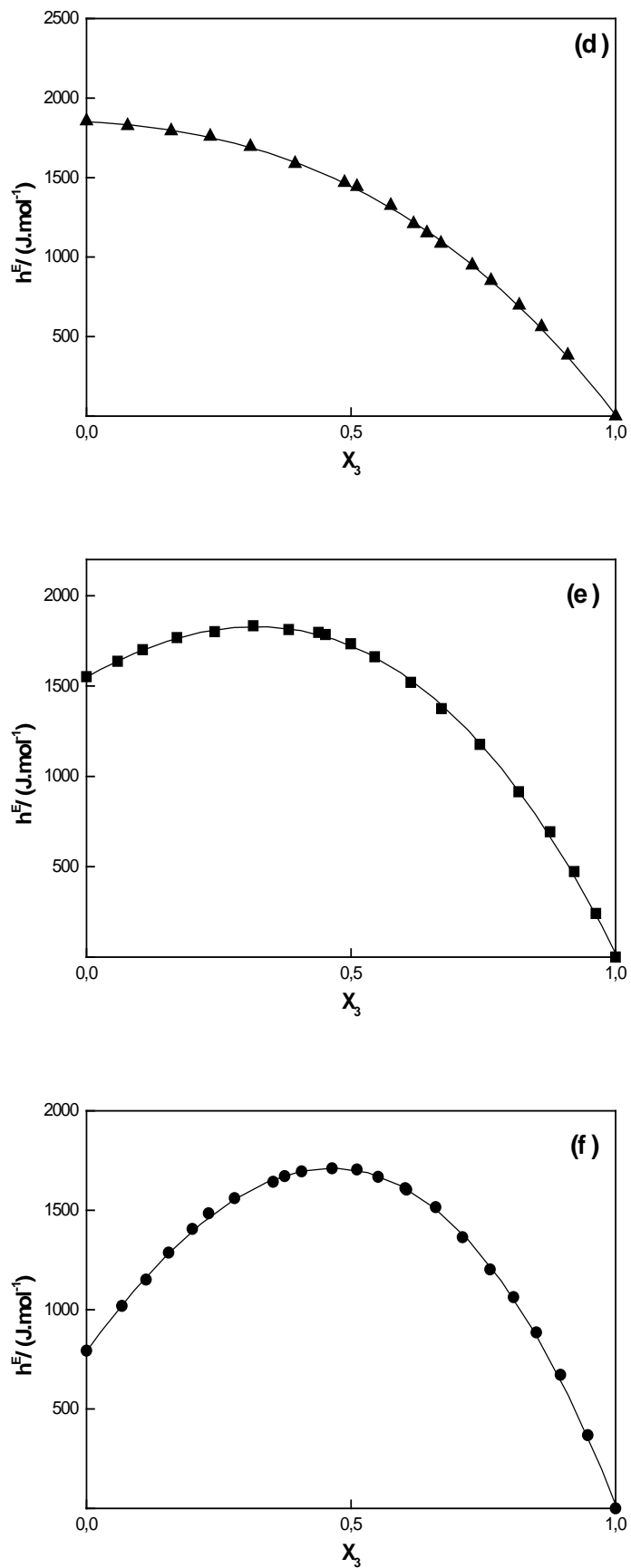


Figure 15.
 Enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E à 308.15 K des mélanges pseudo-binaires 1,4-dioxane(1)+ n-octane (2) + hexan-1-ol (3) en fonction de la fraction molaire x_3 de l'hexan-1-ol.
 symboles : expérience [(a), $x_1/x_2 = 0.33$; (b), $x_1/x_2 = 1$; (c), $x_1/x_2 = 3$]
 courbes : lissage

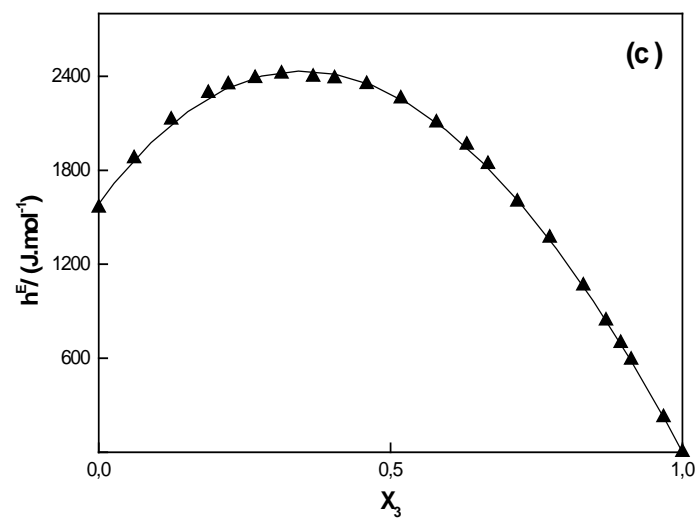
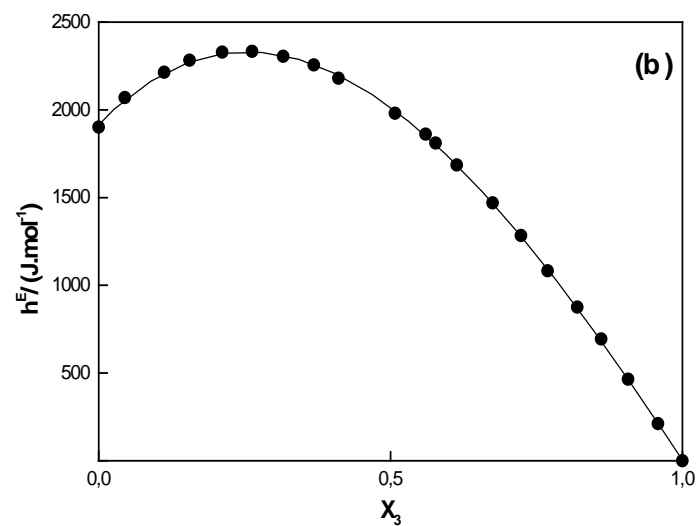
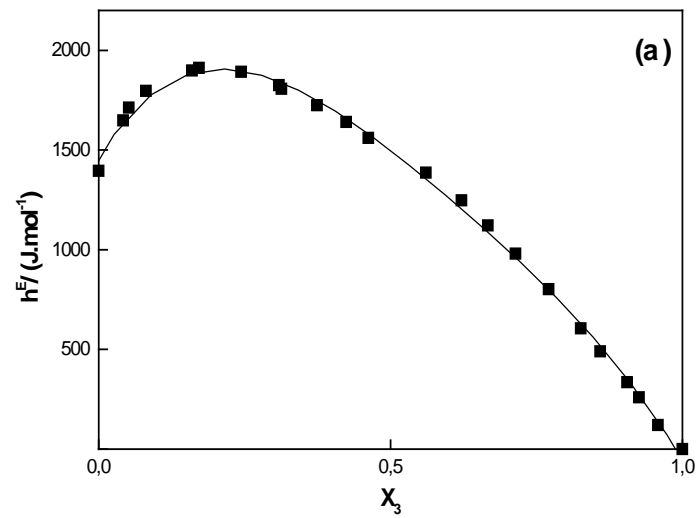


Figure 16.
 Enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E à 308.15 K des mélanges pseudo-binaires Pipéridine (1)+ n-octane (2) + Hexan-1-ol (3) en fonction de la fraction molaire x_3 de l'hexan-1-ol.
symboles : expérience [(a), $x_1/x_2 = 0.33$; (b), $x_1/x_2 = 1$; (c), $x_1/x_2 = 3$]
courbes : lissage

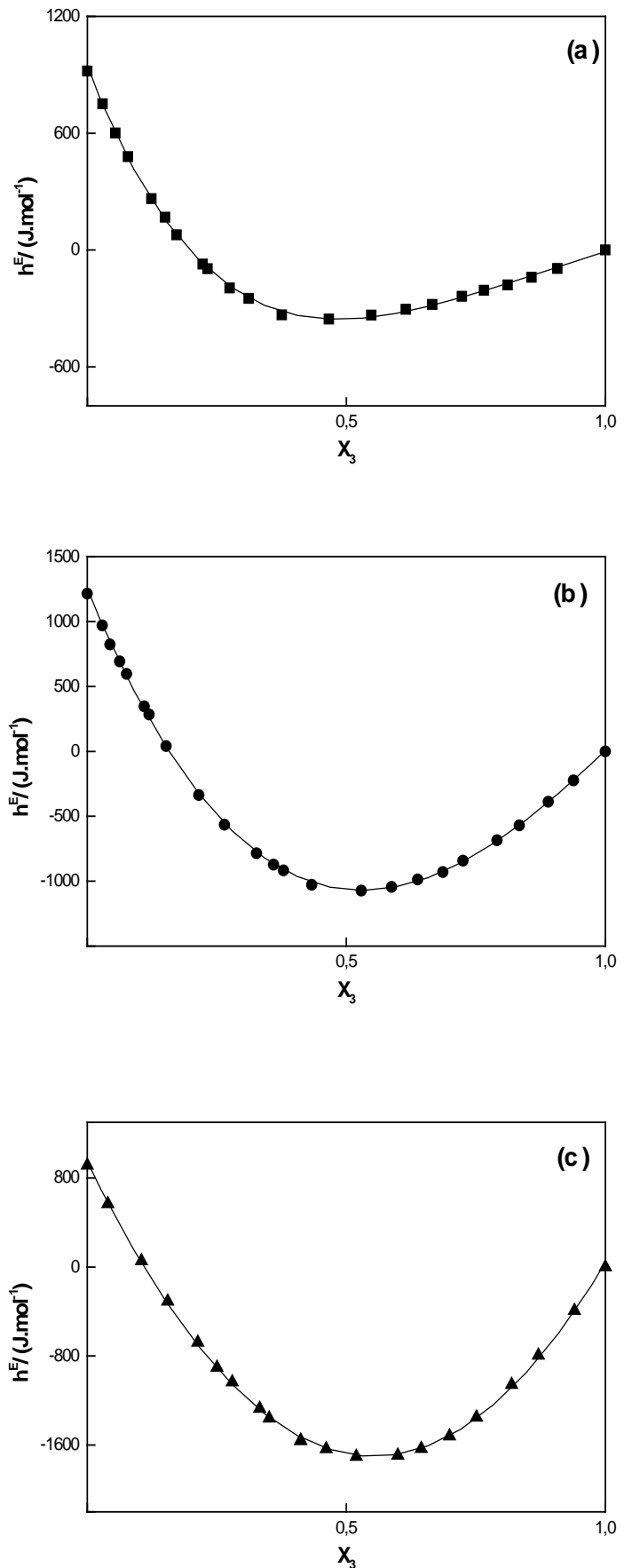
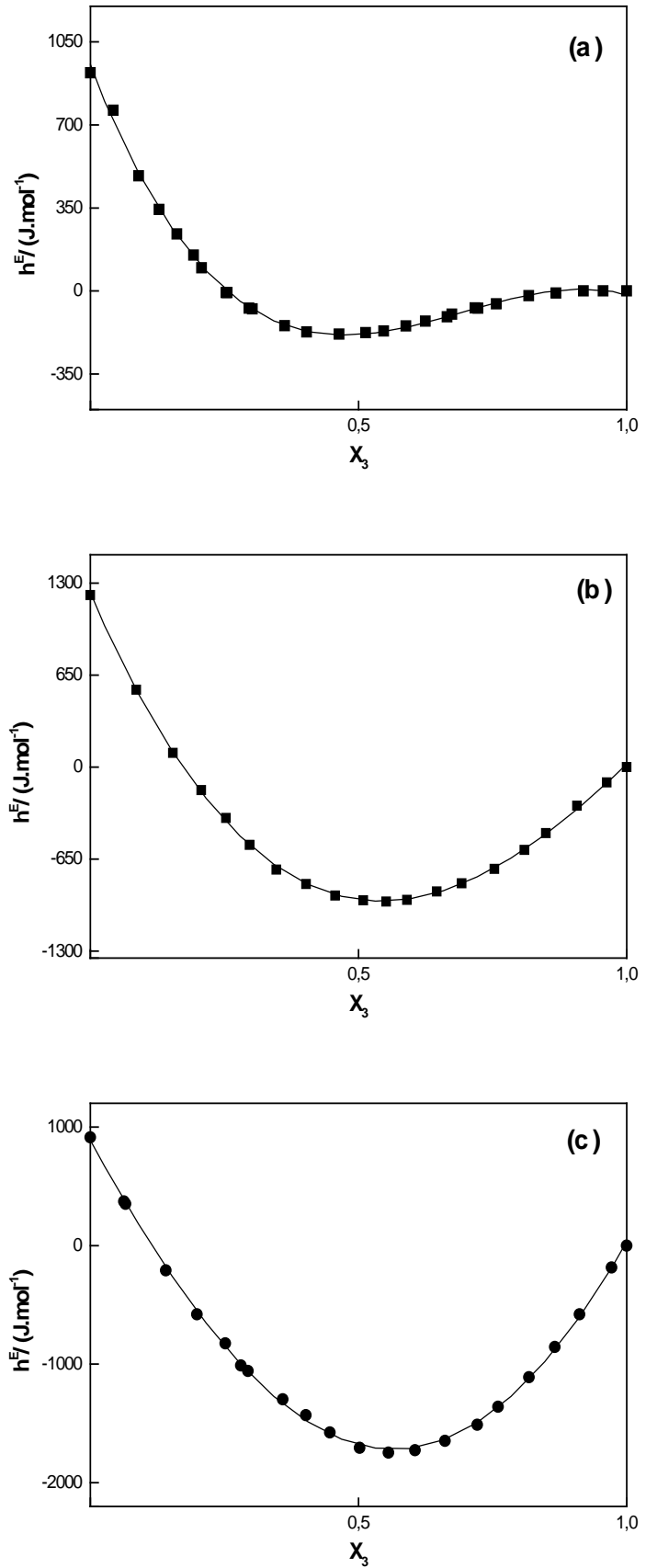


Figure 17.
 Enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E à 308.15 K des mélanges pseudo-binaires Pipéridine (1)+ n-octane (2) + Ethanol (3) en fonction de la fraction molaire x_3 de l'éthanol.
 symboles : expérience [(a), $x_1/x_2 = 0.33$; (b), $x_1/x_2 = 1$; (c), $x_1/x_2 = 3$]
 courbe : lissage



a) *Corrélations à l'aide d'équations empiriques*

La recherche d'une équation reproduisant au mieux les propriétés thermodynamiques des systèmes ternaires a conduit à une diversité d'équations empiriques dont la plupart font appel aux propriétés des systèmes binaires constitutifs.

Pour corréler les valeurs expérimentales des enthalpies molaires d'excès obtenues pour les systèmes ternaires étudiés, nous avons sélectionné les équations empiriques suivantes :

◆ Equation de Radojkovic [3] pour un mélange idéal

$$h_{123}^E = h_{12}^E + h_{13}^E + h_{23}^E \quad (18)$$

Où : h_{ij}^E représente l'enthalpie molaire d'excès du système binaire, $i+j$, calculée à l'aide des équations de corrélation (15) ou (16), pour couple de fractions molaires, x_i , x_j , des composés i et j , correspondant à la composition du système ternaire considéré.

L'enthalpie molaire d'excès, h_{123}^E , du système ternaire, s'exprime donc :

$$h_{123}^E = x_1 x_2 \sum_n A_{12,n} (x_1 - x_2)^n + x_1 x_3 \sum_n A_{13,n} (x_1 - x_3)^n + x_2 x_3 \sum_n A_{23,n} (x_2 - x_3)^n \quad (19)$$

◆ Equation de Singh [6]

$$h_{123}^E = h_{12}^E + h_{13}^E + h_{23}^E + x_1 x_2 x_3 \left[a(0) + a(1) x_1 (x_2 - x_3) + a(2) \left(x_1 (x_2 - x_3) \right)^2 \right] \quad (20)$$

◆ Equation de Cibulka [7]

$$h_{123}^E = h_{12}^E + h_{13}^E + h_{23}^E + x_1 x_2 x_3 \Delta_{123}^E \quad (21)$$

$$\Delta_{123}^E = B_0 + B_1 \cdot x_1 + B_2 \cdot x_2 \quad (22)$$

La similitude des équations (20) et (21) consiste en un terme supplémentaire, qui les différencie de l'équation (18), car il tient compte de l'effet de mélange ternaire. Appelé le plus souvent "contribution ternaire", ce terme est corrélé par un jeu de trois paramètres, ajustés par la méthode moindres carrés sans pondération.

◆ Equation de Kholer [4]

$$h_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 h_{12}^E \Big|_{x_1/x_2} + (x_1 + x_3)^2 h_{13}^E \Big|_{x_1/x_3} + (x_2 + x_3)^2 h_{23}^E \Big|_{x_2/x_3} \quad (23)$$

Elle est dite symétrique car les systèmes binaires, formant le ternaire, sont considérés de manière identiques et par conséquent, le calcul de la chaleur de mélange ternaire, h_{123}^E , ne dépend pas du dénombrement des constituants du ternaire ; les enthalpies molaires d'excès, h_{ij}^E , des binaires, étant calculées pour des fractions molaires, x'_i et x'_j , qui sont dans le même rapport que les fractions molaires, x_i et x_j , dans le mélange ternaire, et qui s'expriment comme suit (fig.18 a):

$$x'_i = x_i / (x_i + x_j)$$

◆ Equation de Toop [5]

$$h_{123}^E = \frac{x_1}{1-x_1} h_{12}^E \Big|_{x_1} + \frac{x_3}{1-x_1} h_{13}^E \Big|_{x_1} + (1-x_1)^2 h_{23}^E \Big|_{x_2/x_3} \quad (24)$$

Elle est asymétrique par rapport au dénombrement des trois constituants du système ternaire. La valeur de h_{123}^E est différente pour les trois possibilités de dénombrement et la contribution de chaque binaire est évaluée aux compositions suivantes (fig.18 b):

$$x'_1 = x_1 \text{ pour les systèmes binaires 1-2 et 1-3}$$

$$x'_2 = x_2/(x_2 + x_3) \text{ pour le système binaire 2-3}$$

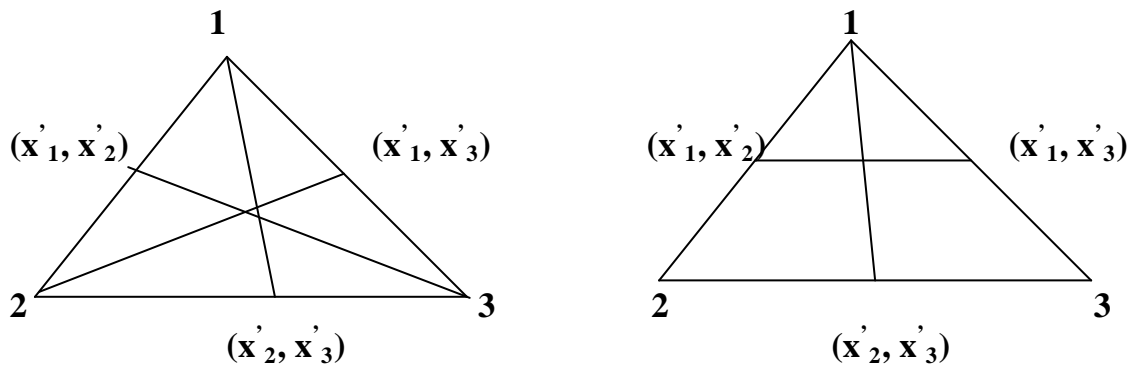


Figure 18 (a) :Kohler

(b) :Toop

Les résultats des corrélations de toutes les données expérimentales concernant les systèmes ternaires, en utilisant les équations 18 à 24, sont regroupés dans les tableaux 8 à 12. Leur étude comparative nous permet d'affirmer que l'équation (21) de Cibulka [7] est celle qui conduit à la meilleure corrélation.

b) Lignes d'isenthalpie et contributions ternaires

Les lignes d'isenthalpie ont été calculées avec l'équation (21) de Cibulka [7]. La contribution ternaire, dh^E , représente la différence entre l'enthalpie d'excès expérimentale, h_{m123}^E , et la somme, $\sum H_{ij}^E$, des enthalpies molaires d'excès des trois binaires, calculées avec l'équation (18).

Ces lignes d'isenthalpie et ces contributions ternaires sont représentées sur les figures 19 à 22, à l'aide d'un triangle équilatéral dont chaque sommet est occupé par un constituant du système ternaire considéré.

Tableau 8. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales, $h_{m,123}^E$, avec celles calculées, h_{123}^E , à l'aide des équations de corrélation (19) à (21), (23) et (24), pour le système **1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + cyclohexane (3)**, à **303.15K**.

X_1	X_2	$h_{m,123}^E$	dh^E (19)	dh^E/h^E			
				(23)	(24)	(20)	(21)
0.1586	0.7925	1021	-1.90	0.06	73.01	0.16	1.94
0.1438	0.7188	1007	12.18	1.44	61.63	0.18	3.04
0.1334	0.6668	992	22.67	2.43	54.48	0.28	3.24
0.1271	0.6350	982	30.66	3.13	50.55	0.03	3.00
0.1167	0.5835	961	44.19	4.28	44.82	0.76	2.21
0.1074	0.5367	938	56.55	5.31	40.26	1.91	1.12
0.1009	0.5044	920	65.96	6.15	37.52	3.02	0.06
0.0940	0.4697	898	75.28	7.02	34.84	4.32	1.16
0.0839	0.4195	847	74.46	6.93	30.42	4.95	1.70
0.0798	0.3989	824	73.30	6.84	28.67	5.19	1.92
0.0788	0.3937	825	79.76	7.58	28.83	6.02	2.78
0.0756	0.3776	806	78.61	7.53	27.54	6.22	2.99
0.0664	0.3319	736	63.16	5.96	22.93	5.37	2.17
0.0497	0.2486	610	50.85	5.36	16.92	5.87	3.11
0.0418	0.2087	525	28.27	2.35	11.87	3.22	0.74
0.0324	0.1618	441	27.81	3.54	10.40	4.62	2.67
0.0241	0.1204	329	0.27	2.42	2.70	1.26	2.82
0.0168	0.0838	256	12.10	2.88	6.10	3.83	2.79
0.2729	0.6793	1502	1.40	0.46	55.15	1.54	0.66
0.2577	0.6413	1479	8.30	0.87	50.28	1.55	1.05
0.2296	0.5715	1419	17.53	1.47	41.91	0.49	1.91
0.2138	0.5323	1380	25.68	2.06	37.75	1.23	2.05
0.2000	0.4979	1351	42.65	3.27	34.83	0.73	1.31
0.1708	0.4252	1269	72.25	5.35	29.31	1.31	0.36
0.1596	0.3973	1223	74.05	5.43	26.98	1.79	0.50
0.1431	0.3561	1154	80.48	5.88	24.06	3.09	1.26
0.1248	0.3107	1046	63.32	4.36	19.54	2.64	0.26
0.1105	0.2751	944	38.04	1.84	15.01	0.97	1.72
0.0936	0.2330	845	37.20	1.78	12.35	1.82	0.94
0.0726	0.1808	690	17.89	0.37	7.48	0.48	2.07
0.0545	0.1356	559	19.66	0.66	6.19	1.85	0.19
0.0446	0.1109	463	4.03	1.84	2.66	0.58	2.34
0.0288	0.0717	322	5.11	0.48	2.26	0.59	0.56
0.0119	0.0296	144	2.63	0.82	1.89	1.39	0.91
0.3384	0.5492	1711	0.25	0.41	31.35	1.54	0.30
0.3039	0.4932	1668	23.35	1.65	27.12	0.18	0.22
0.2626	0.4261	1575	38.56	2.64	22.23	1.58	0.00
0.2305	0.3741	1491	59.67	3.96	19.42	0.26	0.66
0.2275	0.3691	1481	60.40	4.00	19.10	0.15	0.66
0.2013	0.3267	1395	74.42	4.85	17.09	1.64	1.36
0.1653	0.2683	1236	71.62	4.52	13.57	3.06	1.35
0.1395	0.2264	1086	47.87	2.51	9.75	2.21	0.14
0.1170	0.1899	966	49.22	2.76	8.48	3.27	0.76
0.0905	0.1469	796	38.42	2.20	6.40	3.28	0.99
0.0678	0.1101	625	21.22	0.79	3.85	2.05	0.19
0.0375	0.0608	376	10.43	0.83	2.45	1.88	0.80
0.4105	0.5119	1826	-9.99	0.01	16.90	1.94	0.10
0.3738	0.4661	1793	-2.29	0.18	14.69	0.25	0.34
0.3410	0.4252	1759	19.22	1.29	13.56	1.56	0.94
0.3072	0.3831	1695	31.32	1.99	12.04	2.16	0.84
0.2697	0.3363	1587	29.31	1.81	9.64	2.20	0.17
0.2280	0.2843	1468	53.51	3.13	8.72	0.63	0.67
0.2175	0.2713	1443	68.65	4.08	9.17	2.07	1.61
0.1891	0.2358	1323	65.71	3.78	7.77	2.98	1.41

Tableau 8. (suite) Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , avec celles calculées, h_{123}^E , à l'aide des équations de corrélation (19) à (21), (23) et (24), pour le système **1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + cyclohexane (3)**, à **303.15K**.

X_1	X_2	$h_{m,123}^E$	dh^E (19)	dh^E/h^E			
				(23)	(24)	(20)	(21)
0.1699	0.2118	1209	38.10	1.57	4.99	1.49	0.62
0.1577	0.1980	1151	37.77	1.48	4.68	1.76	0.55
0.1470	0.1833	1085	25.44	0.33	3.14	0.95	1.50
0.1205	0.1503	948	30.10	0.82	2.98	1.94	0.47
0.1048	0.1307	852	25.53	0.52	2.36	1.80	0.45
0.0811	0.1011	697	21.02	0.56	1.95	1.90	0.05
0.0622	0.0776	561	17.55	0.89	1.95	2.12	0.68
0.0403	0.0502	382	9.03	0.61	1.31	1.60	0.65
0.6972	0.2440	1637	-21.59	1.08	153.98	1.03	1.62
0.6628	0.2319	1701	-29.53	1.79	132.48	2.66	2.42
0.6139	0.2148	1767	-43.06	3.02	108.35	4.79	2.36
0.5611	0.1964	1801	-60.78	4.40	88.77	5.89	1.20
0.5071	0.1775	1833	-42.50	3.59	70.13	3.67	1.40
0.4576	0.1601	1812	-40.96	3.66	57.95	2.09	0.48
0.4158	0.1455	1797	-11.44	2.08	47.10	0.70	1.20
0.4061	0.1421	1785	-9.84	2.00	45.23	1.01	1.09
0.3705	0.1297	1733	-1.66	1.59	38.66	2.11	0.83
0.3373	0.1180	1662	-2.11	1.68	33.80	2.39	0.20
0.2866	0.1003	1520	-10.00	2.32	27.81	1.75	1.10
0.2436	0.0852	1375	-15.69	2.89	23.37	0.75	2.08
0.1898	0.0664	1177	-4.06	2.12	16.72	0.61	1.63
0.1355	0.0474	914	-9.77	2.73	12.32	0.95	2.39
0.0916	0.0321	693	17.70	1.22	4.52	2.30	1.49
0.0579	0.0202	473	18.47	2.94	0.40	3.61	3.15
0.8397	0.0932	1018	-39.29	4.31	526.13	4.82	0.32
0.7988	0.0887	1151	-70.56	7.04	414.60	7.35	1.74
0.7610	0.0845	1286	-72.36	6.89	331.14	6.60	1.11
0.7198	0.0799	1406	-82.32	7.42	267.36	6.18	1.50
0.6921	0.0769	1484	-79.55	7.05	231.88	5.11	1.26
0.6482	0.0720	1560	-101.36	8.34	192.68	5.25	2.83
0.5628	0.0625	1671	-103.67	8.06	134.45	3.29	3.62
0.5343	0.0593	1695	-94.88	7.40	118.99	2.33	3.39
0.4823	0.0536	1711	-78.40	6.27	95.53	0.99	3.01
0.4401	0.0489	1704	-58.80	5.03	79.29	0.08	2.36
0.4039	0.0449	1668	-53.94	4.72	68.45	0.09	2.50
0.3635	0.0404	1610	-47.05	4.31	57.71	0.00	2.54
0.3557	0.0395	1603	-39.17	3.81	55.16	0.37	2.13
0.3062	0.0340	1515	-15.46	2.25	42.51	1.10	1.04
0.2602	0.0289	1364	-35.01	3.72	36.03	1.08	2.82
0.2136	0.0237	1202	-35.07	3.96	28.70	2.06	3.31
0.1736	0.0193	1063	-9.89	1.84	20.33	0.52	1.38
0.1347	0.0149	885	-3.02	1.11	14.49	0.24	0.77
0.0937	0.0104	672	9.25	0.78	7.72	1.31	1.01
Déviation Standard:				50.06	1260.32	33.89	21.54
Ecart Relatif Moyen:				3.89	97.61	2.85	1.75

Tableau 9. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales, $h_{m,123}^E$, avec celles calculées, h_{123}^E , à l'aide des équations de corrélation (19) à (21), (23) et (24), pour le système **1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3) à 308.15K.**

X_1	X_2	$h_{m,123}^E$	dh^E (19)	dh^E/h^E			
				(23)	(24)	(20)	(21)
0.1566	0.4691	1724	187.86	9.56	30.56	1.52	2.15
0.1442	0.4319	1640	156.22	8.36	27.04	0.12	0.71
0.1346	0.4032	1560	127.57	6.99	24.09	1.18	0.61
0.1099	0.3295	1386	126.89	7.97	20.80	0.63	1.16
0.0947	0.2838	1248	121.77	8.74	19.31	1.96	2.46
0.0833	0.2497	1122	105.75	8.60	17.70	2.22	2.69
0.0715	0.2142	980	85.77	8.14	15.81	2.25	2.68
0.0436	0.1305	606	27.51	4.30	8.92	0.02	0.33
0.0352	0.1054	490	13.92	2.67	6.40	0.94	0.68
0.0237	0.0709	335	5.68	1.59	4.07	0.94	0.75
0.0186	0.0556	259	-2.64	1.10	0.86	3.17	3.01
0.4776	0.4777	2069	85.25	0.60	0.29	0.04	1.02
0.4438	0.4439	2214	140.33	2.54	3.96	0.81	0.12
0.4220	0.4221	2282	172.28	4.42	5.91	0.55	0.03
0.3942	0.3943	2329	197.54	6.23	7.64	0.31	0.16
0.3685	0.3686	2333	204.96	7.04	8.31	0.38	0.51
0.3418	0.3419	2305	203.63	7.29	8.39	0.56	0.83
0.3157	0.3158	2256	202.62	7.49	8.42	0.49	0.75
0.2944	0.2945	2180	181.21	6.87	7.67	1.20	1.40
0.2462	0.2462	1980	153.13	6.57	7.11	1.43	1.35
0.2198	0.2199	1861	155.10	7.41	7.84	0.31	0.10
0.2113	0.2114	1810	146.94	7.27	7.66	0.37	0.12
0.1933	0.1933	1685	118.88	6.35	6.68	1.07	0.76
0.1626	0.1626	1469	86.96	5.44	5.68	1.35	0.99
0.1383	0.1383	1284	64.38	4.66	4.85	1.42	1.07
0.1155	0.1155	1083	29.28	2.43	2.59	2.93	2.60
0.0900	0.0900	876	23.61	2.48	2.61	1.78	1.52
0.0696	0.0696	694	14.98	1.98	2.08	1.36	1.15
0.0465	0.0465	465	-4.01	0.99	0.92	3.32	3.17
0.0209	0.0209	212	-6.67	3.22	3.18	4.29	4.22
0.7044	0.2350	1874	89.74	2.36	138.66	1.15	1.03
0.6568	0.2192	2121	151.27	4.65	99.94	1.95	1.32
0.6097	0.2032	2292	186.41	5.68	75.43	2.20	1.26
0.5836	0.1947	2347	186.18	5.51	66.07	1.68	0.70
0.5491	0.1832	2387	174.11	4.97	56.41	0.70	0.20
0.5151	0.1719	2414	172.77	5.02	47.74	0.34	0.38
0.4743	0.1583	2395	149.21	4.36	40.22	0.78	1.23
0.4467	0.1491	2385	154.02	4.79	34.68	0.55	0.78
0.4057	0.1353	2348	165.36	5.66	27.21	0.20	0.25
0.3618	0.1207	2256	159.55	5.94	21.15	0.55	0.83
0.3161	0.1054	2103	133.98	5.44	16.70	0.34	0.76
0.2771	0.0924	1962	132.10	5.95	12.28	1.32	1.77
0.2498	0.0833	1838	122.23	5.95	9.86	1.71	2.14
0.2122	0.0708	1598	62.17	3.28	9.85	0.44	0.07
0.1704	0.0568	1367	62.78	4.09	5.81	1.15	1.42
0.1273	0.0425	1063	32.83	2.69	4.42	0.51	0.68
0.0981	0.0327	838	14.57	1.41	3.94	0.25	0.13
0.0794	0.0265	695	12.92	1.58	2.63	0.25	0.35
0.0660	0.0220	589	12.72	1.93	1.51	0.83	0.91
0.0242	0.0081	221	-1.23	0.65	1.87	1.05	1.02
Déviation.Standard:				101.60	698.03	19.15	18.76
Ecart Relatif Moyen:				5.51	33.50	1.49	1.76

Tableau 10. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , avec celles calculées, h_{123}^E , à l'aide des équations de corrélation (19) à (21), (23) et (24), pour le système **Pipéridine (1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3) à 308.15K.**

X_1	X_2	$h_{m,123}^E$	dh^E (19)	dh^E/h^E			
				(23)	(24)	(20)	(21)
0.2427	0.7276	751	-127.22	39.32	39.46	4.95	0.01
0.2366	0.7092	601	-238.99	70.19	24.66	13.98	3.57
0.2305	0.6911	479	-319.95	102.00	12.04	22.72	5.23
0.1131	0.3389	-334	-374.92	-114.99	-76.71	-22.86	-1.48
0.0964	0.2889	-305	-276.30	-92.75	-62.51	-11.79	-3.49
0.0835	0.2505	-279	-209.53	-76.54	-51.81	-5.38	-5.33
0.0472	0.1415	-179	-66.68	-37.16	-25.00	-5.22	-5.89
0.0356	0.1068	-140	-39.11	-27.75	-18.91	-5.00	-3.88
0.0231	0.0693	-95	-18.87	-19.72	-14.25	-2.01	-0.05
0.4855	0.4855	969	-95.83	20.61	17.91	2.45	2.32
0.4780	0.4779	822	-166.13	33.70	29.29	1.14	0.90
0.4686	0.4685	693	-201.17	45.00	38.30	5.48	5.09
0.4619	0.4619	596	-232.82	57.39	48.62	7.94	7.44
0.3922	0.3922	-336	-540.75	-179.89	-161.27	-3.26	-0.40
0.3676	0.3676	-566	-581.07	-111.06	-101.28	-4.99	-1.58
0.3367	0.3367	-786	-588.86	-79.45	-73.84	-5.24	-1.24
0.3202	0.3202	-873	-575.36	-69.50	-65.15	-4.85	-0.64
0.3106	0.3105	-917	-564.72	-64.75	-61.02	-4.72	-0.44
0.2833	0.2833	-1028	-540.58	-54.76	-52.32	-5.96	-1.70
0.2354	0.2354	-1073	-417.81	-39.87	-38.72	-3.08	-0.68
0.2062	0.2062	-1045	-334.65	-32.39	-31.71	-1.24	-1.85
0.1811	0.1811	-987	-259.30	-26.29	-25.90	-0.78	-3.15
0.1567	0.1567	-930	-212.82	-22.69	-22.50	-0.24	-1.79
0.1373	0.1373	-842	-152.73	-17.86	-17.77	-2.67	-3.61
0.1046	0.1046	-685	-82.21	-11.71	-11.73	-4.48	-4.44
0.0830	0.0834	-570	-52.53	-8.97	-9.00	-4.24	-3.72
0.0551	0.0551	-388	-9.65	-2.34	-2.40	-7.04	-6.19
0.0307	0.0307	-225	2.12	-1.00	-0.96	-6.49	-5.73
0.7202	0.2400	566	-67.56	19.51	311.11	8.64	0.70
0.6336	0.2111	-309	-200.34	-81.80	-480.05	-38.72	-6.25
0.5901	0.1966	-679	-244.72	-43.25	-199.01	-16.85	-2.81
0.5622	0.1873	-903	-279.41	-35.89	-141.86	-9.78	-0.36
0.5403	0.1800	-1034	-273.37	-30.31	-115.70	-9.08	-1.87
0.5006	0.1668	-1273	-291.82	-25.30	-84.87	-4.90	-0.73
0.4867	0.1622	-1360	-310.58	-24.79	-77.55	-2.67	-0.68
0.4412	0.1470	-1563	-322.92	-21.64	-59.57	-0.47	-1.93
0.4408	0.1469	-1560	-318.72	-21.41	-59.34	-0.22	-1.66
0.4040	0.1346	-1636	-280.45	-17.62	-48.20	-0.28	-0.21
0.3607	0.1202	-1704	-262.07	-15.46	-39.08	-0.85	-0.68
0.3003	0.1001	-1693	-220.03	-12.81	-29.53	-1.49	-1.02
0.2665	0.0888	-1632	-188.31	-11.30	-25.08	-1.38	-0.96
0.2256	0.0752	-1521	-159.12	-10.21	-20.92	-1.80	-1.57
0.1864	0.0621	-1352	-115.95	-8.36	-16.67	-1.19	-1.19
0.1357	0.0452	-1058	-54.49	-5.00	-10.70	-0.61	-0.34
0.0971	0.0323	-794	-19.88	-2.41	-6.33	-1.89	-1.50
0.0449	0.0150	-392	0.27	-0.09	-1.61	-2.29	-1.96
Déviation.Standard :				331.21	650.95	47.91	18.63
Ecart Relatif Moyen :				55.55	107.08	9.49	3.14

Tableau 11. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales, h_{m123}^E , avec celles calculées, h_{123}^E , à l'aide des équations de corrélation (19) à (21), (23) et (24), pour le système **Pipéridine (1) + n-octane (2) + Ethanol (3) à 308.15K.**

X_1	X_2	$h_{m,123}^E$	dh^E (19)	dh^E/h^E			
				(23)	(24)	(20)	(21)
0.2399	0.7176	762	-137.99	25.86	52.03	2.11	2.70
0.0941	0.2813	-127	-180.29	-156.19	-101.21	-9.69	-6.33
0.0839	0.2511	-109	-141.61	-151.82	-101.33	-18.83	-6.04
0.0817	0.2444	-98	-126.52	-154.47	-101.32	-29.64	-0.85
0.0695	0.2079	-73	-85.87	-156.18	-104.52	-47.41	-4.27
0.4591	0.4570	546	-295.92	65.98	51.71	0.10	1.02
0.3517	0.3516	-551	-509.61	-95.06	-70.29	-4.64	-0.03
0.3265	0.3264	-725	-507.71	-69.36	-54.16	-6.59	-3.05
0.2989	0.2988	-828	-441.52	-50.93	-41.54	-2.58	-0.02
0.2717	0.2716	-909	-384.17	-39.30	-34.11	-1.19	-0.19
0.2455	0.2455	-967	-339.93	-32.44	-30.08	-1.51	-1.35
0.2241	0.2241	-951	-264.51	-25.61	-24.82	-2.23	-1.33
0.2047	0.2047	-940	-219.97	-21.97	-22.22	-3.24	-1.37
0.1770	0.1769	-863	-129.66	-14.95	-16.16	-8.37	-5.04
0.1538	0.1537	-822	-110.18	-14.61	-16.13	-6.49	-2.23
0.1233	0.1233	-720	-80.68	-13.96	-15.47	-4.96	-0.19
0.0955	0.0954	-587	-53.05	-12.90	-14.14	-4.13	-1.41
0.0462	0.0462	-274	0.20	-4.31	-4.82	-8.14	-3.30
0.0185	0.0185	-110	-1.72	-4.08	-4.21	-2.06	-0.45
0.7029	0.2343	371	-133.36	37.60	466.63	8.02	2.08
0.7009	0.2336	352	-135.65	40.33	489.48	9.32	2.93
0.6445	0.2148	-210	-256.43	-131.03	-738.85	-7.52	-3.64
0.6009	0.2003	-579	-308.64	-58.26	-241.46	-0.99	-3.20
0.5612	0.1870	-826	-283.13	-38.02	-145.86	-2.58	-2.60
0.5395	0.1798	-1011	-327.25	-35.24	-115.26	-2.90	-2.18
0.5297	0.1765	-1058	-312.20	-32.11	-105.34	-1.76	-0.79
0.4812	0.1603	-1281	-250.56	-20.81	-69.70	-1.07	-2.75
0.4486	0.1495	-1431	-234.12	-16.82	-54.81	-0.44	-2.19
0.4149	0.1383	-1577	-233.23	-14.65	-44.43	-1.15	-0.40
0.3734	0.1244	-1706	-223.10	-12.52	-35.41	-2.27	-1.14
0.3329	0.1109	-1746	-180.91	-9.69	-28.14	-1.39	-0.80
0.2960	0.0987	-1727	-139.41	-7.52	-22.86	-0.32	-0.31
0.2539	0.0846	-1647	-98.03	-5.75	-18.17	-0.68	-0.04
0.2091	0.0697	-1511	-83.76	-5.85	-15.49	-0.07	-1.17
0.1798	0.0599	-1360	-56.33	-4.82	-12.95	-0.95	-0.62
0.1365	0.0455	-1111	-50.13	-5.65	-11.56	-0.30	-2.13
0.1003	0.0334	-855	-44.12	-6.52	-10.72	-1.77	-3.58
0.0659	0.0219	-580	-36.46	-7.59	-10.26	-3.83	-5.34
0.0212	0.0071	-186	-12.06	-7.15	-7.99	-5.54	-6.21
Déviation. Standard:				245.27	703.08	26.60	17.55
Ecart Relatif Moyen:				63.79	178.71	10.63	2.90

Tableau 12. Valeurs des coefficients $a(i)$, B_i et σ , respectivement, des équations (20) et (21) et des déviations standards σ calculées avec l'équation (17).

$T=303.15\text{ K}$

1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + Cylohexane (3)

$B_0 =$	4016.338	$\sigma = 21.53$	$a(0) =$	1884.657	$\sigma = 33.89$
$B_1 =$	-13090.730		$a(1) =$	2953.053	
$B_2 =$	1229.396		$a(2) =$	-163659.50	

$T=308.15\text{ K}$

Pipéridine (1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3)

$B_0 =$	-11845.390	$\sigma = 18.63$	$a(0) =$	-14721.850	$\sigma = 47.91$
$B_1 =$	8635.601		$a(1) =$	-20621.910	
$B_2 =$	-19904.360		$a(2) =$	36574.340	

1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3)

$B_0 =$	5393.123	$\sigma = 18.75$	$a(0) =$	5838.157	$\sigma = 19.15$
$B_1 =$	2506.026		$a(1) =$	2056.160	
$B_2 =$	-644.299		$a(2) =$	46820.570	

Pipéridine (1) + n-octane (2) + Ethanol (3)

$B_0 =$	-3160.013	$\sigma = 17.56$	$a(0) =$	-12632.870	$\sigma = 26.60$
$B_1 =$	-7107.134		$a(1) =$	-29508.180	
$B_2 =$	-23424.080		$a(2) =$	-28748.230	

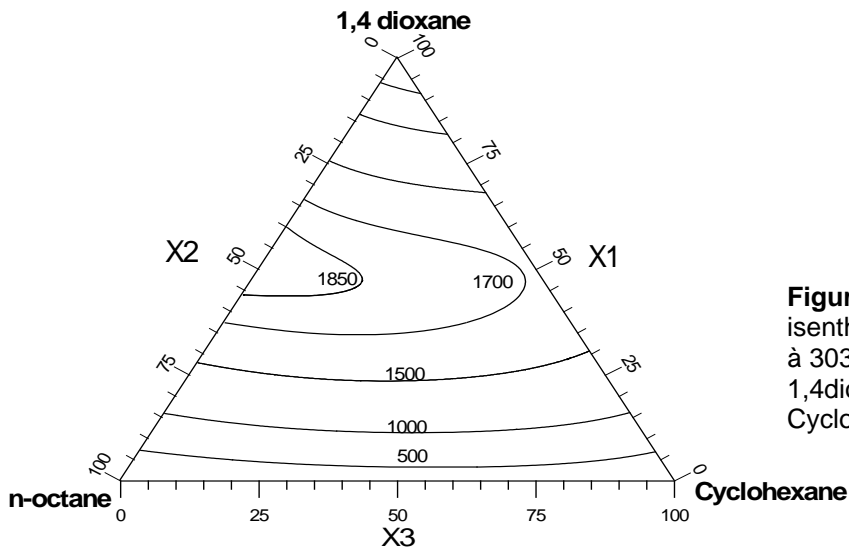


Figure 19 a. Diagramme des lignes isenthalpiques calculées (Eqn. 21) à 303.15 K, du système ternaire : 1,4dioxane(1) + n-octane (2) + Cyclohexane (3).

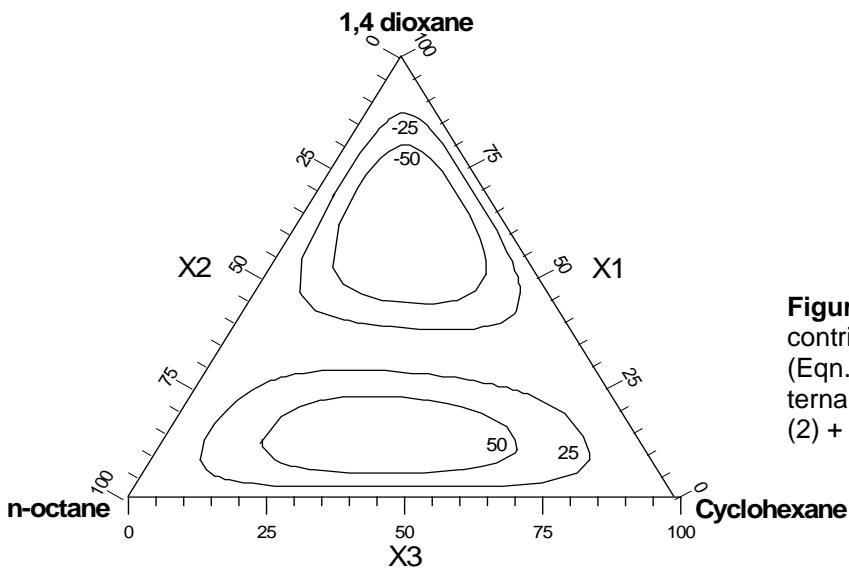


Figure 19 b. Diagramme de contributions ternaires calculées (Eqn.21) à 303.15 K, du système ternaire 1,4dioxane(1) + n-octane (2) + Cyclohexane (3).

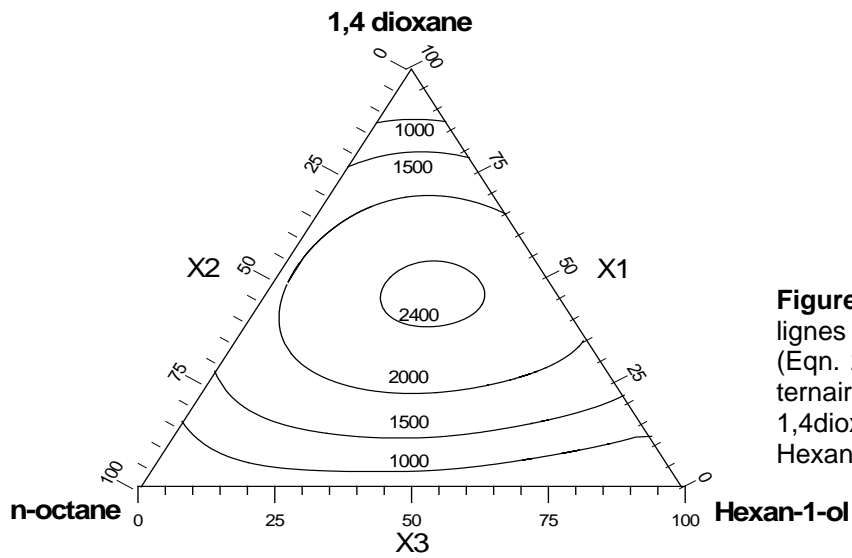


Figure 20 a. Diagramme des lignes isenthalpiques calculées (Eqn. 21) à 308.15 K, du système ternaire : 1,4dioxane(1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3).

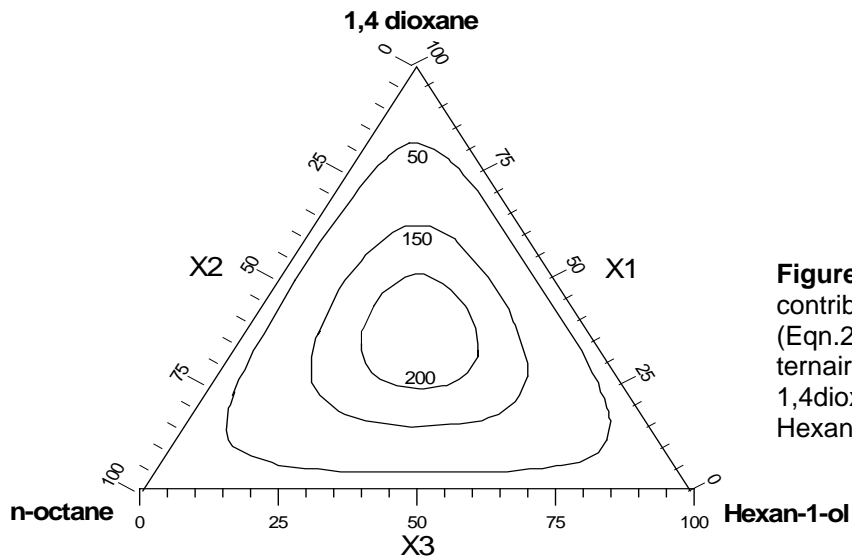


Figure 20 b. Diagramme de contributions ternaires calculées (Eqn.21) à 308.15 K, du système ternaire : 1,4dioxane(1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3).

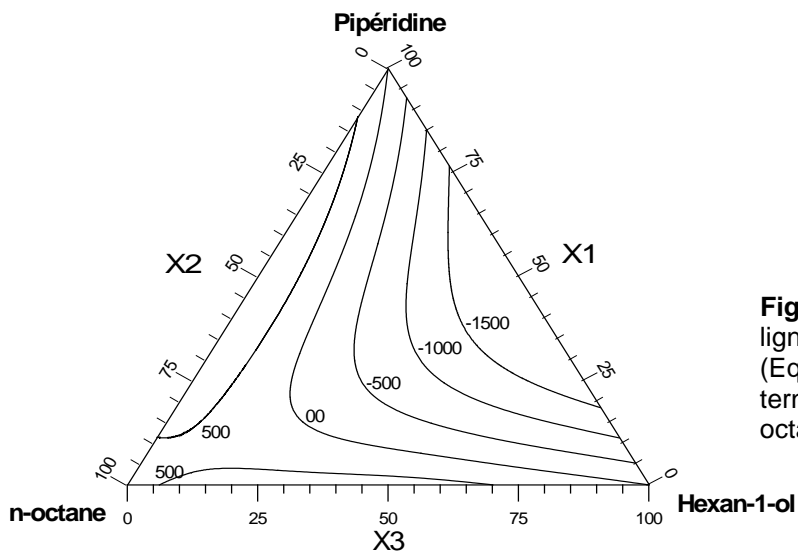


Figure 21 a. Diagramme des lignes isenthalpiques calculées (Eqn.21) à 308.15 K, du système ternaire : Pipéridine (1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3).

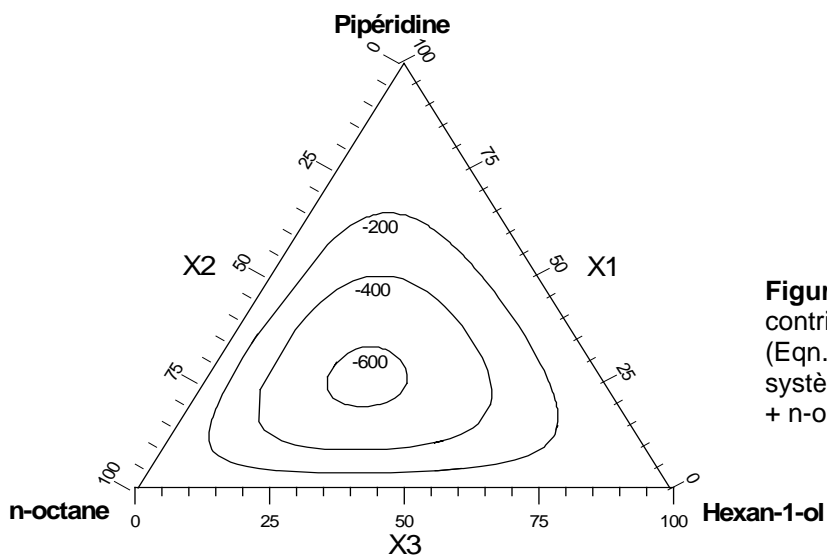


Figure 21 b. Diagramme de contributions ternaires calculées (Eqn.21) à 308.15 K, du système ternaire : Pipéridine (1) + n-octane (2) + Hexan-1-ol (3).

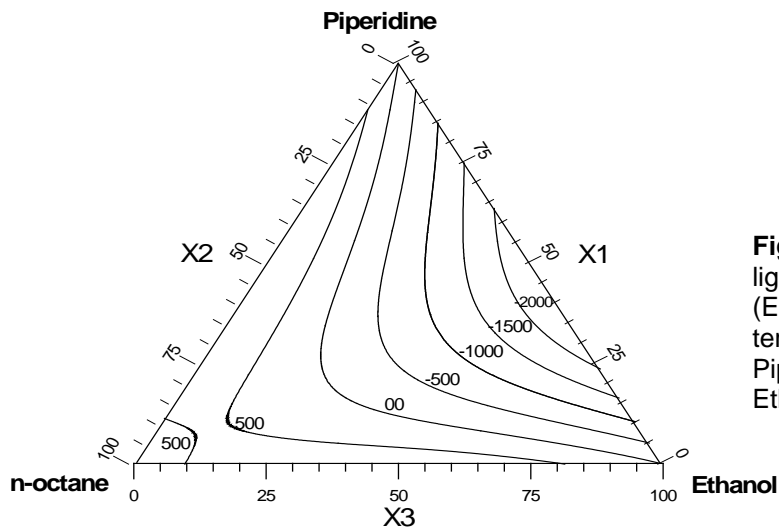


Figure 22 a. Diagramme des lignes isenthalpiques calculées (Eqn.21) à 308.15 K, du système ternaire : Pipéridine (1) + n-octane (2) + Ethanol (3).

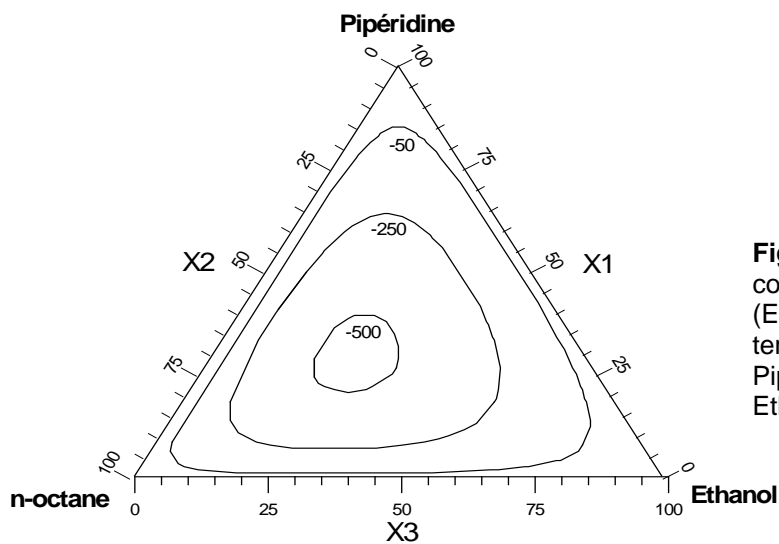


Figure 22 b. Diagramme de contributions ternaires calculées (Eqn.21) à 308.15 K, du système ternaire : Pipéridine (1) + n-octane (2) + Ethanol (3).

Tableau 12. Valeurs des coefficients $a(i)$, B_i , respectivement, des équations (20) et (21) et des déviations standards σ calculées avec l'équation (17).

SYSTEME	303.15 K					
	<i>Equation (20)</i>			<i>Equation (21)</i>		
	a(0)	a(1)	a(2)	B₀	B₁	B₂
<i>1,4-dioxane (1) + n-octane (2) +cyclohexane (3)</i>	1884.657	2953.05	-163659.5	4016.34	-13090.73	1229.4
	308.15 K					
	<i>Equation (20)</i>			<i>Equation (21)</i>		
	a(0)	a(1)	a(2)	B₀	B₁	B₂
<i>1,4-dioxane (1) + n-octane (2) +hexan-1-ol (3)</i>	5838.157	2056.160	46820.57	5393.123	2506.026	- 644.299
<i>pipéridine (1) + n-octane (2) +hexan-1-ol (3)</i>	- 14721.85	- 20621.91	36574.34	- 11845.39	8635.60	- 19904.36
<i>pipéridine (1) + n-octane (2) +éthanol (3)</i>	- 12632.87	- 29508.18	28748.23	- 3160.01	- 7107.13	- 23424.08

I. 4. 3. Discussion

L'examen des résultats expérimentaux et ceux du test des méthodes empiriques utilisées, obtenus à l'issue de cette partie expérimentale de notre étude et illustrés sous forme de tableaux (2 à 12) et de figures (3 à 22), nous permet de faire quelques remarques importantes concernant les systèmes étudiés.

a) Systèmes binaires

- *Comme le montrent les figures 3 à 9 et 12, les mélanges binaires n-octane + cyclohexane, + 1,4-dioxane, + pipéridine, + éthanol ou + hexan-1-ol et 1,4-dioxane + cyclohexane ou + hexan-1-ol, sont endothermiques dans tout l'intervalle de composition. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature [12-18]. Ainsi, l'effet Patterson [19] est important dans ces mélanges binaires.*
- *Les courbes représentatives (Figures 8 et 12) des variations de l'enthalpie d'excès, en fonction de la composition des systèmes binaires n-octane + éthanol ou + hexan-1-ol, présentent l'évolution (diminution avec la longueur de chaîne de l'alcool) et la forme (aplatie avec une certaine asymétrie du côté des régions pauvres en alcool où l'effet de dilution réduit l'auto-association des molécules d'alcool), habituelles, des systèmes n-alcane + alcan-1-ol [16].*
- *Pour tout le domaine de concentration (Figures 10 et 11), les mélanges binaires de la pipéridine, une amine secondaire cyclique, avec les alcools aliphatiques (éthanol, hexan-1-ol), sont très exothermiques. Ceci pourrait être interprété en termes de deux principaux effets opposés : i) à l'état pur, les molécules de pipéridine et d'alcools s'auto-associent, respectivement, par la formation des liaisons N-H..N et O-H..O, et la rupture de ces liaisons après mélange conduit à une contribution positive à l'enthalpie d'excès.*

- *ii) les fortes interactions, entre les groupements OH et NH, contribuent négativement à l'enthalpie d'excès. Cet effet exothermique, observé pour les mélanges pipéridine + alcools, signifie que la liaison O-H...N est plus forte que les liaisons N-H...N et O-H...O. Les courbes représentatives des variations de l'enthalpie d'excès, en fonction de la composition de ces mélanges, montrent une légère asymétrie. Celle-ci est plus prononcée pour le système pipéridine + éthanol, un peu plus exothermique.*
- *Le traitement mathématique des données expérimentales, obtenues pour les systèmes binaires, montre une cohérence satisfaisante avec les valeurs calculées à l'aide des équations (15) et (16), justifiée par la reproductibilité observée et par les faibles écarts relatifs et déviations standards.*

b) Systèmes ternaires

- *Les enthalpies d'excès, à 303.15 K, du système 1,4-dioxane + n-octane + cyclohexane, sont positives pour tout l'intervalle de composition, comme pour les trois systèmes binaires qui le constitue. L'effet thermique ternaire maximum est observé du côté du système binaire le plus endothermique (1,4-dioxane (1) + n-octane (2)), dans la zone de composition équimolaire. Les enthalpies d'excès de ce mélange ternaire sont caractérisées par des contributions ternaires positives et négatives, très faibles et de même ordre, ces contributions apparaissent sur deux régions de compositions bien distinctes (Figure 19b).*
- *Le mélange ternaire 1,4-dioxane + n-octane + hexan-1-ol est endothermique dans tout l'intervalle de composition. Ainsi, la substitution du cyclohexane par l'hexan-1-ol, dans le système ternaire précédent, ne modifie pas le signe de l'enthalpie d'excès. Cependant celle-ci subit une forte augmentation bien que les doublets libres des deux atomes d'oxygène du 1,4-dioxane et le groupement hydroxyle de l'hexan-1-ol, puissent conduire à la formation de liaisons*

hydrogène intermoléculaires entre ces deux composés. Cette augmentation pourrait être attribuée d'une part, au très faible moment dipolaire de la molécule de 1,4-dioxane et à l'influence mutuelle de ses deux atomes d'oxygène, et d'autre part, à la contribution endothermique supplémentaire qui résulte de la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'hexan-1-ol. Le système 1,4-dioxane + n-octane + hexan-1-ol présente une enthalpie d'excès maximale pour une composition exclusivement ternaire et des contributions ternaires positives dont la plus importante est de l'ordre de 10 %, correspondant au mélange de composition définie par $x_1 = 0.368$ et $x_2 = 0.368$ (Figure 20 b).

- Les systèmes pipéridine + n-octane + éthanol et pipéridine + n-octane + hexan-1-ol, montrent un comportement similaire (Figures 21 a et 22 a). En effet, tous les deux sont fortement exothermiques du côté du système binaire pipéridine + alcan-1-ol (avec un effet thermique plus important dans le cas de l'éthanol), présentent des lignes isenthalpiques positives moins importantes aux côtés des deux systèmes binaires pipéridine + n-octane et n-octane + alcan-1-ol et leurs contributions ternaires sont négatives, avec un effet maximum d'environ 75 % , correspondant aux compositions ($x_1 = 0.337$ et $x_2 = 0.337$) pour le système pipéridine + n-octane + hexan-1-ol et ($x_1 = 0.359$ et $x_2 = 0.352$) pour le système pipéridine + n-octane + éthanol.
- Pour l'ensemble des systèmes ternaires étudiés, les contributions ternaires, lorsqu'elles sont appréciables, apparaissent pour les mélanges ternaires dont les constituants sont dans les mêmes proportions.
- On observe un faible pouvoir corrélant de la méthode asymétrique de Toop [5], pour l'ensemble des systèmes ternaires étudiés.

- *La méthode de Kohler [4] donnent des résultats satisfaisants pour le système 1,4-dioxane + n-octane + cyclohexane, un peu moins pour le système 1,4-dioxane + n-octane + hexan-1-ol et beaucoup moins pour les systèmes pipéridine + n-octane + alcan-1-ol. Cette méthode symétrique est mieux adaptée aux systèmes formés par des molécules de même taille et peu polaires.*
- *Les meilleurs résultats sont obtenus avec les équations de Singh [6] et Cibulka [7] et sont caractérisés par de très faibles écarts relatifs et déviations standards, par rapports aux données expérimentales.*

II. 1. Introduction

La description de la nature d'un système, à l'aide de ses propriétés thermodynamiques, ne peut se faire qu'après le postulat d'un modèle moléculaire.

A titre d'exemple, on peut citer la théorie du réseau, développée par **Guggenheim** [20]. Celle-ci est basée essentiellement sur le comportement du milieu liquide, intermédiaire entre l'état gazeux et l'état solide. Ceci constitue le concept fondamental de cette théorie du réseau, en supposant que les molécules à l'état liquide se disposent dans des domaines d'espace réguliers caractérisés par un ordre local. Cet ordre est régi par l'ensemble des interactions intermoléculaires mises en jeu, lors des contacts entre chaque molécule et ses plus proches voisines. Ces interactions sont décrites par des forces intermoléculaires à courtes distances (attractives, répulsives, de dispersion et d'associations) avec la conjonction du facteur stérique, responsables directs de la détermination de la structure dynamique des milieux condensés.

Ensuite, Prigogine [21], Lee et al. [22], Fredenslund, Jones et Prausnitz [23], ont exprimé le modèle en termes de contribution de groupes en utilisant les propriétés de groupes structuraux des molécules dans l'expression du potentiel d'interaction intermoléculaire entre les groupes distincts ; ce qui constitue l'avantage théorique de la méthode de contribution de groupe. En effet, le potentiel d'interaction moléculaire, ainsi exprimé, est plus simple et plus proche du potentiel d'interaction entre les molécules sphériques comparativement à celui entre molécules complexes.

La méthode statistique de contribution de groupes la plus utilisée est basée sur le modèle du réseau rigide dans sa version Quasi-Chimique [24]. Celle-ci a pu quantifier l'effet orientationnel des molécules dans les mélanges. Ce modèle a été étendu en complétant la contribution électrostatique (non aléatoire) de chaque contact entre groupes, par une contribution physique dispersive, définissant ainsi le concept de base du modèle *DISQUAC* élaboré par Kehiaian [25,26]. Ce modèle a pu rendre compte des contributions physiques (réelles) telles que l'effet stérique, inductif, conformationnel et l'effet de proximité, comme le montrent différents travaux [27-30].

Cette seconde partie, de notre travail, est consacrée à l'application du modèle *DISQUAC* [25,26]

II. 2. Application du modèle DISQUAC

Le modèle dispersif-quasichimique, DISQUAC [25,26], purement physique, est une simple extension du modèle de contribution de groupe quasi-chimique basé sur la théorie du réseau de Guggenheim [20].

Dans le modèle classique [25] les molécules sont supposées avoir un ou plusieurs types de contacts, s ou t , et occuper les sites du réseau avec un nombre de coordination Z . Le type de réseau et la répartition des points sont arbitraires et inadéquats pour l'application aux solutions liquides.

Cependant, cette difficulté peut être contournée en utilisant la théorie dans sa version interaction entre surfaces de groupes structuraux [24]. Les énergies d'interéchange d'un contact (st) quelconque, génèrent un certain caractère non-aléatoire, exprimé par Z , qui est le même pour tous les contacts. Pour des systèmes non-polaires, les équations dans l'approximation zéro (caractère aléatoire) [24] sont obtenues pour Z infini. Dans les solutions contenant un seul type de contact, Z peut être considéré comme un paramètre ajustable.

Le modèle DISQUAC contourne la difficulté de traitement des mélanges contenant des couples de groupes de polarité différente, en prenant en compte une contribution aléatoire dispersive pour chaque contact (Z infini), éventuellement remplacée par une contribution électrostatique non-aléatoire traitée de manière quasi-chimique avec Z constant ($Z = 4$).

Ainsi l'un des avantages du modèle DISQUAC est d'utiliser un seul nombre de coordination, Z , pour calculer le terme quasi-chimique, ce qui permet son application aux mélanges contenant des groupes de polarité différente.

Les termes interactionnels, dans les expressions des propriétés thermodynamiques d'excès, G^E et H^E , contiennent chacun un terme dispersif (disp) et un terme quasi-chimique (quac), calculés indépendamment à l'aide des formules classiques [24]. Ces deux termes sont ensuite tout simplement additionnés.

II. 2. 1. Equations du modèle DISQUAC

Les équations utilisées pour calculer l'enthalpie libre d'excès, G^E , et l'enthalpie d'excès, H^E , des systèmes binaires et ternaires, sont celles utilisées dans d'autres travaux [31-33] :

$$G^E = G_{\text{Comb}}^E + G_{\text{Int}}^{E,\text{Disp}} + G_{\text{Int}}^{E,\text{Quac}} \quad (25)$$

$$H^E = H_{\text{Int}}^{E,\text{Disp}} + H_{\text{Int}}^{E,\text{Quac}} \quad (26)$$

$$\frac{G_{\text{Comb}}^E}{RT} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) \quad (27)$$

$$G_{\text{Int}}^{E,\text{Disp}} = \frac{1}{2} \left(\sum_m q_m x_m \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}^{\text{disp}} \quad (28)$$

$$H_{\text{Int}}^{E,\text{Disp}} = \frac{1}{2} \left(\sum_m q_m x_m \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij}^{\text{disp}} \quad (29)$$

$$g_{ij}^{\text{Disp}} = -\left(\frac{1}{2}\right) \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st}^{\text{disp}} \quad (30)$$

$$h_{12}^{\text{disp}} = -\left(\frac{1}{2}\right) \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}^{\text{disp}} \quad (31)$$

$$G_{\text{Int}}^{E,\text{Quac}} = \sum_i x_i z q_i \sum_s \alpha_{si} \text{Ln} \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{s1} \alpha_s} \quad (32)$$

$$H_{\text{Int}}^{E,\text{Quac}} = \frac{1}{2} \sum_m (q_m x_m) \sum_s \sum_t \left[X_s X_t - \sum_n \xi_n X_{sn} X_{tn} \right] \eta_{st} h_{st}^{\text{quac}} \quad (33)$$

$$\eta_{st} = \exp(-g_{st}^{\text{quac}} / zRT) \quad , \quad (z=4) \quad (34)$$

Les quantités X_s et X_t sont les surfaces de contact quasi-chimiques obtenues par la résolution du système de Barker [34] suivant :

$$X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s \quad (s, t = a, e, h, k) \quad (35)$$

Chaque contact (st) est caractérisé par deux coefficients d'énergie d'interéchange dispersifs, $C_{st,1}^{Disp}$, et deux coefficients d'énergie d'interéchange quasichimiques, $C_{st,l}^{Quac}$, où $l=1$ (enthalpie libre), $l=2$ (enthalpie)

La dépendance des énergies d'interéchange, g_{st} et h_{st} , avec la température s'exprime comme suit :

$$g_{st}(T)/RT = C_{st,1} + C_{st,2}[(T_0/T) - 1] \quad (36)$$

$$h_{st}(T)/RT = C_{st,2}(T_0/T) \quad (37)$$

où : $T_0 = 298.15$ K est la température de référence

$$C_{st,1} = g_{st}(T_0)/RT_0$$

$$C_{st,2} = h_{st}(T_0)/RT_0$$

L'application du modèle *DISQUAC* [25,26] nécessite la connaissance des paramètres géométriques des molécules et de leurs groupes structuraux, des coefficients d'énergie d'interéchange caractérisant chaque contact entre groupes structuraux différents et des valeurs expérimentales de G^E et H^E , à une température donnée, pour des mélanges équimolaires.

II. 2. 2. Paramètres géométriques des constituants purs

Les paramètres géométriques relatifs r_i , q_i et α_{si} des molécules sont calculés sur la base des paramètres de groupes relatifs, volumes r_G et surfaces q_G , comme il est recommandé par *Bondi* [35], le volume absolu V_{CH_4} et la surface absolue A_{CH_4} de la molécule de méthane étant pris, arbitrairement, comme volume et surface de référence [24]. Les volumes relatifs r_i et les surfaces relatives q_i sont calculés de façon additive à partir des volumes r_G et surfaces q_G des groupes, dont les valeurs sont réunies dans le **Tableau 13**. Les valeurs des paramètres géométriques relatifs r_i , q_i et α_{si} , des molécules étudiées dans ce travail, sont réunies dans le **Tableau 14**.

Tableau 13. Volumes R_G et surfaces Q_G relatifs des groupements

Groupement	R_G	Q_G	Type de surface
CH₃	0.79848	0.73103	a
CH₂	0.59755	0.46552	a
OH	0.4963	0.50345	h
c-CH₂	0.58645	0.43277	c
>O	0.21612	0.20690	e
>NH	0.47196	0.34138	n

Tableau 14. Volumes r_i , surfaces q_i et fraction α_{si} des molécules.

Composés	r_i	q_i	α_{ai}	α_{ci}	α_{ei}	α_{hi}	α_{ni}
n-octane	5.1823	4.2552	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cyclohexane	3.5187	2.5966	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1,4-Dioxane	2.7780	2.1449	0.0000	0.8071	0.1929	0.0000	0.0000
Pipéridine	3.4042	2.5052	0.0000	0.8637	0.0000	0.0000	0.1363
Ethanol	1.8657	1.7000	0.7039	0.0000	0.0000	0.2961	0.0000
Hexan-1-ol	4.2559	3.5621	0.8587	0.0000	0.0000	0.1413	0.0000

II. 2. 3. Paramètres d'énergie d'interéchange

Les systèmes étudiés comportent des composés dont les molécules sont formées de surfaces de types :

- a** (groupes -CH₃, -CH₂ dans le n-octane, l'hexan-1-ol et l'éthanol)
- c** (groupe c-CH₂ dans le cyclohexane, la pipéridine et le 1,4-dioxane)
- e** (groupe >O dans le 1,4-dioxane)
- h** (groupe OH dans l'hexan-1-ol et l'éthanol)
- n** (groupe >NH dans la pipéridine)

- Le système binaire **n-octane** + **cyclohexane** est caractérisé par les deux types de surfaces de contact, a et c, générant un seul type de contact (**ac**), dont les coefficients d'énergie d'interéchange sont disponibles dans la littérature [24]
- Le système binaire **1,4-dioxane** + **cyclohexane** est également caractérisé par les deux types de surfaces de contact, c et e, générant un seul type de contact (**ce**), dont les coefficients DISQUAC sont aussi disponibles dans la littérature [28].
- Le système binaire **1,4-dioxane** + **n-octane** est caractérisé par les trois types de surfaces de contact, a, c et e, qui génèrent les trois types de contact : (**ac**), (**ce**) et (**ae**). Les coefficients DISQUAC des contacts (ac) et (ce) sont ceux utilisés précédemment, et ceux du contact (ae) sont également disponibles [28].
- Les mélanges binaires **n-octane** + **alcan-1-ols** sont caractérisés par deux types de surfaces de contact : a et h. Ces derniers génèrent un seul type de contact, (ah), dont les coefficients DISQUAC ont été reportés par Gonzalez et al. [16].
- Le système binaire **1,4-dioxane** + **hexan-1-ol** est caractérisé par quatre types de surfaces de contact, a, c, e et h, qui génèrent six types de contact : (ac), (ae), (ah), (ce), (ch), et (eh). Les valeurs des coefficients DISQUAC, relatifs aux contacts (ac), (ae), (ah) et (ce), sont celles utilisées précédemment dans le présent travail. Les paramètres d'énergie d'interéchange du contact (ch) ont été aussi déterminés par Gonzalez et al.[36]. Par contre, à notre connaissance, ceux du contact (eh) entre groupements hydroxyle (-OH) et oxygène (>O) ne sont pas disponibles dans la littérature, de même qu'il n'existe pas de données expérimentales d'enthalpie libre d'excès sur les mélanges binaires alcool + éther cyclique pour procéder à l'ajustement de ces paramètres. Afin de palier à cette absence de données nous avons utilisé, dans un premier temps, ceux du contact entre les groupements (-OH) et (-O-), présents dans les mélanges alcool + éther linéaire, publiés récemment par Delcros et al. [37]. Cependant, nous avons légèrement modifié ces coefficients afin d'obtenir une meilleure représentation de l'enthalpie d'excès du système 1,4-dioxane + hexan-1-ol, en utilisant nos données expérimentales relatives à ce système.

- Les mélanges binaires **pipéridine** + **alcan-1-ols** sont caractérisés aussi par quatre types de surfaces de contact, a, c, h et n, qui génèrent également six types de contact : (ac), (ah), (ch), (cn), (an) et (**hn**). Les coefficients DISQUAC des contacts (ac), (ah) et (ch) sont ceux utilisés précédemment, dans le présent travail. Les paramètres d'énergie d'interechange relatifs au contact (cn) sont ceux publiés par Tiné et al. [27]. Ceux du contact (an) ont été ajustés sur les données expérimentales publiées par Belaribi et al. [15,38]. A notre connaissance, les coefficients DISQUAC relatifs au contact (hn), entre les groupes OH et NH, ne sont pas disponibles dans la littérature, de même qu'il n'existe pas de données expérimentales d'enthalpie libre d'excès sur les systèmes alcanols + amine secondaire cyclique, permettant d'ajuster ces paramètres. Afin de pallier à cette absence de données, nous avons, en première approximation, utilisé les valeurs des paramètres d'énergie d'interechange entre les groupements -OH et -NH, présents dans les mélanges alcan-1-ols + amine secondaire linéaire, publiées par Gonzalez [39]. Mais, pour obtenir une meilleure représentation de l'enthalpie d'excès des systèmes pipéridine + alcan-1-ols, nous avons réajusté ces coefficients en utilisant nos données expérimentales relatives à ce système.
- Le système ternaire **1,4-dioxane** + **n-octane** + **cyclohexane** est caractérisé par trois types de surface de contact : a, c et e. Ces derniers génèrent trois types de contact : (ac), (ce) et (ae).
- Le système ternaire **1,4-dioxane** + **n-octane** + **hexan-1-ol** est caractérisé par quatre types de surfaces de contact, a, c, e et h, qui génèrent six types de contact : (ac), (ae), (ah), (ce), (ch), et (eh).
- Les systèmes ternaires **pipéridine** + **n-octane** + **alcanols** (éthanol , hexan-1-ol) sont caractérisés aussi par quatre types de surfaces de contact, a, c, h et n, qui génèrent également six types de contact : (ac), (ah), (ch), (cn), (an), et (hn).

Les valeurs des paramètres d'énergie d'interéchange dispersifs, $C_{st,l}^{disp}$, et quasichimiques, $C_{st,l}^{quac}$, des contacts (st) entre surfaces s et t, intervenant dans les mélanges binaires et ternaires, sont réunies dans le **tableau 15** ci-dessous :

Tableau 15. Paramètres d'énergie d'interéchange dispersifs, $C_{st,l}^{disp}$, et quasichimiques, $C_{st,l}^{quac}$. 1 = 1 (enthalpie libre), 1 = 2 (enthalpie)

Système	Contact (st)	$C_{st,1}^{disp}$	$C_{st,2}^{disp}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
n-octane + cyclohexane	(ac)	0.0512	0.1260	0.00	0.00
1,4-dioxane + cyclohexane	(ce)	11.70	19.00	5.40	7.20
n-octane + éthanol	(ah)	1.84	0.81	12.20	12.20
n-octane + hexan-1-ol	(ah)	5.30	1.10	12.20	14.40
1,4-dioxane + n-octane	(ac)	0.0512	0.1533	0.00	0.00
	(ae)	11.00	18.00	5.40	7.20
	(ce)	11.70	19.00	5.40	7.20
pipéridine + n-octane	(ac)	0.0512	0.1533	0.00	0.00
	(an)	9.441	17.97	0.00	0.00
	(cn)	4.40	9.86	4.90	9.05
1,4-dioxane + hexan-1-ol	(ac)	0.0512	0.1533	0.00	0.00
	(ah)	5.30	1.10	12.2	14.4
	(ae)	11.00	18.00	5.40	7.20
	(ch)	5.50	1.20	12.2	14.4
	(ce)	11.7	19	5.40	7.20
	(he)	3.9	30	0.2	1.1
pipéridine + éthanol	(ac)	0.0512	0.1533	0.00	0.00
	(ah)	1.84	0.81	12.2	12.2
	(an)	3.55	9.8	5.28	9.08
	(ch)	2.20	0.92	12.2	12.2
	(cn)	3.60	10	5.28	9.08
	(hn)	-21.0	-50.0	-0.6	-3.0
pipéridine + hexan-1-ol	(ac)	0.0512	0.1533	0.00	0.00
	(ah)	5.30	1.10	12.2	14.4
	(an)	3.55	9.8	5.28	9.08
	(ch)	5.50	1.20	12.2	14.4
	(cn)	3.60	10	5.28	9.08
	(hn)	-24.5	-118.5	0.6	9.5

II. 3. Comparaison avec l'expérience

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges binaires et ternaires étudiés, ont été calculées, en fonction de la composition, en utilisant les coefficients DISQUAC correspondants, réunis dans le tableau 15.

La comparaison des résultats de l'application du modèle DISQUAC avec les résultats expérimentaux, illustrée par les **tableaux 16 et 17** et les **figures 23 à 36**, nous permet de faire certaines remarques concernant l'applicabilité du modèle DISQUAC aux systèmes binaires et ternaires étudiés dans le présent travail.

a) mélanges binaires

- *Le modèle DISQUAC reproduit correctement la dépendance des enthalpies d'excès des mélanges binaires du n-octane avec le 1,4-dioxane, le cyclohexane, l'hexan-1-ol, la pipéridine et l'éthanol (Figures 23, 24, 27 à 29 et 32). Pour les mélanges du n-octane avec les alcan-1-ols, les valeurs calculées à l'aide du modèle, sont inférieures aux valeurs expérimentales. Ceci pourrait être attribué au fait que le modèle ne tient pas compte de l'effet de rupture de l'ordre d'orientation des molécules du n-octane au cours du processus de mélange [16].*
- *Des écarts importants, entre le calcul DISQUAC et l'expérience, ont été obtenus pour les mélanges binaires 1,4-dioxane + alcan-1-ols et pipéridine + alcan-1-ols, en utilisant, respectivement, les paramètres DISQUAC des systèmes binaires éthers linéaires + alcan-1-ols et amine secondaires linéaires + alcan-1-ols, reportés dans la littérature [37, 39]. Ces écarts ont pu être réduits (Figures 26, 30 et 31) en réajustant la partie enthalpique de ces paramètres sur nos données expérimentales d'enthalpies d'excès.*

b) mélanges ternaires

- *Les figures 33a à 33f montrent que le modèle DISQUAC reproduit parfaitement les enthalpies d'excès pour le système ternaire 1,4-dioxane + n-octane + cyclohexane. Ce résultat conforte la bonne corrélation des enthalpies d'excès de ce système, constatée dans la partie expérimentale de notre travail, avec les méthodes empiriques de Radojkovic [3] et Kohler [4] qui ne font pas intervenir de terme de contribution ternaire dans leurs équations (19) et (23), comme le modèle DISQUAC [25,26].*

- *La capacité du modèle DISQUAC à restituer les données expérimentales des trois autres systèmes ternaires, 1,4-dioxane + n-octane + hexan-1-ol et pipéridine + n-octane + alcan-1-ols, n'est pas satisfaisante. Ceci est probablement dû, d'abord aux paramètres DISQUAC qui ne sont pas suffisamment appropriés et, ensuite à la non prise en compte, par ce modèle, des interactions ternaires dans ces mélanges ; celles-ci non négligeables ayant été mises en évidence dans la partie expérimentale de notre étude.*

Tableau 16. Comparaison entre enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées par le modèle DISQUAC, aux compositions équimolaires.

SYSTEME BINAIRES	T / (K)	h^E / (J.mol ⁻¹)	
		Exp	Calc
<i>1,4-dioxane (1) + cyclohexane (2)</i>	303.15	1735	1608
<i>1,4-dioxane (1) + n-octane (2)</i>	303.15	1890	1918
<i>1,4-dioxane (1) + n-octane (2)</i>	308.15	1901	1923
<i>n-octane (1) + cyclohexane (2)</i>	303.15	253	252
<i>1,4-dioxane (1) + hexan-1-ol (2)</i>	308.15	2179	1786
<i>n-octane (1) + hexan-1-ol (2)</i>	308.15	696	597
<i>pipéridine (1) + hexan-1-ol (2)</i>	308.15	- 2324	-2586
<i>pipéridine (1) + n-octane (2)</i>	308.15	1215	1272
<i>pipéridine (1) + éthanol (2)</i>	308.15	- 2429	- 3501
<i>n-octane (1) + éthanol(2)</i>	308.15	829	720

Tableau 17. Comparaison entre enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées par le modèle DISQUAC, écarts relatifs moyens en pour cents.

SYSTEMES TERNAIRES	T / (K)	Ecart relatif moyen %
<i>1,4-dioxane (1) + n-octane(2)+cyclohexane (3)</i>	303.15	0.37
<i>1,4-dioxane (1)+ n-octane (2) + hexan-1-ol (3)</i>	308.15	3.43
<i>pipéridine (1) + n-octane (2) + hexan-1-ol (3)</i>	308.15	44.26
<i>pipéridine (1) + n-octane (2) + éthanol (3)</i>	308.15	160.9

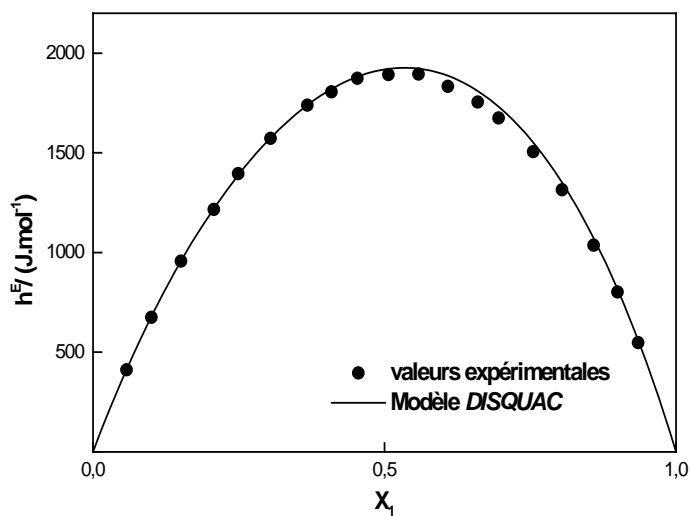
a) **SYSTEMES BINAIRES**

Figure 23. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 303.15 K, du système binaire : 1,4-dioxane (1) + n-octane (2)

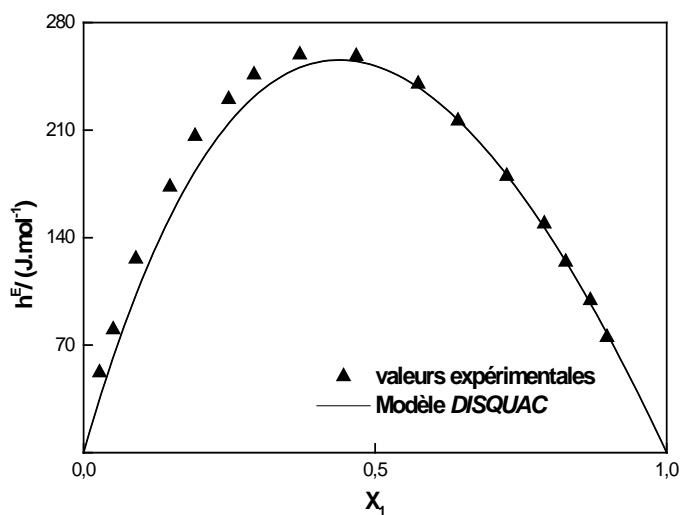


Figure 24. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 303.15 K, du système binaire : n-octane (1) + cyclohexane (2)

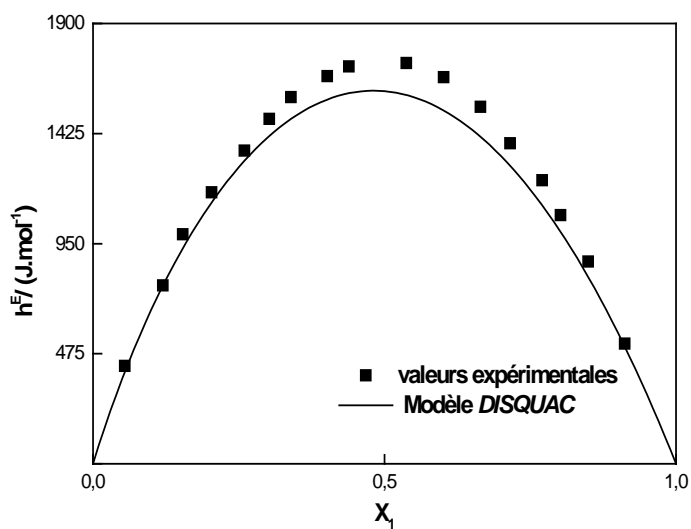


Figure 25. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 303.15 K, du système binaire : 1,4-dioxane (1) + cyclohexane (2)

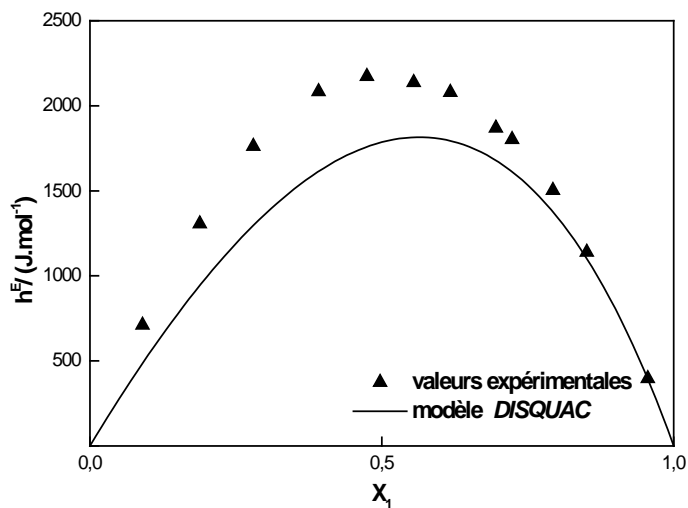


Figure 26. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K, du système binaire : 1,4-dioxane (1) + hexan-1-ol (2)

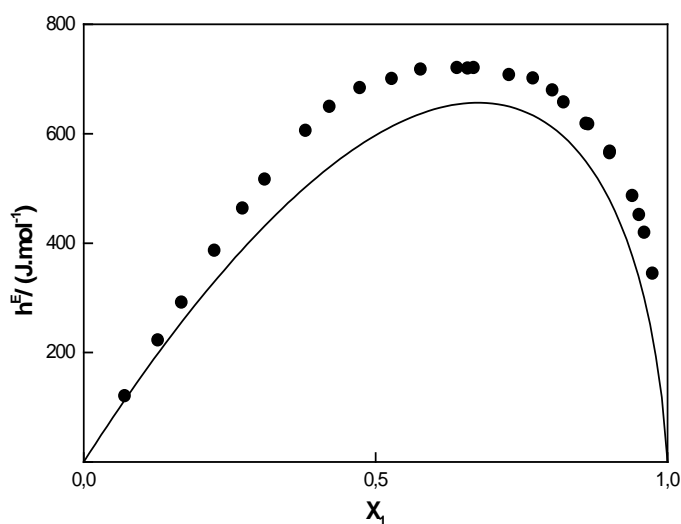


Figure 27. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K, du système binaire : n-octane (1) + hexan-1-ol (2)

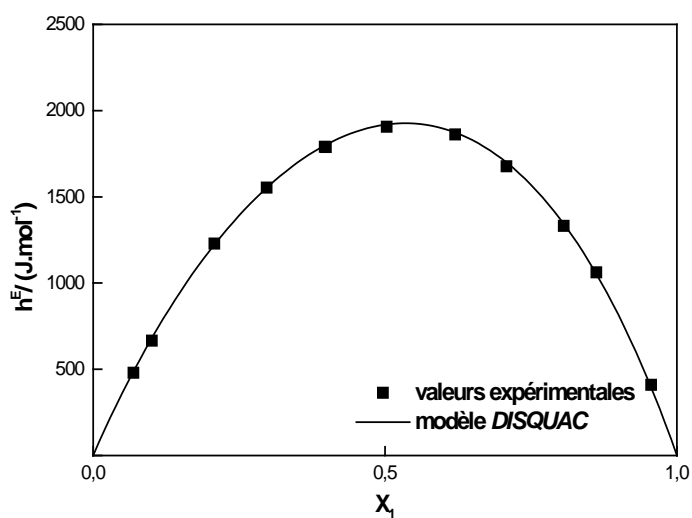


Figure 28. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K, du système binaire : 1,4-dioxane (1) + n-octane (2)

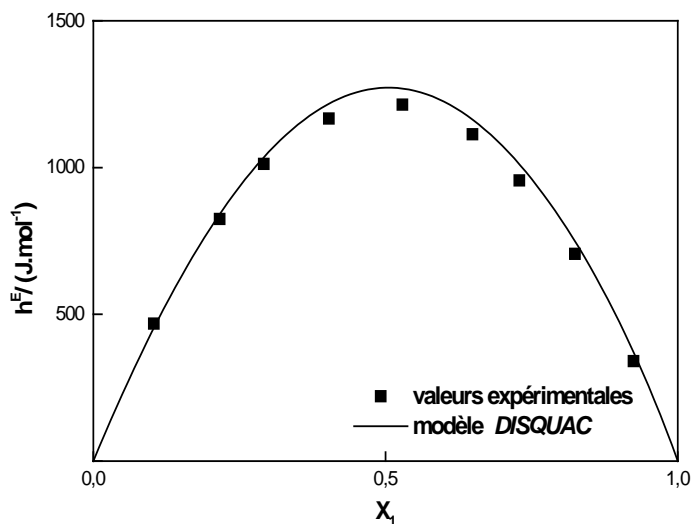


Figure 29. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K, du système binaire : pipéridine (1) + n-octane (2)

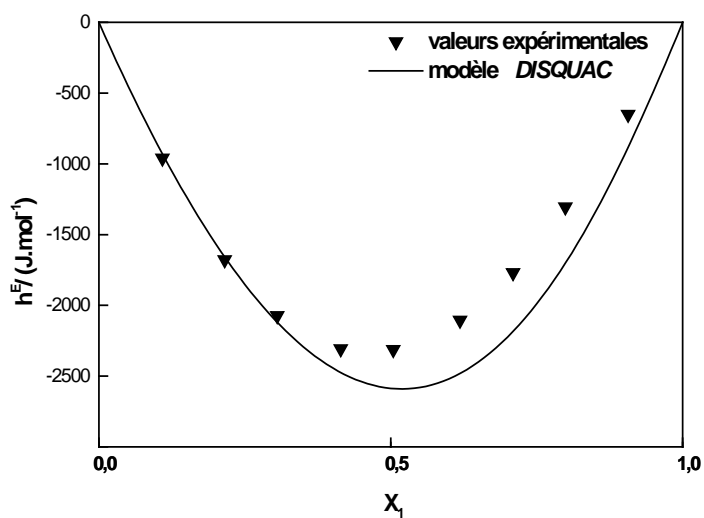


Figure 30. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K, du système binaire : pipéridine (1) + hexan-1-ol (2)

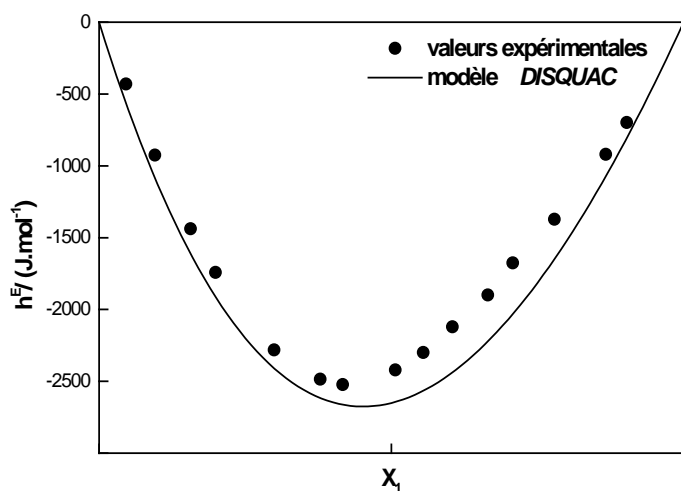


Figure 31. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K, du système binaire : pipéridine (1) + éthanol (2)

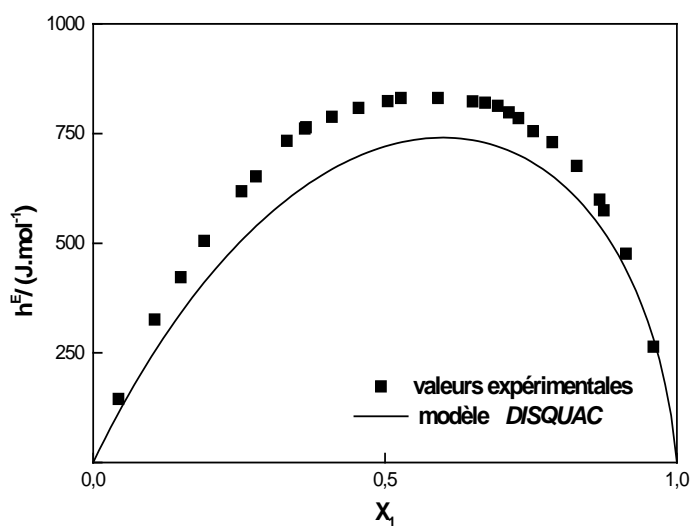


Figure 32. Comparaison des enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K, du système binaire : n-octane (1) + éthanol (2)

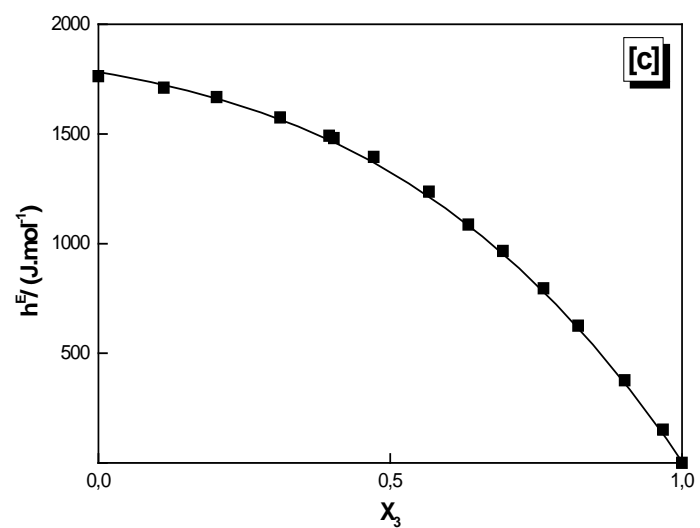
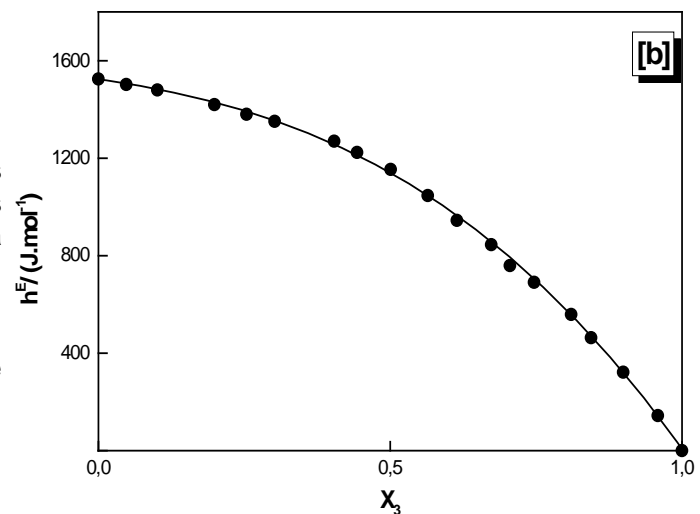
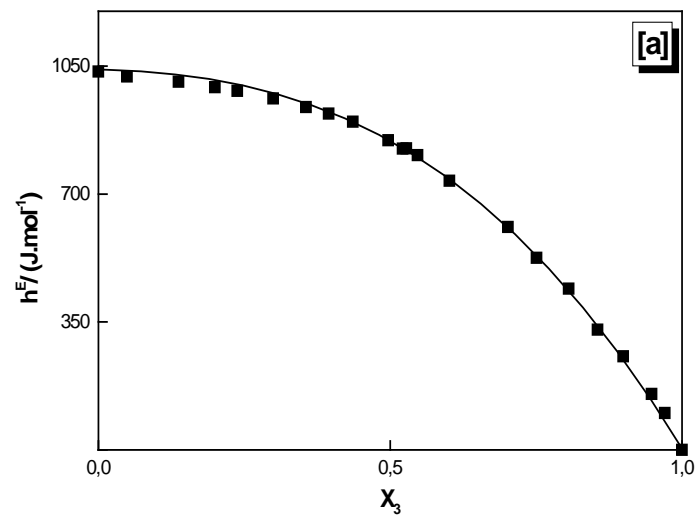
B) SYSTEMES TERNAIRES

Figure 33 : comparaison des enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 303.15 K pour les pseudo-binaires : 1,4-dioxane (1) + n-octane (2) + cyclohexane (3), représentées en fonction de la fraction molaire x_3 de cyclohexane.

[a] ; $x_1/x_2=0.2$, [b] ; $x_1/x_2=0.4$, [c] ; $x_1/x_2=0.6$

Symboles : expérience

Courbe : modèle *DISQUAC*.



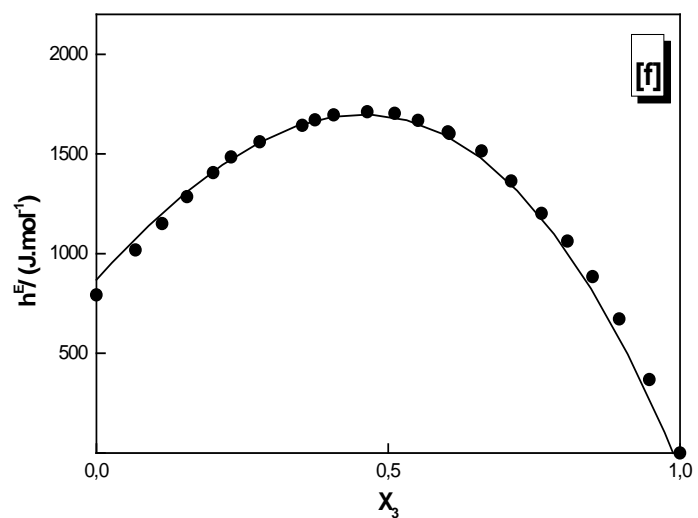
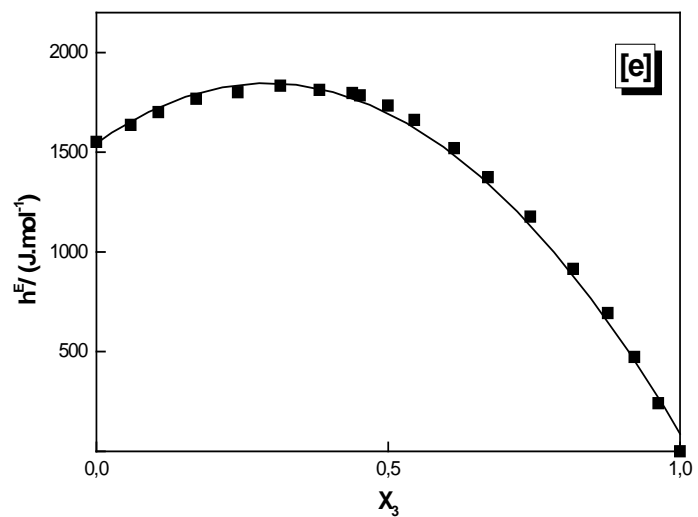
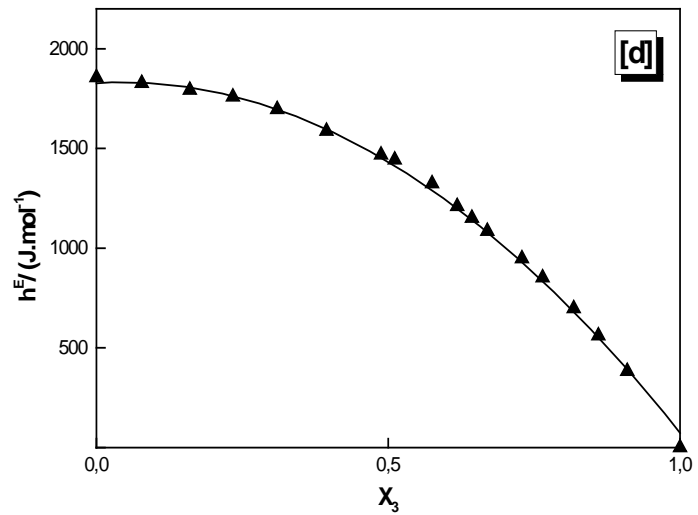


Figure 33 : (suite) comparaison des enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 303.15 K pour les pseudo-binaires :

1,4-dioxane (1) + n-octane (2)
+ cyclohexane (3), représentées en fonction de la fraction molaire x_3 de cyclohexane.

[d] ; $x_1/x_2=0.8$, [e] ; $x_1/x_2=2.8$, [f] ; $x_1/x_2=9.0$

Symboles : expérience

Courbe : modèle *DISQUAC*

Figure 34 : comparaison des enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K pour les pseudo-binaires :

1,4-dioxane (1) + n-octane (2)
+ hexan-1-ol (3), représentées en fonction de la fraction molaire x_3 de l'hexan-1-ol.

[a] $x_1/x_2=0.33$, [b] $x_1/x_2=1$, [c] $x_1/x_2=3$

Symboles : expérience

Courbe : modèle *DISQUAC*

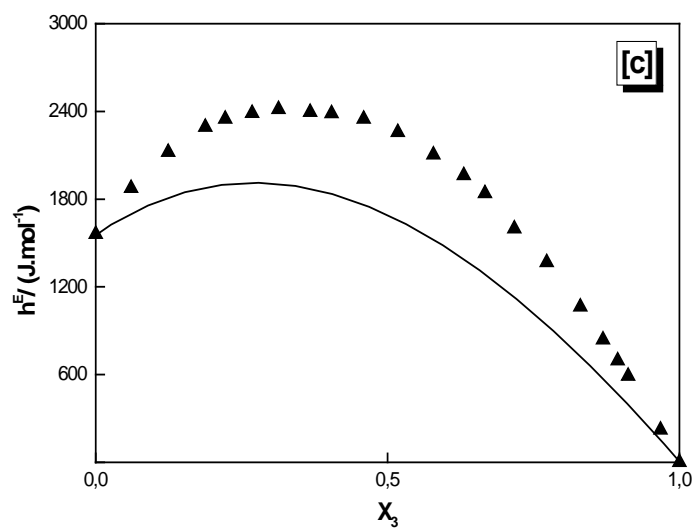
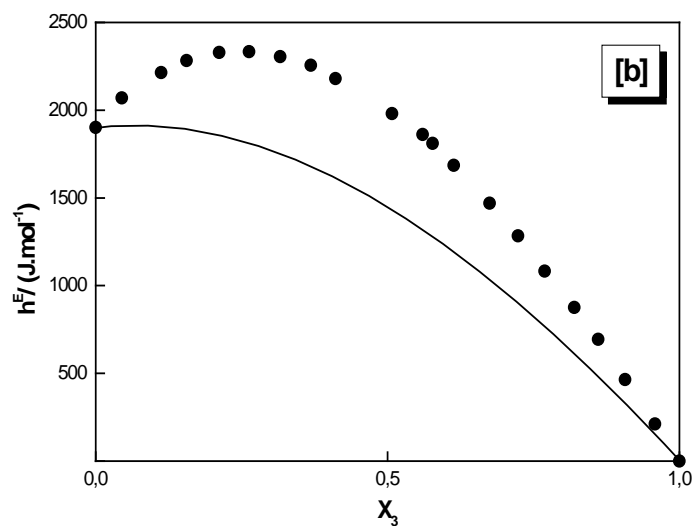
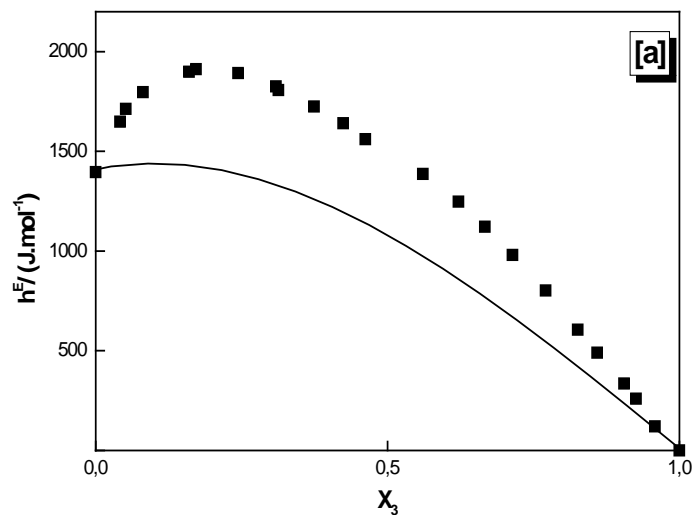


Figure 35 : comparaison des enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K pour les pseudo-binaires :

Pipéridine (1) + n-octane (2)
+ hexan-1-ol (3), représentées en fonction de la fraction molaire x_3 de l'hexan-1-ol.

[a] $x_1/x_2=0.33$, [b] $x_1/x_2=1$, [c] $x_1/x_2=3$

Symboles : expérience

Courbe : modèle *DISQUAC*

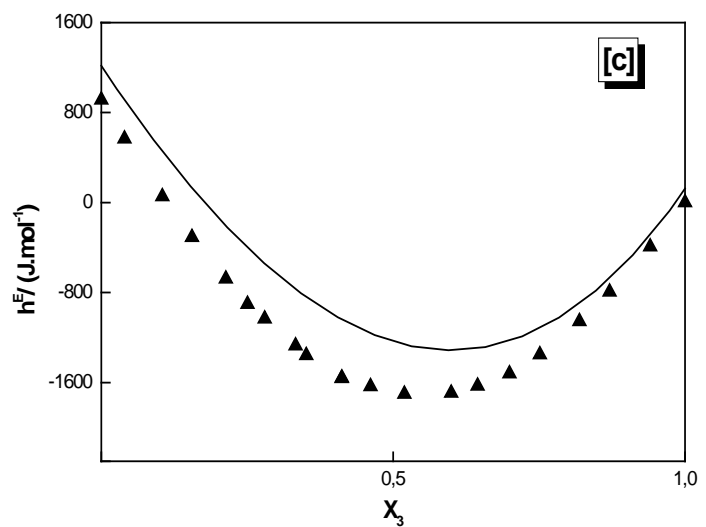
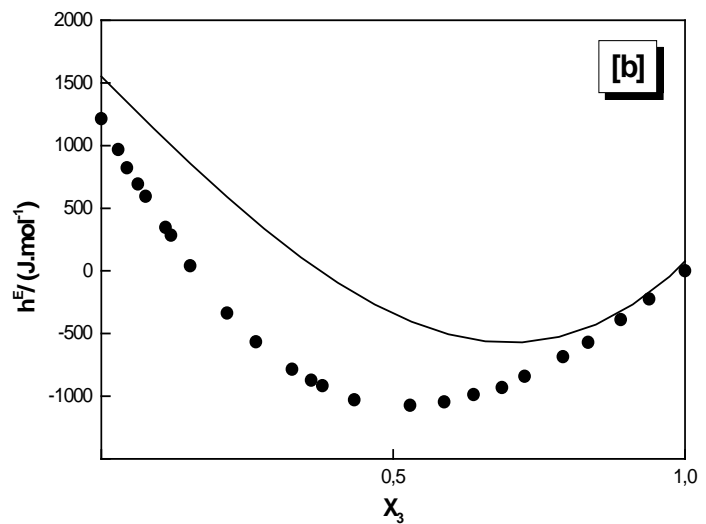
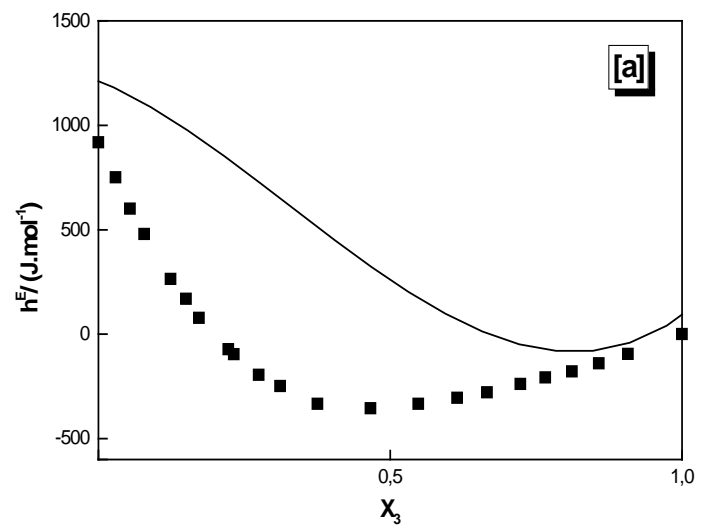
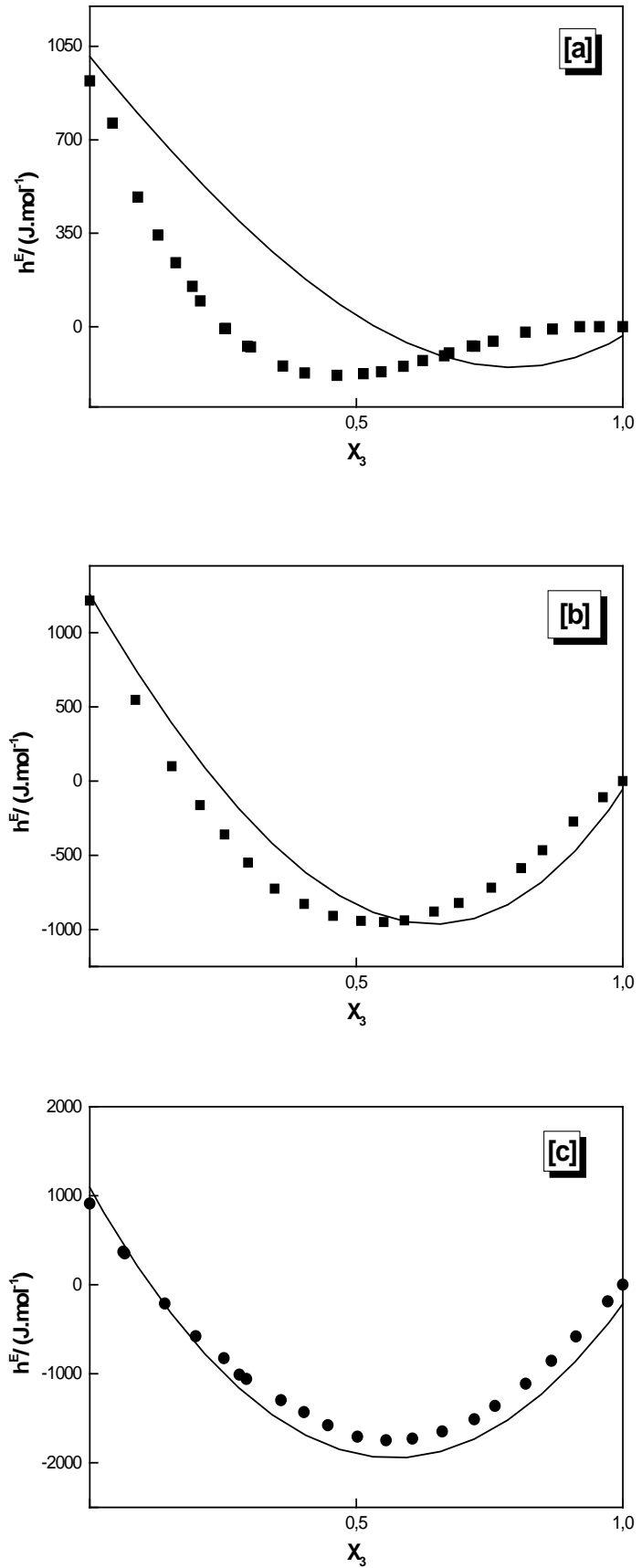


Figure 36 : comparaison des enthalpies molaires d'excès h_{m123}^E expérimentales et calculées avec le modèle *DISQUAC*, à 308.15 K pour les pseudo-binaires :
 Pipéridine (1) + n-octane (2)
 + éthanol (3), représentées en fonction de la fraction molaire x_3 de l'éthanol.
 [a] ; $x_1/x_2=0.33$, [b] ; $x_1/x_2=1$, [c] ; $x_1/x_2=3$
 Symboles : expérience
 Courbe : modèle *DISQUAC*



CONCLUSION GENERALE

La thermodynamique du milieu liquide organique [20-31, 34, 35, 40-44], de façon générale, et les interactions moléculaires dans les mélanges liquides binaires et ternaires, de façon particulière, ont été constamment le centre d'intérêt du travail que nous avons effectué et présenté.

En effet, ce travail constituait le prolongement d'une étude thermodynamique expérimentale et théorique, sur les mélanges binaires liquides organiques non électrolytiques comportant des alcanes, des amines, des alcan-1-ols et des éthers, entamée depuis quelques années [15, 32, 38, 45-52]. Il avait pour principaux objectifs : d'abord, la détermination expérimentale des enthalpies d'excès des mélanges liquides ternaires, de composés (n-octane, cyclohexane, hexan-1-ol, éthanol, pipéridine et 1,4-dioxane) représentant différentes familles d'hydrocarbures (alcane, alcool, amine et éther), ensuite la corrélation, à l'aide d'équations empiriques, des données expérimentales acquises et, enfin, l'application d'un modèle théorique prévisionnel.

A l'issue de ce travail, nous pouvons dire que les objectifs, initialement fixés, ont été essentiellement atteints. En effet :

- nous avons déterminé expérimentalement, par la méthode microcalorimétrique de Calvet [1], les enthalpies d'excès des systèmes ternaires : 1,4-dioxane + n-octane + cyclohexane, 1,4-dioxane + n-octane + hexan-1-ol, pipéridine + n-octane + hexan-1-ol et pipéridine + n-octane + éthanol. Les données expérimentales acquises, ont été ensuite, corrélées à l'aide des équations empiriques de Radojkovic [3], de Singh [6], de Cibulka [7], de Kholer [4] et de Toop [5]. Une étude comparative de ces différentes équations a été effectuée et les résultats obtenus ont été discutés.

- les résultats expérimentaux acquis ont été interprétés en terme d'interactions moléculaires à l'aide du modèle théorique, DISQUAC [25,26] et la capacité, de ce dernier, à restituer les enthalpies d'excès des systèmes binaires et ternaires étudiés à été évaluée.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges liquides, étudiés dans ce travail, sont originaux pour les systèmes ternaires et pourraient contribuer à enrichir la littérature en données expérimentales sur les enthalpies d'excès relatives aux mélanges liquides organiques non électrolytiques.

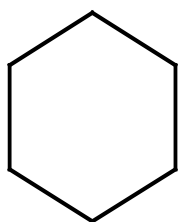
Les résultats de l'application du modèle DISQUAC sur les enthalpies d'excès du système ternaire 1,4-dioxane + n-octane + cyclohexane, confirme la capacité du modèle à restituer les données expérimentales concernant ce système. Cependant, les résultats de cette application ne sont pas satisfaisants pour les autres systèmes ternaires en raison de l'absence partielle de paramètres d'énergie d'interaction relatifs aux contacts, OH/O et OH/NH, entre les groupements hydroxyle, azoté et oxygène, présents dans les mélanges binaires 1,4-dioxane + alcanol et piperidine + alcanols. Ceci nécessite une extension, de la présente étude, par une détermination expérimentale des pressions de vapeur concernant ces systèmes binaires afin d'ajuster ces paramètres sur l'enthalpie libre d'excès. Ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

REFERENCES

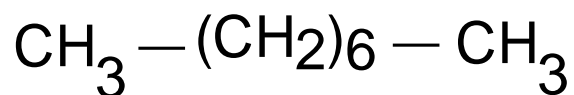
- [1] E. Calvet, H. Prat, *Récents progrès en microcalorimétre Dunod*, (1968).
- [2] O. Redlich ; A.T. Kister. *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 341.
- [3] N. Radojkovic, A. Tasic, D. Grozdanic, D. Djordjedvic, and D. Malic. *J. Chem. Thermodynamics*, 9 (1977) 349.
- [4] F. Kohler, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 738-740.
- [5] G. W. Toop, *Trans TMS-AIME*, 223 (1965) 850-855.
- [6] P.P. Singh, R.K.Nigam, S.P. Sharma, S. Aggarwal, *Fluid phase*. 8 (1984) 333.
- [7] I.Cibulka, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 47 (1982) 1414 – 1419.
- [8] C. Reid ; J.M. Prausnitz ; B.E. Poling, *The properties of Gases and Liquids*, 4th Edition Mac Graw Hill (1987).
- [9] J. Jose, C. Michou-Saucet, *J. Chem. Phys.* , 77, N°5 (1980) 451-457
- [10] E. Jiménez, L. Segade, C. Franjo, M. M. Pinéiro, M. I. Paz Andrade, *fluid Phase Equilibria* 179 (2001) 363-383.
- [11] E. Jimenez, C. Franjo, L. Segade, J. L. Legido, M.I. Paz Andrade. *Fluid Phase Equilibria.*, 133 (1997)173-177.
- [12] R.L.Arenosa, C.Menduina, G. Tardajos and M. Diaz Pena, *J. Chem. Thermodynamics*, 11 (1979) 159-166
- [13] J.B. Ott, K. Marsh, and R.H. Stokes., *J. Chem. Thermodynamics*, 12 (1980)1139-1148
- [14] A. Inglese, E. Wilhelm, J.P.E. Grolier and H.V. Kehiaian. *Chem. Thermodynamics*, 12 (1980)217-223
- [15] B.F. Belaribi, G. Belaribi-Boukais, A Ait-Kaci, Excess enthalpies of binary mixtures of Morpholine or piperidine, + normal alkanes (heptane, octane, decane) at 303.15K. *ELDATA ; Int. Electron. J. Phys. Chem. Data* 4 (1998) 59-66.
- [16] J.A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.* N°12, 95 (1991) 1658-1668.
- [17] A. W. Andrews, K.W. Morcom, *Chem. Thermodynamics*, 3 (1971) 519
- [18] E. Calvo, P. Brocos, A. Pineiro, M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo, A.H. Roux, G. Roux-Desgranges. *J. Chem. Eng. Data.* 44 (1999) 948-954
- [19] D. Patterson, *Pure Applied Chem.* Vol. 47 (1976) 305-314.
- [20] E.A. Guggenheim , *Mixtures* (Oxford University Press, London, (1952)
- [21] I. Prigogine, *Molecular Theory of Solutions*. North-Holland Publi. Corp. Amsterdam, (1957).
- [22] C. Reid ; J.M. Prausnitz ; B.E. Poling, *The properties of Gases and Liquids*, 3th Edition Mac Graw Hill (1977).
- [23] A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, Vol. 21, N°6 (1975) 1086-99
- [24] H.V. Kehiaian ; J.P.E. Grolier and G. Benson , *J. Chim.Phys.* 75 (1978) N° 11-12
- [25] H.V. Kehiaian , *Fluid Phase Equilibria.*, 13 (1983) 243
- [26] H.V. Kehiaian , *Pure Appl. Chem.* Vol. 57 (1985) 15-30.
- [27] M.R.Tiné, H.V. Kehiaian, *Fluid Phase Equilibria*, 32 (1987) 211-248.
- [28] H.V. Kehiaian , M.R.Tiné, L. Lepori, E. Matteoti, B. Marongiu , *Fluid Phase Equilibria.*, 46 (1989) 131-177.
- [29] H.V. Kehiaian , M.R. Tiné , *Fluid Phase Equilibria.*, 59 (1990) 233-245.

- [30] H.V. Kehiaian , S. Porcedda, B. Marongiu , L. Lepori, E. Matteoti, , *Fluid Phase Equilibria.*, 63 (1991) 231-257.
- [31] G. Avedis, J-P.E, Grolier, J. Fernandez and H. V. Kehiaian, *J. Solution Chem*, 23 (1994) 135-152.
- [32] G. Belaribi-Boukais, B. F. Belaribi, A.Ait-Kaci, Thermodynamic of binary mixtures of n-octane + alkynes. *Fluid Phase Equilibria* , 167 (2000) 83-97.
- [33] J. A. Gonzalez, N. Riesco, I. Garcia. de la Fuente, J. C. Cobos, L.A.Vergara, M. J. Cocero, *Thermochimica Acta* 373 (2001) 161-171.
- [34] J.A. Barker, *J. Chim. Phys.* 15 (1952) 375-381
- [35] A. Bondi , *Physical Properties of Molecular Crystals*, Liquids and Glasses, (1968).
- [36] J.A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J.C. Cobos, C. Casanova, *J. Sol. Chem.*, Vol. 23, No. 3 (1994) 399-420.
- [37] S. Delcros, J.Quint, J.P.E Grolier, H.V.Kehiaian, *Fluid Phase Equil.*, 113 (1995)1-19
- [38] Sahki, D. ; Belaribi, B.F. ; Ait-Kaci, A. Isothermal vapor-liquid equilibria of binary mixtures of morpholine + n-heptane, piperidine or N-methylpiperidine + n-heptane or + n-decane between 273.15 K and 353.15 K. *ELDATA ; Int. Electron. J. Phys. Chem. Data* , 5 (1999) 85-96
- [39] J.A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J.C.Cobos, *Fluid Phase Equil.*, 168(2000)31-58
- [40] J.H.Hildebrand et R.I. Scott, *Regular Solutions*. Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs,(1962).
- [41] J.P. Flory, Statistical thermodynamics of liquids mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, (1965).
- [42] J.S. Rowlinson, *Liquids and liquids mixtures*, Ed. Butterworths, London 1970
- [43] K.C. Chao and R.A. Greenkorn.: (Eds.). *Thermodynamics of fluids*, Dekker, N.Y. (1975)
- [44] J.M. Prausnitz; R.N. Lichtenthaler; E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluids Phase Equilibria*. 2nd Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1986).
- [45] B.F. Belaribi, G. Belaribi-Boukais, A. Ait-Kaci, J. Jose, Equilibres liquide-vapeur de mélanges binaires, amine + amine. *J.of Therm. Anal. And Cal*,Vol.61(2000) 787-803.
- [46] G. Belaribi-Boukais, A. Ait-Kaci, H. Delepine, J. Jose, *ELDATA: Int. Electron. J. Phys. Chem. Data* 3 (1997) 109-118.
- [47] G. Belaribi-Boukais ; A. Ait-Kaci , I. Mokbel, J. Jose, *ELDATA : Int. Electron. J. Phys.- Chem. Data* 3 (1997) 173-182.
- [48] G. Belaribi-Boukais, A. Ait-Kaci, I. Mokbel, J. Jose, *ELDATA: Int. Electron. J. Phys-Chem. Data* 3 (1997) 205-214.
- [49] B. F. Belaribi, G. Belaribi-Boukais, A. Ait-Kaci, J. Jose, Equilibres liquide-vapeur isothermes de melanges binaires formes de composes hétérocycliques tels que: morpholine, tetrahydropyrane, piperidine et 1,4-dioxane. *J. of Therm. Anal.*, Vol. 44 (1995) 911-917.
- [50] A. Ait-Kaci, G. Belaribi , C. Michout-Saucet, J. Jose, *Int. Data Ser., Ser. A, Sel. Data Mixtures*, 1 (1992) 32-34.
- [51] A.Ait-Kaci, J.Jose, G.Belaribi, *Int.Data Ser., Ser. A, Sel.Data Mixtures*, 2 (1989) 105-107.
- [52] B.F. Belaribi ; G. Belaribi-Boukais; Ait-Kaci, A. Excess enthalpies of binary mixtures of N-methylpiperidine + piperidine, + oxane, + morpholine or + 1,4-dioxane at 303.15 K. *ELDATA; Int. Electron. J. Phys.Chem. Data*, 3 (1997) 191-196.

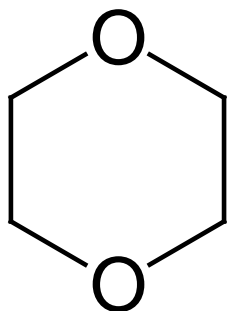
MOLECULES ETUDIEES



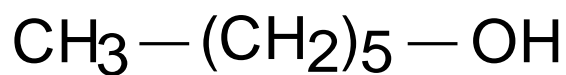
Cyclohexane



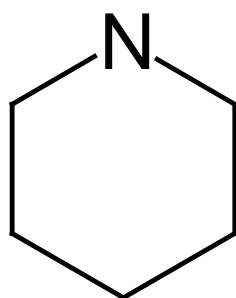
n-octane



1,4-dioxane



Hexan-1-ol



Pipéridine



Ethanol