

N° d'ordre : 09/2005-E/CH

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



THESE

présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat d'Etat

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique

Par

NEMOUCHI-DIDAOUI Saéda

Sujet :

ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES ORGANIQUES FORTEMENT POLAIRES.

Soutenue publiquement le 22 septembre 2005, devant le jury composé de :

M ^f . MEKLATI M.	Professeur	U.S.T.H.B	Président
M ^f . AIT-KACI A.	Professeur	U.S.T.H.B	Rapporteur
M ^f . VILLAMAÑÁN A. M.	Professeur	U. de Valladolid	Examineur
M ^f . ROGALSKI M	Professeur	U. de Metz	Examineur
M ^f . CHITOUR C.	Professeur	E.N.P	Examineur
M ^f . GUERMOUCHE M.H.	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
M ^{lle} . NEGADI Latifa	Maître de conférences	U. de Tlemcen	Examinatrice
M ^f . DAHMANI A.	Maître de conférences	U.S.T.H.B	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de thermodynamique et de modélisation moléculaire de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, sous la direction de Monsieur le Professeur Ahmed Ait-Kaci.

Qu'il me soit permise de le remercier très sincèrement et de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, pour sa rigueur de jugement et son dévouement, ainsi que pour ces incessants encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Jacques Jose de l'université Claude Bernard Lyon I, pour l'accueil chaleureux dans son laboratoire. Je lui exprime également toute ma gratitude pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour réaliser mes expériences.

Les expériences sur les équilibres liquide-vapeur des systèmes ternaires ont été réalisées au laboratoire de thermodynamique de l'université de Valladolid, sous la direction de Monsieur le Professeur Miguel A. Villamañán avec la collaboration précieuse du Docteur Rosa Villamañán. Je tiens à les remercier vivement et à leur exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de mon séjour. Je remercie également tous les membres de ce laboratoire pour m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur M'hamed Meklati de l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury de thèse ainsi qu'à Madame Latifa Negadi, Maître de conférence à l'université de Tlemcen et Messieurs Miguel A. Villamanan, Professeur à l'université de Valladolid, Mareck Rogalski, Professeur à l'université de Metz, Chems Eddine Chitour, Professeur à l'ENP d'Alger, Moulay Hassen Guermouche, Professeur à l'USTHB, Aomar Dahmani, Maître de conférence à l'USTHB pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie également tous mes collègues de laboratoire pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans une ambiance d'entente et de sympathie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE I : DETERMINATION EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR ET DES ENTHALPIES D'EXCES	
I-1 : Introduction	10
I-2 : Produits utilisés	11
I-3 : Détermination des équilibres liquide-vapeur	12
I-3-1 : Dispositifs de mesure des pressions de vapeur	12
I-3-2 : Résultats expérimentaux	15
I-3-2-1 : Systèmes binaires diisopropyléther + hydrocarbures mono- Aromatiques	15
I-3-2-1-1 Pressions de vapeur des corps purs	15
I-3-2-1-2 Pressions de vapeur et enthalpies libres molaires d'excès des mélanges	15
I-3-2-2 : Systèmes binaires et ternaires diisopropyléther , alcool et benzène	16
I-3-2-2-1 Pressions de vapeur des corps purs	16
I-3-2-2-2 Pressions de vapeur et enthalpies libres molaires d'excès des mélanges	16
I-4 : Enthalpies molaires d'excès	62
I-4-1 : Contrôle de l'appareil	62
I-4-2 : Mode opératoire	62
I-4-2-1 Enthalpies molaires d'excès des systèmes liquides binaires.....	62
I-4-2-2 Enthalpies molaires d'excès des systèmes liquides ternaires.....	63
I-4-3 Résultats expérimentaux	63
I-4-3-1 Systèmes binaires.....	63
I-4-3-2 Systèmes ternaires.....	64
I-5 Discussion des résultats expérimentaux	80
I-5-1 Systèmes binaires et ternaires contenant DIPE, mono aromatiques, cyclohexane ou n heptane	80
I-5-1-1 Systèmes binaires DIPE + mono aromatique	80

I-5-1-2 Systèmes ternaires DIPE + benzène + (toluène, ou + m-xylène, ou + cyclohexane).....	82
I-5-2 Systèmes binaires et ternaires contenant DIPE, alcools, benzène.....	86
I-5-2-1 Systèmes binaires DIPE + alcool.....	86
I-5-2-2 Systèmes binaires benzène + alcool.....	87
I-5-2-3 Systèmes ternaires DIPE + alcool + benzène.....	89

CHAPITRE II : PREVISION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES D'EXCES PAR DES MODELES THEORIQUES

II-1 Introduction.....	100
II-2 Equations du modèle ERAS.....	100
II-3 Equations du modèle DISQUAC.....	103
II-3-1 Paramètres géométriques.....	105
II-3-2 Paramètres d'inter échanges.....	107
II-4 Résultats et discussions.....	109
II-4-1 Mélanges binaires diisopropyléther + mono aromatiques, + cyclohexane, + n heptane.....	109
II-4-2 Mélanges ternaires diisopropyléther + mono aromatiques, + cyclohexane, + n heptane.....	112
II-4-3 Mélanges binaires diisopropyléther + benzène, + alcool.....	114
II-4-4 Mélanges ternaires diisopropyléther + benzène, + alcool.....	121
II-4-5 Comparaison du modèle DISQUAC avec le modèle ERAS.....	123
CONCLUSION GENERALE	127
Références	130

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des propriétés thermodynamiques des mélanges moléculaires liquides organiques, permet de caractériser la nature et l'intensité des interactions entre groupements fonctionnels responsables de la structure et du comportement des mélanges. En pratique, des informations sur les propriétés d'équilibre PVT, s'avèrent nécessaires pour décrire le comportement d'un corps pur ou d'un mélange, mais l'exploitation de ces données par des équations simples telle que celle de Van der Waals [1], ou de celles qui en sont dérivées [2,3] conduisent à une description plus qualitative que quantitative des propriétés générales de l'état liquide.

Alors que dans les années quatre-vingts, les activités dans le domaine thermodynamique revêtaient un caractère majoritairement expérimental, la modélisation occupe actuellement une place importante dans la compréhension des systèmes.

La modélisation d'un système repose sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés de corps purs et de mélanges binaires. Ces propriétés servent de base à la détermination des propriétés thermodynamiques, de transfert et des équilibres entre phases. Ainsi la qualité des résultats est directement liée aux données des corps purs et de mélanges binaires et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système considéré. Dans ce cas le choix des systèmes moléculaires, des dispositifs de mesure et du modèle thermodynamique, est principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité dans le domaine opératoire.

Dans notre travail, les systèmes étudiés, sont composés de diisopropyléther avec quelques substances mono-aromatiques, cycliques, aliphatiques et hydroxyles. Le choix de ces systèmes est guidé par les critères suivants :

La nature des groupements fonctionnels et la conformation des molécules font de ces systèmes, de bons modèles de systèmes moléculaires pour tester les théories existantes.

les éthers et les alcools ($C_1 - C_4$) sont des composants communs des essences, ils améliorent l'indice d'octane et l'efficacité de la combustion.

Durant la dernière décennie, un vaste programme de recherche, financé par l'IUPAC, sur les propriétés thermodynamiques de la classe des mélanges binaires et ternaires contenant des éthers (MTBE, TAME, ETBE, DPE, DIPE), des alcools ($C_1 - C_4$) et des hydrocarbures aromatiques, aliphatiques, cycliques a été lancé à travers plusieurs laboratoires dans le monde. Une synthèse bibliographique de K.N. Marsh et col. [4] a montré que, parmi cette classe de mélanges, très peu de travaux ont touché le diisopropyléther (DIPE) [4-14].

Plusieurs modèles thermodynamiques utilisant la théorie des contributions des groupes et dont les bases reposent sur le modèle du réseau rigide [15,16] ont été testés avec succès pour corrélérer et prévoir le comportement des molécules en milieu liquide, organique plus particulièrement [17-21]. Ces modèles à caractère prédictif, supposent que soient bien connus les paramètres d'interactions binaires. Cette connaissance repose encore sur les mesures expérimentales, obtenues, surtout au voisinage des conditions ambiantes.

Dans ce travail, nous nous intéressons au modèle DISQUAC, élaboré par H.V. Kehiaian [22-25]. Ce modèle, fondé sur le modèle réticulaire de Guggenheim-Barker [15, 16], présente l'avantage de tenir compte de la structure des composés en faisant intervenir des paramètres caractéristiques de chacun des groupements fonctionnels consécutifs des molécules considérées.

Outre l'approche expérimentale, notre but est d'étudier l'influence de la nature des groupements fonctionnels et de la conformation (taille-forme) des molécules dans le mélange, en utilisant des paramètres d'interactions moléculaires originaux pour la prévision des propriétés thermodynamiques d'excès et des équilibres liquide-vapeur des systèmes étudiés.

Notre travail est structuré comme suit :

Premier chapitre :

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons déterminé expérimentalement, en utilisant la méthode statique les diagrammes isothermes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires contenant diisopropyéther, hydrocarbures monoaromatiques, cyclique ou aliphatique et ternaires contenant diisopropyléther, alcools et benzène

De ces mesures nous avons déterminé l'enthalpie libre molaire d'excès pour chaque système en utilisant différentes équations empiriques Redlich-Kister [26], Margules [27], Wilson [28], Wohl [29], UNIQUAC [30], N.R.T.L [31].

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons déterminé à 303.15 K les chaleurs de mélange par calorimétrie des systèmes binaires et ternaires contenant diisopropyléther, hydrocarbures mono-aromatiques, cyclique , aliphatique et alcool.

Dans la troisième partie, nous interprétons qualitativement les résultats expérimentaux obtenus.

Deuxième chapitre :

Ce chapitre est consacré au traitement théorique des résultats expérimentaux par le modèle DISQUAC. Ces résultats sont interprétés en termes d'interactions moléculaires. L'influence de la nature des groupements et de la structure de la molécule sur les grandeurs molaires d'excès sont examinés. Nous examinerons aussi, le modèle ERAS, en étudiant des systèmes de la littérature [30-32]. Les résultats obtenus , sont comparés à ceux obtenus par le modèle DISQUAC.

CHAPITRE I

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR ET DES ENTHALPIES MOLAIRES D'EXCES

I-1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons déterminé expérimentalement, en utilisant la méthode statique les diagrammes isothermes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires contenant :

diisopropyléther + benzène, + toluène, + m-xylène, + 1-propanol, + 1-butanol, + 2-butanol, + isobutanol.

Benzène + 1-propanol, + 2-propanol, + 1-butanol, + 2-butanol, + isobutanol,

et ternaires contenant :

diisopropyléther + alcool (1-propanol, ou + 2-propanol, ou + 1-butanol, ou + 2-butanol, ou + isobutanol) + benzène.

De ces mesures nous avons déterminé l'enthalpie libre molaire d'excès pour chaque système en utilisant différentes équations empiriques Redlich-Kister, Margulès, Wilson, UNIQUAC, N.R.T.L.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons déterminé à 303.15 K les chaleurs de mélange par calorimétrie des systèmes binaires et ternaires suivants :

Diisopropyléther + cyclohexane, + benzène, + toluène, + m-xylène, + n heptane, + 1-butanol, + isobutanol, + isobutenol.

Benzène + cyclohexane, + m-xylène, + n heptane, + 1-butanol, + isobutanol, + isobutenol.

Diisopropyléther + cyclohexane + benzène , Diisopropyléther + toluène + benzène,

Diisopropyléther + cyclohexane + n heptane, Diisopropyléther + alcool (1-butanol, ou isobutanol, ou isobutenol) + benzène .

En général, l'adaptation des équations empiriques telle que celle de Redlich-Kister ou de Margulès aux mélanges ternaires ou plus complexes, nécessite l'introduction d'un terme ternaire, nous avons donc utilisé l'extension de Wohl à trois paramètres à l'équation de Margulès et celle de Cibulka à un ou (trois) paramètres à l'équation de Redlich-Kister pour corréler les résultats expérimentaux des systèmes ternaires étudiés.

Le but de ce travail, est d'apporter de nouvelles données sur les propriétés d'excès de cette classe de substances et d'interpréter qualitativement les différentes interactions intermoléculaires se produisant dans les mélanges étudiés.

I-2 Produits utilisés

Tous les produits utilisés ont une pureté supérieure à 99%, et n'ont subi aucune purification supplémentaire.

Tableau I-1

Composé	Formule semi-développée	Origine
2,2'-oxybis[propane] ou diisopropyléther (DIPE)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}(\text{CH}_3)_2$	Fluka et Prolabo
n-heptane	C_7H_{16}	Fluka
Benzène	C_6H_6	Merck
Cyclohexane	C_6H_{12}	Merck
Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Fluka
m-Xylène	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	Merck
p-Xylène	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	Merck
1-propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka
2-propanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Fluka
1-butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka
2-butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	Fluka
2-methylpropan-1-ol (isobutanol)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	Fluka
2-methyl-2-ène-1-propanol (isobutenol)	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka

Pour mesurer les propriétés liquide-vapeur des corps purs et des mélanges formés de diisopropyléther, toluène et m-xylène , nous avons utilisé le diisopropyléther d'origine Prolabo (France).

Tous les autres mélanges ont été préparés avec le diisopropyléther d'origine Fluka .

I-3 Détermination des équilibres liquide-vapeur

Deux dispositifs expérimentaux basés sur la méthode statique ont été utilisés pour la détermination des équilibres liquide-vapeur à température constante. Cette méthode très performante, permet l'instauration d'un réel équilibre thermodynamique, sans circulation de fluide, entre les deux phases en présence et seule la pression de la vapeur en équilibre avec le liquide, de composition connue, est mesurée. La composition de la phase vapeur est déduite au moyen de méthodes de calcul.

I-3-1 Dispositifs de mesure des pressions de vapeur

Premier dispositif :

Le premier dispositif réalisé par Blondel [32, 33] et largement décrit dans la littérature [33-36], est un isoténoscope conçu pour des mesures de la pression dans le domaine de 0.5 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa et dans l'intervalle de température compris entre 173 K et 463 K. Il est représenté sur la **Figure D1** et est constitué essentiellement :

D'une cellule de mesure en acier inoxydable, plongée dans un bain thermostaté assurant une stabilité de température à ± 0.02 °C. Cette cellule est munie d'un agitateur en fer entraîné par un aimant placé à l'extérieur et d'un doigt de gant permettant de glisser un thermocouple, afin de mesurer la température exacte de la solution.

D'un système de dégazage constitué d'une ampoule en verre où se fait l'élimination, par ébullition sous vide, de l'air dissous dans le liquide étudié et d'un réfrigérant qui condense les vapeurs afin de limiter la perte de produits lorsqu'on effectue des purges. Le liquide est ensuite introduit dans la cellule de mesure où règne un vide d'environ 10^{-6} mmHg.

D'un système de mesure de la pression de type MKS dont la gamme d'utilisation est de 0 – 100 mmHg et d'un capteur différentiel Rosemount pour mesurer la contre pression.

La température d'équilibre est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan, étalonné au moyen d'un thermomètre à résistance de platine connecté à un pont de Muller de haute précision. Les différences de potentiel sont mesurées à 10^{-6} V.

Une fois les mesures terminées, la phase vapeur est condensée en plongeant le fond de la cellule dans la glace fondante. La composition de la phase liquide est analysée par chromatographie en phase gazeuse .

Deuxième dispositif :

Le deuxième dispositif représenté sur la **Figure D2** , est un isoténiscope conçu pour des mesures de la pression dans le domaine de 0 – 125 kPa et dans l'intervalle de température compris entre 283 K et 323 K, a été réalisé par M.A Villamanan et col. d'après le modèle décrit par Van Ness et col.(Gibbs et Van Ness [37]; Dilsi et col [38]). Les performances de l'appareil ont été largement décrites dans la littérature [37-43]. Il est constitué essentiellement :

D'une cellule de mesure formée d'un vase en acier inoxydable de capacité de 80 ml et munie d'un agitateur magnétique entraîné par l'action d'une turbine située à l'extérieur de la cellule et propulsé par l'air comprimée.

D'un système d'injection formé de trois cylindres à déplacement positif de type 'RUSKA model 2200-801' de capacité de 100 ml et gradué en intervalle de 0.01 ml, permettant d'injecter un volume connu de liquide à étudier, préalablement dégazé, dans une cellule de mesure (où règne un vide environ 10^{-6} mmHg) et immergée d'un bain thermostaté (utilisant l'eau comme fluide) de haute précision de type Hart Scientific model 6020 assurant une stabilité de température à ± 0.5 mK et régulé à 313.15 K. La précision sur le volume injecté est de ± 0.03 ml.

D'un système de mesure et de contrôle de la température de type PRT-100 (SDL modèle 5385/100) connecté à un pont de résistance *a/c* (ASL modèle F250) avec une précision de 10^{-3} K. L'erreur sur la température lue est de $\pm 10^{-2}$ K.

D'un système de mesure de la pression : constitué d'une cellule de pression différentielle de type Ruska modèle 2413-705, d'un indicateur de la pression de type Ruska model 2416-711 et d'une jauge de pression de marque Texas instrument équipé d'un tube de bourdon en quartz de type 801 (gamme 1- 125 kPa à ± 1 Pa).

Le nombre de moles du constituant *i* et sa composition molaire en phase liquide dans la cellule d'équilibre sont déterminés à partir du volume V_i , de la densité d_i , du poids moléculaire P_{mol} du constituant *i* injecté et du volume molaire de la vapeur V^v calculé au moyen de l'équation du virial : $V^v = \frac{RT}{P} + B$ avec $B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$.

L'équilibre liquide-vapeur est déterminé pour un système binaire suivant deux lignes de dilution, avec 13 points pour chaque ligne. Au total nous effectuons 26 mesures par binaire selon le procédé suivant :

1^{ère} ligne : Au composé pur de composition initiale $x_1=1$, des ajouts successifs du composé 2 à des intervalles de 0.05 en fraction molaire sont réalisés et ce jusqu'à $x_2=0.6$.

2^{ème} ligne : Au composé pur de composition initiale $x_2=1$, des ajouts successifs de composé 1 à des intervalles de 0.05 en fraction molaire sont réalisés et ce jusqu'à $x_1=0.6$.

Ainsi la reproductibilité des points entre $x_i = 0.4$ et $x_i = 0.6$ nous renseigne sur la qualité de nos résultats expérimentaux.

Pour les systèmes ternaires l'équilibre est déterminé selon six lignes de dilution à température fixe. Ces lignes partent d'un sommet du triangle des compositions vers le coté opposé à ce sommet en procédant comme suit :

A un mélange binaire de composition connue ($x_i = 0.7, x_j = 0.3$ ou $x_i = 0.3, x_j = 0.7$) des ajouts successifs du composé 3 à des intervalles de 0.05 jusqu'à la composition $x_k = 0.5$ sont effectués .

I-3-2 Résultats expérimentaux

I-3-2-1 Systèmes binaires diisopropylether + hydrocarbure mono-aromatique

I-3-2-1-1 Pressions de vapeur des corps purs

Les pressions de vapeur des liquides purs diisopropyléther, toluène , m-xylène ont été mesurées entre 263 K et 353 K, au moyen du premier dispositif [32,36]. Les résultats expérimentaux obtenus ont été lissés par la méthode des moindres carrés, à l'aide de l'équation d'Antoine [44] :

$$\log P = A - \frac{B}{t(^{\circ}C) + C} \quad (I.1)$$

où, la pression de vapeur , p , est exprimé en mmHg et la température t , en degrés Celcius.

La fonction objective est telle que :

$$FO = \sum [(p_{exp} - p_{cal}) / p_{exp}]^2 \quad (I.2)$$

Les écarts relatifs moyens ont été calculés avec l'équation :

$$\delta p / p = (100 / N) \sum [|p_{exp} - p_{cal}| / p_{exp}] \quad (I.3)$$

où N représente le nombre de mesures.

I-3-2-1-2 Pressions de vapeur et enthalpies libres molaires d'excès des mélanges

Avec le même dispositif, nous avons mesuré entre 263 K et 353 K à des intervalles de 10 K Les pressions de vapeur des mélanges binaires suivants:

- diisopropyléther + toluène
- diisopropyléther + m-xylène

Les résultats expérimentaux obtenus, ont été lissés à l'équation (I.1) et corrélés en utilisant la méthode de Barker [45], en exprimant l'enthalpie libre molaire d'excès, sans correction de la phase vapeur, à l'aide de l'équation de type Redlich-Kister [26]:

$$g^E / RT = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^{n-1} A_i (2x_1 - 1)^i \quad (I.4)$$

la déviation standard σ est définie par :

$$\sigma(kPa) = \left[\sum_{i=1}^n (p_{\text{exp.}} - p_{\text{cal.}})^2 / (N - n) \right]^{1/2} \quad (I.5)$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres de l'équation de lissage (I.4).

Les résultats obtenus, expérimentalement et par calculs, des systèmes diisopropyléther + toluène et diisopropyléther + m-xylène sont consignés dans les **Tableaux I-2 à I-6**.

I-3-2-2 Systèmes binaires et ternaires contenant diisopropyléther , alcool et benzène.

I-3-2-2-1 Pressions de vapeur des corps purs

Au moyen du deuxième dispositif, représenté sur la **Figure 2D**, nous avons mesuré à $T = 313,15$ K les pressions de vapeur des liquides purs, diisopropyléther, benzène, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol. Les résultats obtenus, ont été lissés à l'équation (I.1) et reportés dans les **Tableaux I-7 à I-32**.

I-3-2-2-2 Pressions de vapeur et enthalpies libres molaires d'excès des mélanges

Avec le même dispositif, nous avons mesuré à $T = 313,15$ K les pressions de vapeur des systèmes binaires et ternaires suivants :

- diisopropyléther + 1-propanol, + 1-butanol, + isobutanol, + 2-butanol
- benzène + 1-propanol, + 1-butanol, + isobutanol, + 2-propanol, + 2-butanol.
- diisopropyléther + 1-propanol + benzène, diisopropylether + 1-butanol + benzène, diisopropyléther + isobutanol + benzène, diisopropylether + 2-propanol + benzène, diisopropylether + 2-butanol + benzène.

Les résultats obtenus, ont été corrélés en utilisant la méthode de Barker [45] , en exprimant l'enthalpie libre molaire d'excès pour les systèmes binaires à l'aide de l'équation de Margulès [27]:

$$\frac{g^E}{RT} = \left[A_{ji}x_i + A_{ij}x_j - (\lambda_{ji}x_i + \lambda_{ij}x_j) + (\eta_{ji}x_i + \eta_{ij}x_j)x_i x_j \right] x_i x_j \quad (I.6)$$

et celle des systèmes ternaires , à l'aide de l'équation de Wohl à trois paramètres [29], selon la forme :

$$g_{123} = \frac{g^E}{RT} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (c_0 + c_1x_1 + c_2x_2)x_1x_2x_3 \quad (I.7)$$

où $g_{ij} = \frac{g^E}{RT}$: représente l'enthalpie libre molaire du système binaire $i-j$ de l'équation de Margulès (I-6)

L'imperfection de la phase vapeur a été prise en compte en termes de second coefficients du viriel et de volumes molaires. Ces coefficients ont été estimés, par la méthode de Hayden et O'Connell [46] en utilisant les paramètres donnés par Dymond et Smith [47].

D'autres expressions analytiques basées sur des modèles thermodynamiques semi-empiriques ont été utilisées pour représenter les g^E des systèmes binaires et ternaires en fonction de la composition de la phase liquide.

Modèle de Wilson : [28]

Développé par Wilson en 1964 , et fondé sur le concept de la fraction volumique locale , le modèle a reçu une grande attention étant donné son habilité à s'adapter aux systèmes non idéaux mais miscibles.

Le modèle définit l'enthalpie molaire d'excès d'un système liquide comme suit :

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln\left(\sum_j x_j A_{ij}\right) \quad (I.8)$$

où A_{ij} est un paramètre d'interaction ajustable par système binaire exprimé par :

$$A_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp\left(\frac{-\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad A_{ii} = A_{jj} = 1 \quad (I.9)$$

avec $\lambda_{ij} = a_{ij} - a_{ii}$; $a_{ij} = a_{ji}$ mais $a_{ii} \neq a_{jj}$

a_{ij} représente l'énergie d'interaction entre les molécules i - j , V_{iL} volume molaire de i dans le liquide.

Modèle N.R.T.L : [31]

Le modèle NRTL (Non Random-Two-Liquid) développé par Renon et Prausnitz en 1968, représente une extension de l'équation de Wilson et est également basé sur le concept de composition locale .

Pour un mélange liquide l'enthalpie molaire d'excès est définie par le modèle comme suit :

$$g^E = RT \sum_i x_i \frac{\sum_j A_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (I.10)$$

$$\text{Avec } G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} A_{ji}) \quad (I.11)$$

g_{ji} et g_{ii} sont les paramètres d'enthalpie libre pour des interactions de type j - i et i - i .

α_{ji} caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour des molécules i .

Modèle UNIQUAC : [30]

A caractère semi-théorique, le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) développé par Abrams et Prausnitz en 1975, est aussi fondé sur le concept de la composition locale. L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par le modèle comme suit :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{g_i}{q_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j g_j A_{ji} \right) \quad (\text{I.12})$$

$g_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ représente la fraction de surface du composé i

$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ représente la fraction volumique du composé i et $z = 10$ le nombre de

coordination.

Les paramètres ajustables s'expriment comme suit :

$$A_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right]$$

Les paramètres r_i et q_i des composés purs sont, respectivement, déterminés à partir des volumes moléculaires de Van de Waals et la surface de la superficie moléculaire. Chaque paramètre est défini comme étant la somme des contributions des groupements fonctionnels que forme la molécule du composé.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

Pour les quatre modèles, les paramètres d'ajustement ont été obtenus en minimisant la fonction objective suivante :

$$F.O = \sum (p_{exp} - p_{cal})^2 \quad (\text{I.13})$$

La déviation standard σ est défini par l'équation (I.5) et le $\max|\Delta p|$ représente la valeur maximale de $(p_{exp} - p_{cal})$ pour chaque système.

Les résultats obtenus, expérimentalement et par calculs, des systèmes binaires et ternaires étudiés sont consignés dans les **Tableaux I-7 à I-48**.

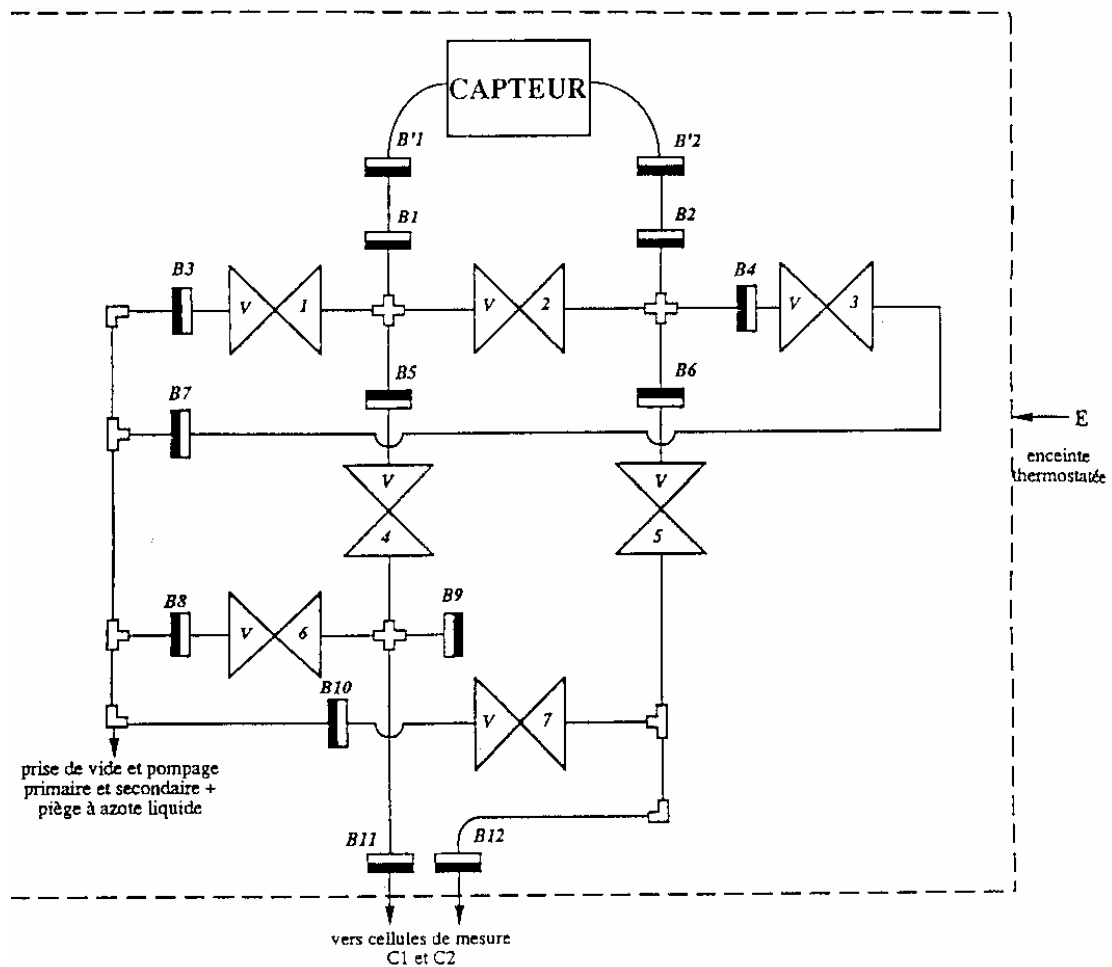


Figure D1 : Schéma du dispositif expérimental

I

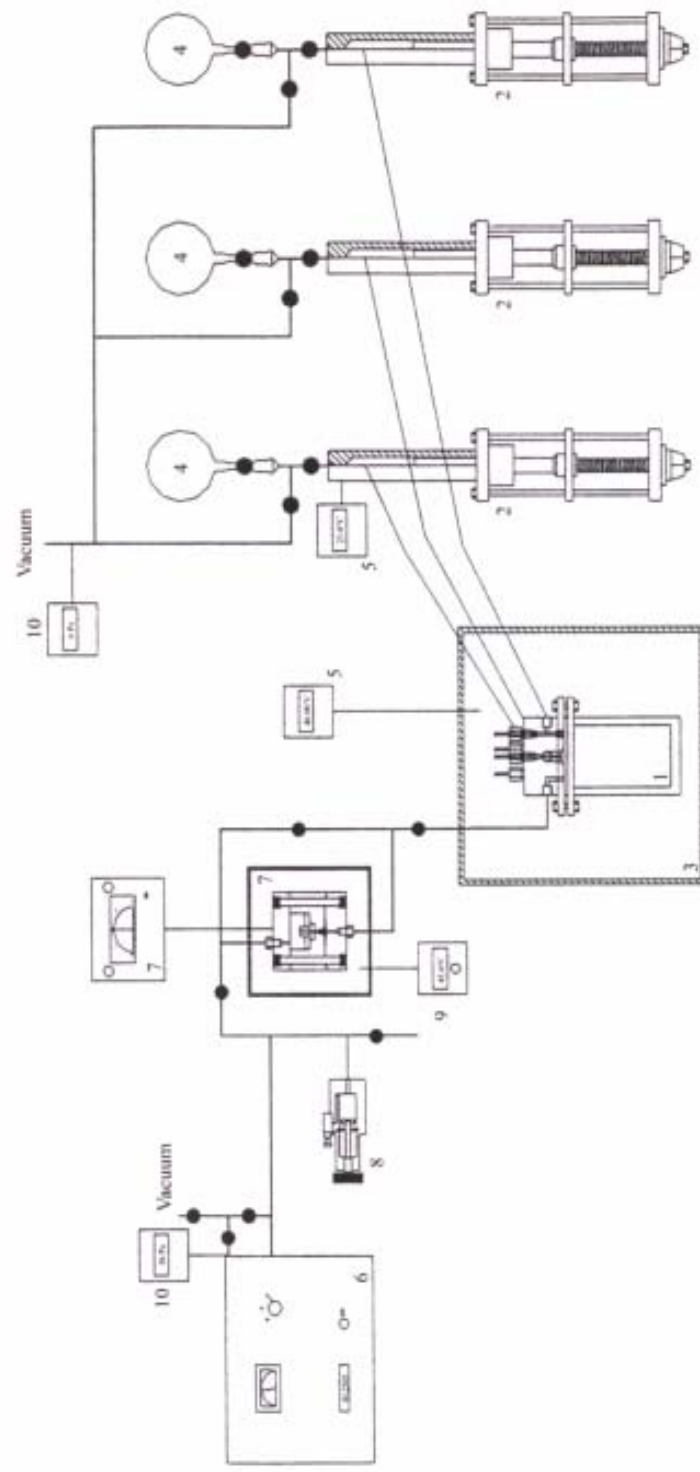


Figure D2 : Schéma du dispositif expérimental

Légende du dispositif expérimental figure D2

- 1-** Cellule d'équilibre
- 2-** Piston injecteur
- 3-** Bain thermo staté
- 4-** Ballon contenant le liquide dégazé à étudier
- 5-** Indicateur de température
- 6-** Jauge de pression
- 7-** Cellule de pression différentielle
- 8-** Contrôleur de pression à volume variable
- 9-** Contrôleur de température
- 10-** Jauge de vide

Systèmes binaires diisopropyléther + toluène, ou + m-xylène

Tableau I-2 Paramètres de lissage des résultats expérimentaux des composés purs diisopropyléther, toluène, m-xylène à l'aide de l'équation d'Antoine ($p / mmHg ; t / ^\circ C$)

Constituants	A	B	C	Ecart relatif moyen en %	Domaine de température $^\circ C$
Diisopropyléther	6.521215 (0.020403)	977.155 (9.208)	199.5139 (1.05220)	0.098	-9.40 \rightarrow 70.03
Toluène	7.653630 (0.348817)	1672.320 (182.801)	243.97683 (14.25413)	0.634	-9.94 \rightarrow 70.05
m-xylène	6.276269 (0.124327)	1095.377 (54.142)	180.15115 (5.27662)	0.469	-9.40 \rightarrow 99.77

Tableau I-3 Pression de vapeur p (kPa) des composés purs diisopropyléther, toluène, m-xylène en fonction de la température.

T/K	p		
	DIPE	Toluène	m-xylène
263.75	3.205	0.433	0.099
273.47	5.706	0.843	0.210
283.35	9.691	1.574	0.433
293.29	15.802	2.817	0.863
303.28	24.574	4.789	1.591
313.27	36.955	7.787	2.770
323.25	53.848	12.300	4.405
333.22	76.241	18.926	6.846
343.18	104.96	27.758	10.481

Tableau I-4 Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides binaires diisopropyléther (1) + toluène (2).

x_1	y_1	p	g^E
263.15 K			
0.0843	0.4780	0.764	13.5
0.1517	0.6813	1.222	87.7
0.2846	0.7940	1.488	235.2
0.4047	0.8193	1.884	280.3
0.6416	0.9055	2.071	177.0
0.7718	0.9544	2.693	131.8
0.8702	0.9757	2.894	114.7
273.15 K			
0.0843	0.4456	1.424	17.5
0.1517	0.6435	2.140	82.7
0.2846	0.7740	2.698	213.3
0.4047	0.8128	3.368	259.9
0.6416	0.9013	3.871	181.0
0.7718	0.9493	4.811	132.9
0.8702	0.9729	5.177	105.9
283.15 K			
0.0843	0.4166	2.523	20.2
0.1517	0.6092	3.604	78.2
0.2846	0.7545	4.650	195.7
0.4047	0.8050	5.733	243.5
0.6416	0.8967	6.801	184.5
0.7718	0.9443	8.168	134.9
0.8702	0.9701	8.796	100.2
293.15 K			
0.0843	0.3909	4.271	22.1
0.1517	0.5785	5.859	74.5
0.2846	0.7359	7.662	182.0
0.4047	0.7963	9.351	231.1
0.6416	0.8917	11.331	188.4
0.7718	0.9395	13.265	138.0
0.8702	0.9673	14.287	97.5
303.15 K			
0.0843	0.3682	6.946	23.3
0.1517	0.5513	9.224	71.8
0.2846	0.7182	12.139	172.3
0.4047	0.7869	14.684	222.7
0.6416	0.8864	18.029	193.0
0.7718	0.9348	20.715	142.6
0.8702	0.9646	22.308	97.5

Tableau I- 4 (suite) Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides binaires diisopropyléther (1) + toluène (2).

x_1	y_1	p	g^E
313.15 K			
0.0843	0.3484	10.903	24.2
0.1517	0.5275	14.107	70.2
0.2846	0.7014	18.574	166.4
0.4047	0.7768	22.296	218.2
0.6416	0.8808	27.564	198.5
0.7718	0.9303	31.252	148.5
0.8702	0.9618	33.639	100.1
323.15 K			
0.0843	0.3312	16.578	25.0
0.1517	0.5068	21.017	69.8
0.2846	0.6856	27.551	164.3
0.4047	0.7661	32.853	217.3
0.6416	0.8750	40.689	204.8
0.7718	0.9259	45.722	155.6
0.8702	0.9591	49.181	104.8
333.15 K			
0.0843	0.3163	24.497	25.9
0.1517	0.4891	30.574	71.0
0.2846	0.6707	39.747	165.8
0.4047	0.7549	47.124	220.0
0.6416	0.8689	58.237	211.6
0.7718	0.9218	65.086	163.6
0.8702	0.9564	69.950	111.6
343.15 K			
0.0843	0.3036	35.278	27.1
0.1517	0.4739	43.519	73.7
0.2846	0.6566	55.930	170.9
0.4047	0.7431	65.978	226.0
0.6416	0.8626	81.104	218.9
0.7718	0.9178	90.405	172.4
0.8702	0.9537	97.068	120.1

Tableau I-5 Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès $g^E / (J.mol^{-1})$ des mélanges liquides binaires diisopropyléther (1) + m-xylène (2).

x_1	y_1	p	g^E
263.15 K			
0.0572	0.7932	0.416	63.2
0.1682	0.9331	1.129	237.5
0.3929	0.9621	1.717	464.8
0.7981	0.9899	2.698	343.2
0.8639	0.9935	2.899	283.3
273.15 K			
0.0572	0.7501	0.784	64.3
0.1682	0.9153	2.035	239.0
0.3929	0.9515	3.062	461.3
0.7981	0.9872	4.793	295.5
0.8639	0.9918	5.135	236.8
283.15 K			
0.0572	0.7082	1.403	65.5
0.1682	0.8968	3.488	241.6
0.3929	0.9402	5.194	461.0
0.7981	0.9842	8.098	260.0
0.8639	0.9901	8.659	202.3
293.15 K			
0.0572	0.6687	2.398	66.8
0.1682	0.8778	5.722	245.3
0.3929	0.9286	8.438	463.5
0.7981	0.9813	13.094	235.0
0.8639	0.9883	13.984	177.9
303.15 K			
0.0572	0.6323	3.936	68.5
0.1682	0.8589	9.032	250.0
0.3929	0.9168	13.192	468.3
0.7981	0.9782	20.376	219.1
0.8639	0.9865	21.735	162.2
313.15 K			
0.0572	0.5992	6.231	70.7
0.1682	0.8403	13.777	256.0
0.3929	0.9049	19.937	475.4
0.7981	0.9753	30.643	211.0
0.8639	0.9847	32.667	154.1

Tableau I-5 (suite) Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès $g^E / (J.mol^{-1})$ des mélanges liquides binaires diisopropyléther (1) + m-xylène (2).

x_1	y_1	p	g^E
323.15 K			
0.0572	0.5698	9.551	73.5
0.1682	0.8223	20.381	263.4
0.3929	0.8933	29.232	484.6
0.7981	0.9723	44.708	209.9
0.8639	0.9830	47.647	152.5
333.15 K			
0.0572	0.5438	14.221	77.0
0.1682	0.8049	29.336	272.3
0.3929	0.8819	41.719	495.8
0.7981	0.9695	63.490	214.9
0.8639	0.9814	67.658	156.9
343.15 K			
0.0572	0.5213	20.628	81.4
0.1682	0.7883	41.202	282.8
0.3929	0.8708	58.113	509.1
0.7981	0.9668	88.004	225.5
0.8639	0.9798	93.792	166.4

Tableau I-6

Coefficients de lissage du système binaire diisopropyléther (1) + toluène (2), ou , + m-xylène (2) de l'équation (I.4).

$T(/K)$	diisopropyléther (1) + toluène (2)					Diisopropyléther (1) + m-xylène (2)				
	A_0	A_1	A_2	A_3	σ	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
263.15	0.4648	-0.4268	-0.1998	0.1047	0.0812	0.8645	-0.1369	0.0896	0.7493	0.0191
273.15	0.4301	-0.3010	-0.1972	0.7729	0.0586	0.8119	-0.2225	-0.3283	0.6598	0.0100
283.15	0.4011	-0.2046	-0.1907	0.5710	0.0415	0.7712	-0.2853	-0.1189	0.5974	0.0038
293.15	0.3781	-0.1308	-0.1816	0.4248	0.0290	0.7400	-0.3300	-0.1759	0.5555	0.0001
303.15	0.3607	-0.7548	-0.1706	0.3232	0.0202	0.7165	-0.3604	-0.2092	0.5290	0.0024
313.15	0.3485	-0.3574	-0.1580	0.2583	0.0143	0.6995	-0.3793	-0.2231	0.5137	0.0034
323.15	0.3406	-0.9769	-0.1438	0.2238	0.0107	0.6879	-0.3889	-0.2211	0.5063	0.3335
333.15	0.3365	0.3795	-0.1278	0.2153	0.0090	0.6810	-0.3911	-0.2060	0.5041	0.0024
343.15	0.3355	0.5974	-0.1098	0.2291	0.0089	0.6782	-0.3872	-0.1799	0.5052	0.0009

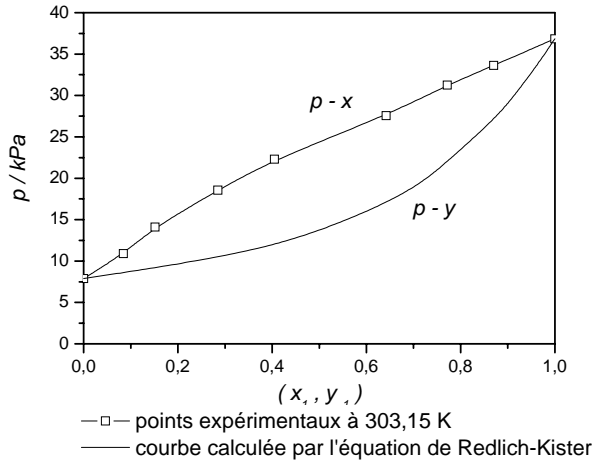


Figure 1 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires DIPE (1) + toluène (2)

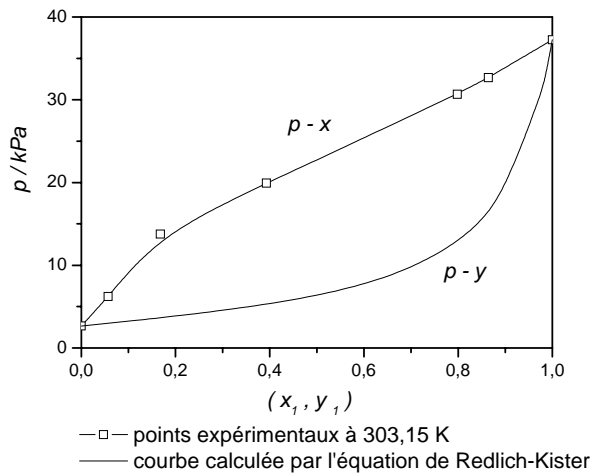


Figure 2 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires DIPE (1) + m-xylène (2)

Système binaire diisopropyléther + 1-propanol à 313.15 K:

Tableau I-7

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
Diisopropyléther	37.108 37.081 ^(a) 37.090 ^(b)	145.000	-1687.797	-1424.333
1-propanol	7.001	76.000	-2010.021	-1424.333

(a) Riddick et al. (1986) , réf. [48]

(b) Ambrose et al. (1976) , réf. [49]

Tableau I-8

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires diisopropyléther(1) + 1- propanol (2) à 313.15 K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	7.003	0.0
0.0510	0.4083	11.275	125.4
0.1015	0.5728	14.917	239.5
0.1495	0.6582	17.859	338.0
0.1985	0.7133	20.387	427.5
0.2479	0.7516	22.542	506.5
0.2982	0.7800	24.411	574.8
0.3481	0.8017	25.992	629.8
0.3983	0.8193	27.345	672.2
0.4495	0.8344	28.545	701.7
0.4994	0.8472	29.587	716.8
0.4977	0.8468	29.542	716.6
0.5482	0.8585	30.490	718.3
0.5992	0.8697	31.374	705.2
0.6501	0.8806	32.163	676.9
0.7010	0.8917	32.932	632.6
0.7524	0.9036	33.690	570.9
0.8038	0.9167	34.426	491.3
0.8538	0.9316	35.138	395.5
0.9058	0.9503	35.861	275.5
0.9555	0.9732	36.540	139.9
1.0000	1.0000	37.102	0.0

Tableau I-9

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire diisopropyléther (1) + 1-propanol (2) 313.15 K

Binaire DIPE (1) + 1-propanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	0.9811	0.6712	0.6513	0.6164
A_{21}	1.2881	0.3787	0.8393	1.0547
λ_{12}	0.0102			
λ_{21}	0.2366			
η_{12}	-0.0357			
η_{21}	-0.0357			
α			0.452	
$\sigma(kPa)$	0.006	0.034	0.021	0.030
$max \Delta P(kPa)$	0.0101	0.1009	0.0598	0.0586

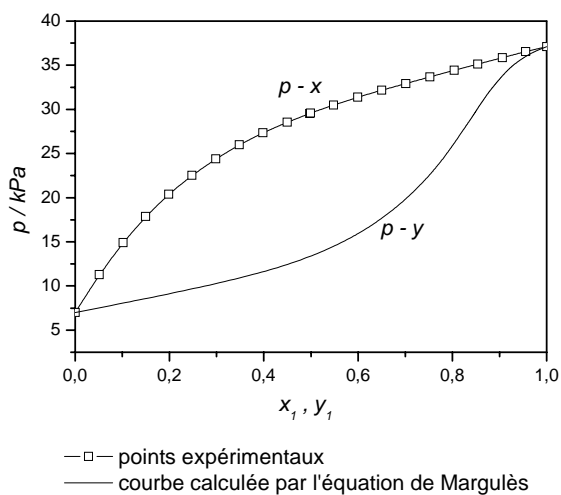


Figure 3 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires DIPE (1) + 1-propanol (2) à 313.15 K.

Système binaire benzène + 1-propanol à 313.15 K

Tableau I-10

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
benzène	24.386	91.0429	-1310.539	-911.97
1-propanol	7.001	76.2446	-1990.925	-911.97

Tableau I-11

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires benzène (1) + 1- propanol (2) à 313.15.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	7.000	0.0
0.0502	0.3809	10.777	167.0
0.0993	0.5353	13.770	315.4
0.1491	0.6223	16.237	452.4
0.1985	0.6769	18.210	574.4
0.2493	0.7152	19.837	685.5
0.2987	0.7420	21.099	779.0
0.3490	0.7624	22.124	858.8
0.3989	0.7781	22.938	921.9
0.3998	0.7784	22.949	922.8
0.4491	0.7909	23.594	968.7
0.4500	0.7912	23.609	969.4
0.4993	0.8019	24.120	998.3
0.4997	0.8020	24.119	998.4
0.5487	0.8116	24.548	1010.0
0.5510	0.8120	24.534	1010.1
0.5992	0.8208	24.905	1003.4
0.6001	0.8210	24.894	1003.1
0.6505	0.8298	25.205	976.6
0.7003	0.8383	25.461	929.7
0.7502	0.8469	25.667	859.9
0.7997	0.8560	25.810	764.8
0.8487	0.8667	25.910	641.3
0.9025	0.8845	25.899	465.0
0.9487	0.9144	25.627	271.5
1.0000	1.0000	24.389	0.0

Tableau I-12

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire benzène (1) + 1-propanol (2) à 313.15 K

Binaire benzène (1) + 1-propanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	1.3374	0.6184	0.3928	0.3991
A_{21}	2.2928	0.1476	0.6965	1.1727
λ_{12}	0.8893			
λ_{21}	2.1995			
η_{12}	1.6816			
η_{21}	1.6816			
α			0.5368	
σ (kPa)	0.0132	0.0351	0.0594	0.1611
$\max \Delta P$ (kPa)	0.0200	0.0655	0.0932	0.2761

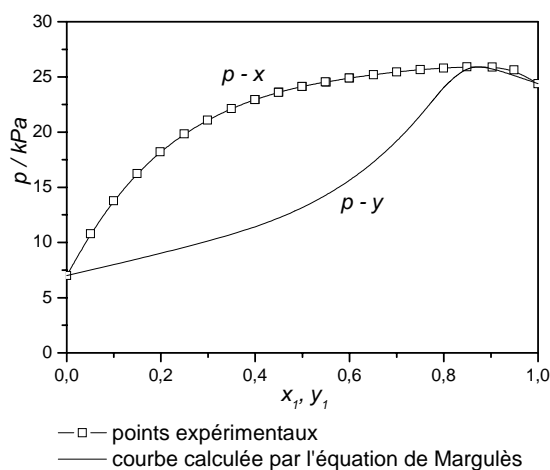


Figure 4 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires benzène (1) + 1-propanol (2) à 313.15 K.

Système binaire diisopropyléther + 1-butanol à 313.15 K :

Tableau I-13 Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
Diisopropyléther	37.107	145.000	-1687.797	-1625.944
1-butanol	2.482	93.000	-5179.479	-1625.944

Tableau I-14 Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires diisopropyléther (1) + 1-butanol à 313.15 K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	2.490	0.0
0.0590	0.6629	6.973	122.4
0.1010	0.7704	9.837	203.6
0.1480	0.8301	12.729	287.9
0.2012	0.8680	15.573	374.0
0.2491	0.8897	17.828	442.4
0.3005	0.9059	19.943	505.4
0.3503	0.9176	21.756	555.8
0.4003	0.9268	23.361	595.7
0.3990	0.9266	23.310	594.8
0.4482	0.9341	24.743	623.2
0.4490	0.9342	24.749	623.5
0.4984	0.9405	26.052	640.4
0.4984	0.9405	26.041	640.4
0.5490	0.9462	27.257	645.4
0.5491	0.9462	27.250	645.4
0.5991	0.9512	28.357	637.3
0.5990	0.9512	28.351	637.4
0.6489	0.9559	29.381	615.9
0.6994	0.9606	30.391	579.7
0.7492	0.9652	31.369	528.7
0.7996	0.9702	32.362	460.6
0.8502	0.9757	33.396	374.3
0.9015	0.9823	34.531	267.2
0.9523	0.9904	35.781	140.0
1.0000	1.0000	37.103	0.0

Tableau I-15

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire diisopropyléther (1) + 1-butanol (2) à 313.15 K

Binaire DIPE (1) + 1-butanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	0.8234	0.7993	0.6153	0.4503
A_{21}	1.2117	0.3564	0.8851	1.3954
λ_{12}	-0.0271			
λ_{21}	0.2029			
η_{12}	-0.1771			
η_{21}	-0.1771			
α			0.4910	
σ (kPa)	0.006	0.032	0.021	0.043
$\max \Delta P$ (kPa)	0.009	0.093	0.060	0.084

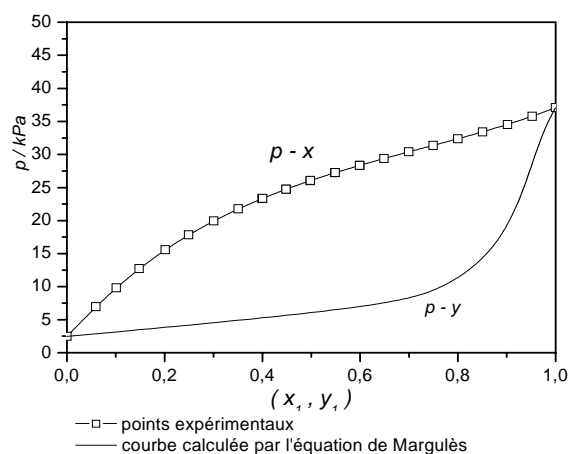


Figure 5 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires DIPE (1) + 1-butanol (2) à 313.15 K.

Système binaire benzène + 1-butanol à 313.15 K :

Tableau I-16

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
Benzène	24.380	91.000	-1310.539	-1071.756
1-butanol	2.482	93.000	-5179.494	-1071.756

Tableau I-17

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires benzène (1) + 1-butanol à 313 K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	2.492	0.0
0.0590	0.6348	6.431	170.1
0.1080	0.7550	9.176	298.7
0.1510	0.8079	11.260	402.7
0.1980	0.8433	13.232	506.9
0.2559	0.8707	15.244	620.8
0.3023	0.8858	16.599	700.3
0.3533	0.8979	17.834	774.4
0.4028	0.9070	18.833	832.7
0.4027	0.9070	18.835	832.6
0.4519	0.9142	19.673	876.3
0.4501	0.9140	19.639	875.0
0.5019	0.9204	20.398	905.7
0.4997	0.9201	20.370	904.7
0.5506	0.9257	21.005	919.0
0.5497	0.9256	21.004	918.9
0.6001	0.9305	21.546	916.3
0.5999	0.9305	21.548	916.3
0.6497	0.9350	22.034	896.1
0.7001	0.9393	22.464	856.1
0.7502	0.9435	22.840	794.8
0.8010	0.9479	23.189	707.2
0.8502	0.9526	23.478	593.6
0.9010	0.9596	23.789	440.4
0.9502	0.9717	24.114	248.2
1.0000	1.0000	24.372	0.0

Tableau I-18

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire benzène (1) + 1-butanol (2) à 313.15 K

Binaire benzène (1) + 1-butanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	1.1654	0.7370	0.3769	0.4949
A_{21}	2.1603	0.1495	0.7313	1.1246
λ_{12}	0.8673			
λ_{21}	2.1293			
η_{12}	1.6306			
η_{21}	1.6306			
α			0.5739	
σ (kPa)	0.008	0.035	0.057	0.156
$\max \Delta P$ (kPa)	0.010	0.075	0.091	0.306

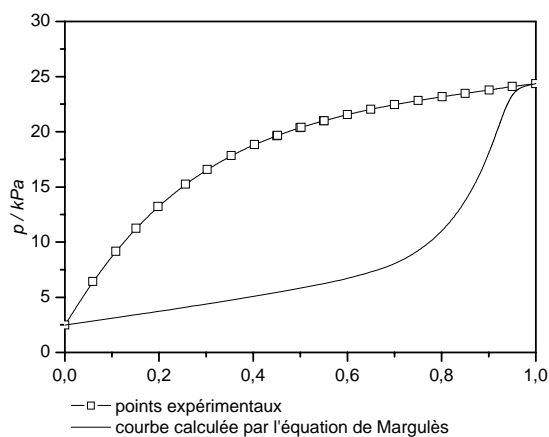


Figure 6 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires benzène (1) + 1-butanol (2) à 313.15 K.

Système binaire diisopropyléther + isobutanol à 313.15 K :

Tableau I-19

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
Diisopropyléther	37.120	145.000	-1687.797	-1610.042
isobutanol	4.008	94.000	-3773.424	-1610.042

Tableau I-20

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires diisopropyléther (1) + isobutanol (2) à 313.15K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	3.996	0.0
0.0582	0.5285	8.047	109.2
0.1047	0.6695	10.983	191.0
0.1562	0.7513	13.887	274.4
0.2026	0.7962	16.204	403.6
0.2497	0.8274	18.305	461.0
0.3012	0.8521	20.327	504.8
0.3486	0.8694	21.985	541.9
0.3998	0.8843	23.592	544.5
0.4041	0.8854	23.737	565.2
0.4445	0.8951	24.849	567.9
0.4511	0.8966	25.059	582.0
0.4993	0.9065	26.265	582.3
0.5013	0.9068	26.341	585.4
0.5492	0.9155	27.449	585.3
0.5516	0.9159	27.518	576.7
0.5998	0.9238	28.563	575.5
0.6037	0.9244	28.650	556.3
0.6484	0.9313	29.567	520.7
0.7004	0.9391	30.592	472.1
0.7506	0.9468	31.587	408.7
0.8008	0.9549	32.584	331.1
0.8502	0.9637	33.592	236.1
0.9006	0.9740	34.682	125.6
0.9505	0.9859	35.849	0.0
1.0000	1.0000	37.111	

Tableau I-21

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire diisopropyléther (1) + isobutanol (2) à 313.15 K

Binaire diisopropyléther (1) + isobutanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	1.2579	0.6505	0.4014	0.5683
A_{21}	2.1115	0.1768	0.6924	1.0065
λ_{12}	0.6985			
λ_{21}	1.8268			
η_{12}	1.2086			
η_{21}	1.2086			
α			0.5694	
σ (kPa)	0.012	0.044	0.053	0.173
$\max \Delta P$ (kPa)	0.018	0.092	0.098	0.310

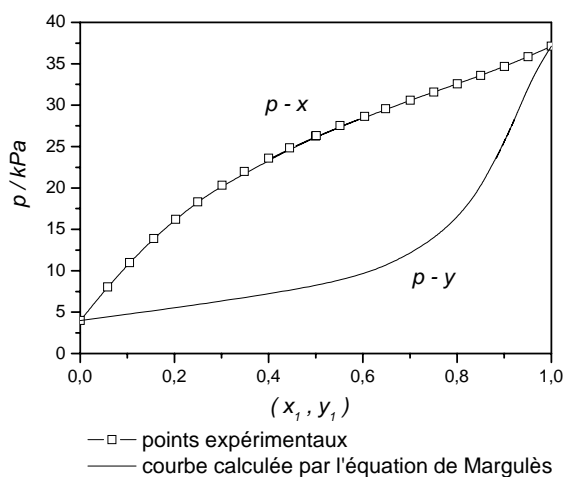


Figure 7 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires DIPE (1) + isobutanol (2) à 313.15 K.

Système binaire benzène + isobutanol à 313.15 K :

Tableau I-22

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
Benzène	24.386 24.369 ^(a) 24.320 ^(b)	91.000	-1310.539	-1056.035
isobutanol	4.008	94.000	-3773.424	-1056.035

(a) Tables TRC réf.[50]

(b) Reid et al. Réf.[51]

Tableau I-23

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires benzène (1) + isobutanol (2) à 313.15 K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	3.996	0.0
0.0584	0.5361	8.181	181.6
0.0982	0.6519	10.540	294.9
0.1500	0.7322	13.099	429.9
0.2072	0.7825	15.356	562.1
0.2539	0.8090	16.881	656.5
0.2995	0.8280	18.060	737.0
0.3496	0.8436	19.157	811.2
0.3991	0.8557	20.053	869.5
0.3996	0.8558	20.077	870.0
0.4488	0.8656	20.808	912.6
0.4495	0.8657	20.827	913.1
0.4995	0.8742	21.452	940.1
0.4994	0.8742	21.458	940.0
0.5492	0.8817	21.990	950.4
0.5495	0.8818	22.001	950.4
0.6013	0.8890	22.476	942.8
0.5990	0.8887	22.465	943.6
0.6488	0.8953	22.879	918.6
0.6995	0.9018	23.248	873.2
0.7491	0.9083	23.570	807.3
0.8001	0.9153	23.875	714.4
0.8553	0.9245	24.145	580.2
0.8990	0.9347	24.341	444.4
0.9518	0.9565	24.518	238.0
1.0000	1.0000	24.380	0.0

Tableau I-24

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire benzène (1) + isobutanol (2) à 313.15 K

Binaire benzène (1) + isobutanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	0.7410	0.8112	0.8115	0.4809
A_{21}	1.0373	0.4089	1.0788	1.3734
λ_{12}	-0.1638			
λ_{21}	-0.0872			
η_{12}	-0.4186			
η_{21}	-0.4186			
α			0.1209	
σ (kPa)	0.010	0.053	0.018	0.019
$\max \Delta P$ (kPa)	0.016	0.121	0.050	0.051

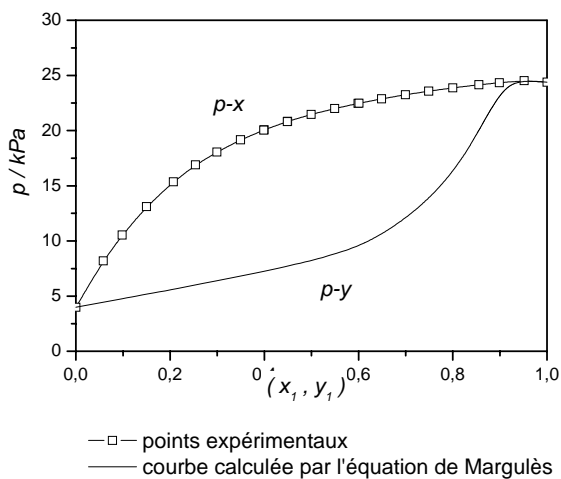


Figure 8 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires benzène (1) + isobutanol (2) à 313.15 K.

Système binaire benzène + 2-propanol à 313.15 K :

Tableau I-25 Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
benzène	24.386	91	-1310.539	-871
2-propanol	13.897	78	-1878.916	-871

Tableau I-26 Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires benzène (1) + 2-propanol (2) à 313.15 K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	13.905	0.0
0.0594	0.2828	18.356	211.0
0.0995	0.3826	20.618	338.8
0.1544	0.4707	23.014	496.2
0.1954	0.5158	24.383	600.2
0.2492	0.5594	25.783	720.0
0.2979	0.5889	26.739	811.7
0.3484	0.6128	27.503	889.7
0.3966	0.6315	28.071	948.1
0.4031	0.6338	28.125	954.7
0.4478	0.6483	28.525	992.3
0.4506	0.6492	28.544	994.1
0.4971	0.6628	28.859	1017.4
0.5001	0.6636	28.876	1018.4
0.5486	0.6768	29.141	1025.1
0.5501	0.6772	29.140	1025.0
0.5982	0.6898	29.326	1014.0
0.6003	0.6904	29.329	1013.1
0.6499	0.7033	29.455	982.2
0.7004	0.7166	29.529	929.9
0.7500	0.7304	29.523	856.2
0.8149	0.7509	29.381	721.6
0.8511	0.7655	29.201	624.4
0.9030	0.7965	28.689	452.9
0.9468	0.8455	27.679	272.6
1.0000	1.0000	24.396	0.0

Tableau I-27

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire benzène (1) + 2-propanol (2) à 313.15 K

Binaire benzène (1) + 2-propanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	1.4509	0.5469	0.3980	0.6271
A_{21}	2.2095	0.1817	0.6304	0.8901
λ_{12}	0.8271			
λ_{21}	1.9318			
η_{12}	1.2685			
η_{21}	1.2685			
α			0.5634	
σ (kPa)	0.006	0.057	0.042	0.207
$\max \Delta P$ (kPa)	0.010	0.154	0.107	0.527

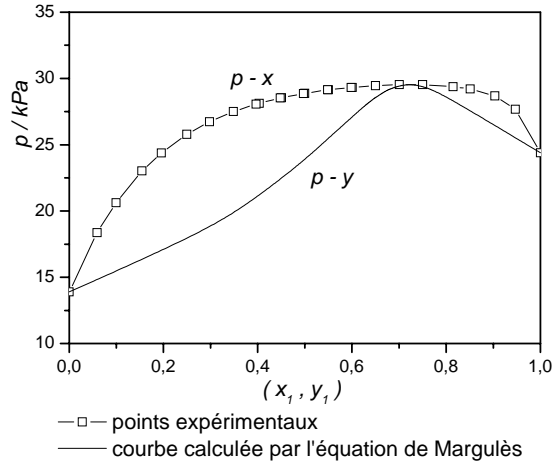


Figure 9: Pressions de vapeur totales des mélanges binaires benzène (1) + 2-propanol (2) à 313.15 K.

Système binaire DIPE + 2-butanol à 313.15 K :

Tableau I-28

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
DIPE	37.108	145	-1687.797	-1607.985
2-butanol	6.055	94	-3241.833	-1607.985

Tableau I-29

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires DIPE (1) + 2-butanol (2) à 313.15 K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	6.050	0.0
0.0558	0.4424	10.314	122.9
0.0999	0.5831	13.253	212.1
0.1537	0.6782	16.337	310.6
0.2025	0.7316	18.746	389.9
0.2508	0.7684	20.807	458.3
0.3007	0.7967	22.675	518.3
0.3516	0.8192	24.342	568.1
0.4010	0.8369	25.774	605.3
0.4000	0.8366	25.734	604.7
0.4504	0.8519	27.052	631.2
0.4507	0.8520	27.055	631.3
0.4998	0.8649	28.212	645.5
0.5009	0.8652	28.235	645.7
0.5495	0.8767	29.270	648.0
0.5529	0.8775	29.345	647.7
0.5925	0.8862	30.128	639.9
0.6030	0.8884	30.316	636.5
0.6515	0.8985	31.199	613.0
0.7006	0.9086	32.045	575.6
0.7506	0.9191	32.885	522.8
0.8005	0.9303	33.702	454.1
0.8519	0.9434	34.547	365.8
0.9003	0.9580	35.356	265.1
0.9531	0.9777	36.275	134.8
1.0000	1.0000	37.103	0.0

Tableau I-30

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire DIPE (1) + 2-butanol (2) à 313.15 K

Binaire diisopropyléther (1) + 2-butanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	0.8803	0.7503	0.5845	0.4794
A_{21}	1.1796	0.3911	0.7889	1.3447
λ_{12}	0.0096			
λ_{21}	0.1588			
η_{12}	-0.2729			
η_{21}	-0.2729			
α			0.6094	
σ (kPa)	0.005	0.016	0.013	0.064
$\max \Delta P$ (kPa)	0.008	0.030	0.040	0.103

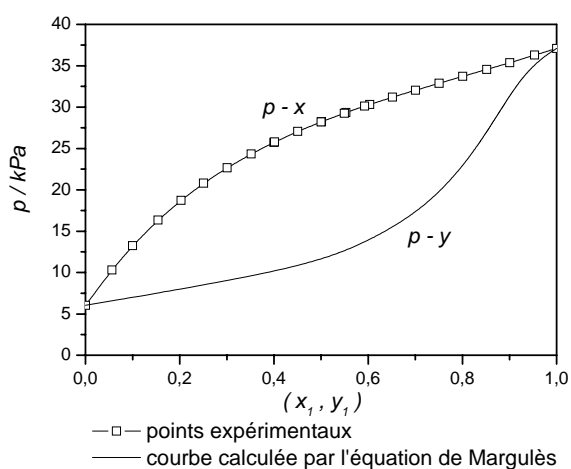


Figure 10 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires DIPE (1) + 2-butanol (2) à 313.15 K.

Système binaire benzène + 2-butanol à 313.15 K :

Tableau I-31

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15K.

	p_i^{sat}	v_i^L	B_{ii}	B_{ij}
Benzène	24.386	91	-1310.539	-1053.601
2-butanol	6.055	94	-3241.833	-1053.601

Tableau I-32

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides binaires benzène (1) + 2-butanol (2) à 313.15 K.

x_1	y_1	p	g^E
0.0000	0.0000	6.057	0.0
0.0594	0.4274	10.024	180.2
0.1087	0.5630	12.574	312.9
0.1457	0.6243	14.184	402.9
0.1958	0.6810	16.027	513.1
0.2552	0.7261	17.787	625.4
0.2978	0.7498	18.826	694.0
0.3486	0.7721	19.861	762.6
0.4022	0.7909	20.782	818.8
0.4006	0.7903	20.768	817.3
0.4476	0.8042	21.446	853.2
0.4507	0.8051	21.492	855.1
0.4997	0.8177	22.101	877.4
0.5011	0.8180	22.119	877.8
0.5486	0.8292	22.630	884.9
0.5507	0.8297	22.655	884.9
0.5989	0.8403	23.111	876.7
0.6015	0.8408	23.134	875.8
0.6513	0.8514	23.545	850.2
0.7028	0.8622	23.919	804.8
0.7554	0.8734	24.258	736.9
0.8020	0.8839	24.507	655.9
0.8522	0.8970	24.707	543.1
0.8994	0.9134	24.855	408.5
0.9521	0.9435	24.837	218.1
1.0000	1.0000	24.398	0.0

Tableau I-33

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC et l'équation de Margulès pour le système binaire benzène (1) + 2-butanol (2) à 313.15 K

Binaire benzène (1) + 2-butanol (2)				
	Margules	Wilson	NRTL	UNIQUAC
A_{12}	1.2439	0.6736	0.3865	0.6149
A_{21}	1.9499	0.2190	0.6415	0.9853
λ_{12}	0.8577			
λ_{21}	1.8142			
η_{12}	1.3643			
η_{21}	1.3643			
α			0.6506	
σ (kPa)	0.007	0.087	0.037	0.183
$\max \Delta P$ (kPa)	0.020	0.145	0.062	0.290

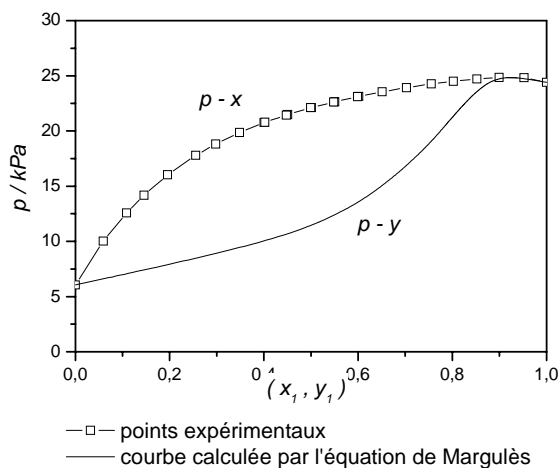


Figure 11 : Pressions de vapeur totales des mélanges binaires benzène (1) + 2-butanol (2) à 313.15 K.

Système ternaire diisopropyléther + 1-propanol + benzène à 313.15 K

Tableau I-34

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	Diisopropylether	1-butanol	benzène
p_{sat}	37.130	2.482	24.407
v_L	145	93	91
B_{ii}	-1687.80	-5179.49	-1293.40
B_{12}	-1607.17		
B_{13}	-1689.82		
B_{23}	-1045.602		

Tableau I-35

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (J.mol⁻¹) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1) + 1-propanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	p	g^E
0,2908	0,6841	0,7349	0,2151	24,583	606,3
0,2836	0,6673	0,6938	0,2104	24,822	635,8
0,2685	0,6317	0,6139	0,2007	25,279	694,7
0,2537	0,5967	0,5443	0,1920	25,660	747,7
0,2389	0,5617	0,4828	0,1841	25,984	794,7
0,2240	0,5266	0,4283	0,1770	26,251	835,1
0,2092	0,4915	0,3803	0,1708	26,470	867,7
0,1942	0,4563	0,3373	0,1652	26,643	892,2
0,1793	0,4211	0,2991	0,1601	26,774	907,3
0,1644	0,3862	0,2648	0,1553	26,868	912,7
0,1495	0,3510	0,2334	0,1508	26,935	907,7
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	37,106	0,0
0,7006	0,2994	0,8916	0,1084	32,964	633,0
0,6840	0,2923	0,8686	0,1074	32,864	636,4
0,6666	0,2849	0,8449	0,1065	32,728	639,6
0,6313	0,2697	0,7968	0,1047	32,467	644,6
0,5964	0,2548	0,7501	0,1031	32,201	647,3
0,5612	0,2397	0,7039	0,1015	31,924	647,4

Tableau I-35 (suite)

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1) + 1-propanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	p	g^E
0,5265	0,2249	0,6592	0,1000	31,648	644,7
0,4908	0,2096	0,6141	0,0985	31,349	638,8
0,4558	0,1946	0,5708	0,0970	31,056	629,6
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	24,389	0,0
0,3002	0,0000	0,4057	0,0000	29,500	99,4
0,2924	0,0258	0,3864	0,0301	29,611	209,0
0,2852	0,0499	0,3724	0,0509	29,595	301,7
0,2701	0,1004	0,3512	0,0806	29,400	469,1
0,2550	0,1507	0,3366	0,0999	29,088	603,4
0,2399	0,2010	0,3255	0,1141	28,738	709,4
0,2245	0,2522	0,3162	0,1260	28,343	791,6
0,2098	0,3012	0,3083	0,1361	27,929	848,6
0,1948	0,3513	0,3007	0,1462	27,464	887,0
0,1798	0,4013	0,2932	0,1564	26,951	907,1
0,1647	0,4514	0,2857	0,1672	26,372	910,1
0,1497	0,5014	0,2781	0,1791	25,717	897,2
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	37,119	0,0
0,1681	0,5823	0,3556	0,1968	24,904	815,9
0,2222	0,5444	0,4375	0,1814	26,029	820,9
0,2755	0,5071	0,5058	0,1681	27,068	820,7
0,3289	0,4697	0,5646	0,1563	28,043	814,5
0,3810	0,4332	0,6142	0,1459	28,925	801,9
0,4323	0,3973	0,6572	0,1365	29,745	782,6
0,4807	0,3634	0,6935	0,1280	30,477	757,7
0,5016	0,3487	0,7081	0,1245	30,794	744,8
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	24,389	0,0
0,0000	0,3000	0,0000	0,1617	25,462	930,1
0,0347	0,2896	0,0535	0,1546	25,917	904,7
0,0578	0,2827	0,0881	0,1502	26,239	888,0
0,0999	0,2700	0,1488	0,1425	26,805	857,5
0,1508	0,2547	0,2185	0,1338	27,482	820,2
0,2002	0,2399	0,2822	0,1259	28,129	783,3
0,2499	0,2250	0,3425	0,1183	28,769	745,4
0,2999	0,2100	0,3999	0,1110	29,397	706,2
0,3501	0,1949	0,4544	0,1038	30,014	665,6
0,3999	0,1800	0,5056	0,0968	30,600	623,9
0,4506	0,1648	0,5554	0,0897	31,196	580,1
0,5000	0,1499	0,6017	0,0828	31,770	536,0

Tableau I-36

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC, Wohl et Margulès pour le système ternaire diisopropyléther (1) + 1-propanol (2) + benzène (3) à 313.15 K

Coefficients	Ternaire Diisopropyléther (1) + 1-propanol (2) + benzène (3)			
	Wohl	Wilson	NRTL	UNIQUAC
C_0	2,6116			0,3623
C_1	0,6010			1,4587
C_2	-0,7556			1,3957
A_{12}		0,7143	1,0227	0,6341
A_{21}		0,3522	0,3276	1,2473
A_{13}		0,3373	-0,6640	0,3554
A_{31}		1,7631	1,0676	
A_{23}		0,1747	0,7053	
A_{32}		0,5815	1,6628	
α_{12}			0,4516	
α_{13}			0,3000	
α_{23}			0,5369	
σ (kPa)	0,027	0,057	0,038	0,045
$\max \Delta P$ (kPa)	0,052	0,221	0,120	0,188

Système ternaire diisopropyléther + 1-butanol + benzène à 313.15 K

Tableau I-37

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	Diisopropyléther	1-butanol	Benzène
p_{sat}	37.130	2.482	24.407
v_L	145	93	91
B_{ii}	-1687.80	-5179.49	-1293.40
B_{12}	-1607.17		
B_{13}	-1689.82		
B_{23}	-1045.602		

Tableau I-38

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1)+1-butanol (2)+benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	p	g^E
1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	37.116	0.0
0.6992	0.3008	0.9607	0.0393	30.394	577.2
0.6818	0.2934	0.9345	0.0389	30.290	581.1
0.6643	0.2859	0.9083	0.0385	30.205	584.6
0.6310	0.2715	0.8590	0.0378	30.021	589.9
0.5951	0.2560	0.8067	0.0371	29.816	593.5
0.5594	0.2407	0.7558	0.0364	29.606	594.5
0.5247	0.2257	0.7072	0.0357	29.393	592.9
0.4893	0.2105	0.6585	0.0350	29.177	588.4
0.4547	0.1956	0.6119	0.0343	28.948	581.0
0.4198	0.1805	0.5655	0.0336	28.709	570.1
0.3846	0.1654	0.5196	0.0328	28.464	555.5
0.3500	0.1505	0.4749	0.0319	28.210	537.2
0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	2.510	0.0
0.3006	0.6994	0.9060	0.0940	19.931	501.4
0.2904	0.6754	0.8326	0.0901	20.358	541.2
0.2855	0.6643	0.8002	0.0884	20.550	559.4
0.2707	0.6296	0.7076	0.0832	21.128	613.1
0.2557	0.5945	0.6247	0.0784	21.660	663.2
0.2406	0.5594	0.5520	0.0742	22.130	708.1
0.2240	0.5206	0.4817	0.0701	22.587	750.7
0.2106	0.4895	0.4321	0.0672	22.907	778.7
0.1945	0.4518	0.3787	0.0640	23.238	804.7
0.1806	0.4195	0.3378	0.0615	23.483	819.5
0.1648	0.3829	0.2960	0.0589	23.719	827.2
0.1506	0.3498	0.2619	0.0567	23.900	825.3
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	24.384	0.0
0.3032	0.0000	0.4088	0.0000	29.508	99.8
0.2953	0.0259	0.3977	0.0096	29.023	200.7
0.2881	0.0497	0.3892	0.0165	28.575	284.5
0.2729	0.0999	0.3753	0.0271	27.786	436.0
0.2578	0.1497	0.3649	0.0345	27.096	556.3
0.2425	0.2003	0.3567	0.0404	26.439	651.7
0.2123	0.3000	0.3436	0.0501	25.149	772.9
0.1972	0.3498	0.3377	0.0548	24.468	804.8
0.1820	0.4000	0.3319	0.0597	23.733	820.1
0.1666	0.4505	0.3261	0.0651	22.932	819.8

Tableau I-38 (suite)

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (/ kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1)+1-butanol (2)+benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	p	g^E
0.1516	0.5003	0.3202	0.0711	22.056	805.1
0.9999	0.0000	0.9999	0.0000	37.131	0.048
0.7000	0.0000	0.7653	0.0000	34.196	80.6
0.6832	0.0240	0.7589	0.0060	33.576	157.0
0.6653	0.0496	0.7530	0.0115	32.963	232.0
0.6308	0.0989	0.7435	0.0201	31.907	358.4
0.5954	0.1494	0.7357	0.0270	30.939	465.1
0.5598	0.2003	0.7292	0.0328	30.031	551.2
0.5237	0.2518	0.7235	0.0379	29.147	618.0
0.4897	0.3004	0.7186	0.0425	28.305	663.8
0.4545	0.3507	0.7138	0.0472	27.404	695.1
0.4198	0.4003	0.7091	0.0520	26.474	711.0
0.3847	0.4505	0.7041	0.0572	25.462	713.1
0.3497	0.5004	0.6988	0.0631	24.369	702.1
0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	2.504	0.0
0.0000	0.6922	0.0000	0.1126	16.765	706.7
0.0328	0.6695	0.0959	0.1053	17.583	711.9
0.0569	0.6528	0.1613	0.1002	18.204	716.0
0.1044	0.6199	0.2766	0.0908	19.403	724.0
0.1548	0.5849	0.3801	0.0821	20.700	731.4
0.1988	0.5544	0.4568	0.0755	21.773	735.9
0.2485	0.5200	0.5303	0.0690	22.931	738.1
0.2980	0.4857	0.5923	0.0634	24.024	736.2
0.3480	0.4511	0.6458	0.0583	25.072	729.7
0.3987	0.4160	0.6925	0.0538	26.083	717.6
0.4503	0.3803	0.7339	0.0496	27.062	699.1
0.4985	0.3469	0.7680	0.0460	27.940	675.8
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	24.392	0.0
0.0000	0.3006	0.0000	0.0606	22.478	855.6
0.0336	0.2905	0.0577	0.0577	22.977	832.6
0.0516	0.2851	0.0876	0.0562	23.260	820.4
0.1139	0.2663	0.1860	0.0514	24.236	778.4
0.1489	0.2558	0.2376	0.0490	24.780	754.9
0.1999	0.2404	0.3085	0.0456	25.565	720.2
0.2517	0.2249	0.3755	0.0424	26.351	684.2
0.2991	0.2106	0.4327	0.0396	27.045	650.5
0.3491	0.1955	0.4891	0.0368	27.777	614.0
0.3962	0.1814	0.5389	0.0342	28.451	578.5
0.4497	0.1653	0.5921	0.0313	29.214	536.9
0.4999	0.1502	0.6390	0.0287	29.924	496.3

Tableau I-39

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC, Wohl et Margulès pour le système ternaire diisopropyléther (1) + 1-butanol (2) + benzène (3) à 313.15 K

Coefficients	Ternaire Diisopropyléther (1) + 1-butanol (2) + benzène (3)			
	Wohl	Wilson	NRTL	UNIQUAC
C_0	2.3010			
C_1	0.6405			
C_2	-0.5453			
A_{12}		0.8346	1.0304	0.4257
A_{21}		0.3398	0.2149	1.4427
A_{13}		0.3576	-0.6510	1.3406
A_{31}		1.7258	1.0381	0.6748
A_{23}		0.1753	0.5856	1.2033
A_{32}		0.6971	1.6119	0.4428
α_{12}			0.4910	
α_{13}			0.3000	
α_{23}			0.5739	
$\sigma(kPa)$	0.032	0.059	0.042	0.048
$max \Delta P(kPa)$	0.069	0.237	0.154	0.181

Système ternaire diisopropyléther + isobutanol + benzène

Tableau I-40

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	Diisopropyléther	Isobutanol	benzène
p_{sat}	37.108	4.008	24.386
v_L	145.000	94.000	91.000
B_{ii}	-1687.80	-3773.42	-1310.54
B_{12}	-1610.04		
B_{13}	-1700.98		
B_{23}	-1056.035		

Tableau I-41

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1)+isobutanol (2)+ benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	P	g^E
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	37,093	0,0
0,6870	0,3130	0,9371	0,0629	30,321	531,3
0,6699	0,3052	0,9101	0,0623	30,242	538,5
0,6534	0,2976	0,8844	0,0617	30,190	544,8
0,6192	0,2821	0,8323	0,0606	30,029	556,3
0,5850	0,2664	0,7813	0,0595	29,859	565,2
0,5513	0,2511	0,7326	0,0584	29,683	571,3
0,5163	0,2351	0,6831	0,0574	29,500	574,5
0,4812	0,2191	0,6347	0,0563	29,303	574,3
0,4458	0,2030	0,5872	0,0551	29,092	570,4
0,4128	0,1879	0,5438	0,0541	28,886	563,1
0,3781	0,1721	0,4992	0,0528	28,652	551,3
0,3440	0,1566	0,4563	0,0516	28,419	535,4
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	4,015	0,0
0,3027	0,6973	0,8527	0,1473	20,387	462,5
0,2924	0,6735	0,7796	0,1410	20,885	508,9
0,2855	0,6576	0,7346	0,1370	21,206	538,7
0,2728	0,6281	0,6586	0,1302	21,747	591,0
0,2553	0,5876	0,5684	0,1220	22,397	656,3
0,2409	0,5545	0,5050	0,1162	22,860	703,3
0,2276	0,5238	0,4531	0,1114	23,231	741,0
0,2124	0,4886	0,4009	0,1065	23,597	776,8
0,1959	0,4506	0,3514	0,1018	23,942	805,9
0,1811	0,4164	0,3121	0,0980	24,194	822,9
0,1670	0,3841	0,2784	0,0946	24,393	830,6
0,1518	0,3490	0,2453	0,0911	24,580	829,1
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	24,381	0,0
0,3015	0,0000	0,4071	0,0000	29,497	99,5
0,2941	0,0246	0,3940	0,0141	29,150	192,2
0,2865	0,0498	0,3828	0,0256	28,769	278,6
0,2714	0,1000	0,3651	0,0426	28,084	426,9
0,2565	0,1495	0,3517	0,0547	27,471	545,7
0,2447	0,1884	0,3430	0,0624	27,005	622,0
0,2261	0,2501	0,3310	0,0729	26,272	715,5
0,2109	0,3007	0,3223	0,0807	25,653	769,5
0,1959	0,3504	0,3141	0,0881	25,011	804,7
0,1807	0,4009	0,3060	0,0959	24,336	823,6
0,1658	0,4504	0,2981	0,1040	23,609	826,8
0,1506	0,5005	0,2900	0,1129	22,807	815,5

Tableau I-41 (suite)

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1)+isobutanol (2)+ benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	p	g^E
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	37,136	0,0
0,7004	0,0000	0,7657	0,0000	34,207	80,5
0,6815	0,0271	0,7555	0,0099	33,604	159,2
0,6476	0,0754	0,7401	0,0244	32,601	283,8
0,6251	0,1075	0,7315	0,0324	31,989	355,9
0,5959	0,1492	0,7217	0,0414	31,217	437,5
0,5610	0,1990	0,7116	0,0507	30,351	518,1
0,5252	0,2502	0,7023	0,0591	29,479	582,9
0,4899	0,3006	0,6937	0,0670	28,613	630,1
0,4553	0,3500	0,6856	0,0745	27,747	661,4
0,4199	0,4006	0,6773	0,0825	26,817	679,0
0,3847	0,4508	0,6686	0,0909	25,836	683,1
0,3499	0,5005	0,6594	0,1002	24,787	674,6
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	4,015	0,0
0,0000	0,6935	0,0000	0,1696	18,247	748,3
0,0317	0,6715	0,0800	0,1606	18,873	745,6
0,0585	0,6529	0,1441	0,1532	19,426	743,9
0,1051	0,6205	0,2470	0,1409	20,422	741,4
0,1546	0,5862	0,3430	0,1290	21,495	738,4
0,2026	0,5528	0,4241	0,1185	22,525	734,1
0,2514	0,5189	0,4956	0,1090	23,543	727,6
0,3023	0,4836	0,5600	0,1001	24,579	717,7
0,3500	0,4505	0,6126	0,0926	25,511	704,8
0,4003	0,4156	0,6612	0,0853	26,461	687,0
0,4516	0,3801	0,7048	0,0785	27,390	663,7
0,5001	0,3464	0,7416	0,0724	28,237	636,6
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	24,365	0,0
0,0000	0,3009	0,0000	0,0982	23,226	873,7
0,0296	0,2920	0,0472	0,0940	23,638	849,4
0,0517	0,2853	0,0817	0,0911	23,954	831,6
0,1013	0,2704	0,1565	0,0847	24,655	792,1
0,1546	0,2543	0,2324	0,0783	25,420	750,3
0,2029	0,2398	0,2973	0,0729	26,106	712,7
0,2504	0,2255	0,3577	0,0679	26,779	675,5
0,3007	0,2103	0,4179	0,0628	27,481	636,1
0,3511	0,1952	0,4747	0,0579	28,178	596,1
0,4007	0,1802	0,5274	0,0533	28,860	556,2
0,4509	0,1651	0,5779	0,0487	29,546	515,1

Tableau I-42

Coefficients	Ternaire Diisopropyléther (1) + isobutanol (2) + benzène (3)			
	Wohl	Wilson	NRTL	UNIQUAC
C_0	2.1822			
C_1	0.6538			
C_2	-0.4358			
A_{12}		0.8279	1.8293	0.4662
A_{21}		0.3996	-0.6995	1.3989
A_{13}		0.3788	-0.6234	1.2626
A_{31}		1.6794	0.9980	0.7328
A_{23}		0.1966	0.6878	1.1095
A_{32}		0.6249	1.5279	0.4950
α_{12}			0.1217	
α_{13}			0.3000	
α_{23}			0.5694	
$\sigma(kPa)$	0.023	0.051	0.036	0.042
$max \Delta P(kPa)$	0.040	0.174	0.109	0.146

Système ternaire diisopropyléther + 2-propanol + benzène**Tableau I-43**

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	Diisopropyléther	2-propanol	benzène
p_{sat}	37.108	13.897	24.386
v_L	145.000	78	91.000
B_{ii}	-1687.80	-1878.92	-1310.54
B_{12}	-1381.86		
B_{13}	-1700.98		
B_{23}	-871		

Tableau I-44

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1)+2-propanol (2)+benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	P	g^E
1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	37,109	0.0
0,7003	0,2996	0,8033	0,1966	37,131	682,2
0,6767	0,2895	0,7742	0,1951	36,952	686,8
0,6600	0,2823	0,7537	0,1940	36,787	689,4
0,6256	0,2676	0,7124	0,1920	36,434	692,9
0,5913	0,2529	0,6719	0,1902	36,074	693,6
0,5563	0,2378	0,6314	0,1883	35,704	691,2
0,5218	0,2231	0,5924	0,1864	35,330	685,5
0,4873	0,2083	0,5542	0,1843	34,942	676,3
0,4529	0,1936	0,5169	0,1821	34,552	663,5
0,4185	0,1789	0,4803	0,1797	34,147	646,8
0,3872	0,1655	0,4474	0,1772	33,762	628,2
0,3486	0,1490	0,4073	0,1736	33,271	600,1
0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	13,895	0.0
0,3016	0,6983	0,6492	0,3507	30,658	625,4
0,2943	0,6815	0,6148	0,3447	30,800	657,9
0,2868	0,6641	0,5812	0,3385	30,953	690,1
0,2708	0,6268	0,5152	0,3260	31,214	754,4
0,2566	0,5937	0,4635	0,3159	31,385	805,1
0,2415	0,5588	0,4149	0,3064	31,502	851,3
0,2265	0,5239	0,3717	0,2979	31,578	889,3
0,2113	0,4888	0,3329	0,2903	31,600	918,8
0,1963	0,4538	0,2982	0,2834	31,594	938,7
0,1812	0,4189	0,2668	0,2770	31,546	948,7
0,1663	0,3843	0,2382	0,2710	31,478	948,5
0,1510	0,3489	0,2113	0,2649	31,364	937,2
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	24,374	0.0
0,3010	0.0000	0,4065	0.0000	29,514	99,5
0,2937	0,0240	0,3786	0,0563	30,543	204,1
0,2858	0,0505	0,3564	0,1001	31,278	309,2
0,2713	0,0984	0,3296	0,1514	32,000	473,8
0,2561	0,1489	0,3112	0,1853	32,273	615,8
0,2407	0,2003	0,2978	0,2092	32,324	730,5
0,2258	0,2496	0,2874	0,2272	32,258	815,5
0,2106	0,3003	0,2781	0,2432	32,099	880,0
0,1956	0,3503	0,2696	0,2579	31,867	923,0
0,1808	0,3992	0,2613	0,2722	31,579	946,7
0,1654	0,4504	0,2525	0,2877	31,200	953,4

Tableau I-44 (suite)

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1)+2-propanol (2)+benzène (3)

0,1505	0,5000	0,2438	0,3036	30,755	943,2
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	37,128	0,0
0,7163	0,0000	0,7786	0,0000	34,357	77,3
0,6982	0,0252	0,7452	0,0408	34,943	171,1
0,6802	0,0503	0,7192	0,0725	35,343	256,9
0,6422	0,1035	0,6791	0,1208	35,751	415,9
0,6096	0,1489	0,6549	0,1495	35,817	528,8
0,5725	0,2007	0,6338	0,1744	35,714	634,2
0,5370	0,2503	0,6174	0,1936	35,506	713,2
0,5010	0,3005	0,6031	0,2106	35,201	773,3
0,4652	0,3505	0,5899	0,2262	34,835	814,5
0,4296	0,4002	0,5772	0,2416	34,391	838,4
0,3936	0,4505	0,5642	0,2576	33,860	846,4
0,3580	0,5002	0,5506	0,2744	33,246	839,0
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	13,891	0,0
0,0000	0,7019	0,0000	0,4110	26,718	811,9
0,0326	0,6790	0,0695	0,3927	27,490	824,8
0,0579	0,6612	0,1199	0,3789	28,074	834,2
0,0991	0,6322	0,1952	0,3579	28,976	848,1
0,1519	0,5951	0,2806	0,3334	30,063	862,5
0,2001	0,5613	0,3480	0,3136	30,974	871,3
0,2497	0,5264	0,4089	0,2952	31,835	875,4
0,2993	0,4916	0,4624	0,2788	32,632	873,7
0,3499	0,4560	0,5108	0,2635	33,371	865,6
0,4002	0,4207	0,5539	0,2494	34,041	850,6
0,4496	0,3860	0,5923	0,2363	34,644	828,7
0,4997	0,3509	0,6282	0,2234	35,203	799,0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	24,376	0,0
0,0000	0,2996	0,0000	0,2833	29,514	929,9
0,0253	0,2920	0,0361	0,2753	29,847	915,7
0,0561	0,2827	0,0785	0,2660	30,251	898,0
0,1014	0,2691	0,1378	0,2532	30,818	870,8
0,1524	0,2538	0,2007	0,2398	31,431	838,6
0,1997	0,2397	0,2556	0,2281	31,963	806,9
0,2520	0,2240	0,3133	0,2157	32,527	769,9
0,3005	0,2095	0,3640	0,2045	33,016	733,7
0,3498	0,1947	0,4136	0,1933	33,491	694,9
0,3999	0,1797	0,4620	0,1819	33,948	653,4
0,4493	0,1649	0,5082	0,1706	34,372	610,6
0,4997	0,1498	0,5541	0,1588	34,777	565,0

Tableau I-45

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC, Wohl et Margulès pour le système ternaire diisopropyléther (1) + 2-propanol (2) + benzène (3) à 313.15 K

Coefficients	Ternaire Diisopropyléther (1) + 2-propanol (2) + benzène (3)			
	Wohl	Wilson	NRTL	UNIQUAC
C_0	2.9771			
C_1	0.4020			
C_2	-1.0078			
A_{12}		0.6747	1.0802	0.3474
A_{21}		0.3254	0.3924	1.4564
A_{13}		0.3822	-0.5237	1.1660
A_{31}		1.6639	0.8434	0.8082
A_{23}		0.1965	0.8469	1.1436
A_{32}		0.5300	1.5884	0.4113
α_{12}			0.4516	
α_{13}			0.3000	
α_{23}			0.5634	
$\sigma(kPa)$	0.029	0.030	0.022	0.047
$max \Delta P(kPa)$	0.054	0.099	0.048	0.178

Système ternaire diisopropylether + 2-butanol + benzène

Tableau I-46

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p_i^{sat} (kPa), volumes molaires v_i^L (cm³/mol.) et second coefficients du viriel B_{ii} (cm³/mol.); B_{ij} (cm³/mol.) des constituants purs à T=313.15 K.

	Diisopropyléther	2-butanol	benzène
p_{sat}	37.108	6.055	24.386
v_L	145	94	91
B_{ii}	-1687.80	-3241.83	-131054
B_{12}	-1687.80		
B_{13}	-1700.98		
B_{23}	-1053.60		

Tableau I-47

Valeurs expérimentales de la pression de vapeur p (kPa) et l'enthalpie libre molaire d'excès g^E ($J.mol^{-1}$) des mélanges liquides ternaires diisopropyléther (1) + 2-butanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

x_1	x_2	y_1	y_2	P	g^E
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	37,141	0
0,7018	0,2982	0,9087	0,0913	32,125	574,5
0,6853	0,2912	0,8856	0,0905	32,014	578,5
0,6662	0,2831	0,8593	0,0895	31,891	581,8
0,6317	0,2684	0,8120	0,0879	31,664	587,0
0,5969	0,2536	0,7653	0,0862	31,422	590,1
0,5623	0,2388	0,7197	0,0846	31,176	590,8
0,5273	0,2239	0,6746	0,0830	30,917	588,6
0,4922	0,2090	0,6303	0,0813	30,657	583,5
0,4562	0,1937	0,5857	0,0795	30,375	574,7
0,4209	0,1787	0,5428	0,0777	30,087	562,5
0,3862	0,1640	0,5012	0,0757	29,791	546,7
0,3509	0,1489	0,4593	0,0736	29,480	526,4
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	6,061	0,0
0,3025	0,6975	0,7975	0,2025	22,727	520,3
0,2921	0,6734	0,7356	0,1954	23,107	560,6
0,2871	0,6620	0,7080	0,1921	23,276	579,0
0,2703	0,6231	0,6218	0,1814	23,791	637,7
0,2574	0,5931	0,5632	0,1738	24,139	678,4
0,2424	0,5585	0,5028	0,1658	24,486	719,8
0,2271	0,5231	0,4483	0,1585	24,787	755,2
0,2118	0,4879	0,4000	0,1518	25,042	783,1
0,1969	0,4534	0,3577	0,1458	25,253	802,6
0,1815	0,4180	0,3186	0,1402	25,427	814,1
0,1667	0,3837	0,2842	0,1349	25,555	816,4
0,1527	0,3516	0,2544	0,1302	25,657	810,2
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	24,391	0,0
0,3005	0,0000	0,4060	0,0000	29,503	99,4
0,2931	0,0247	0,3922	0,0211	29,395	192,1
0,2857	0,0491	0,3812	0,0375	29,218	275,8
0,2705	0,0998	0,3640	0,0622	28,792	425,0
0,2556	0,1495	0,3517	0,0793	28,342	543,0
0,2407	0,1992	0,3419	0,0928	27,872	636,5
0,2254	0,2501	0,3334	0,1046	27,356	709,7
0,2103	0,3004	0,3256	0,1154	26,809	761,9
0,1954	0,3500	0,3182	0,1259	26,221	795,8
0,1805	0,3995	0,3107	0,1366	25,602	813,8
0,1652	0,4502	0,3029	0,1484	24,898	816,9
0,1513	0,4965	0,2954	0,1601	24,192	807,1

Tableau 47 (suite)

1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	37,120	0,0
0,7020	0,0000	0,7670	0,0000	34,207	80,2
0,6843	0,0252	0,7537	0,0150	33,856	159,3
0,6673	0,0494	0,7427	0,0272	33,509	229,3
0,6315	0,1005	0,7240	0,0480	32,795	359,1
0,5972	0,1492	0,7100	0,0634	32,120	461,8
0,5680	0,1909	0,7001	0,0745	31,546	534,2
0,5272	0,2489	0,6881	0,0879	30,730	613,4
0,4915	0,2999	0,6786	0,0987	29,984	663,7
0,4554	0,3513	0,6694	0,1093	29,196	697,7
0,4213	0,3999	0,6607	0,1197	28,393	715,5
0,3861	0,4500	0,6514	0,1310	27,507	720,2
0,3512	0,4997	0,6413	0,1433	26,549	712,0
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	6,062	0,0
0,0000	0,6966	0,0000	0,2474	18,951	702,3
0,0322	0,6742	0,0863	0,2321	19,820	710,4
0,0595	0,6551	0,1535	0,2199	20,527	717,1
0,1024	0,6252	0,2480	0,2025	21,620	726,9
0,1566	0,5875	0,3501	0,1832	22,963	736,9
0,2005	0,5568	0,4206	0,1696	23,993	742,3
0,2506	0,5219	0,4897	0,1560	25,092	744,8
0,3035	0,4850	0,5523	0,1435	26,184	742,3
0,3499	0,4527	0,5999	0,1337	27,086	735,4
0,4000	0,4177	0,6454	0,1240	28,017	722,5
0,4498	0,3831	0,6855	0,1152	28,873	703,7
0,5001	0,3481	0,7220	0,1068	29,709	678,2
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	24,378	0,0
0,0000	0,2991	0,0000	0,1382	23,894	806,9
0,0348	0,2887	0,0593	0,1312	24,489	790,4
0,0515	0,2837	0,0865	0,1281	24,771	782,2
0,1003	0,2691	0,1617	0,1195	25,572	757,5
0,1517	0,2537	0,2345	0,1114	26,375	729,7
0,1994	0,2394	0,2971	0,1044	27,090	702,3
0,2499	0,2243	0,3587	0,0976	27,821	671,6
0,2996	0,2094	0,4155	0,0911	28,517	639,5
0,3495	0,1945	0,4692	0,0849	29,188	605,4
0,3993	0,1796	0,5198	0,0789	29,841	569,6
0,4498	0,1645	0,5686	0,0729	30,492	531,5
0,4999	0,1495	0,6147	0,0670	31,123	491,8

Tableau I-48

Paramètres d'ajustement en utilisant les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC , Wohl et Margulès pour le système ternaire diisopropyléther (1) + 2-butanol (2) + benzène (3) à 313.15 K

Coefficients	Ternaire Diisopropyléther (1) + 2-butanol (2) + benzène (3)			
	Wohl	Wilson	NRTL	UNIQUAC
C_0	2.5898			
C_1	0.3252			
C_2	-0.9546			
A_{12}		0.8001	0.9060	0.4427
A_{21}		0.3600	0.3733	1.4114
A_{13}		0.3739	-0.5655	1.2008
A_{31}		1.6776	0.9025	0.7800
A_{23}		0.2180	0.7098	1.1299
A_{32}		0.6820	1.4305	0.5082
α_{12}			0.6094	
α_{13}			0.3000	
α_{23}			0.6506	
$\sigma(kPa)$	0.031	0.033	0.013	0.049
$max \Delta P(kPa)$	0.057	0.094	0.033	0.171

I-4 Enthalpies molaires d'excès

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges liquides binaires et ternaires ont été mesurées au moyen d'un calorimètre commercial, à flux thermique, de type C80

(Setaram, France), dans lequel on mesure le flux de chaleur dégagé ou absorbé par une transformation suivant le principe développé par Calvet [52]. Cet appareil, muni d'un dispositif d'agitation par retournement, de deux cellules en acier inoxydable, utilisées dans une large gamme de température (jusqu'à 200°C environ) valeur limitée par la résistance des joints susceptibles de résister à une pression de vapeur des réactifs de plus de 10 bars , s'est avéré bien adapté à l'étude des chaleurs de mélange en milieu liquide [53-57].

I-4-1 Contrôle de l'appareil

Le calorimètre C80 largement décrit dans la littérature [57] se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant une base rectangulaire. Il est relié à une rampe de mesure et comprend deux cellules à deux compartiments, une, servant de mesure et l'autre de référence. L'étalonnage de l'appareil a été fait par effet joule. Nous avons vérifié sa précision sur le système benzène + cyclohexane à 298.15 K . Les résultats obtenus (**Tableau I-49**), sont en bon accord avec ceux de la littérature [55 , 56].

I-4-2 Mode opératoire

I-4-2-1 Enthalpies molaires d'excès des systèmes liquides binaires

La cellule de référence contenant le produit majoritaire (composé pur du mélange binaire étudié) est placée dans l'un des compartiments du calorimètre. Dans l'autre compartiment, est introduite la cellule de mesure contenant les deux constituants. Pour un domaine de concentration compris entre 0 et 1, nous faisons varier la quantité du produit majoritaire placé dans le compartiment supérieur de la cellule de mesure, dans le compartiment inférieur, nous plaçons le produit minoritaire.

L'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par un opercule recouvert de mercure. Les masses des produits contenus dans la cellule de référence et de mesure doivent être voisines.

La température est stabilisée par une régulation de température de type PID régulant à $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

Une fois l'équilibre atteint, on déclenche le dispositif à retournement pour effectuer le mélange.

I-4-2-2 Enthalpies molaires d'excès des systèmes liquides ternaires

Un mélange binaire de composition connue est introduit dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure. Ce compartiment est ensuite fermé par l'opercule sur lequel on ajoute quelques gouttes de mercure. Le troisième constituant est placé dans le compartiment supérieur de la cellule. Une fois l'équilibre thermique atteint, on déclenche le système à retournement pour effectuer le mélange.

Les systèmes ternaires ont été mesurés suivant des lignes de dilution tel que le rapport x_1/x_2 soit constant. Ces lignes partent d'un sommet du triangle des compositions vers le côté opposé à ce sommet.

I-4-3 Résultats expérimentaux

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges liquides binaires et ternaires ont été mesurées à 303.15 K, 1 atm et sont calculées par la relation suivante :

$$h^E = \frac{kN}{n_t} \quad (\text{I.14})$$

avec k : constante d'étalonnage du calorimètre.

N : nombre de points donné par l'imprimante.

$n_t = \sum_i n_i$ nombre de moles total des constituants du mélange.

I-4-3-1 Systèmes binaires

Les valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , des mélanges liquides binaires sont rassemblées dans les **Tableaux I-49 à I-63**. Elles sont lissées par une équation type Redlich-Kister [26] à n paramètres de la forme :

$$h^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (\text{I.15})$$

l'écart standard de l'ajustement est calculé par la relation

$$\sigma(h^E) = \left[\sum_{i=1}^n (h_{\text{exp}}^E - h_{\text{cal}}^E) / (n - p) \right]^{1/2} \quad (\text{I.16})$$

avec n : nombre de mesures

p : nombre de paramètres de l'équation de lissage.

Les coefficients d'ajustement A_i de chaque binaire ainsi que les déviations standard σ sont consignés le **Tableau I-64** .

I-4-3-2 Systèmes ternaires

L'enthalpie molaire d'excès des systèmes ternaires contenant diisopropyléther, benzène, cyclohexane, toluène , n heptane, est calculée par l'équation suivante :

$$h_{123}^E = h_{12+3}^E + (1 - x_3)h_{12}^E \quad (\text{I.17})$$

Celle des systèmes ternaires DIPE (1) + benzène (2) + alcool (3) est défini par :

$$h_{123}^E = h_{1+23}^E + (1 - x_1)h_{23}^E \quad (\text{I.18})$$

où : h_{12+3}^E et h_{1+23}^E sont les enthalpies molaires d'excès des systèmes pseudo-binaires .

h_{12}^E et h_{23}^E sont les enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires .

Les valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h_{12+3}^E et h_{1+23}^E , à différents rapport de fraction , $\frac{x_i}{x_j}$ ($i = 1$ et $j = 2$ ou $i = 2$ et $j = 3$), des systèmes pseudo-binaires et

leurs h_{123}^E correspondants sont consignés dans les **Tableaux I-65 à I-70** .

Les résultats de h_{123}^E obtenus sont corrélés par l'équation de type Redlich-Kister [26] suivante :

$$h_{123}^E = h_{12}^E + h_{13}^E + h_{23}^E + c_{123} \quad (\text{I.19})$$

avec : c_{123} : terme ternaire de type [58],

$$c_{123} = (c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + \dots)x_1x_2x_3 \quad (I.20)$$

$h_{12}^E, h_{13}^E, h_{23}^E$ enthalpies molaires des systèmes binaires calculées par l'équation (I.15) et les paramètres de lissage A_i sont donnés dans le **Tableau I-64**.

Les coefficients du terme ternaire c_0, c_1, c_2 et l'écart standard $\sigma(h^E)_{123}$ sont donnés dans le **Tableau I-71**.

Tableau I-49 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système cyclohexane (1) + benzène (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.112	313.9	0.631	698.9
0.199	511.4	0.643	684.7
0.299	677.8	0.676	643.0
0.411	778.5	0.786	491.1
0.448	777.0	0.842	377.0
0.521	772.1	0.860	347.1
0.544	761.8	0.877	303.0
0.581	736.1	0.900	266.8

Tableau I-50 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E à T=303.15 K du système cyclohexane (1) + diisopropyléther (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.101	148.2	0.484	310.5
0.125	253.9	0.497	315.9
0.175	160.6	0.597	335.5
0.230	201.4	0.673	309.8
0.289	244.3	0.708	304.0
0.330	264.3	0.783	119.8
0.435	302.8	0.891	97.4

Tableau I-51 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système benzène (1) + diisopropyléther (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.131	45.2	0.700	158.4
0.216	71.5	0.757	151.0
0.256	84.3	0.770	140.9
0.322	96.0	0.822	126.1
0.390	110.8	0.885	94.4
0.498	132.8	0.914	77.9
0.602	154.9		

Tableau I-52 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système toluène (1) + diisopropyléther (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.111	-8.1	0.6860	54.8
0.2480	-9.1	0.7720	59.3
0.3770	3.2	0.8600	51.9
0.5450	32.3	0.8970	42.2
0.6030	41.9	0.9430	27.3

Tableau I-53 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système toluène (1) + benzène (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.102	26.5	0.509	71.3
0.195	45.3	0.593	67.0
0.246	54.2	0.696	57.7
0.336	64.9	0.733	52.0
0.411	70.1	0.836	36.7
		0.885	27.3

Tableau I-54 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système diisopropyléther (1) + m-xylène (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.133	44.8	0.483	45.3
0.147	47.0	0.622	26.1
0.221	57.4	0.656	22.6
0.259	59.3	0.752	11.5
0.350	57.1	0.902	1.3
0.424	51.4		

Tableau I-55 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système diisopropyléther (1) + p-xylène (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.125	-35.6	0.535	-92.9
0.156	-44.2	0.599	-86.4
0.203	-56.9	0.722	-63.9
0.311	-80.1	0.805	-43.9
0.406	-91.2	0.880	-25.2
0.472	-95.3		

Tableau I-56 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système heptane n (1) + diisopropyléther (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.089	84.4	0.584	248.6
0.167	144.3	0.694	217.3
0.248	192.2	0.779	175.3
0.304	218.7	0.865	120.0
0.390	245.6	0.911	83.7
0.497	255.9		

Tableau I-57 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système benzène (1) + heptane n (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.132	345.6	0.659	898.0
0.255	615.2	0.726	823.6
0.374	811.3	0.804	692.0
0.499	932.1	0.887	459.6
0.594	927.1		

Tableau I-58 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système diisopropyléther (1) + 1- butanol (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.070	46.2	0.495	319.9
0.113	78.2	0.558	360.8
0.151	104.6	0.646	376.9
0.171	120.0	0.710	387.5
0.270	190.7	0.772	379.2
0.356	243.1	0.842	321.8

Tableau I-59 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système diisopropyléther (1) + isobutanol (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.089	45.0	0.505	462.3
0.140	117.9	0.601	459.8
0.192	195.2	0.637	460.6
0.254	289.3	0.703	442.1
0.309	365.4	0.769	414.0
0.339	399.6	0.804	396.3
0.375	418.5	0.844	358.2
0.431	444.5	0.923	238.1

Tableau I-60 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système diisopropyléther (1) + isobutenol (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.108	-90.1	0.512	16.5
0.193	-104.9	0.637	82.7
0.319	-78.6	0.749	120.8
0.405	-40.7	0.804	127.0
0.472	-10.8	0.856	119.2

Tableau I-61 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système benzène (1) + 1-butanol (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.143	343.9	0.550	1196.2
0.253	611.6	0.602	1243.6
0.337	800.4	0.655	1257.6
0.380	893.2	0.723	1160.0
0.425	1003.3	0.761	1030.3
0.491	1113.2	0.821	823.1

Tableau I-62 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système benzène (1) + isobutanol (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.109	358.3	0.538	1566.0
0.169	551.1	0.602	1625.1
0.231	760.6	0.699	1580.1
0.352	1109.4	0.795	1360.0
0.448	1400.3	0.836	1180.1
0.498	1492.5	0.891	883.6
		0.930	610.4

Tableau I-63 Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès, h^E , à T=303.15 K du système benzène (1) + isobutenol (2)

x_1	$h^E / J.mol^{-1}$	x_1	$h^E / J.mol^{-1}$
0.1048	1.7	0.3683	855.5
0.1531	31.7	0.5204	1000.7
0.1842	58.2	0.6592	1068.5
0.2687	661.7	0.7080	1073.8
0.3631	841.5	0.8382	902.7

Tableau I-64

Coefficients de lissage des systèmes binaires étudiés en utilisant l'équation (I.15).

Système binaire	Coefficients de lissage							σ
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	
Benzène + n heptane	3694.1	894.5	141.7	294.7	-	-	-	5.0
n Heptane + diisopropyléther	1025.5	-9.5	11.3	-	-	-	-	0.6
Cyclohexane + benzène	3114.3	-458.7	-177.3	502.4	-	-	-	4.3
Cyclohexane + diisopropyléther	1287.2	367.6	79.4	-118.5	-	-	-	5.1
Benzène + diisopropyléther	549.3	367.3	223.0	-	-	-	-	3.4
Toluène + diisopropyléther	94.8	374.6	152.8	-48.9	-	-	-	0.4
Toluène + benzène	284.2	-31.7	-14.6	33.2	-	-	-	0.3
Diisopropyléther + m-xylène	171.2	-250.3	64.5	-	-	-	-	0.4
Diisopropyléther + p-xylène	-377.2	54.6	168.7	-	-	-	-	0.3
Diisopropyléther + 1-butanol	1306.3	1014.0	704.2	356.8	-	-	-	3.7
Diisopropyléther + isobutanol	1867.6	196.6	81.7	2144.9	-	-	-	3.9
Diisopropyléther + isobutenol	34.36	1104.9	88.0	296.0	-	-	-	1.7
Benzène + 1-butanol	4527.6	3345.9	744.8	-3189.2	-3432.4	-	-	9.6
Benzène + isobutenol	3928.62	1921.7	2091.5	-5046.7	11278.0	30920.5	-49140	4.3
Benzène + isobutanol	5990.5	3756.3	640.1	-504.8	-	-	-	8.0

Tableau I-65 Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire cyclohexane (1) + benzene (2) + diisopropyléther (3).

x_1	x_2	$h_{12+3}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_1/x_2 = 3.0268$		$h_{12}^E = 541.9 J.mol^{-1}$	
0.690	0.228	47.8	545.6
0.666	0.220	61.1	541.6
0.594	0.196	101.7	530.2
0.591	0.195	103.9	530.0
0.563	0.186	115.8	522.2
0.469	0.155	131.6	470.4
0.401	0.132	130.8	420.0
0.385	0.127	128.3	406.1
0.357	0.118	122.5	380.0
0.350	0.116	118.9	372.0
0.330	0.109	113.5	351.8
0.218	0.072	83.8	241.5
0.216	0.071	83.3	239.7
0.216	0.071	83.1	239.0
0.182	0.060	72.2	203.9
0.160	0.053	63.4	179.4
0.121	0.040	50.5	138.3
0.088	0.029	41.9	106.4
0.089	0.029	39.7	103.9
$x_1/x_2 = 0.7831$		$h_{12}^E = 779.9 J.mol^{-1}$	
0.389	0.496	13.3	704.3
0.374	0.477	18.1	682.3
0.334	0.427	23.5	618.0
0.312	0.399	24.4	579.7
0.284	0.362	23.7	528.3
0.277	0.354	22.6	516.1
0.269	0.343	21.3	499.5
0.247	0.316	16.7	456.7
0.228	0.291	-7.6	397.9
0.210	0.268	-12.4	361.5
0.152	0.194	-14.8	255.7
0.081	0.112	-7.8	148.7
0.054	0.071	-6.1	91.4

Tableau I-65 (suite) Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire cyclohexane (1) + benzene (2) + diisopropyléther (3).

x_1	x_2	$h_{12+3}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_1/x_2 = 0.3330$	$h_{12}^E = 606.5 J.mol^{-1}$		
0.227	0.684	16.9	569.9
0.200	0.601	31.4	517.7
0.156	0.468	25.8	404.9
0.123	0.370	8.4	308.0
0.094	0.282	-0.2	228.4
0.067	0.203	-3.2	161.1
0.061	0.185	-3.5	146.5
0.041	0.124	-2.7	97.8

Tableau I-66 Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire toluène (1) + benzene (2) + diisopropyléther (3).

x_1	x_2	$h_{12+3}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_1/x_2 = 0.3280$	$h_{12}^E = 54.3 J.mol^{-1}$		
0.222	0.679	77.9	117.8
0.216	0.661	89.9	126.6
0.208	0.636	102.5	135.3
0.191	0.582	122.9	148.1
0.187	0.571	126.0	149.8
0.181	0.554	130.5	152.1
0.173	0.529	131.6	150.5
0.159	0.486	130.2	144.8
0.147	0.451	125.2	136.8
0.140	0.427	120.7	130.6
0.121	0.368	111.5	117.8
0.110	0.335	102.5	107.3
0.100	0.305	96.7	100.3
0.092	0.281	90.9	93.7
0.053	0.163	53.4	53.9
0.044	0.135	45.5	45.8
0.036	0.112	37.1	37.3
0.029	0.091	32.5	32.6

Tableau I-66 (suite) Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire toluène (1) + benzène (2) + diisopropyléther (3).

x_1	x_2	$h_{12+3}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_1/x_2 = 0.9778$		$h_{12}^E = 71.3 J.mol^{-1}$	
0.442	0.453	67.5	118.6
0.414	0.423	89.4	131.2
0.383	0.392	102.8	135.9
0.342	0.350	109.2	132.9
0.299	0.306	103.3	119.1
0.276	0.282	97.4	109.8
0.247	0.253	88.0	96.9
0.243	0.249	86.7	95.2
0.193	0.197	67.3	71.5
0.158	0.161	53.5	55.8
0.084	0.086	27.5	27.9
0.059	0.060	18.9	19.0
$x_1/x_2 = 3.3188$		$h_{12}^E = 47.7 J.mol^{-1}$	
0.699	0.211	46.3	82.4
0.686	0.206	52.6	86.7
0.616	0.185	73.9	98.7
0.548	0.165	79.0	96.6
0.471	0.142	72.1	83.3
0.374	0.113	53.6	59.3
0.300	0.090	37.2	40.1
0.238	0.072	24.4	25.9
0.162	0.049	12.3	12.8
0.106	0.032	6.0	6.1

Tableau I-67 Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire benzène (1) + heptane n (2) + diisopropyléther (3).

x_1	x_2	$h_{12+3}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_1/x_2 = 0.3300$		$h_{12}^E = 604.7 J.mol^{-1}$	
0.2196	0.665	133.5	558.0
0.1953	0.592	236.4	540.1
0.1722	0.522	349.3	560.3
0.1455	0.441	385.6	514.3
0.1117	0.339	385.3	445.1
0.0876	0.266	352.0	380.9
0.0532	0.161	248.9	255.5
0.0349	0.106	160.0	161.9
$x_1/x_2 = 0.9999$		$h_{12}^E = 923.5 J.mol^{-1}$	
0.445	0.445	239.0	890.1
0.398	0.398	379.2	845.0
0.353	0.353	465.3	790.3
0.300	0.300	530.3	730.0
0.233	0.233	526.8	620.3
0.183	0.183	455.5	500.8
0.112	0.112	289.3	299.7
0.074	0.074	173.0	176.0
$x_1/x_2 = 3.1246$		$h_{12}^E = 777.5 J.mol^{-1}$	
0.679	0.217	332.5	882.6
0.611	0.196	491.1	889.6
0.546	0.174	585.6	863.4
0.467	0.149	629.0	800.6
0.365	0.117	579.3	660.2
0.290	0.093	489.9	530.0
0.179	0.057	261.0	270.2
0.118	0.038	155.9	158.5

Tableau I-68 Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire diisopropyléther (1) + Benzène (2) + 1-Butanol (3)

x_1	x_2	$h_{1+23}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_2/x_3 = 0.3693$			
0.000	0.269	0.0	648.7
0.102	0.242	163.9	648.0
0.190	0.218	289.1	652.9
0.289	0.191	379.2	632.1
0.514	0.131	609.1	696.8
0.549	0.121	613.1	683.2
0.666	0.090	571.4	601.9
0.697	0.082	546.6	569.3
0.814	0.050	394.6	400.9
0.904	0.025	226.3	227.8
$x_2/x_3=0.9589$			
0.000	0.489	0.0	1113.0
0.115	0.433	306.7	1080.6
0.197	0.393	491.5	1070.3
0.296	0.344	655.9	1046.9
0.467	0.261	769.9	939.8
0.581	0.205	720.0	802.7
0.691	0.151	590.2	623.4
0.830	0.083	344.0	349.5
0.905	0.046	192.2	193.2
$x_2/x_3=2.5791$			
0.000	0.720	0.0	1157.9
0.127	0.629	419.5	1179.0
0.180	0.591	542.0	1166.4
0.252	0.539	661.6	1129.9
0.330	0.482	734.7	1066.7
0.442	0.402	745.7	932.4
0.569	0.311	650.8	733.9
0.781	0.158	339.6	349.8
0.904	0.019	232.6	233.2

Tableau I-69 Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire diisopropyléther (1) + Benzène (2) + isobutanol(3)

x_1	x_2	$h_{1+23}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_2/x_3 = 0.3379$			
0.000	0.252	0.0	820.0
0.144	0.216	189.9	728.5
0.194	0.203	284.4	740.5
0.336	0.167	489.9	756.6
0.542	0.115	592.8	686.3
0.674	0.082	541.2	576.4
0.766	0.059	465.6	479.0
0.824	0.044	387.2	393.0
$x_2/x_3 = 0.8647$			
0.000	0.463	0.0	1421.8
0.128	0.404	331.6	1280.1
0.209	0.366	519.9	1230.0
0.283	0.332	634.1	1165.0
0.529	0.218	717.8	870.0
0.598	0.186	653.1	748.0
0.703	0.137	550.6	589.0
0.811	0.087	389.0	399.0
0.903	0.044	217.7	219.0
$x_2/x_3 = 2.6324$			
0.000	0.724	0.0	1548.6
0.113	0.642	435.5	1489.0
0.212	0.570	666.3	1388.0
0.273	0.526	737.9	1296.0
0.479	0.377	734.0	929.0
0.601	0.288	614.9	700.0
0.720	0.202	427.6	456.1
0.905	0.068	142.9	144.6

Tableau I-70 Enthalpies molaires d'excès à 303.15 K du système ternaire diisopropyléther (1) + Benzène (2) + isobutenol (3)

x_1	x_2	$h_{1+23}^E / J.mol^{-1}$	$h_{123}^E / J.mol^{-1}$
$x_2/x_3 = 0.3004$			
0.000	0.231	0.0	470.0
0.179	0.189	-142.0	198.6
0.228	0.178	-162.8	127.2
0.314	0.158	-180.1	27.8
0.475	0.121	-150.2	-56.4
0.591	0.094	-85.1	-40.7
0.650	0.080	-43.9	-16.0
0.784	0.049	43.0	49.7
$x_2/x_3 = 0.9739$			
0.000	0.493	0.0	975.7
0.106	0.441	-162.9	534.3
0.162	0.413	-225.2	348.4
0.250	0.369	-287.0	124.3
0.352	0.319	-308.7	-42.8
0.432	0.280	-289.0	-109.8
0.586	0.204	-185.3	-115.7
0.781	0.108	-11.4	-1.1
$x_2/x_3 = 2.3298$			
0.000	0.699	0.0	1073.7
0.103	0.627	-146.2	598.5
0.192	0.565	-227.0	301.7
0.252	0.523	-258.4	152.9
0.377	0.435	-267.5	-38.6
0.481	0.363	-227.4	-98.3
0.663	0.236	-96.4	-62.4
0.788	0.148	-6.5	1.7

Tableau I-71

Coefficients de l'extension de Cibulka à l'équation de Redlich-Kister [26, 58] **Eqs. I.19 et I.20** pour les systèmes ternaires étudiés.

Systèmes ternaires	c_0	c_1	c_2	σ
Cyclohexane + benzène + diisopropyléther	-155.6	-	-	6.1
Toluène + benzène + diisopropyléther	594.5	195.0	-	2.3
Benzène + heptane n + diisopropyléther	16141.3	2633.2	-30707.8	31.6
Diisopropyléther + benzène + 1-butanol	-9267.5	29099.6	25888.9	10.6
Diisopropyléther + benzène + isobutanol	-14610.2	28688.8	34730.8	8.4
Diisopropyléther + benzène + isobutenol	-1597.4	-17085.0	-20225.2	0.2

I-5 Discussion des résultats expérimentaux

L'étude expérimentale des systèmes contenant diisopropylether + monoaromatique , + alcool nous a conduit aux constatations suivantes :

I-5-1 Systèmes binaires et ternaires contenant DIPE , mono aromatiques, cyclohexane ou n heptane.

I-5-1-1 Systèmes binaires DIPE + mono-aromatique :

Nos mesures de pressions de vapeur, effectuées sur les mélanges liquides binaires diisopropyléther + toluène, ou + m-xylène à différentes températures sont originales [54], nous n'avons trouvé aucune valeur de comparaison dans la littérature.

L'enthalpie libre molaire d'excès des systèmes contenant diisopropyléther + toluène, + m-xylène présente un écart positif par rapport à l'idéalité (**Tableaux I-4 et I-5**). A température constante et à la composition équimolaire, elle varie selon l'ordre : benzène < toluène < m-xylène (**Figure 12**) Les valeurs expérimentales de g^E du système DIPE + benzène ($x_1=0.5$; $g^E=106.43 \text{ J.mol}^{-1}$ à 313.15 K) sont prises de la littérature [11,12].

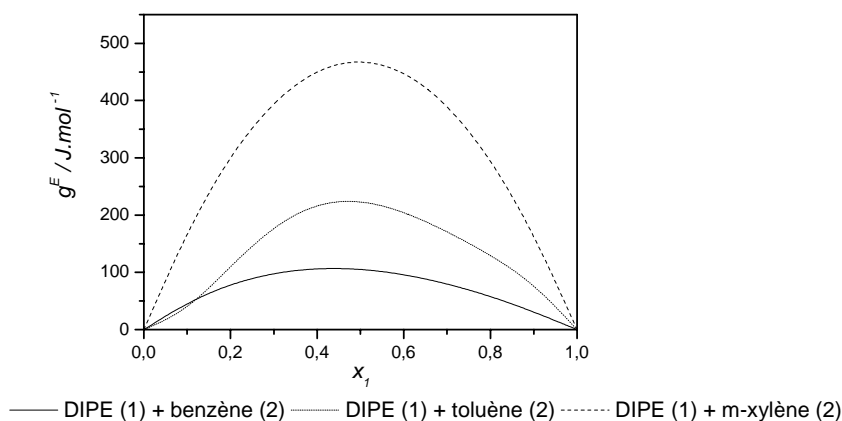


Figure 12 Enthalpies libres molaires d'excès à $T= 313.15 \text{ K}$.
Traits : courbes lissées.

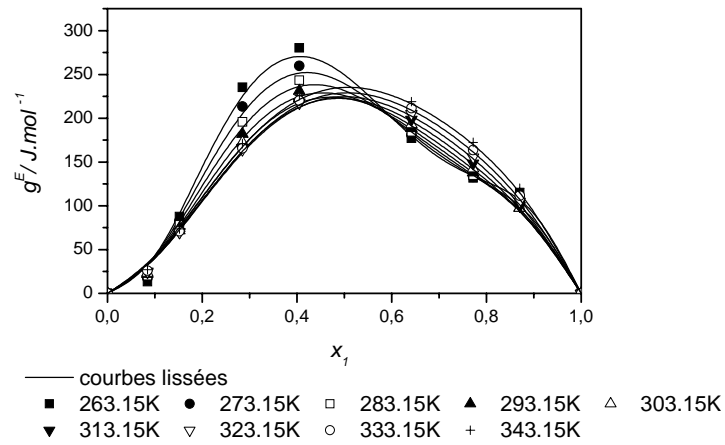


Figure 13 Enthalpies libres molaires d'excès à différentes températures du système binaire DIPE (1) + toluène (2) ; Points : valeurs expérimentales
 Traits : courbes calculées par l'équation de Redlich-Kister.

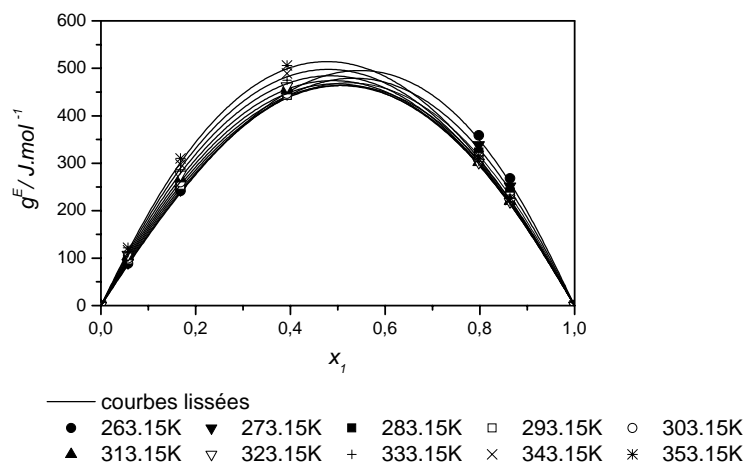


Figure 14 Enthalpies libres molaires d'excès à différentes températures du système binaire DIPE (1) + m-xylène (2) ; Points : valeurs expérimentales
 Traits : courbes calculées par l'équation de Redlich-Kister.

L'enthalpie molaire d'excès des mélanges binaires contenant diisopropylether + hydrocarbures mono-aromatiques présente un maximum pour le système DIPE + benzène avec une valeur ne dépassant pas les 160 J/mol (**Figure 15**).

L'augmentation de l'effet donneur du mono-aromatique par l'introduction d'un groupement méthyle dans le cycle, diminue l'effet thermique du système. Cette diminution est probablement due à la restriction des interactions du type $n-\pi$ (entre le doublet de l'oxygène d'une molécule d'éther et le cycle aromatique d'une molécule de l'hydrocarbure mono-aromatique).

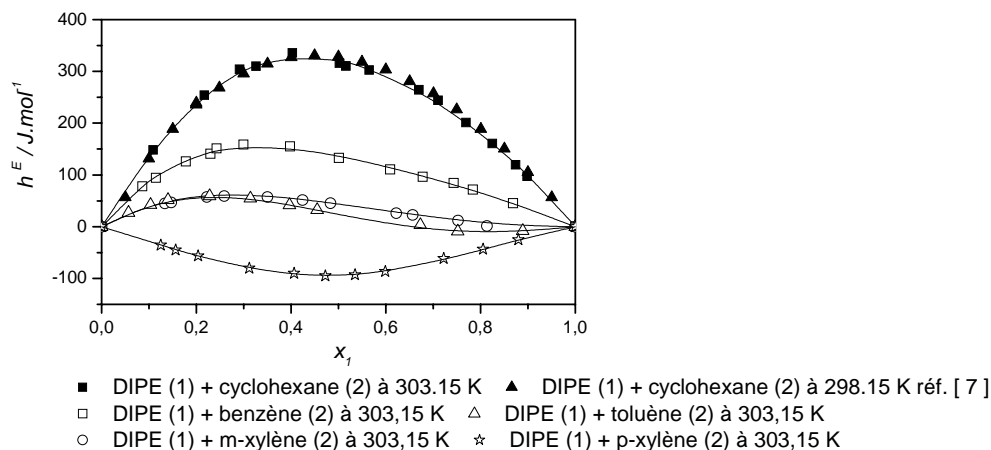


Figure 15 Enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires DIPE (1) + cyclohexane (2), ou, + monaromatique (2) Points : valeurs expérimentales
 Traits : courbes calculées par l'équation de Redlich-Kister

I-5-1-2 Systèmes ternaires DIPE + benzène + (toluène, ou +n heptane, ou + cyclohexane)

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges ternaires DIPE + benzène (+ toluène, ou + cyclohexane, ou + n heptane) varie suivant l'ordre : n heptane > cyclohexane > toluène. Elles sont positives dans tout le domaine de concentration et augmentent quand la composition du DIPE diminue.

Sur les **Figures 16 à 18**, nous représentons la surface de l'enthalpie de mélange et les lignes iso- h^E des mélanges étudiés. Ces représentations montrent que la fonction h^E est monotone et croissante. Pour les systèmes DIPE + benzène + (cyclohexane, ou, + toluène), tous les contours des lignes isenthalpiques s'étendent respectivement vers la base ou le côté droit à la base du triangle équilatéral. Le maximum d'effet thermique, par le jeu des énergies d'interaction, tend vers le mélange binaire le moins idéal benzène-cyclohexane ou DIPE + benzène pour le ternaire DIPE + benzène + toluène. Le système ternaire DIPE + benzène + n heptane présente une ligne fermée dans la zone du binaire benzène + n heptane avec un maximum légèrement supérieure à 950 J.mol⁻¹ comme le montre le graphe de la superficie h^E en fonction de la composition des liquides du système étudié.

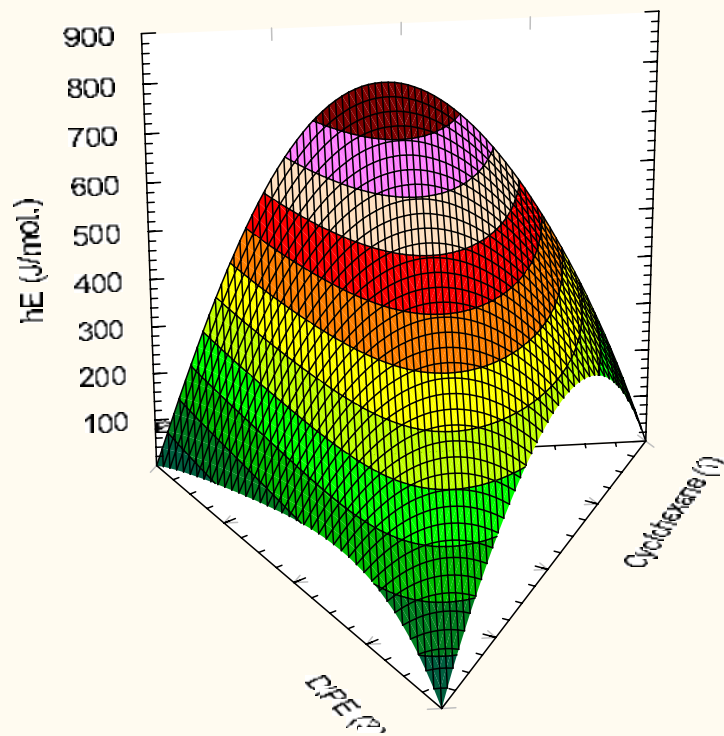


Figure 16 a

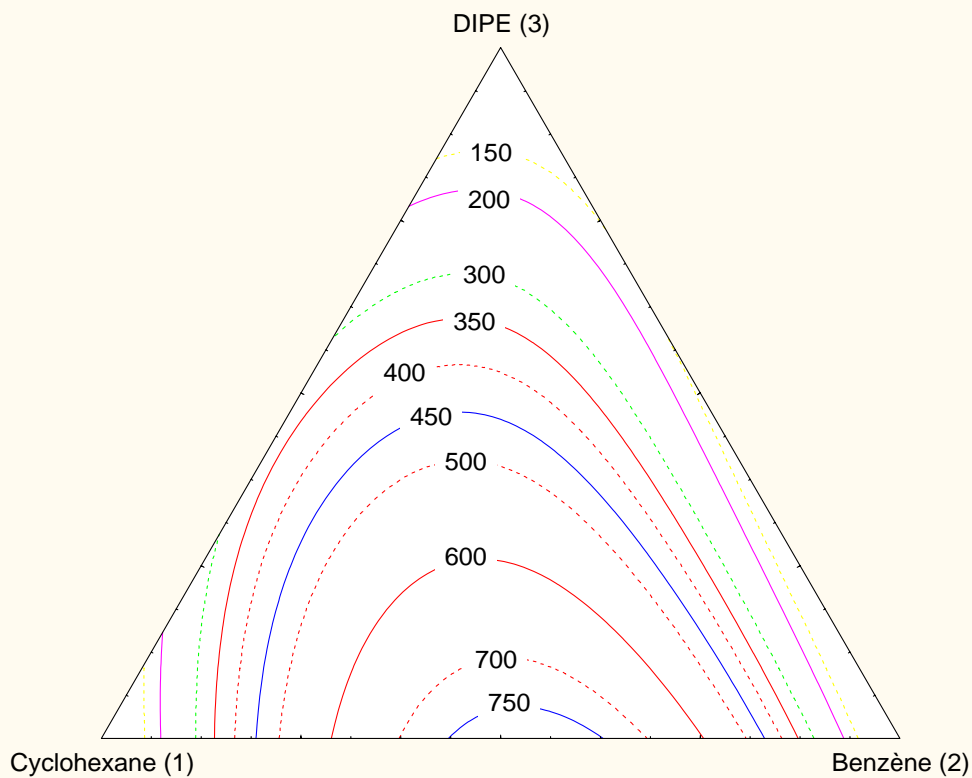


Figure 16 b
 Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie molaire (figure 16 a) et des lignes iso- h^E (figure 16 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire cyclohexane (1) + benzène (2) + DIPE (3) à 303.15 K.

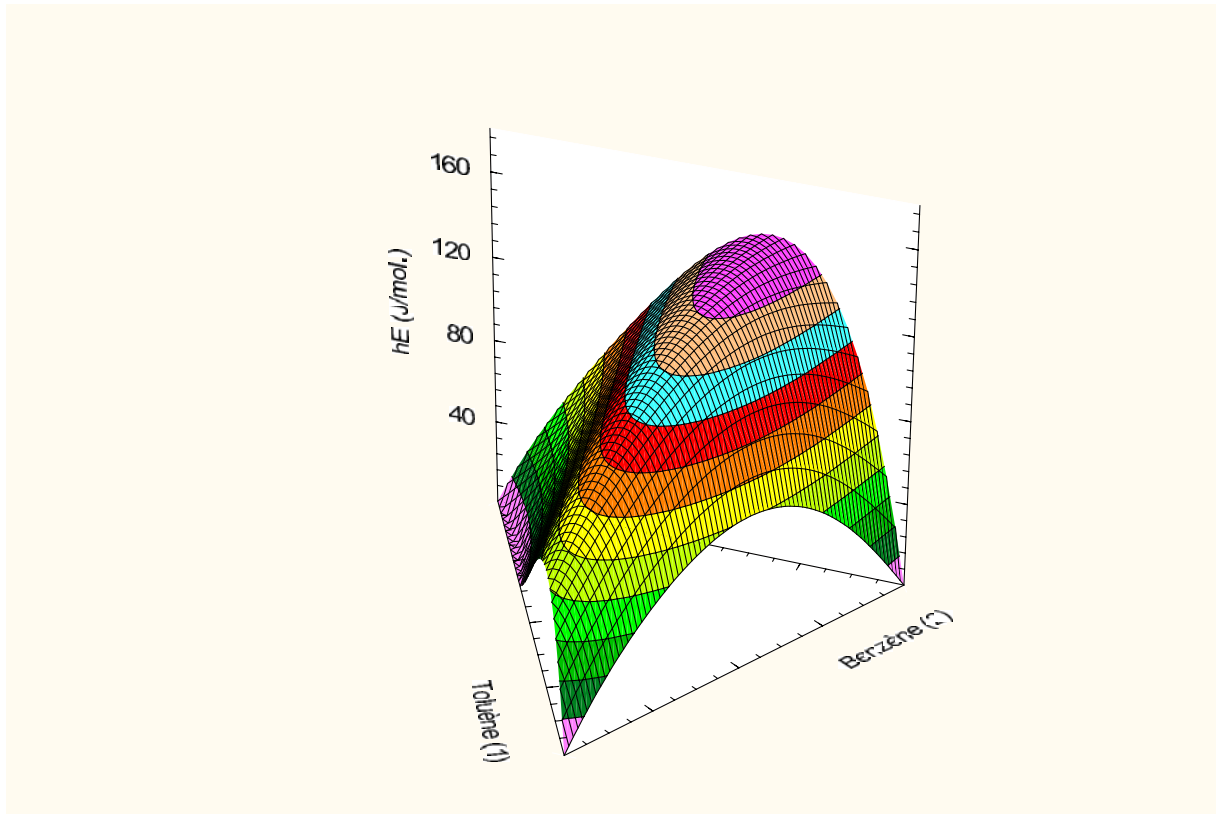


Figure 17 a

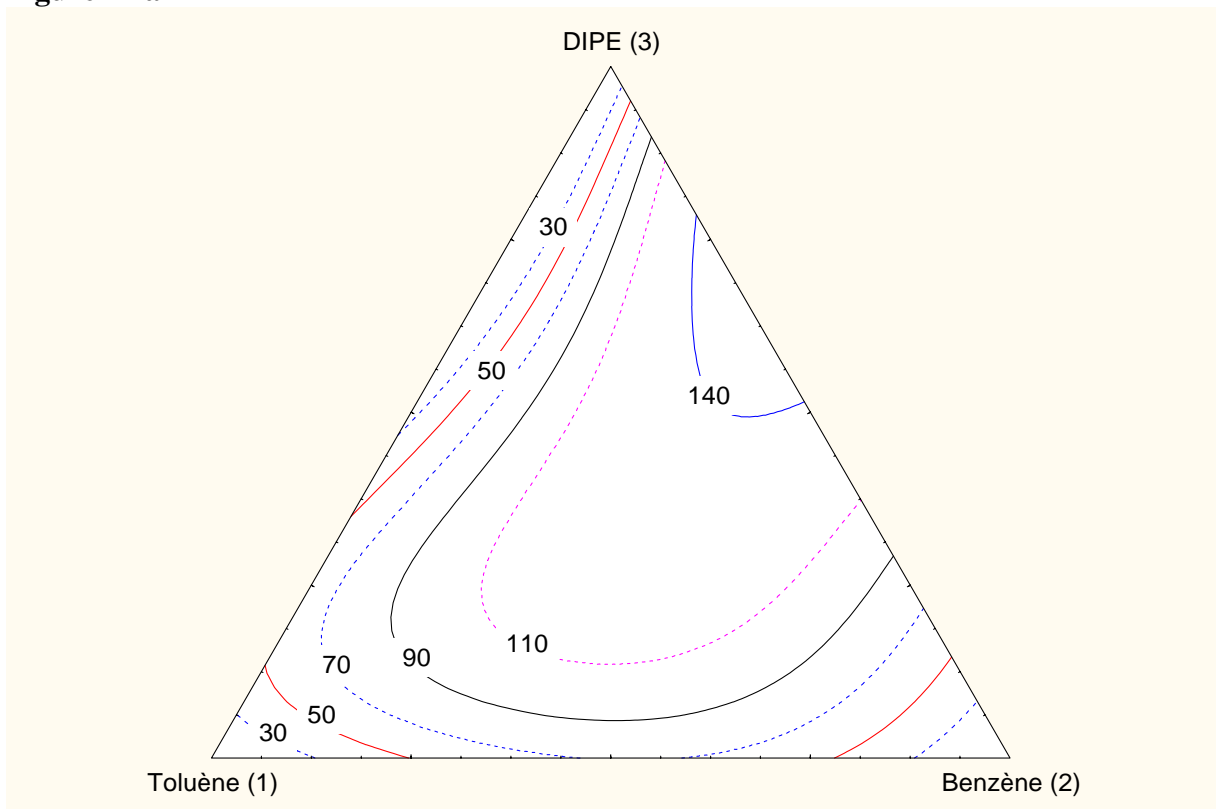


Figure 17 b

Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie molaire (figure 16 a) et des lignes iso- h^E (figure 16 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire toluène (1) + benzène (2) + DIPE (3) à 303.15 K.

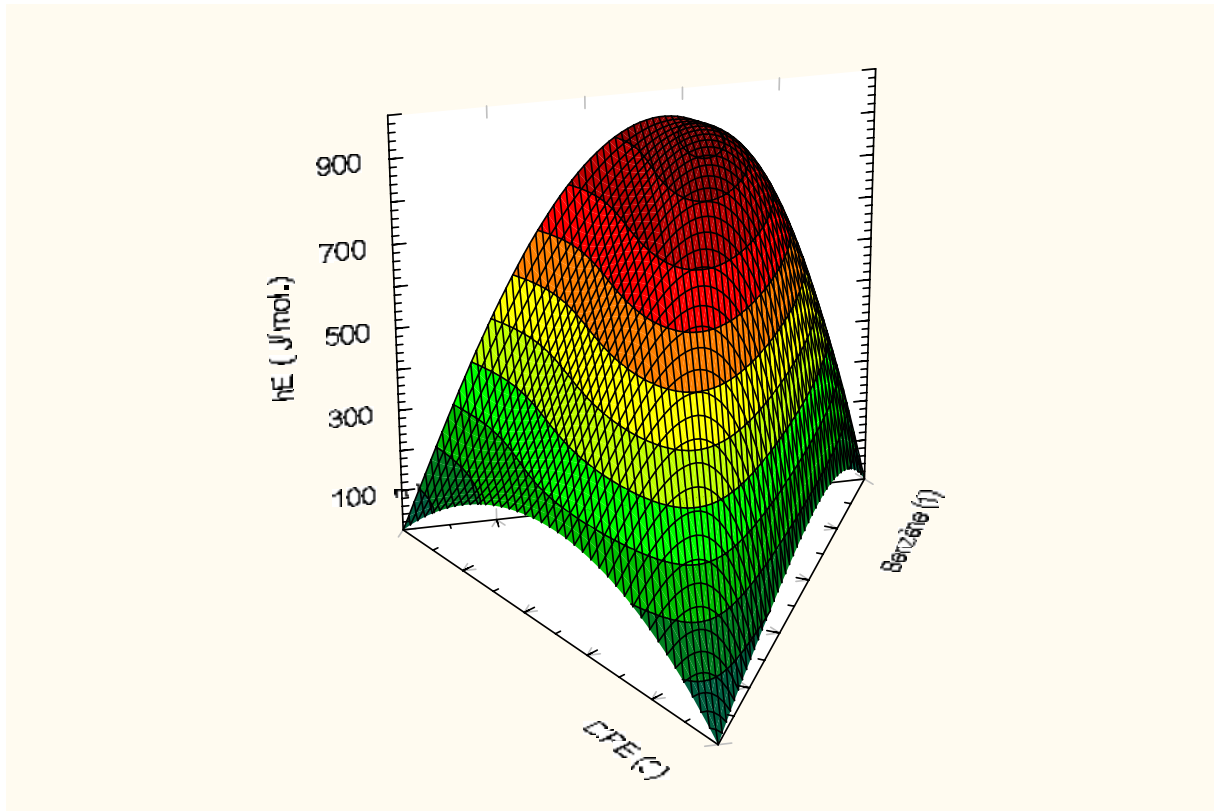


Figure 18 a

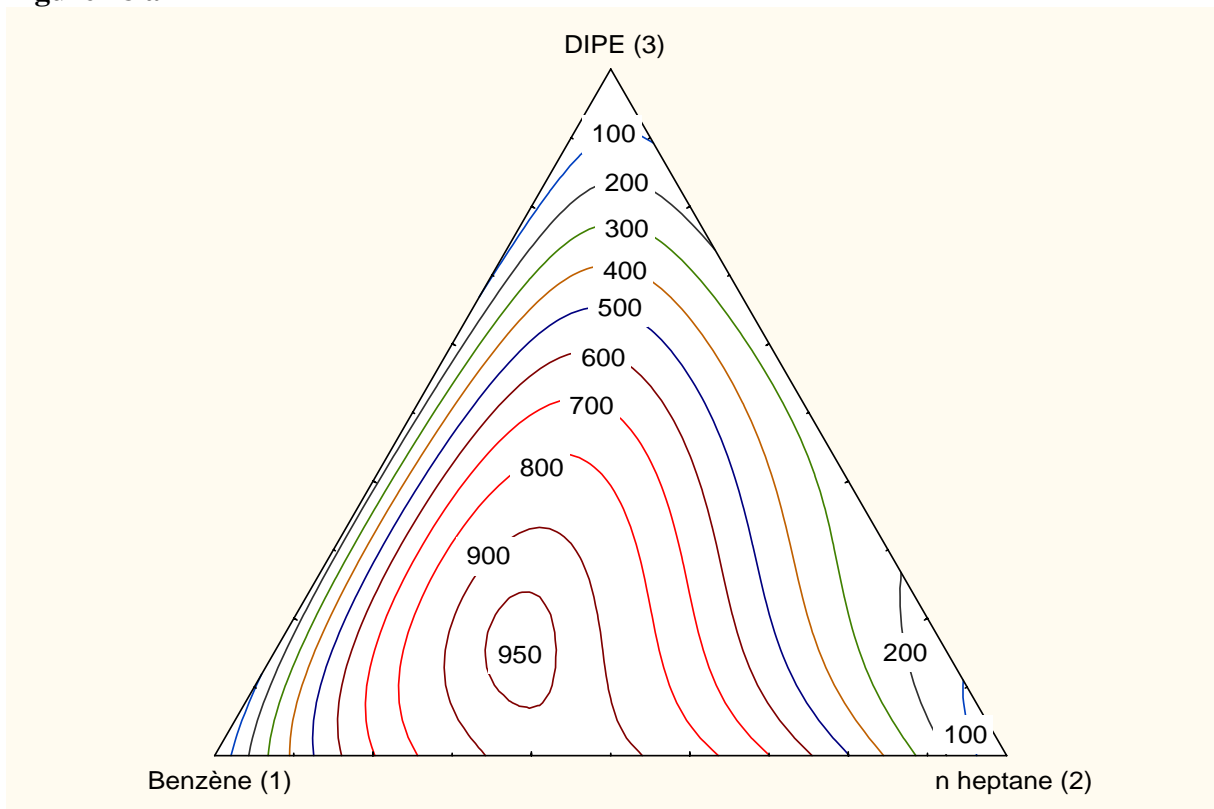


Figure 18 b

Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie molaire (figure 18 a) et des lignes iso- h^E (figure 18 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire benzène (1) + n heptane (2) + DIPE (3) à 303.15 K.

I-5-2 Systèmes binaires et ternaires contenant DIPE, alcools , benzène

I-5-2-1 Systèmes binaires DIPE + alcool :

Les enthalpies libres molaires d'excès g^E , des systèmes binaires liquides contenant DIPE + 1-propanol , + isobutanol , + 1-butanol ,+ 2-butanol sont positives dans tout le domaine de composition . A $x_{DIPE} = 0.55$ le maximum de g^E est constaté pour les trois systèmes et varie selon l'ordre 2-propanol >1-propanol > 1-butanol ~ 2-butanol> isobutanol. Les données de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire DIPE + 2-propanol à 313.15 K sont prises de la littérature [12, 59, 60].

Pour corrélérer nos résultats expérimentaux, nous avons appliqué des équations empiriques, fondées sur des modèles prévisionnels : Margulès, Wilson, N.R.T.L et UNIQUAC . Les résultats obtenus et résumés dans le **Tableau I-72** , montrent une bonne adaptation des modèles à ces systèmes moléculaires.

En effet, en examinant les résultats de nos calculs reportés dans le **Tableau I-72** , nous constatons que le maximum de la déviation standard des pressions $\sigma(\Delta p)$ en *kPa* et donné par le modèle UNIQUAC ne dépasse pas 0.173 kPa. L'écart maximum entre la pression mesurée et celle calculée est de 0.310 kPa. Pour l'ensemble des systèmes DIPE + alcools étudiés, le modèle de Margulès donne la meilleure corrélation avec un maximum de déviation standard $\sigma(\Delta p)$ en *kPa* de 0.012 et un minimum de 0.005. Ce qui signifie que l'écart maximal entre la pression mesurée et celle calculée ne dépasse pas 21 Pa.

Tableau I-72 Valeurs de la déviation standard σ / kPa des systèmes binaires étudiés par les modèles Margulès, Wilson, N.R.T.L et UNIQUAC.

Systèmes binaires	σ / kPa			
	Margulès	Wilson	N.R.T.L	UNIQUAC
DIPE + 1-propanol	0.006	0.034	0.021	0.030
DIPE + 1-butanol	0.006	0.032	0.021	0.043
DIPE + 2-propanol ^[1]	0.009	0.029	0.056	0.098
DIPE + 2-butanol	0.005	0.016	0.013	0.064
DIPE + isobutanol	0.012	0.044	0.053	0.173

[1] C.R Chamorro Camazon Thèse de Doctorat Valladolid Espagne (1998).

Les enthalpies molaires d'excès h^E , des mélanges binaires contenant diisopropyléther + 1-butanol, + isobutanol sont positives dans tout le domaine de composition et varie suivant l'ordre $h_{1-butanol}^E < h_{isobutanol}^E$. Le maximum d'effet thermique pour le diisopropylether + 1-butanol se présente à $x_{DIPE} = 0.7$ et à $x_{DIPE} = 0.5$ pour le diisopropylether + isobutanol. Ces valeurs positives de h^E montre que les interactions de type alcool-alcool (auto-association des alcools) l'emportent sur les interactions de type alcool-éther (association croisée entre éther-alcool). Les enthalpies molaires d'excès du système binaire diisopropylether + isobutenol présentent un changement de signe à $x_{DIPE} = 0.5$.

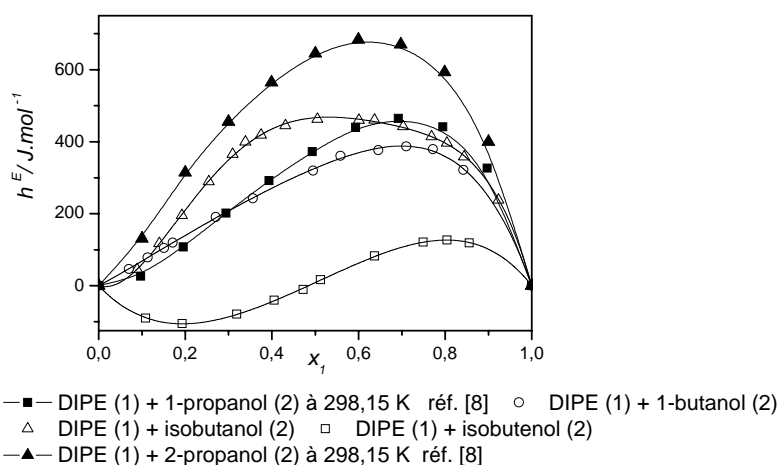


Figure 19 Enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires DIPE (1) + alcool (2)
 Points : valeurs expérimentales à 303.15 K
 Traits : courbes calculées par l'équation de Redlich-Kister.

I-5-2-2 Systèmes binaires benzène + alcool

Les systèmes binaires benzène + 2-propanol, + 1-propanol, + 1-butanol, + isobutanol, + 2-butanol présentent un azéotrope dans la zone riche en benzène (**Figures 4 à 11**). Ce point caractéristique du mélange se déplace légèrement vers les fortes concentrations en benzène selon la séquence 2-propanol, 1-propanol, isobutanol, 1-butanol, 2-butanol.

Les enthalpies libres molaires d'excès de ces mêmes systèmes sont positives dans tout le domaine de concentration. Le maximum de g^E pour ces systèmes se situe à $0.55 < x_{benzène} < 0.6$ et varie dans le sens 2-propanol > 1-propanol > isobutanol > 1-butanol > 2-butanol.

Les mélanges étudiés, benzène + alcools, donnent de fortes valeurs d'enthalpie libre molaire d'excès de l'ordre de 1000J/mol, ces résultats peuvent marquer la rupture de la liaison hydrogène par addition du benzène.

Les résultats des corrélations des valeurs expérimentales pour ces systèmes binaires montrent que la meilleure déviation standard $\sigma(\Delta p)$ en *kPa* pour l'ensemble des systèmes est donnée par l'équation de Margulès.

En comparant les résultats des corrélations, donnés par les différents modèles, nous constatons que Le modèle UNIQUAC représente moins bien les systèmes avec un maximum de déviation de l'ordre de 0.207 *kPa* comparé à celui obtenu par l'équation de Margulès qui est de l'ordre de 0.013 *kPa*.

Tableau I-73 Valeurs de la déviation standard σ / kPa des systèmes binaires étudiés par les modèles Margulès, Wilson, N.R.T.L et UNIQUAC.

Systèmes binaires	σ / kPa			
	Margulès	Wilson	N.R.T.L	UNIQUAC
benzène + 1-propanol	0.013	0.035	0.059	0.161
benzène + 1-butanol	0.008	0.035	0.057	0.156
benzène + 2-propanol	0.006	0.057	0.042	0.207
benzène + 2-butanol	0.007	0.087	0.037	0.183
benzène + isobutanol	0.010	0.053	0.018	0.019

Les valeurs de h^E à la composition équimolaire des mélanges benzène + 1-butanol, + isobutanol, + isobutenol varie selon l'ordre : isobutanol > 1-butanol > isobutenol.

L'interprétation qualitative des résultats expérimentaux des h^E repose sur l'explication suivante : [61] : l'enthalpie molaire d'excès est le résultat de deux effets opposés: La contribution positive de h^E résulte de l'auto-association de l'alcool, des interactions physiques de type dipôle-dipôle et de la destruction de l'ordre des molécules par une molécule globulaire. La contribution négative est due au changement du volume libre du mélange réel et la présence de faibles interactions de type (électron donneur-accepteur) entre l'hydrogène du groupement hydroxyle de l'alcool et les électrons π du cycle aromatique (électron donneur pour le cycle aromatique).

De cette constatation et en examinant les résultats expérimentaux, nous pouvons dire que la contribution positive l'emporte sur la contribution négative, par conséquent, l'effet chimique, due probablement à la rupture de la liaison hydrogène par le benzène dans ces mélanges est très important et masque tous les autres effets.

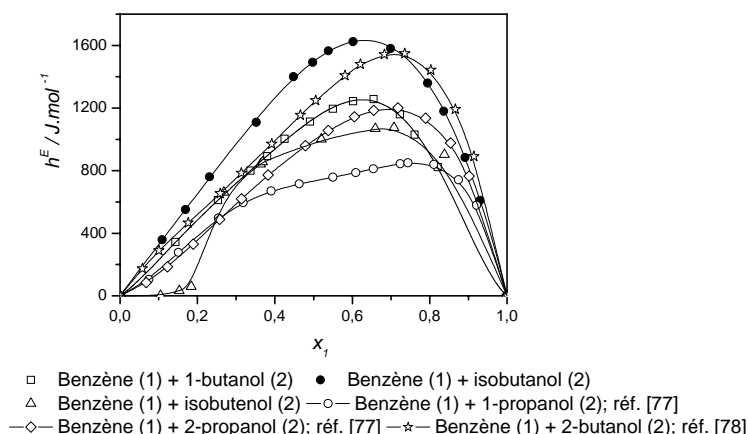


Figure 20 Enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires benzène(1) + alcool (2)
Points : valeurs expérimentales à 303.15 K
Traits : courbes calculées par l'équation de Redlich-Kister.

I-5-2-3 Systèmes ternaires DIPE + alcools + benzène

Nos mesures de pressions de vapeur et d'enthalpies molaires d'excès, effectuées sur les mélanges liquides binaires diisopropyléther + alcool et ternaires diisopropyléther + alcool + benzène à 313.15 K et 303.15 K respectivement sont originales. En effet, nous n'avons trouvé aucunes valeurs de comparaison dans la littérature .

Nous avons appliqué à ses systèmes les équations Wilson, N.R.T.L , UNIQUAC et l'extension de Wohl à l'équation de Margulès, les résultats obtenus sont satisfaisants, les valeurs expérimentales sont reproduites avec une bonne précision puisque l'écart standard maximum est de 0.060 kPa ce qui correspond à un écart maximal entre la pression mesurée et la pression calculée de 0.226 kPa .

Tableau I-74 Valeurs de la déviation standard σ / kPa des systèmes ternaires étudiés par les modèles Wilson, N.R.T.L et UNIQUAC et l'extension de Wohl.

Systèmes ternaires	σ / kPa			
	Wohl	Wilson	N.R.T.L	UNIQUAC
DIPE + 1-propanol + benzène	0.027	0.057	0.038	0.045
DIPE + 1-butanol + benzène	0.032	0.059	0.042	0.048
DIPE + 2-propanol + benzène	0.029	0.030	0.022	0.047
DIPE + 2-butanol + benzène	0.031	0.033	0.013	0.049
DIPE + isobutanol + benzène	0.023	0.051	0.036	0.042

La représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs et des lignes iso- g^E (**Figures 21 à 25**) montrent que la fonction g^E est monotone et croissante . Le maximum d'énergie pour tous les systèmes ternaires étudiés, tend vers le système binaire le moins idéal benzène + alcool, et est légèrement supérieur à 1000 J.mol^{-1} .

Les enthalpies molaires d'excès h_{123}^E des systèmes ternaires diisopropylether + benzène + 1-butanol, ou + isobutanol sont positives pour tous les mélanges et augmentent aux faibles fractions molaires du diisopropylether. Le maximum d'effet thermique pour h_{1+23}^E est observé à $0.45 < x_{DIPe} < 0.55$ Pour une valeur de x_{DIPe} fixe, quand x_2/x_3 augmente h_{1+23}^E augmente.

Pour le système ternaire diisopropylether + benzène + isobutanol, un effet endothermique est constaté aux environs du mélange binaire benzène + isobutanol avec une inversion de signe pour h_{123}^E à la composition $x_{DIPe}=0.35$.

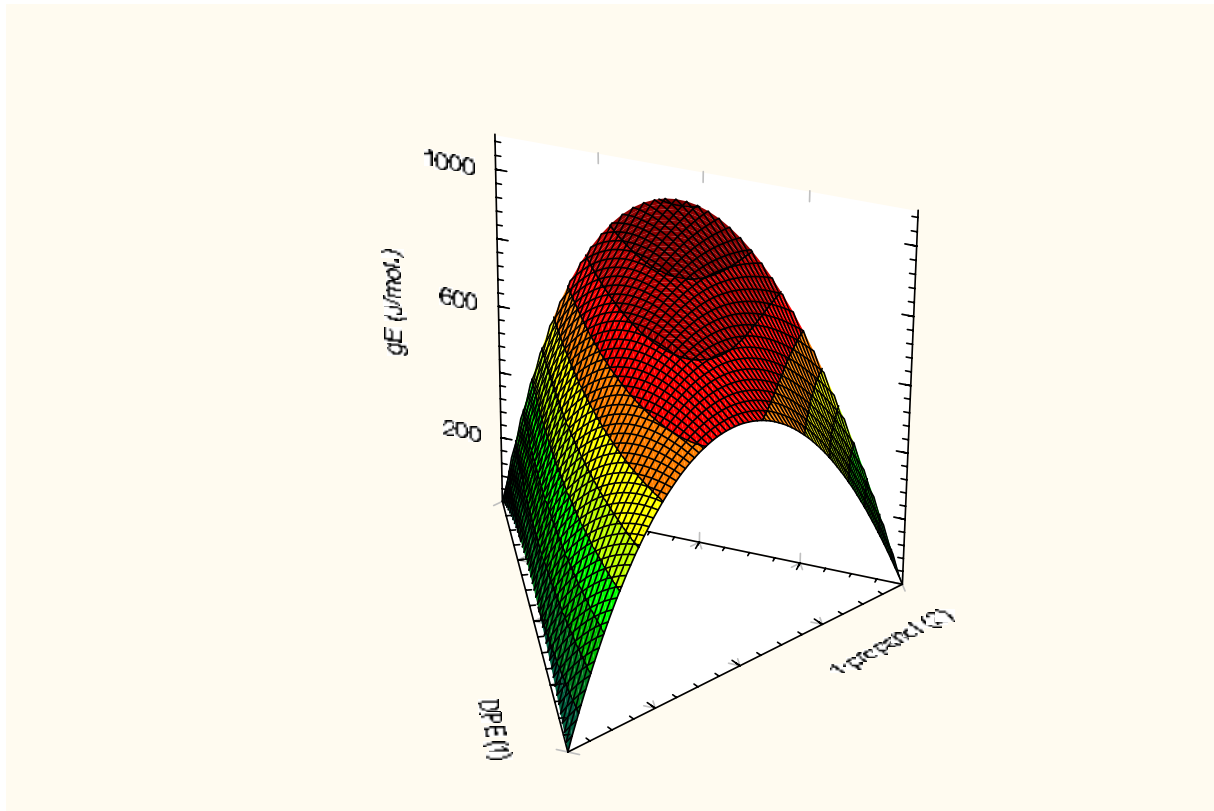


Figure 21 a

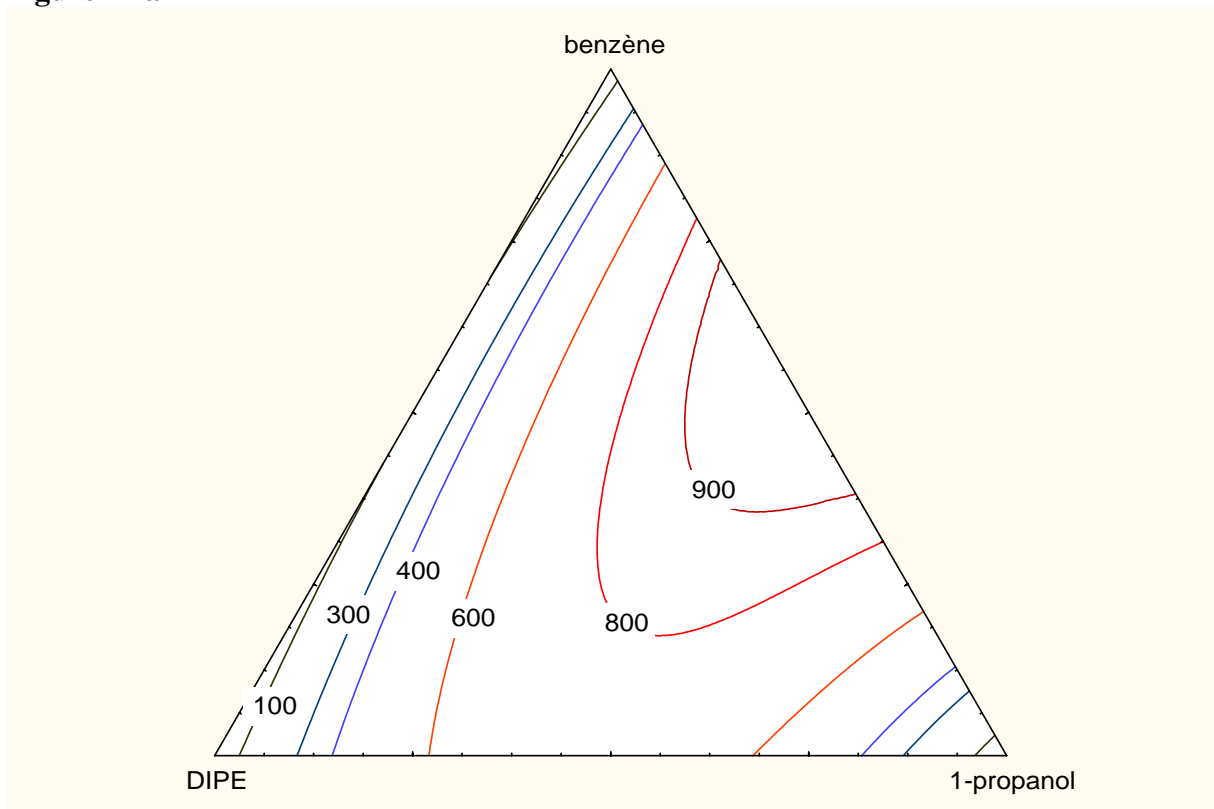


Figure 21 b

Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie molaire libre d'excès g^E (figure 21 a) et des lignes iso- g^E (figure 21 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + 1-propanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

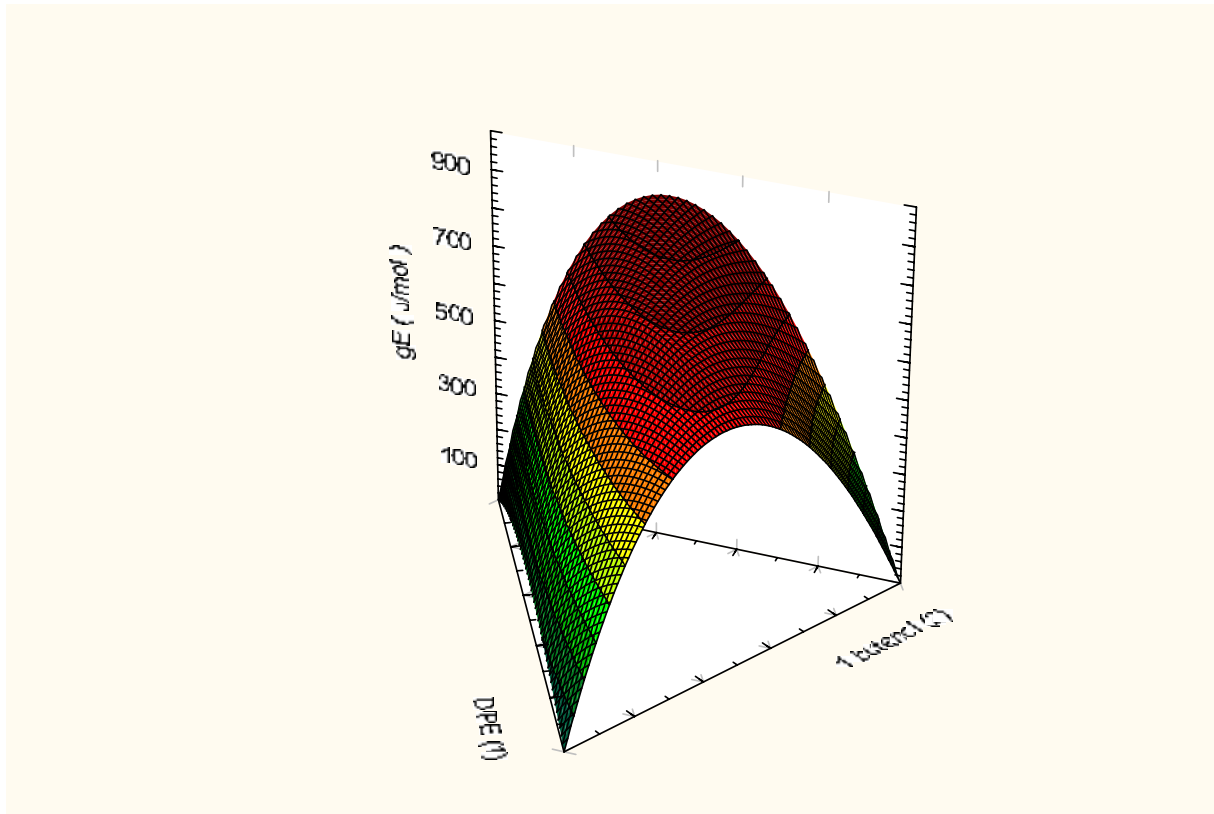


Figure 22 a

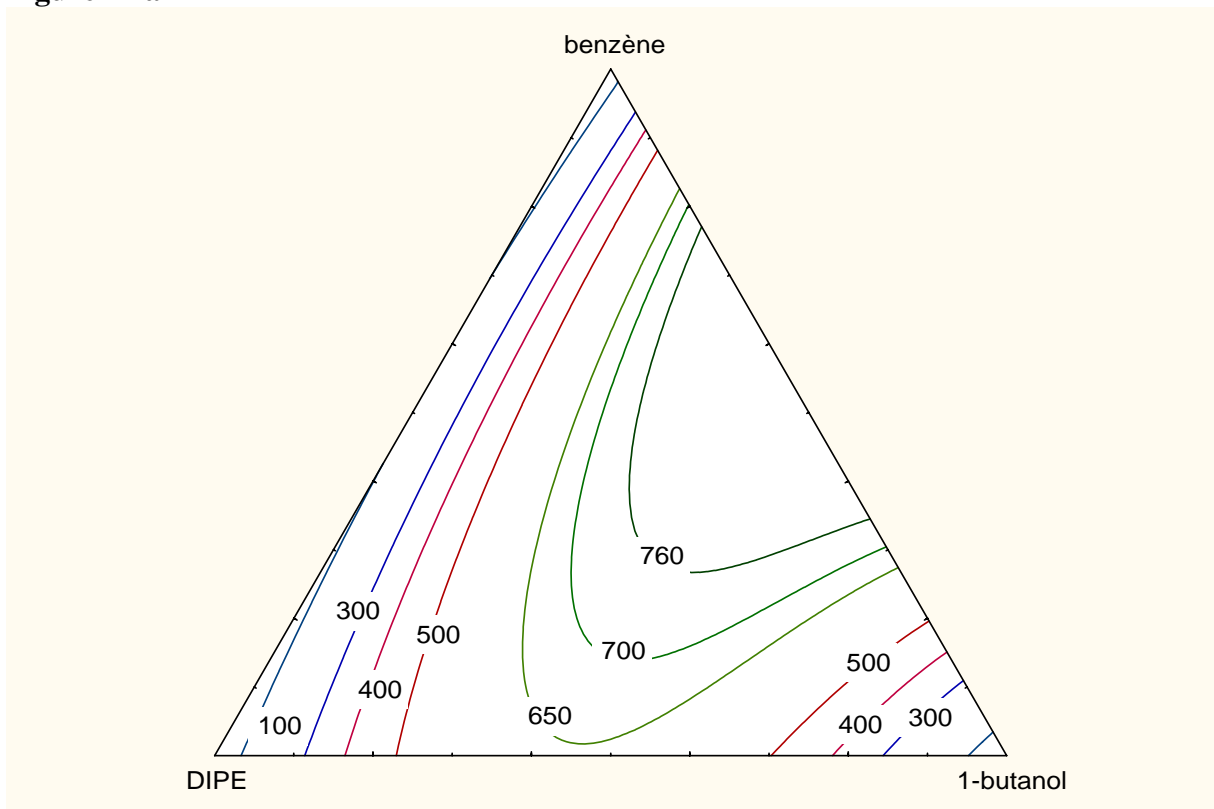


Figure 22 b

Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie molaire libre d'excès g^E (figure 22 a) et des lignes iso- g^E (figure 22 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + 1-butanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

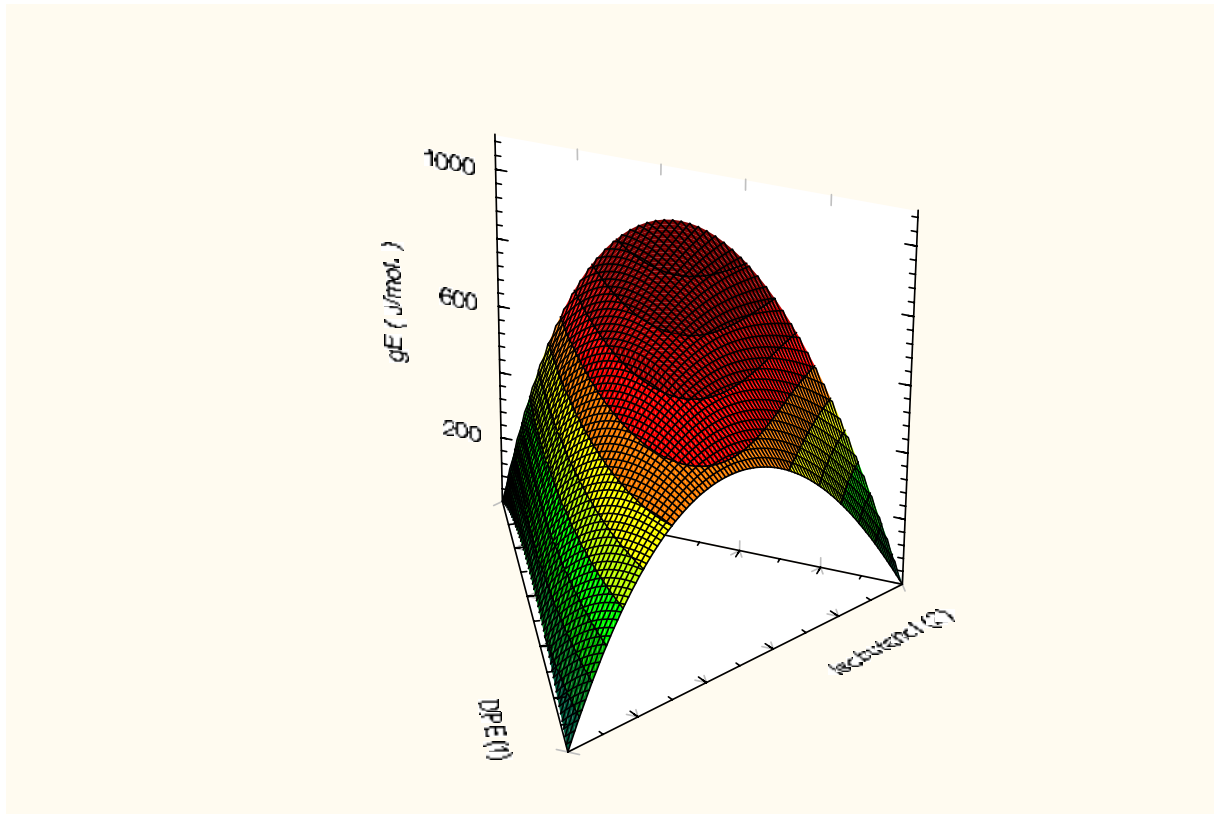


Figure 23 a

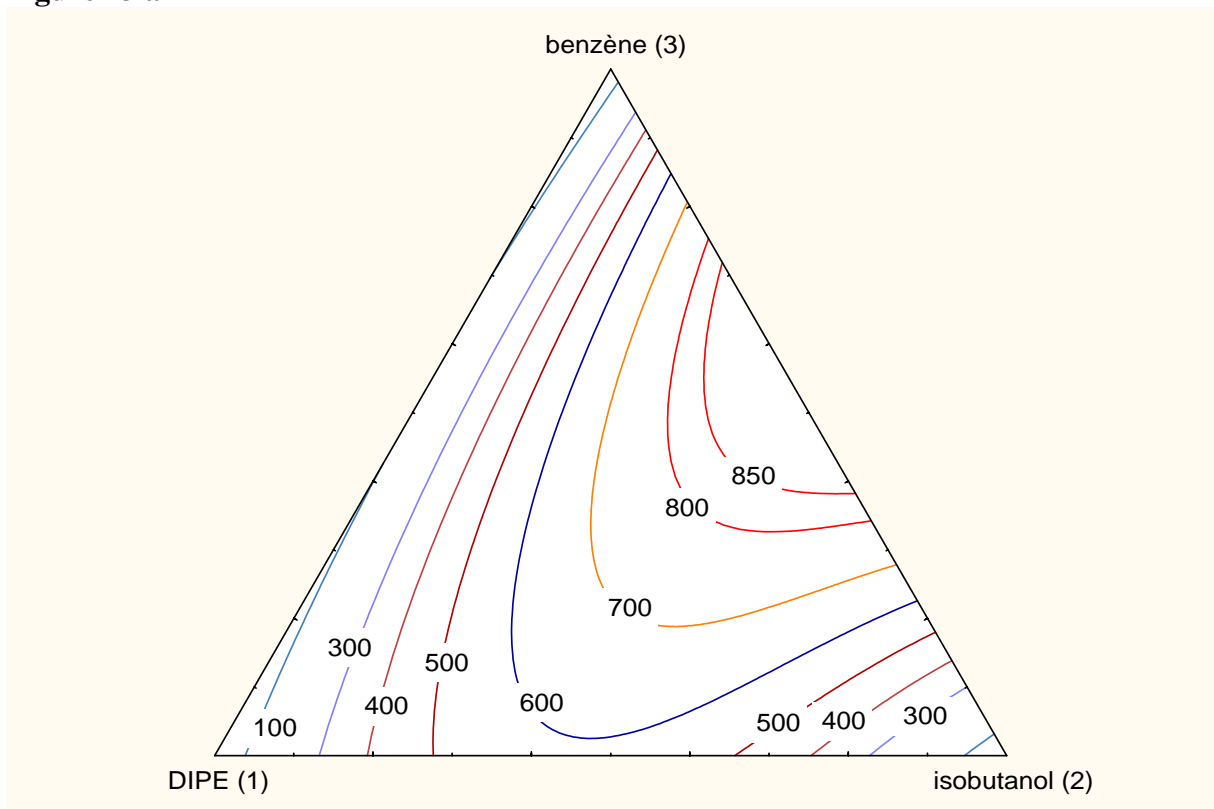


Figure 23 b

Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie molaire libre d'excès g^E (figure 23 a) et des lignes iso- g^E (figure 23 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + isobutanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

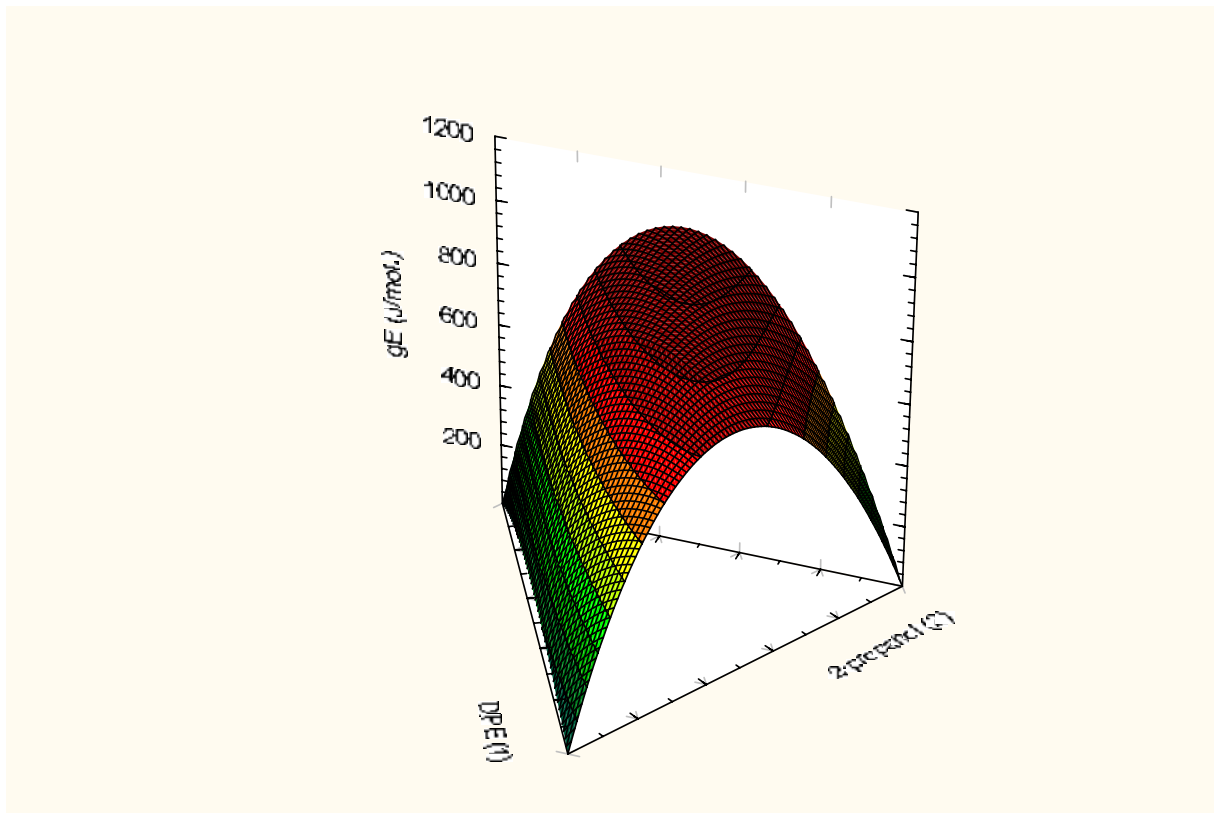


Figure 24 a

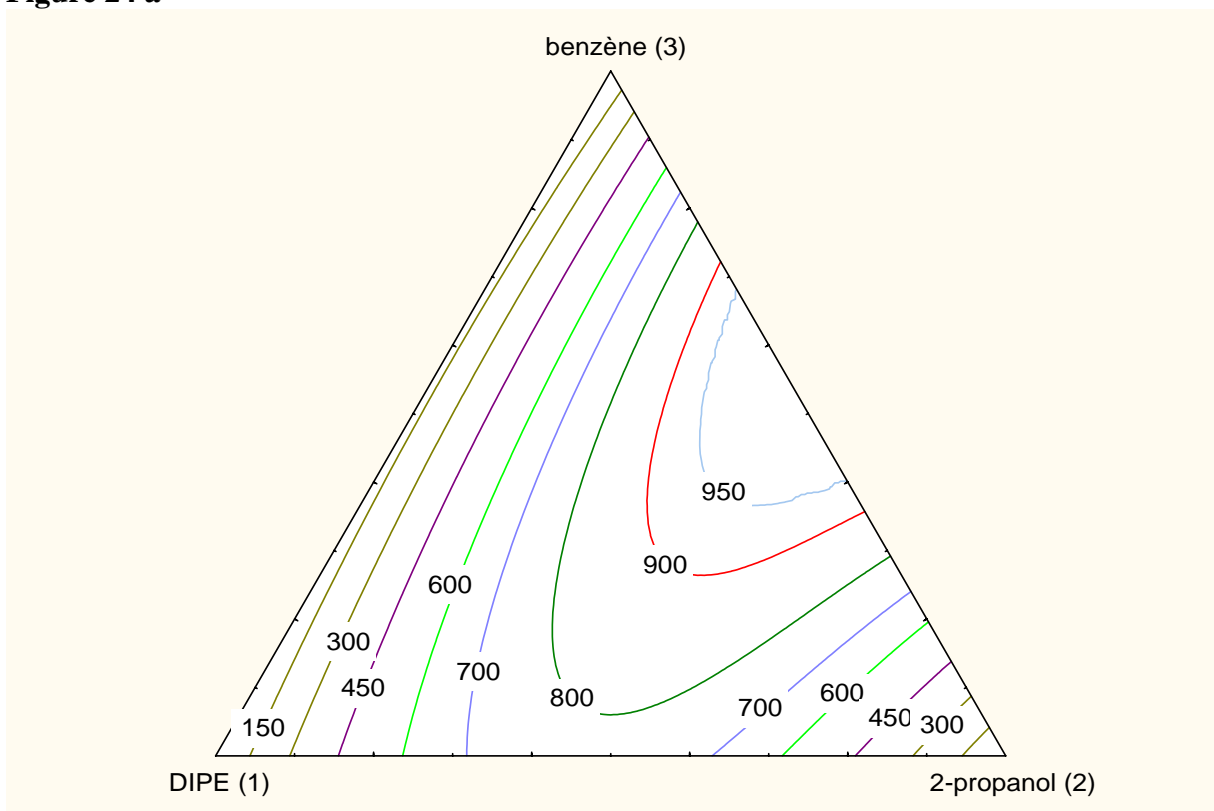


Figure 24 b

Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E (figure 24 a) et des lignes iso- g^E (figure 24 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + 2-propanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

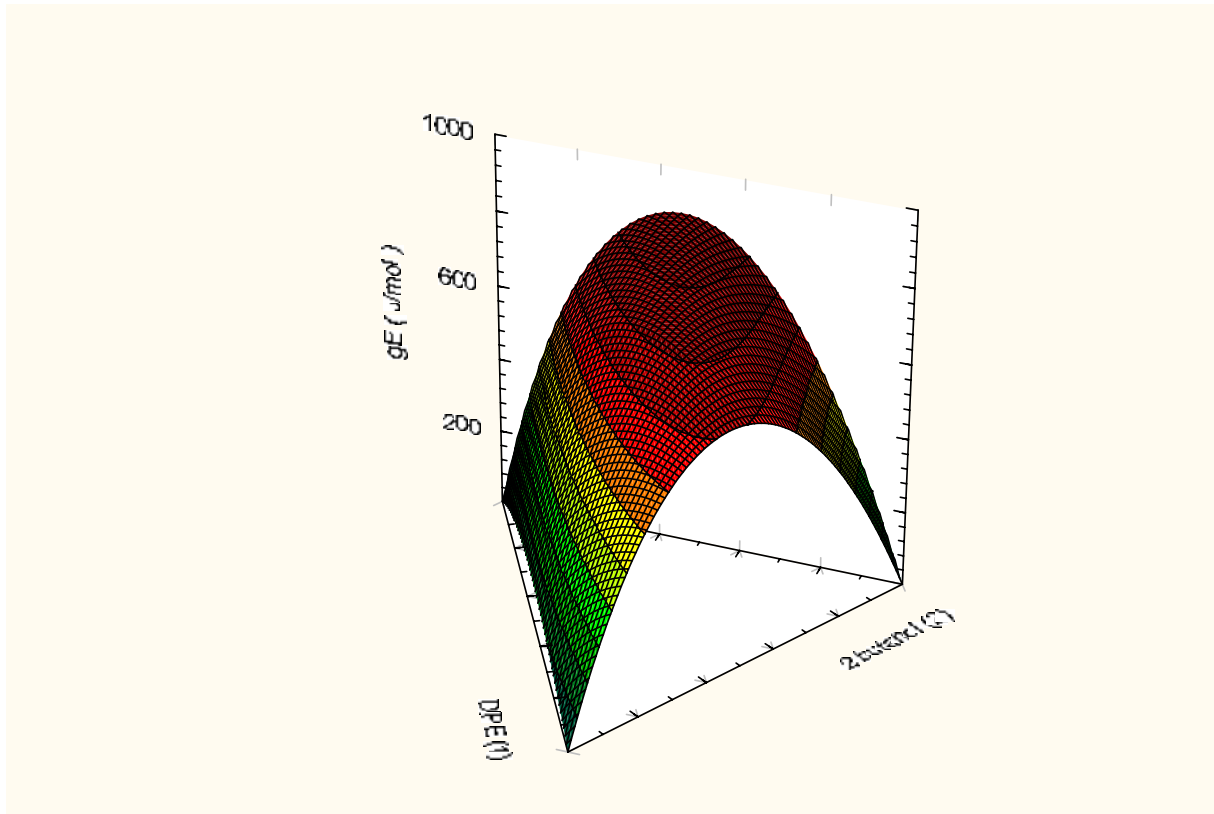


Figure 25 a

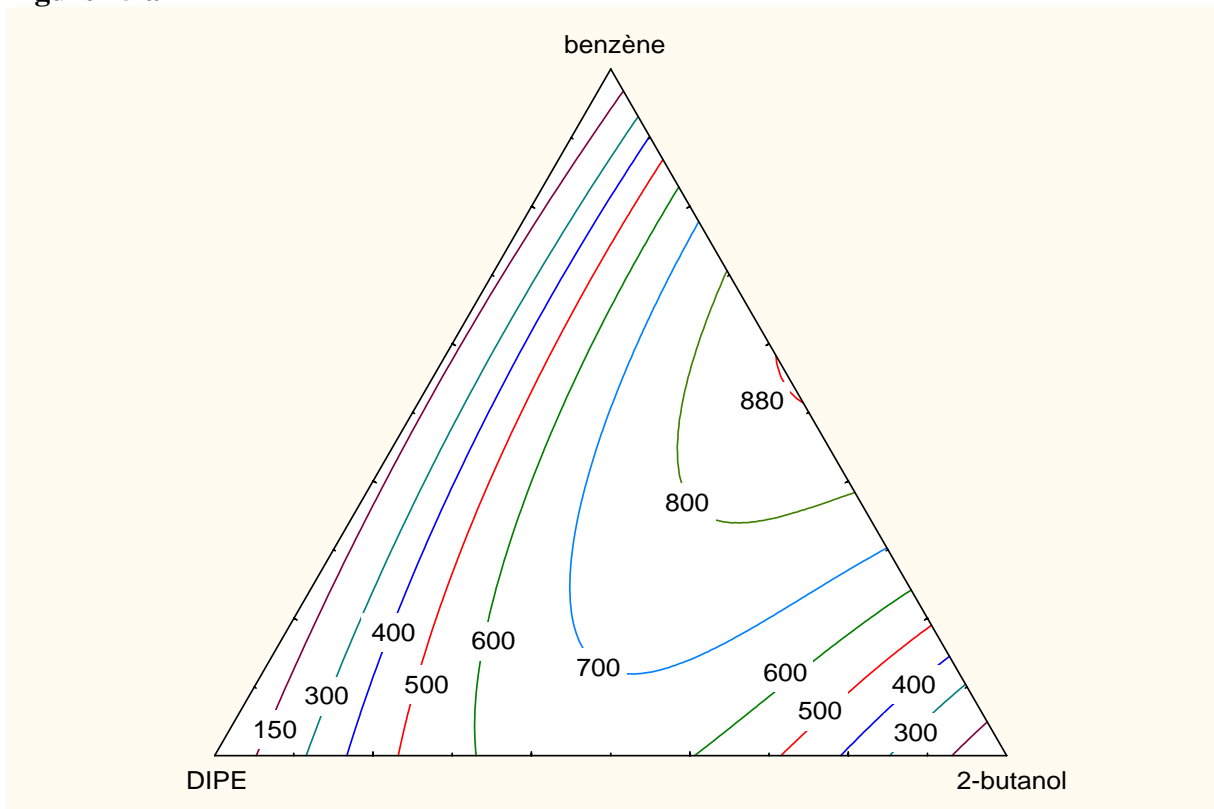


Figure 25 b

Représentations graphiques de la surface de l'enthalpie molaire d'excès g^E (figure 25 a) et des lignes iso- g^E (figure 25 b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + 2-butanol (2) + benzène (3) à 313.15 K.

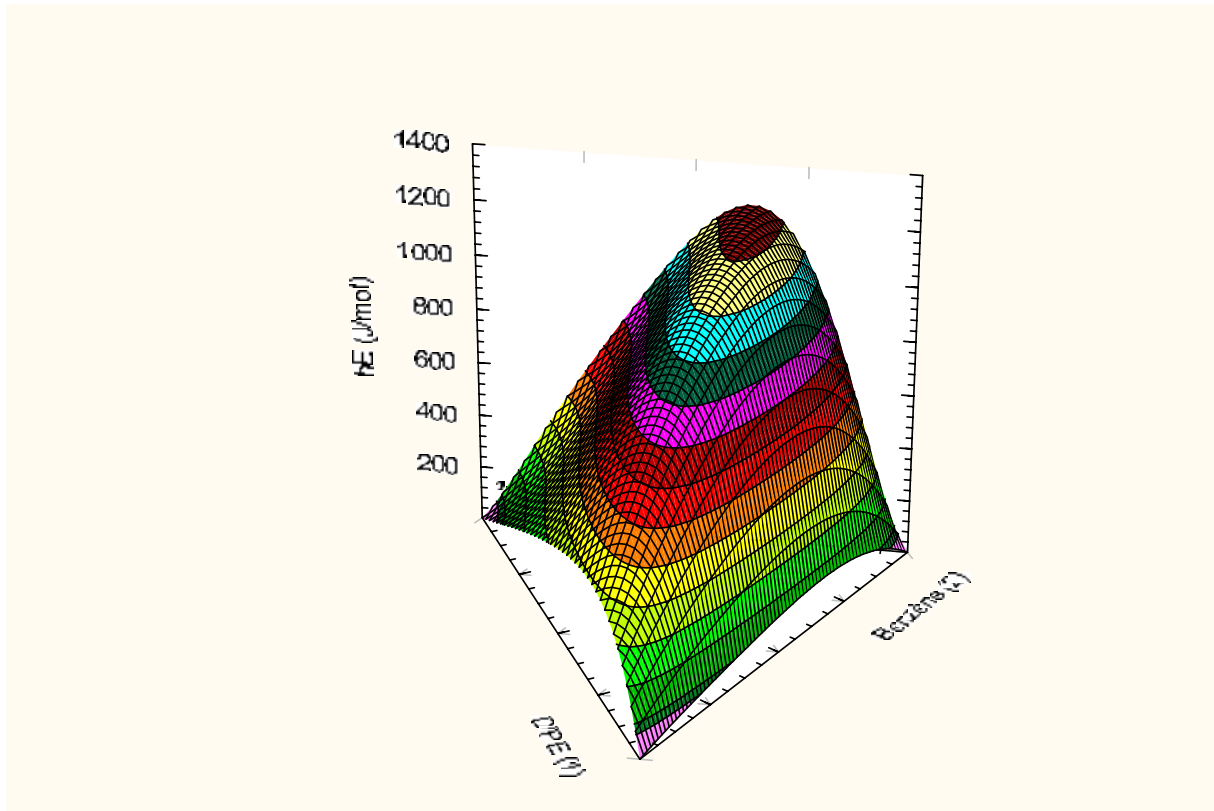


Figure 26a

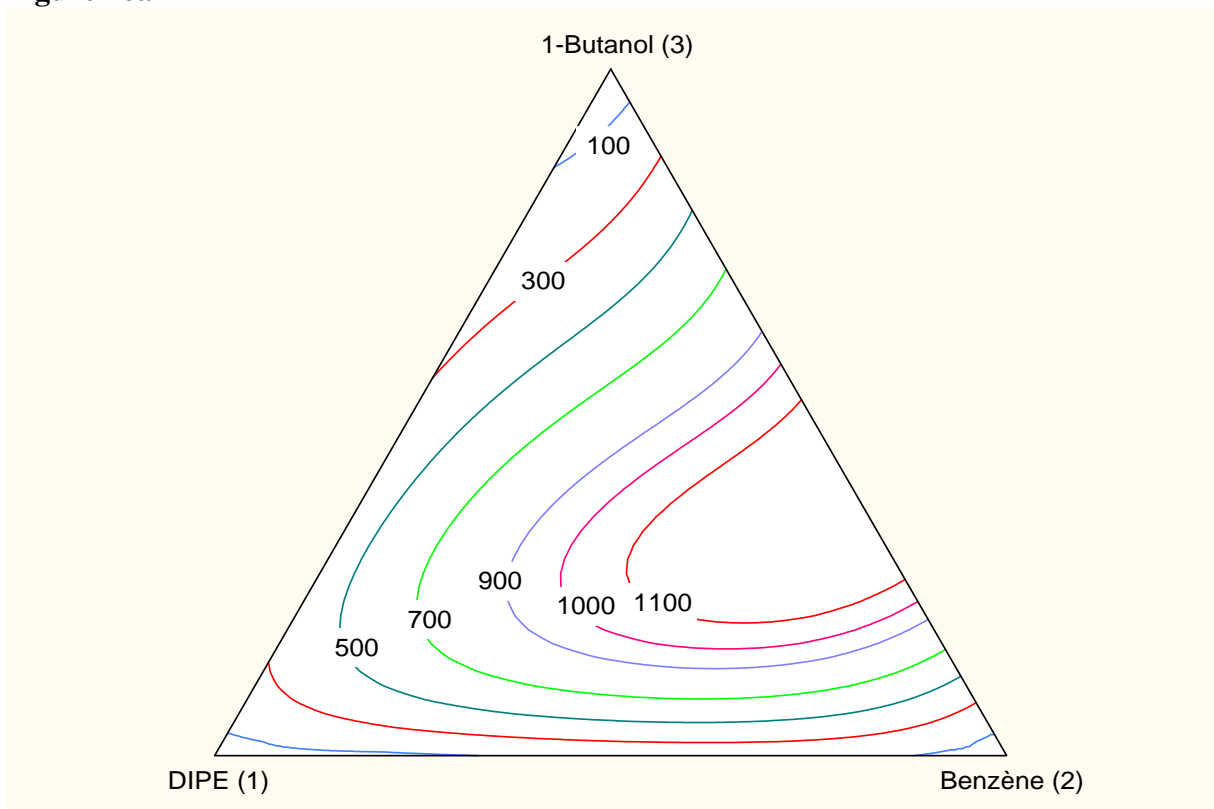


Figure 26b

Représentation graphique de la surface de l'enthalpie molaire d'excès h^E (figure 26a) et des lignes iso- h^E (figure 26b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + benzène (2) + 1-butanol (3) à 303.15 K.

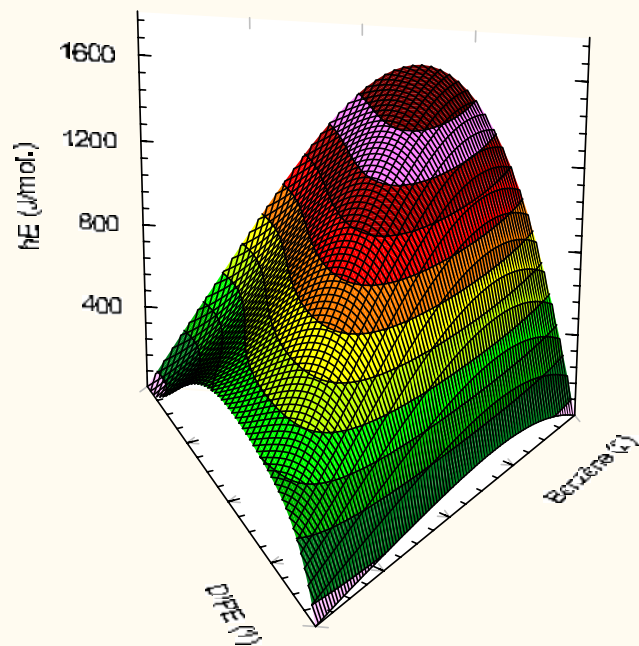


Figure 27 a

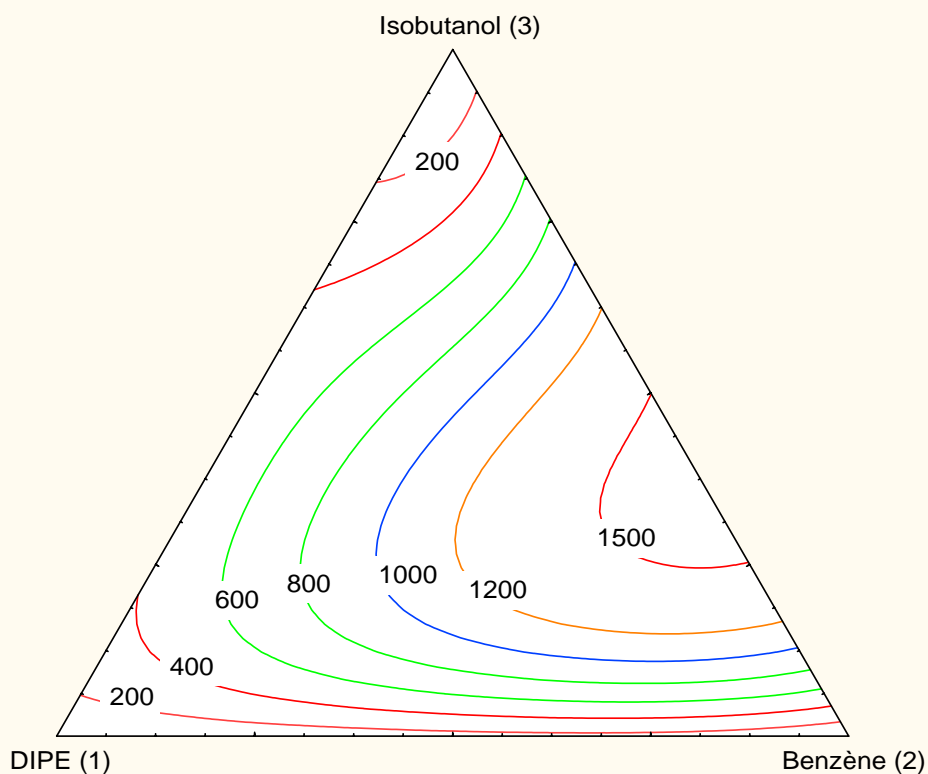


Figure 27 b

Représentation graphique de la surface de l'enthalpie molaire d'excès h^E (figure 27a) et des lignes iso- h^E (figure 27b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + benzène (2) + isobutanol (3) à 303.15 K.

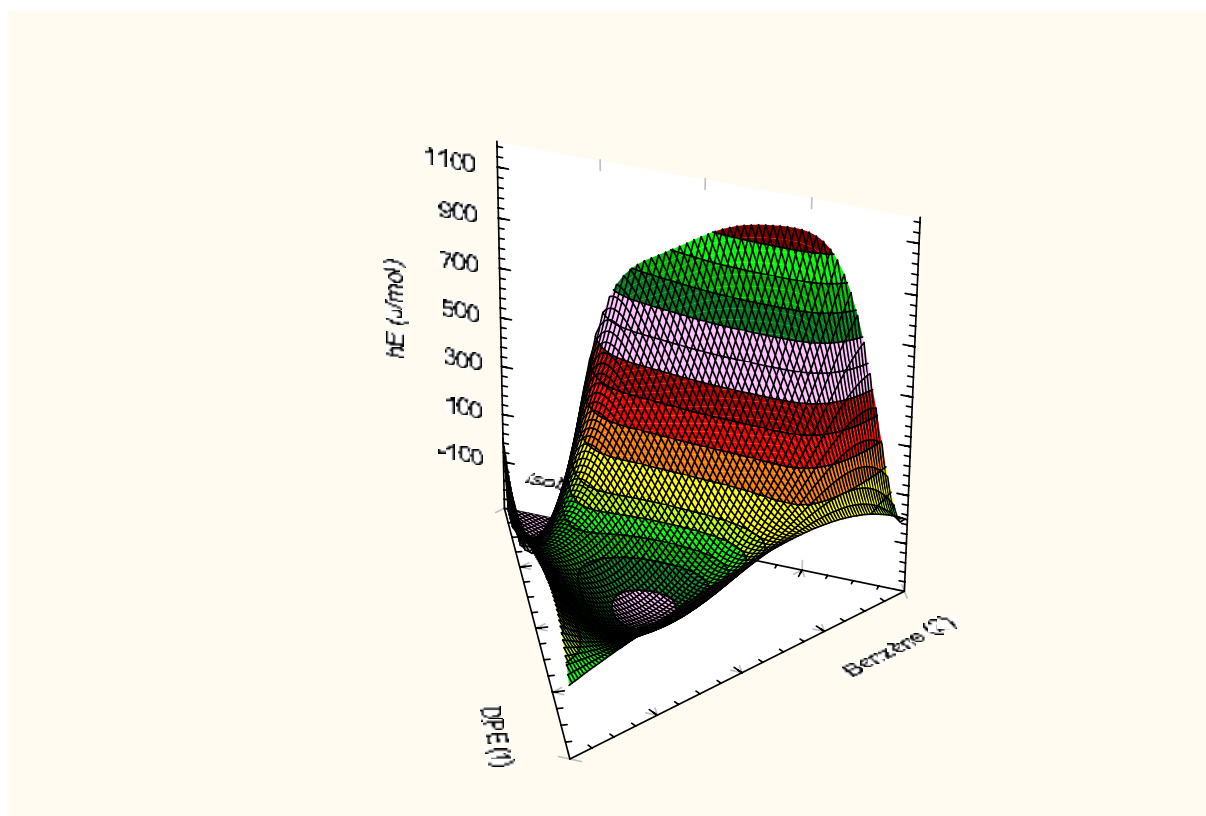


Figure 28a

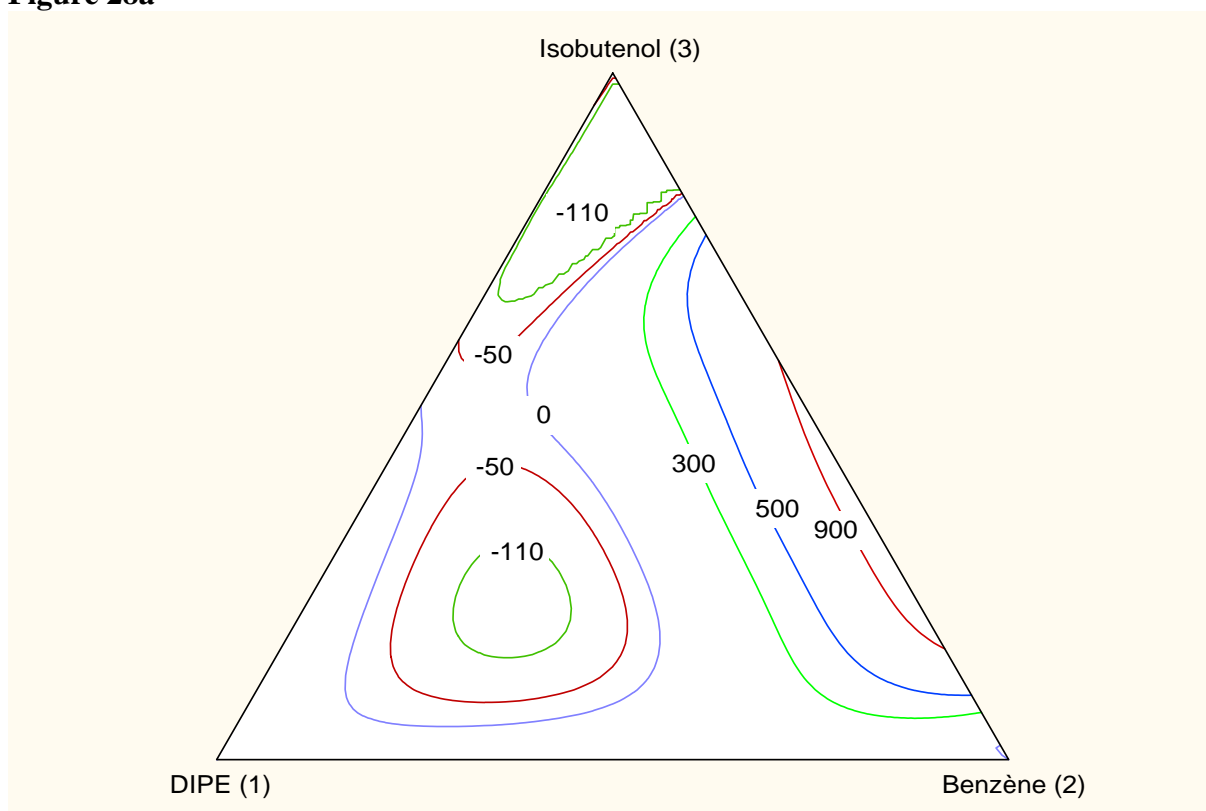


Figure 28b

Représentation graphique de la surface de l'enthalpie molaire d'excès h^E (figure 28a) et des lignes iso- h^E (figure 28b) en fonction de la composition des liquides du système ternaire DIPE (1) + benzène (2) + isobutanol (3) à 303.15 K.

CHAPITRE II

PREVISION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES D'EXCES PAR DES MODELES THEORIQUES

II-1 Introduction

Les mélanges éthers branchés + hydrocarbures aliphatiques, ou + alcools ont déjà fait l'objet de plusieurs études [22, 23, 63, 64, 65, 66, 67] dans le but de tester les modèles de contribution de groupe et d'analyser les effets intermoléculaires.

Une synthèse bibliographique a montré que peu de valeurs expérimentales sur les systèmes diisopropyléther + mono aromatiques ou alcools sont reportés dans la littérature [4, 8, 9, 10, 11, 12,13 ,14] et à notre connaissance aucune étude théorique des propriétés thermodynamiques de ces mêmes systèmes avec le modèle DISQUAC n'existe dans la littérature.

Des études sur les propriétés d'excès des mélanges binaires et ternaires diisopropyléther + 1-propanol, + heptane n [5,8] ont montré que le modèle ERAS , très utilisé, pour corrélérer et représenter les grandeurs d'excès h^E , v^E et g^E pour les systèmes qui présentent de fortes associations, donne des résultats moins satisfaisants pour les systèmes ternaires.

Dans ce chapitre, le modèle DISQUAC, appliqué à tous les systèmes binaires et ternaires étudiés, en particulier ceux qui présentent de fortes associations, s'est avéré bien adapté à représenter les propriétés thermodynamiques d'excès de ces systèmes. Nous avons pour cela examiné le système diisopropyléther + 1-propanol, + heptane n avec ce modèle. Les résultats obtenus sont comparés à ceux calculés par le modèle ERAS [68-70].

II-2 Equations du modèle ERAS

Dans ce paragraphe, nous donnons les équations qui nous ont servi à représenter les enthalpies molaires d'excès des mélanges binaires et ternaires contenant éther + alcool + alcane. Ces mélanges ont déjà été étudiés par le modèle ERAS [5-8], donc, tous les paramètres caractéristiques des corps purs et des mélanges nécessaires pour la représentation des systèmes étudiés ont été pris de la littérature [5, 8, 9].

Le modèle ERAS combine l'effet d'association résultant de la liaison hydrogène et l'effet du volume libre résultant de la différence des interactions de Van der Waals entre les molécules formant les mélanges.

L'enthalpie molaire d'excès d'un mélange ternaire (A + B + C) avec A = éther, B = alcool, C = alcane..., est défini par le modèle comme suit :

$$h^E = h_{chim}^E + h_{phys}^E$$

$$h_{phys}^E = \left(x_A V_A^* + x_B V_B^* + x_C V_C^* \right) \left[\frac{\Phi_A P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\Phi_B P_B^*}{\tilde{V}_B} + \frac{\Phi_C P_C^*}{\tilde{V}_C} - \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} \right]$$

$$P_M^* = \phi_A P_A^* + \phi_B P_B^* + \phi_C P_C^* - \phi_A \nu_B X_{AB} - \phi_A \nu_C X_{AC} - \phi_B \nu_C X_{BC}$$

$$h_{chim}^E = x_A \Delta h_A^* K_A (\Phi_{A1} - \Phi_{A1}^0) + x_B \Delta h_B^* K_B (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + x_A \Delta h_{AB}^* K_{AB} \cdot \frac{\Phi_{B1} (1 - K_A \Phi_{A1})}{\left(\frac{V_B^{mol}}{V_A^{mol}} \right) (1 - K_B \Phi_{B1}) + K_{AB} \Phi_{B1}} - \frac{P_M^* V_{chim}^E}{\tilde{V}_M^2}$$

Avec : $V^E = V_{phys}^E + V_{chim}^E$

$$V_{phys}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^* + x_C V_C^*) \cdot [\tilde{V}_M - \Phi_A \tilde{V}_A - \Phi_B \tilde{V}_B - \Phi_C \tilde{V}_C]$$

$$V_{chim}^E = \tilde{V}_M \left(x_A \Delta v_A^* K_A (\Phi_{A1} - \Phi_{A1}^0) + x_B \Delta v_B^* K_B (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + x_A \Delta v_{AB}^* K_{AB} \frac{\Phi_{B1} (1 - K_A \Phi_{A1})}{\left(\frac{V_B^{mol}}{V_A^{mol}} \right) (1 - K_B \Phi_{B1}) + K_{AB} \Phi_{B1}} \right)$$

Δv_A^* , Δv_B^* , Δv_{AB}^* sont les volumes de la réaction de l'auto-association et de l'association croisée respectivement.

K_A , K_B , K_{AB} sont des constantes d'association, Δh_A^* , Δh_B^* , Δh_{AB}^* sont des enthalpies d'association, Φ_{A1} , Φ_{B1} sont les fractions de volume de la sphère rigide de l'espèce

monomère A et B, respectivement. Les valeurs respectives de ces paramètres ont été prises de la littérature [5-8].

La contribution physique est dérivée de l'équation d'état de Flory, et s'applique pour les corps purs A et B et les mélanges (noté M).

$$\frac{\tilde{P}_i \tilde{V}_i}{\tilde{T}_i} = \frac{\tilde{V}_i^{1/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}_i \tilde{T}_i} \quad i = A, B, M$$

Avec $\tilde{V}_i = \frac{V_i^{mol}}{V_i^*}$; $\tilde{P}_i = \frac{P}{P_i^*}$; $\tilde{T}_i = \frac{T}{T_i^*}$ représentent les quantités réduites de la

pression, du volume et de la température respectivement.

Les paramètres caractéristiques P_i^* , V_i^* et T_i^* sont obtenus à partir des données thermodynamiques expérimentales (densité, coefficient de compressibilité, coefficient d'expansion thermique) en combinant la théorie du volume libre de Flory et le concept d'association [70].

$$\phi_i = V_i x_i / \sum_j s_j \Phi_j$$

où Φ_i est la fraction de volume du constituant i , x_i et x_j sont les fractions molaires, s_j surface relative au volume calculée par la méthode de Bondi [71].

$$g_i = s_i \Phi_i / \sum_j s_j \Phi_j$$

g_i étant la fraction de surface du composé i .

$$\Phi_A = \frac{\Phi_{A1}}{(1 - K_A \Phi_{A1})^2} \cdot \left\{ 1 + \frac{V_A K_{AB} \Phi_{B1}}{V_B (1 - K_B \Phi_{B1})} \right\}$$

$$\Phi_B = \frac{\Phi_{B1}}{(1 - K_B \Phi_{B1})^2} \cdot \left\{ 1 + \frac{K_{AB} \Phi_{A1}}{V_B (1 - K_A \Phi_{A1})} \right\}$$

Φ_{A1}^0 et Φ_{B1}^0 sont les fractions de volume des constituants A et B (de l'espèce monomère de l'alcool) définies quand $\Phi_A \rightarrow 1$ et $\Phi_B \rightarrow 1$.

II-3 Equations du modèle DISQUAC

Les paramètres d'interaction sont donnés par le modèle "disquac" [22], comme la somme d'une contribution dispersive et une contribution quasi-chimique :

$$H^E = H_{quac}^E + H_{disp}^E$$

$$G^E = G_{comb}^E + G_{quac}^E + G_{disp}^E$$

Avec
$$\frac{G_{i,comb}^E}{RT} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) - 1$$

est le terme combinatoire de Flory-Huggins, Φ_i est la fraction volumique et x_i est la fraction molaire du constituant i .

Les termes dispersifs sont donnés par les équations suivantes :

$$G_{disp}^E = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}^{disp}$$

$$H_{disp}^E = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij}^{disp}$$

$$g_{ij}^{disp} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(g_{st}^{disp})$$

$$h_{ij}^{disp} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(h_{st}^{disp})$$

où g_{st}^{disp} et h_{st}^{disp} sont les paramètres dispersifs d'interéchanges du contact (s, t), $\alpha_{si} = \frac{q_{si}}{q_i}$

est la fraction de surface de type s sur la molécule i , q_i : est la surface relative totale de la molécule i , q_{si} est l'aire relative de la surface de type s sur une molécule de type i

et $\xi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ est la fraction de surface du constituant i dans le mélange

Le terme quasi-chimique est donné par :

$$G_{quac}^E = \sum_i x_i \mu_{i,quac}^E$$

$$\mu_{i,quac}^E = z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \left(\frac{x_s \alpha_{si}}{x_{si} \alpha_s} \right)$$

$$H_{quac}^E = \frac{1}{2} \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t \left(x_s x_t - \sum_i \xi_i \xi_j x_{si} x_{ti} \right) \eta_{st} h_{st}^{quac}$$

Avec
$$\eta_{st} = \exp \left(- \frac{g_{st}^{quac}}{zRT} \right)$$

$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i$ est la fraction de surface de type s dans le système

Les quantités x_s et x_t sont les solutions du système de Barker.

$$x_s \left(x_s + \sum_t x_t \eta_{st} \right) = \alpha_s$$

x_{si} et x_{ti} sont les solutions de l'équation.

g_{st}^{quac} et h_{st}^{quac} sont les paramètres quasi-chimiques d'interéchange du contact (s, t) et z est le nombre de coordination.

La dépendance des paramètres dispersifs et quasi-chimiques avec la température est représentée par une équation de type:

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = c_{st,1} + c_{st,2} \left[\left(\frac{T_0}{T} \right) - 1 \right]$$

où $T_0 = 298.15K$ et $\frac{h_{st}}{RT} = c_{st,2} \left(\frac{T_0}{T} \right)$

$c_{st,1} = \frac{g_{st}(T_0)}{RT}$ et $c_{st,2} = \frac{h_{st}(T_0)}{RT}$ sont les coefficients d'interéchanges

II-3-1 Paramètres géométriques

L'application du modèle DISQUAC nécessite la connaissance de certains paramètres géométriques. Les volumes r_i et les surfaces q_i relatifs des molécules. La surface α_{sj} pour une surface de type s sur une molécule de type i est donnée par la relation: $\alpha_{sj} = \frac{q_{sj}}{q_i}$; où q_{sj} est la surface relative totale de type s sur la molécule de type i .

Pour les mélanges liquides ternaires étudiés et constitués de diisopropyléther, cyclohexane, heptane n et monoaromatique (benzène, toluène, m -xylène), nous distinguons quatre types de surfaces donc six types de contact.

- une surface ether CH-O- de type e
- Une surface aromatique de type : b (C_6H_6), p (C_6H_5-), p' ($>C_6H_4$)
- une surface cyclique C_6H_{12} de type c
- une surface aliphatique ($-CH_3$, $-CH_2-$, $>CH-$) de type a

Les différents types de contact pour ces mélanges sont: (a, e); (a, b); (a, c); (a, p); (a, p'); (e, b); (e, p); (e, p'); (e, c); (b, c).

Pour les mélanges liquides ternaires étudiés et constitués de diisopropyléther + benzène + alcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, isobutanol, isobutenol), nous distinguons quatre types de surfaces donc six types de contact.

- une surface éther $>CH-O-$ de type e .
- une surface hydroxyle $-OH$ de type h (pour les alcools primaires)
- une surface hydroxyle $-OH$ de type h' (pour les alcools secondaires)
- Une surface aromatique (C_6H_6) de type b
- une surface aliphatique ($-CH_3$, $-CH_2-$, $>CH-$) de type a

Les différents types de contact pour ces mélanges sont : (a, e); (a, b); (a, h); (a, h'); (e, b); (e, h); (e, h'); (h, b); (h', b).

A partir des rayons et des distances inter-atomiques des atomes de chaque groupement, nous avons calculé r_i et q_i exprimés par rapport au volume V_{CH_4} et à la surface Q_{CH_4} du méthane par la méthode de Bondi [70].

Les résultats obtenus sont reportés dans les **Tableaux II-1** et **II-2**.

Tableau II-1 Volumes r et surfaces q relatifs des groupements fonctionnels calculés par la méthode de Bondi .

Groupe	Type de surface	r	q
H-	-	0.20094	0.26552
>C<	-	0.19451	0.00000
-CH ₃	a	0.79848	0.73103
-CH ₂ -	a	0.59755	0.46552
>CH-	a	0.39603	0.19655
=CH	b	0.47196	0.34138
-C ₆ H ₅	p	2.67760	1.83790
-OH	h, h'	0.46963	0.50345

Tableau II-2 Paramètres géométriques (volumes r_i , surfaces q_i et fractions de surfaces des constituants étudiés)

Composés	q_i	α_{ei}	α_{ai}	α_{ci}	α_{bi}	α_{pi}	$\alpha_{p'i}$	α_{hi}
DIPE	4.2021	3.5241	0.0587	0.9413	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Benzène	2.8248	2.0724	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
Toluène	3.4760	2.5690	0.0000	0.2846	0.0000	0.0000	0.7154	0.0000
m-xylène	4.0735	3.0345	0.0000	0.4818	0.0000	0.0000	0.0000	0.5181
p-xylène	4.0735	3.0345	0.0000	0.4818	0.0000	0.0000	0.0000	0.5181
Heptane n	4.5847	3.7896	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
cyclohexane	3.5187	2.5966	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1-propanol	2.4632	2.1655	0.0000	0.7675	0.0000	0.0000	0.0000	0.2325
1-butanol	3.0607	2.6310	0.0000	0.8086	0.0000	0.0000	0.0000	0.1913
2-propanol	2.4626	2.1620	0.0000	0.7671	0.0000	0.0000	0.0000	0.2328
2-butanol	3.0602	2.6276	0.0000	0.8084	0.0000	0.0000	0.0000	0.1916
isobutanol	3.0601	2.6276	0.0000	0.8084	0.0000	0.0000	0.0000	0.1916

II-3-2 Paramètres d'interéchanges

Les paramètres d'interéchanges $C_{st,1}$, $C_{st,2}$ dispersifs et quasi-chimiques pour chaque type de contact des mélanges binaires étudiés, ont été ajustés sur la valeur de g^E et de h^E expérimentale du mélange binaire correspondant, à la température T donnée et à la composition équimolaire. Ces valeurs sont reportés dans le **Tableau II-4** Le nombre de coordination z , pour la partie quasi-chimique est fixé à 4.

Tableau II-3 Table récapitulatif des différents types de contact des systèmes ternaires étudiés :

Système ternaire	contact
DIPE + cyclohexane + benzène	(e, b) ; (e, c) ; (e, a) ; (b, c) ; (b, a) ; (c, a)
DIPE + heptane n + benzène	(e, b) ; (e, a) ; (b, a)
DIPE + toluène + benzène	(e, p) ; (e, b) ; (e, a) ; (p, b) ; (p, a) ; (b, a)
DIPE + 1-propanol + benzène	(e, h) ; (e, b) ; (e, a) ; (h, b) ; (h, a) ; (b, a)
DIPE + 2-propanol + benzène	(e, h') ; (e, b) ; (e, a) ; (h', b) ; (h', a) ; (b, a)
DIPE + 1-butanol + benzène	(e, h) ; (e, b) ; (e, a) ; (h, b) ; (h, a) ; (b, a)
DIPE + 2-butanol + benzène	(e, h') ; (e, b) ; (e, a) ; (h', b) ; (h', a) ; (b, a)
DIPE + isobutanol + benzène	(e, h) ; (e, b) ; (e, a) ; (h, b) ; (h, a) ; (b, a)

Tableau II-4 Valeurs de g^E et h^E expérimentales des mélanges étudiés à la composition équimolaire.

<i>Système binaire</i>	contact	$x_I = 0.5$		T/ K	Réf.
		$g^E / J.mol^{-1}$	$h^E / J.mol^{-1}$		
DIPE + heptane n	(a, e)	99.8	-	313.15	[11, 42]
		-	256.4	303.15	[73]
		-	-	298.15	[72]
DIPE + cyclohexane	(e, c)	128.3	-	313.15	[11, 42]
		-	321.8	303.15	[54]
DIPE + benzène	(e, b)	106.4	-	313.15	[12]
		-	137.3	303.15	[54]
DIPE + toluène	(e, p)	227.3	-	303.15	[73]
		-	23.7	303.15	[73]
DIPE + m-xylène	(e, p')	435.6	-	303.15	[73]
		-	42.8	303.15	[73]
DIPE + 1-propanol	(e, h)	716.9	-	313.15	[74]
		-	372.2	298.15	[8]
DIPE + 2-propanol	(e, h)	769.19	-	313.15	[10]
		-	645.6	298.15	[8]
DIPE + 1-butanol	(e, h)	640.5	-	313.15	[74]
		-	326.6	303.15	[75]
DIPE + 2-butanol	(e, h')	645.6	-	313.15	[74]
		-	-	-	-
DIPE + isobutanol	(e, h)	582.8	-	313.15	[74]
		-	466.9	303.15	[75]
benzène + 1-propanol	(h, b)	998.5	-	313.15	[74]
		1000	-	308.15	[76]
		-	734.3	298.15	[77]
benzène + 2-propanol	(h')	1018.5	-	313.15	[74]
		-	997.6	298.15	[78]
benzène + 1-butanol	(h, b)	902.4	-	313.15	[74]
		-	1131.9	303.15	[75]
benzène + 2-butanol	(h', b)	877.5	-	313.15	[74]
		-	1249	308.15	[78]
benzène + isobutanol	(h, b)	940.1	-	313.15	[74]
		-	1497.6	303.15	[75]

II-4 Résultats et discussion

II-4-1 Mélanges binaires diisopropylether + monoaromatiques , + cyclohexane , n heptane

Les différents types de contact qui caractérisent ces systèmes sont: éther / alcane (a, e) ; éther / aromatique (e, b); (e, p) ; (e, p'); éther / cyclohexane (e, c); aromatique / alcane (a, p) ; (a, p') ; (a, b) et alcane / cyclohexane (a, c)

Une étude bibliographique a montré que les paramètres d'interaction du contact éther / alcane (a, e) estimé par le modèle DISQUAC , dépendent fortement de la fraction de surface et de l'environnement intermoléculaire de l'atome – O – [24, 25].

En effet, les paramètres d'interactions pour ce contact estimés par le modèle dans l'approximation zéro donne des résultats satisfaisants pour les systèmes binaires diisopropyléther + hydrocarbures mono aromatiques, par contre, pour le système diisopropyléther + cyclohexane, de faibles contributions d'orientation probablement dues à la présence d'un effet stérique sont constatées. Pour cette raison, nous avons examiné ce système en diminuant les coefficients dispersifs et en ajustant les coefficients quasi-chimiques sur le système diisopropyléther + heptane (**Tableau II-6**).

Les résultats obtenus, illustrés par les **Figures 29 , 30 et 31** sont très satisfaisants.

Pour les mélanges binaires diisopropyléther + benzène , + toluène ou + m-xylène, nous avons distingué entre les trois contacts représentant le contact éther / aromatique. Pour les contacts (e, b); (e, p) une légère variation des paramètres dispersifs et une augmentation des paramètres d'interaction quasi-chimiques est constatée quand on passe de (e, b) à (e, p). Ce résultat est probablement du à l'effet stérique et l'effet inductif donneur entraîné par les groupements méthyles et le cycle aromatique .

En effet, comme l'a montré H.V Kehiaian 1989 **ref. [24]**, Il est possible que l'effet stérique entraîné par les groupements alkyles entourant l'atome –O- affecte moins les forces dispersives que les forces électrostatiques, ce qui pourrait expliquer la constance des paramètres dispersifs.

D'autre part, une diminution de l'effet entropique, est constatée quand on passe du benzène au m-xylène, cette variation est plus prononcée pour les mélanges formés de DIPE + m-xylène. En effet, la valeur supérieure du paramètre dispersif pour le contact (e, p') comparée à celles des contacts (e, b) , (e, p) et associée à l'enthalpie libre molaire peut être attribuée à la conformation des deux molécules formant les mélanges et qui donne lieu à un effet stérique plus important .

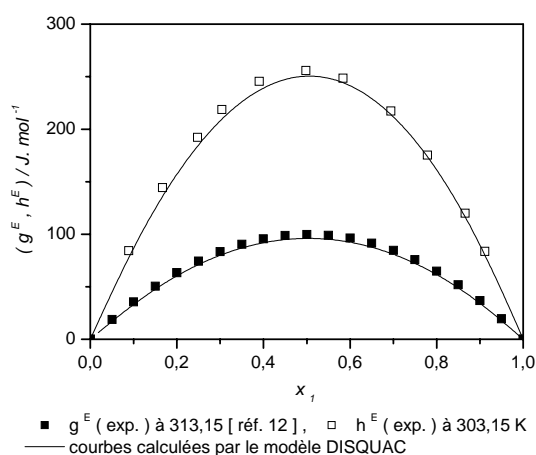


Figure 29 : Système binaire DIPE (1) + n heptane (2)

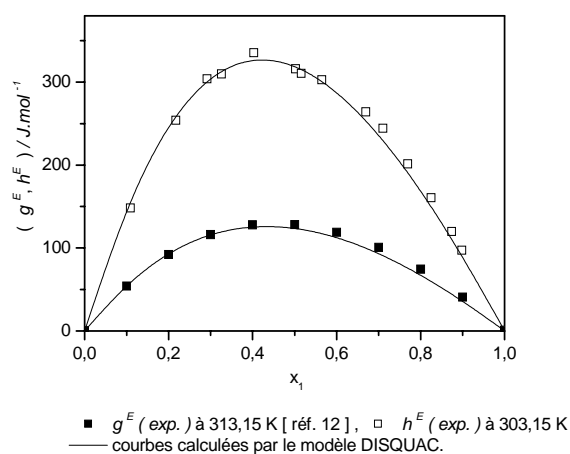


Figure 30 : Système binaire DIPE (1) + cyclohexane (2)

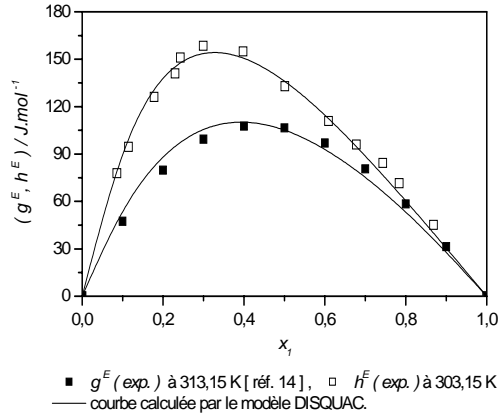


Figure 31 : Système binaire DIPE (1) + benzène (2)

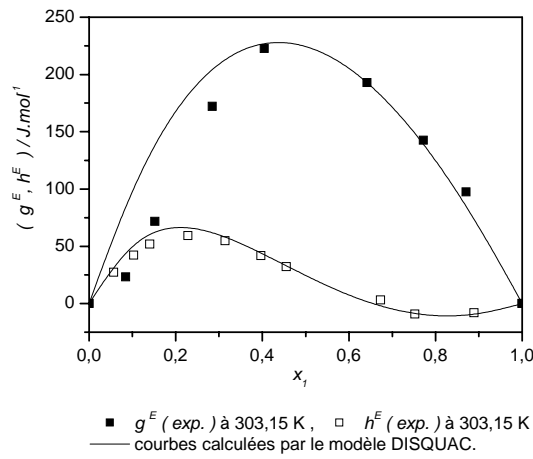


Figure 32 : Système binaire DIPE (1) + toluène (2)

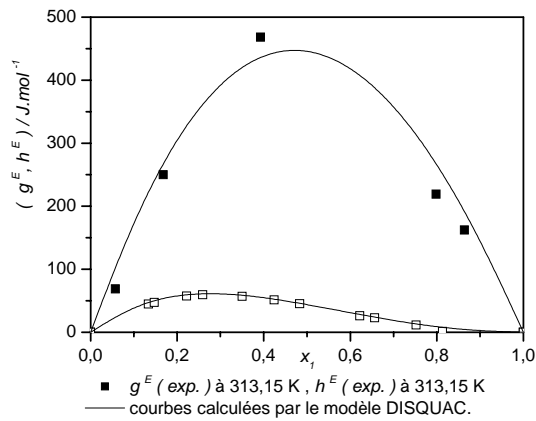


Figure 33 : Système binaire DIPE (1) + m-xylène (2)

II-4-2 Mélanges ternaires diisopropylether + mono aromatiques, cyclohexane ou + n heptane

Pour représenter les h^E et g^E du système ternaire cyclohexane + benzène + DIPE, nous avons utilisé les paramètres binaires des différents types de contact. La composition molaire du benzène ou du cyclohexane dans le mélange pseudo-binaire influe sur les paramètres dispersifs et quasi-chimiques éther-alcane. En effet, nous avons remarqué que , pour une meilleure représentation des valeurs expérimentales de h^E pour ce système à différents rapport de fraction x_1/x_2 , les paramètres d'interéchanges de ce contact varient , selon que le pseudo-binaire cyclohexane + benzène soit riche en benzène ou en cyclohexane (**Tableau II-5**). Cette variation est peut-être due à la présence d'un effet de proximité masqué par un effet stérique entraînant une diminution des coefficients dispersifs et une augmentation des coefficients quasi-chimiques

Tableau II-5 Paramètres d'interéchanges du contact (a, e) pour le système ternaire cyclohexane + benzène + DIPE à 303.15 K et à différents rapport de fraction x_1/x_2

Contact	x_1/x_2	$C_{st,1}^{dis}$	$C_{st,2}^{dis}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
(a, e)	3.0268	11.156	27.793	1.450	2.783
	0.7831	11.799	29.339	1.058	2.192
	0.3330	12.454	31.027	0.6215	1.254

Pour représenter le système ternaire cyclohexane + benzène + DIPE, nous avons pris une valeur moyenne pour chaque paramètre, les résultats obtenus sont illustrés par les **Figures 34** et **35**.

Pour les systèmes ternaires benzène + n heptane + DIPE et toluène + benzène + DIPE , les paramètres d'interéchanges du contact (a, e) calculés par le modèle dans l'approximation zéro (**Tableau II-6**) donne des résultats satisfaisants **Figures 36** et **37** .

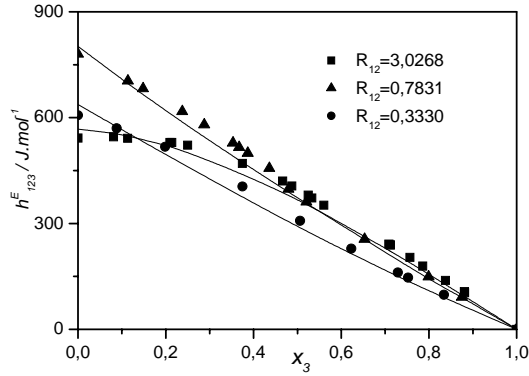


Figure 34 : Enthalpies molaires d'excès du système ternaire cyclohexane (1) + benzène (2) + DIPE (3) à 303.15 K
Points : valeurs expérimentales Traits : courbe calculée par le modèle DISQUAC

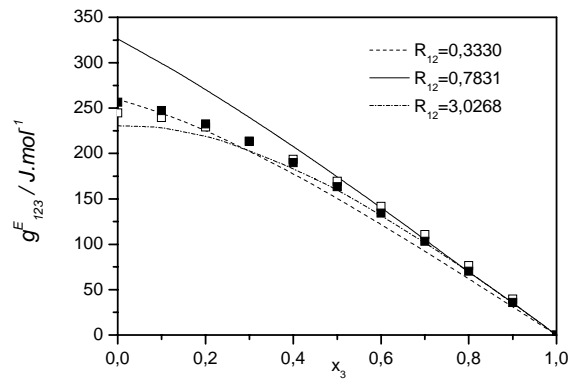


Figure 35 : Enthalpies libres molaires d'excès du système ternaire cyclohexane (1) + benzène (2) + DIPE (3) à 313.15 K
Points : valeurs expérimentales, réf. [14]
Traits : courbe calculée par le modèle DISQUAC

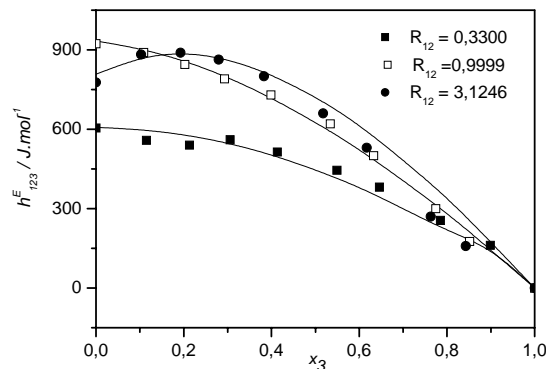
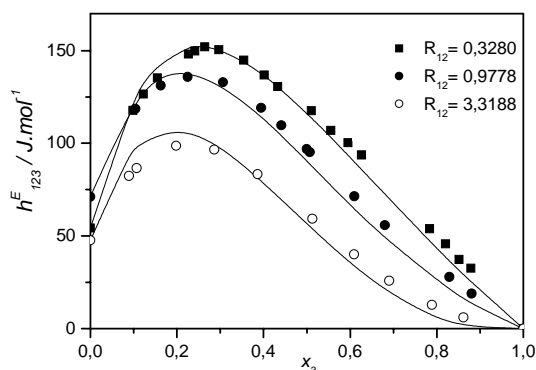


Figure 36 : Enthalpies molaires d'excès du système ternaire benzène (1) + n heptane (2) + DIPE (3) à 303.15 K
Points : valeurs expérimentales Traits : courbe calculée par le modèle DISQUAC



**Figure 37 : Enthalpies molaires d'excès du système ternaire
Toluène (1) + benzène (2) + DIPE (3) à 303.15 K
Points : valeurs expérimentales Traits : courbe calculée par le modèle DISQUAC**

II-4-3 Mélanges binaires diisopropylether + benzène , + alcool

Les différents types de contact pour ces mélanges sont : (a, e) ; (a, b) ; (a, h) ; (a, h') ;
(e, b) ; (e, h) ; (e, h') ; (h, b) ; (h', b).

Pour ces systèmes, le meilleur ajustement des contacts (a, h') ; (e, h) ; (e, h') ; (h, b) ;
(h', b) a été obtenu en prenant (a, e) avec une contribution dispersive et quasi-chimique.

La classe des systèmes contenant mono-éther branché + alcool primaire a fait l'objet de plusieurs travaux utilisant le modèle DISQUAC [24, 25, 79, 80, 81, 84]. Les résultats obtenus, ont montré que les paramètres d'interaction $c_{st,l}^{disp}$ et $c_{st,l}^{quac}$ varient selon la taille et la forme de l'éther et de l'alcool. Tout mono-éther branché + alcool nécessite ses propres paramètres. Des mesures expérimentales spécifiques à chaque système s'avèrent donc indispensables.

Nous avons donc, ajustés les paramètres (e,h) , (e, h') , (h, b) , (h, b') sur les valeurs expérimentales mesurées par nous [74] , des systèmes binaires étudiés à la composition équimolaire . Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau II-6**.

Pour les systèmes contenant DIPE + alcools, les paramètres d'interéchanges relatifs au contact OH / alcane (h, a) ont été pris de la littérature [79]. Ils varient légèrement quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire.

Le paramètre d'inter échange dispersif et quasi-chimique pour le contact (e, h) et associé à la propriété g^E varie selon la séquence : 2-propanol > 1-butanol > 1-propanol > isobutanol.

Le paramètre d'inter échange dispersif et quasi-chimique pour le contact (e, h) varie selon la taille et la forme de l'alcool ainsi que la position du groupement -OH-. En effet, nous remarquons pour les alcools secondaires que les paramètres dispersifs diminuent du 2-propanol au 2-butanol et ceux quasi-chimiques augmentent. Par contre, de 1-propanol à 1-butanol les paramètres dispersifs augmentent et ceux quasi-chimiques varie sensiblement.

Pour le système binaire DIPE + 2-butanol, nous ne disposons pas de données expérimentales de h^E , nous avons donc, ajusté les paramètres d'interéchanges du contact (e, h') sur la valeur expérimentale de h^E à la composition équimolaire du système binaire DIPE + 2-propanol [8] et g^E du système binaire DIPE + 2-butanol mesuré par nous [74]. Les résultats obtenus sont donnés dans le **Tableau II-6**.

Pour les mélanges binaires contenant benzène + alcool, les paramètres $C_{st,l}^{disp}$ ($l = 1$ enthalpie et $l = 2$ enthalpie libre) varie très peu et $C_{st,l}^{quac}$ ($l = 1$ enthalpie et $l = 2$ enthalpie libre) diminue selon la séquence 1-propanol > 1-butanol > isobutanol pour le 2-propanol et 2-butanol le paramètre reste constant.

Pour les mélanges de benzène et d'alcool secondaire, les paramètres d'interéchanges dispersifs alcool / benzène augmentent, par contre les paramètres quasi-chimiques pour le même contact varie très peu.

Tableau II-6

Paramètres d'interéchanges, dispersifs et quasichimiques $C_{st,l}^{dis}$ et $C_{st,l}^{quac}$ ($l = 1$, enthalpie libre $l = 2$, enthalpie) pour le contact (s,t) des systèmes binaires étudiés.

Système binaire	contact	$C_{st,1}^{dis}$	$C_{st,2}^{dis}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$	Réf.
DIPE + heptane n	(e, a)	10.48	26.12	1.810	3.307	
		13.11	32.66	0	0	
DIPE + cyclohexane	(e, c)	12.13	29.00	0	0	
	(e, a)	10.48	26.12	1.810	3.307	
	(c, a)	0.0512	0.1260	0	0	[83]
DIPE + benzène	(e, b)	8.242	19.462	1.813	4.955	
	(e', a)	13.11	32.66	0	0	
	(b, a)	0.2598	0.5623	0	0	[83]
DIPE + toluène	(e, p)	8.747	18.410	3.563	10.510	
	(e, a)	13.11	32.66	0	0	
	(p, a)	0.3320	0.5700	0	0	
DIPE + m-xylène	(e, p')	13.312	19.408	5.518	14.700	
	(e, a)	13.11	32.66	0	0	
	(p', a)	0.2849	0.6932	0	0	
DIPE + 1-propanol	(e, h)	-0.0277	3.6780	-0.0473	6.2860	
	(e, a)	10.48	26.12	1.810	3.307	
	(h, a)	2.55	0.18	12.2	15.20	
DIPE + 2-propanol	(e, h')	2.00	7.00	0.7412	7.336	
	(e, a)	10.48	26.12	1.810	3.307	
	(h', a)	3.00	2.50	10.00	9.75	[81]
DIPE + 1-butanol	(e, h)	0.0859	6.382	0.0582	4.324	
	(e, a)	10.48	26.12	1.810	3.307	
	(h, a)	3.00	0.40	12.2	15.20	[79]
DIPE + 2-butanol	(e, h')	-1.561	-4.792	1.000	10.00	
	(e, a)	10.48	26.12	1.810	3.307	
	(h', a)	4.15	5.70	10.00	9.75	[81]
DIPE + isobutanol	(e, h)	-2.00	23.5	-0.0987	1.371	
	(e, a)	10.48	26.12	1.810	3.307	
	(h, a)	3.00	0.4	12.2	15.20	[79]

Tableau II-6 (suite)

Paramètres d'interchanges, dispersifs et quasichimiques $C_{st,l}^{dis}$ et $C_{st,l}^{quac}$ ($l = 1$, enthalpie libre
 $l = 2$, enthalpie) pour le contact (s,t) des systèmes binaires étudiés.

Système binaire	contact	$C_{st,1}^{dis}$	$C_{st,2}^{dis}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$	Réf.
Benzène + 1-propanol	(h, b)	2.435	-3.090	10.00	20.00	
	(h, a)	2.55	0.18	12.2	15.20	
	(b, a)	0.2598	0.5623	0	0	[83]
Benzène + 2-propanol	(h', b)	2.00	-2.00	11.59	29.72	
	(h', a)	3.00	2.50	10.00	9.75	[79]
	(b, a)	0.2598	0.5623	0	0	[83]
Benzène + 1-butanol	(h, b)	3.137	-4.893	8.00	20.00	
	(h, a)	3.00	0.40	12.2	15.20	[80]
	(b, a)	0.2598	0.5623	0	0	[83]
Benzène + 2-butanol	(h', b)	33.360	-1.722	10.00	30.00	
	(h', a)	4.15	5.70	10.00	9.75	[79]
	(b, a)	0.2598	0.5623	0	0	[83]
Benzène + isobutanol	(h, b)	3.50	-3.00	7.457	16.87	
	(h, a)	3.00	0.40	12.2	15.20	[80]
	(b, a)	0.2598	0.5623	0	0	[83]

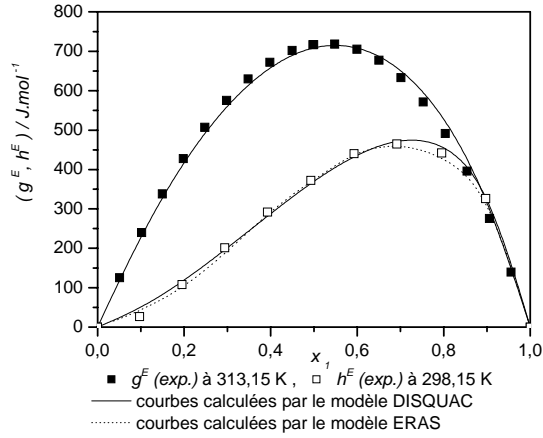


Figure 38 : Système binaire DIPE (1) + 1-propanol (2)

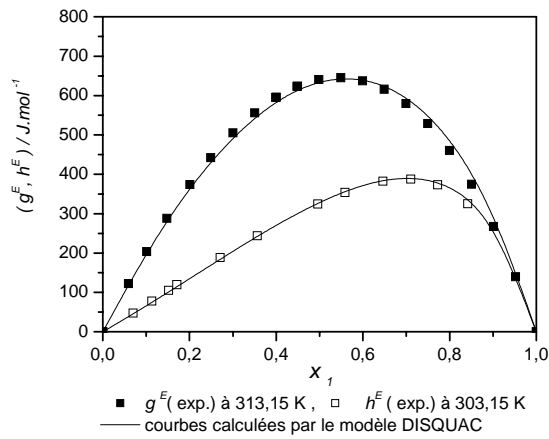


Figure 39 : Système binaire DIPE (1) + 1-butanol (2)

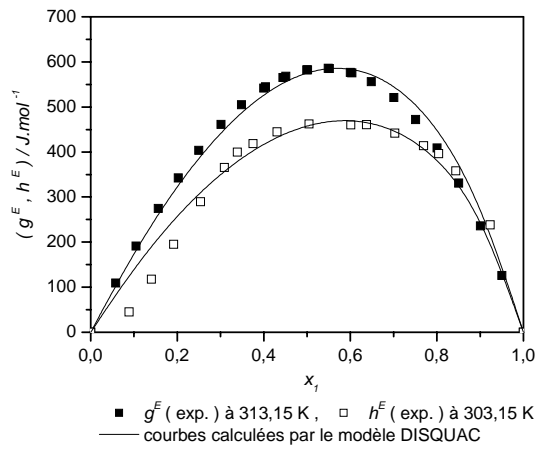


Figure 40 : Système binaire DIPE (1) + isobutanol (2)

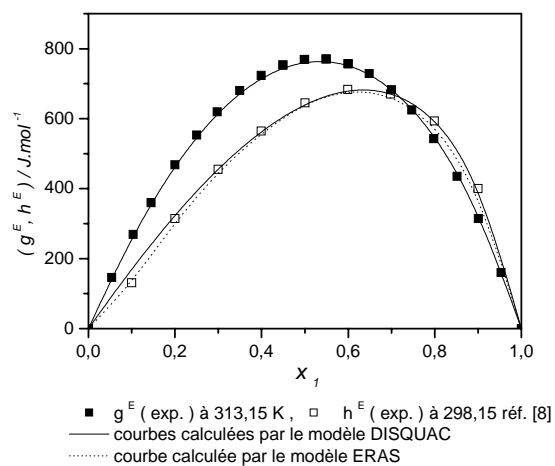


Figure 41 : Système binaire DIPE (1) + 2-propanol (2)

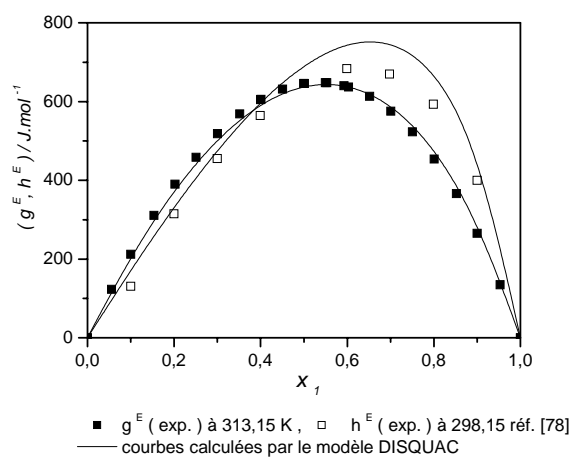


Figure 42 : Système binaire DIPE (1) + 2-butanol (2)

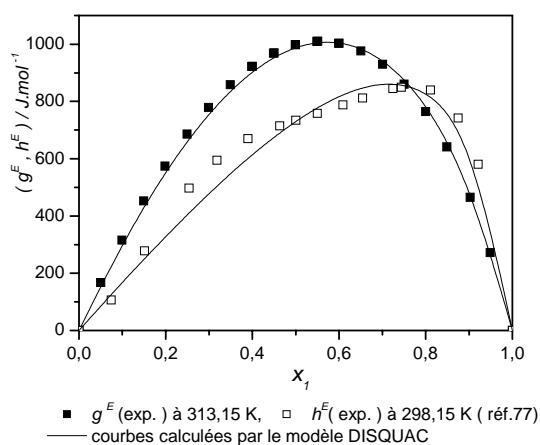


Figure 43 : Système binaire benzène (1) + 1-propanol (2)

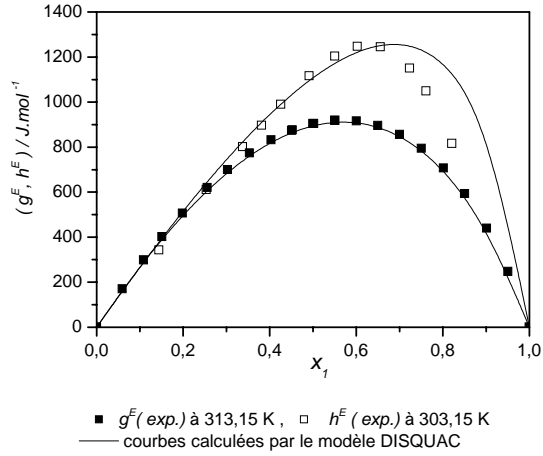


Figure 44 : Système binaire benzène (1) + 1-butanol (2)

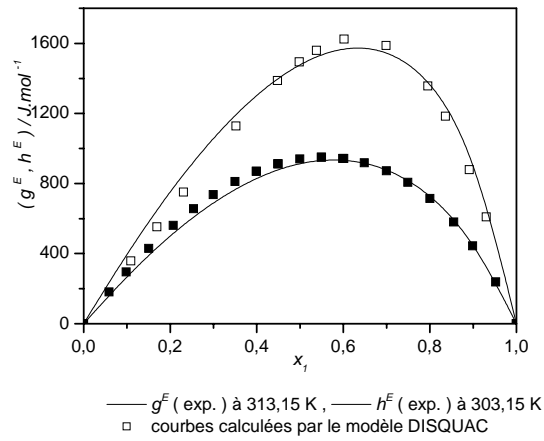


Figure 45 : Système binaire benzène (1) + isobutanol (2)

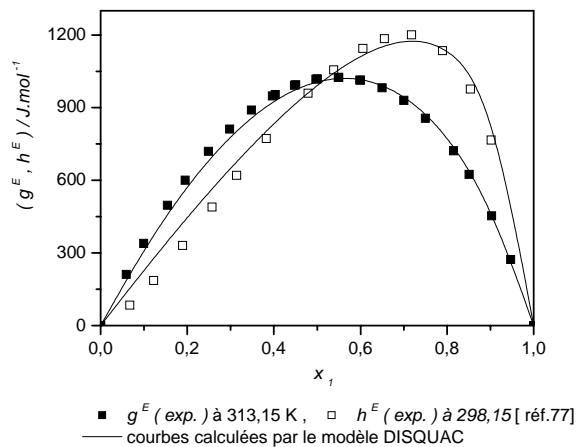


Figure 46 : Système binaire benzène (1) + 2-propanol (2)

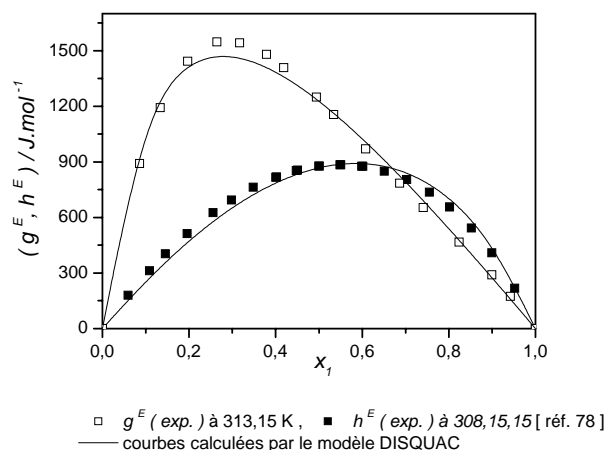


Figure 47 : Système binaire benzène (1) + 2-butanol (2)

I-4-4 Mélanges ternaires diisopropyléther + benzène + alcools :

Pour représenter h^E et g^E des systèmes ternaires, DIPE + benzène + alcools étudiés par le modèle DISQUAC, nous avons utilisés les propriétés des systèmes binaires. Dans le **Tableau II-4**, nous donnons les différents types de contact des mélanges ternaires.

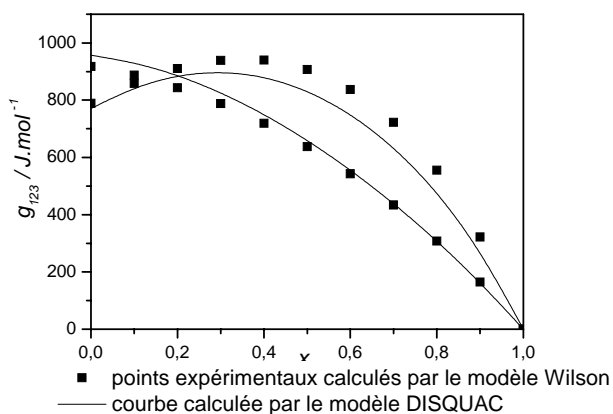


Figure 48: Système ternaire DIPE (1) + 1-propanol (2) + benzène (3) à T = 313.15K

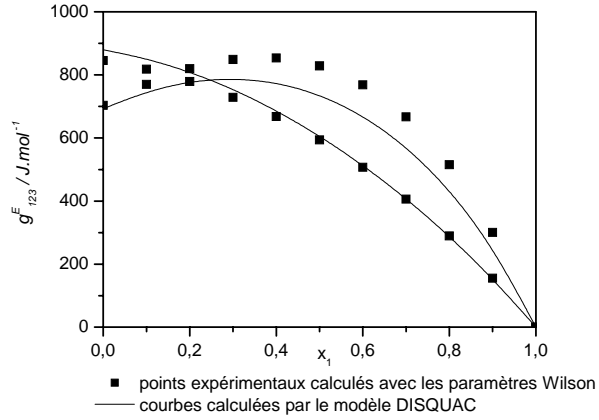


Figure 49 : Système ternaire DIPE (1) + 1-butanol (2) + benzène (3) à T = 313.15K

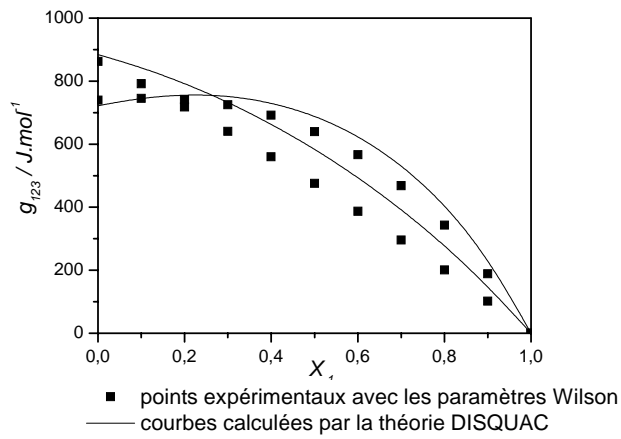


Figure 50 : Système ternaire DIPE (1) + isobutanol (2) + benzène (3) à T = 313.15K

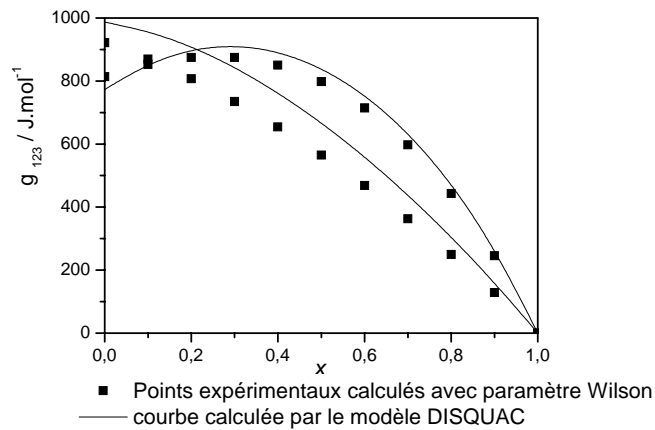


Figure 51: Système ternaire DIPE (1) + 2-propanol (2) + benzène (3) à T = 313.15K

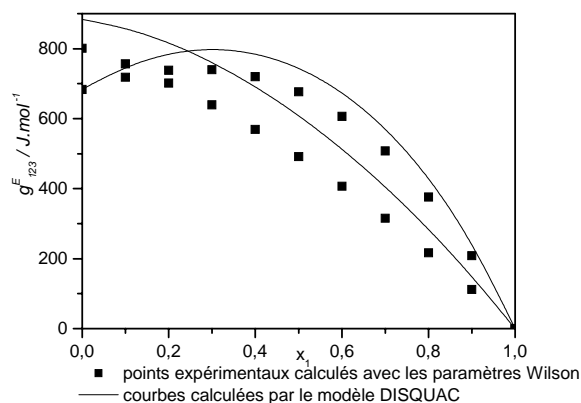


Figure 52 : Système ternaire DIPE (1) + 2-butanol (2) + benzène (3) à T = 313.15K

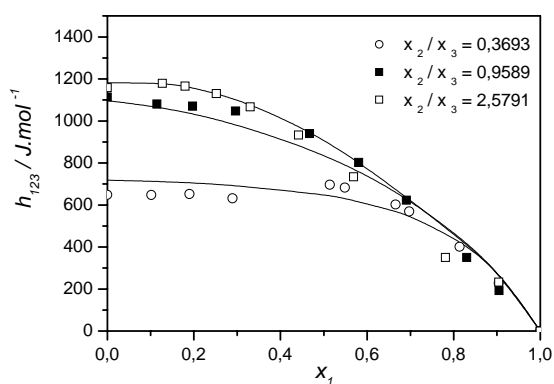


Figure 53 : Système ternaire DIPE (1) + benzène (2) + 1-butanol (3) à T = 303.15K

Points: valeurs expérimentales Traits: courbes calculées par le modèle DISQUAC

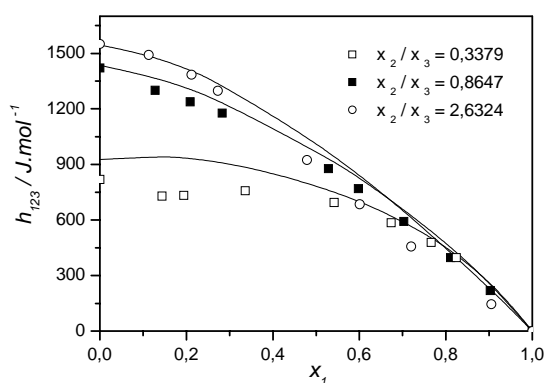


Figure 54 : Système ternaire DIPE (1) + benzène (2) + isobutanol (3) à T = 303.15K

Points: valeurs expérimentales Traits: courbes calculées par le modèle DISQUAC

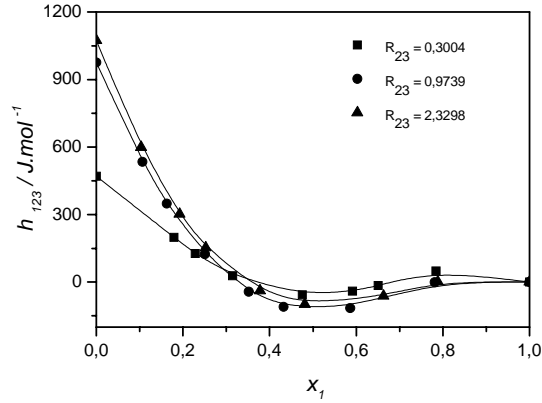


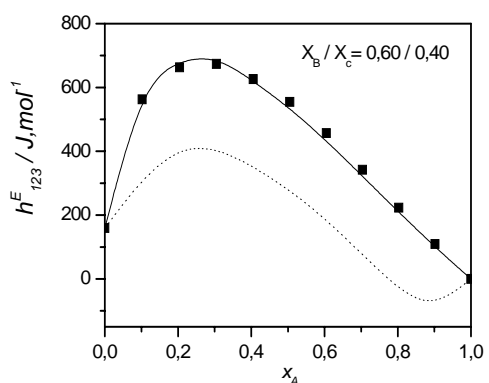
Figure 55 : Système ternaire DIPE (1) + benzène (2) + isobutenol (3) à T = 303.15K

Points: valeurs expérimentales Traits: courbes lissées par Eq. (I.19)

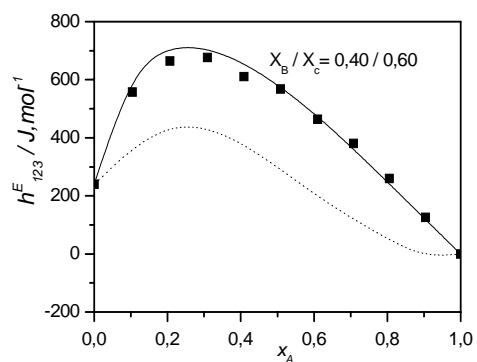
II-4-5 Comparaison du modèle DISQUAC avec le modèle ERAS

Récemment, des études sur les propriétés d'excès des mélanges binaires et ternaires diisopropyléther + 1-propanol, ou + 2-propanol et diisopropyléther + 1-propanol + heptane n [5-8] respectivement ont montré que le modèle ERAS, très utilisé, pour corrélérer et représenter les grandeurs d'excès h^E , v^E et g^E pour les systèmes qui présentent de fortes associations, donne des résultats moins satisfaisants pour les systèmes ternaires.

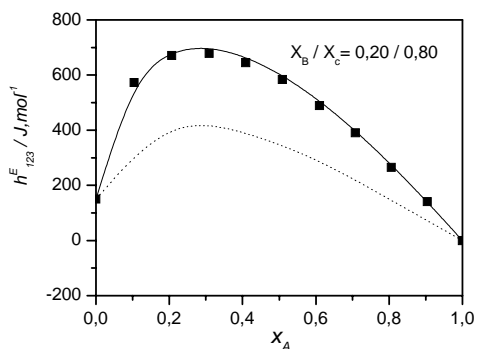
Nous avons donc tester le modèle DISQUAC sur ces systèmes en utilisant les paramètres d'interéchanges des contacts (e, h) ; (h, a) et (e, a) relatifs au système diisopropyléther + 1-propanol. Les résultats illustrés par les **Figures 38, 41 et 56** montrent, que, pour le système binaire, l'écart relatif entre les résultats obtenus par le modèle ERAS et ceux obtenus par le modèle DISQUAC ne dépassant pas les 3%. En outre, pour les mélanges ternaires le modèle DISQUAC donne d'excellents résultats. L'écart relatif moyen entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques n'excède pas les 4%.



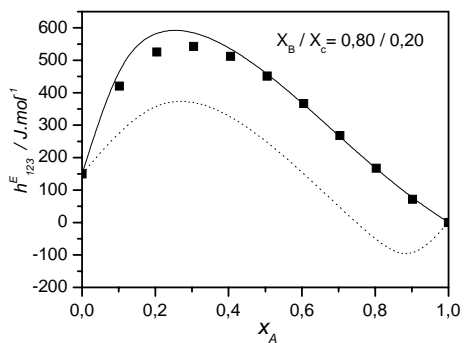
■ points exp (ref.32)
 ——— courbe calculée par le modèle DISQUAC
 courbe calculée par le modèle ERAS



■ points exp (ref.32)
 ——— courbe calculée par le modèle DISQUAC
 courbe calculée par le modèle ERAS



■ points exp (ref.32)
 ——— courbe calculée par le modèle DISQUAC
 courbe calculée par le modèle ERAS



■ points exp (ref.32)
 ——— courbe calculée par le modèle DISQUAC
 courbe calculée par le modèle ERAS

**Figure 56 : Enthalpies molaires d'excès des mélanges ternaires
 1-propanol (A) + DIPE (B) + n heptane (C) à 298.15 K**

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous venons de présenter, a permis de fournir des données expérimentales calorimétriques et d'équilibre liquide-vapeur originales des systèmes binaires et ternaires contenant diisopropyléther, alcools (C_3 , C_4) et hydrocarbure mono aromatique, cyclique ou aliphatique.

Par l'application des différentes méthodes de représentation des écarts à l'idéalité, nous avons confirmé la performance des méthodes expérimentales utilisées et la fiabilité de nos mesures.

Sur le plan théorique, nous avons appliqué le modèle DISQUAC pour mieux illustrer nos résultats expérimentaux. Pour cela nous avons déterminé de nouveaux paramètres d'inter échanges en accordant une importance particulière à nos résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont très satisfaisants.

Pour représenter les écarts à l'idéalité des systèmes ternaires étudiés, nous avons utilisé les paramètres d'inter échanges des différents contacts entre groupements fonctionnels spécifiques aux systèmes étudiés en utilisant uniquement les propriétés des binaires. Les résultats obtenus sont satisfaisants

Nous avons aussi montré, par cette étude, que l'effet de proximité et l'effet stérique des groupes liés à l'effet de structure et de conformation au sein des molécules influe sur les propriétés thermodynamiques des systèmes. En effet, dans le même système ternaire nous avons constaté qu'une sensible variation des paramètres d'inter échanges pour un même type de contact améliore la représentation du ternaire.

Pour les mélanges ternaires associés contenant éther-alcool-hydrocarbure aliphatique, nous avons constaté que le modèle ERAS donne des écarts assez importants alors que le modèle DISQUAC représente bien les grandeurs thermodynamiques. Ceci montre que l'effet d'association dans le modèle DISQUAC est bien pris en compte par la contribution quasi chimique du modèle.

A la lumière des résultats obtenus, il apparaît que le modèle DISQUAC rend bien compte des effets inter et intramoléculaires au sein des molécules et est bien adapté pour la prévision des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires et ternaires de composés fortement polaires.

L'application de ce modèle peut-être étendue à d'autres mélanges contenant des molécules plus complexes tels que les acétals, ETBE, TAME, etc....

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références

- 1- J.D. Van der Waals, Z.Physik. Chem. 5 (1890) 133
- 2- O. Redlich , J.N.S. Kwong, Chem.Rev. 44 (1949) 233
- 3- D.Y Peng , D.B. Robinson, Ind. Eng. Fundam. 15 (1976) 59.
- 4- K.N. Marsh , P. Niamskul , J. Gmehling , R. Bölts , Fluid Phase Equilib. 156 (1999) 207-227.
- 5- E.N. Rezanova, K. Kammerer, R.N. Lichtenthaler; J. Chem. Eng. Data. 45 (2000) 124-130.
- 6- Z. Wang ,Y.H. Horikawa , G.C Benson, B.C.-Y. Lu ; Fluid Phase Equilib.181 (2001) 215-224
- 7- Z. Wang , G.C Benson , B.C.-Y. Lu , Thermochim. Acta 400 (2003) 69-77
- 8- K. Kammerer , R.N. Lichtenthaler , thermochimica acta 310 (1998) 61-67
- 9- K. Kammerer , S. Schnabel , D. Silkenbaumer, R.N. Lichtenthaler; Fluid Phase Equilib. 162 (1999) 289-301
- 10- C.R.Chamorro, J.J.Sergovia, M.C. Martin , M.A. Villamanan., Fluid Phase Equil. , 193 (2002) 289-301.
- 11- C.R.Chamorro,J.J.Sergovia, M.C. Martin , M.A. Villamanan., J. Chem. Thermodyn. , 34 (2002) 13-28.
- 12- C.R.Chamorro,J.J.Sergovia, M.C. Martin , M.A. Villamanan., Fluid Phase Equil. , 182 (2001) 229-239.
- 13- C.R.Chamorro,J.J.Sergovia, M.C. Martin , M.A. Villamanan., J. Chem. Eng. Data , 46 (2001) 1574-1579.
- 14- C.R.Chamorro,J.J.Sergovia, M.C. Martin , M.A. Villamanan., Entropie n°224/225 (2000)
- 15- I. Prigogine, The molecular Theory of Solutions (1957) Amsterdam.
- 16- E.A. Guggenheim, Mixtures ; Oxford University Press, London, (1952)
- 17- H.Renon ; J.M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci., 22 (1967) 299-307
- 18- H.V. Kehiaian; A.J. Treszczanowicz, Bull. Acad. Chim. Fr., 5 (1969) 1561-1568
- 19- P.J. Flory; R.A. Orwoll; A. Vrij; J. Am. Chem. Soc., 64 (1968) 2035-2052.
- 20- A. Heintz; E. Dolch; R.N. Lichtenthaler, Fluid Phase Equilib. , 27 (1986) 61-79
- 21- M. Costas; M. C. Alonso; A. Heintz, Ber. Bunsenges.Phys. Chem., 91 (1987) 184-190
- 22- H.V.Kehiaian , Fluid Phase Equil. 13 (1983) 243-252

- 23- H.V. Kehiaian, J.P.E. Grolier, G. Benson; J. Chim. Phys 75 (1978) 1031-1041
- 24- H.V. Kehiaian, M.R. TINE ; Fluid Phase Equilib. 59 (1990) 233-245
- 25- H.V. Kehiaian; M.R. TINE, Fluid Phase Equilib. ; 46 (1989) 131-177
- 26- O. Redlich , A.T. Kister, Ind.Eng.Chem. 40 (1948) 345.
- 27- M. Margules ; Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl. II 104 (1895) 1243.
- 28- G.M. Wilson ; J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127-130 .
- 29- K. Wohl ; Chem. Eng. Progress ; 49 (1953) 218
- 30- D. S. Abrams , J.M. Prausnitz ; J. M. AIChE J. 14 (1975) 116-128
- 31- H. Renon, J.M. Prausnitz ; J. M. AIChE J. 21 (1968) 135-144
- 32- A. Blondel-Telouk Thèse de Doctorat (1994) Lyon I- France .
- 33- A.Blondel-Tellouk, H. Loiseleur, A.Barreau, E.Behar, J.Jose, Fluid Phase Equilib.,
110 (1995) 315-339.
- 34- Ab. Dahmani, Thèse de Doctorat d'Etat, U.S.T.H.B, Alger 1997
- 35- G . Boukais-Belaribi Thèse de Doctorat d'Etat, U.S.T.H.B, Alger 1999
- 36- F.B. Belaribi Thèse de Doctorat d'Etat, U.S.T.H.B, Alger 1996
- 37- R.E. Gibbs, H.C. Van Ness ; Vapor-Liquid Equilibria from Total Pressure
Measurements. A New Apparatus. Ind. Eng. Chem. Fundam. 11 (1972) 410-413
- 38- D.P. Dielsi, R.B Patel, M. M. Abbott, H.C. Van Ness ; Excess Thermodynamic
Functions for Ternary systems: J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 242-245
- 39- L.M. Lozano ; E.A. Montero; M.C .Martin; M. A.Villamanan ; Fluid Phase Equil.
1995, 110, 219-230
- 40- J. J. Segovia ; Thèse de Doctorat (1997) Valladolid, Espagne
- 41- C. R. Chamorro Camazon ; Thèse de Doctorat (1998) Valladolid, Espagne
- 42- J.J. Segovia, M.C. Martin, C.R. Chamorro, M.A. Villamanan, J. Chem. Thermodyn.
31 (1999) 1231-1246.
- 43- C.R. Chamorro, M.C. Martin, M.A. Villamanan, J.J. Segovia, Fluid Phase Equilib.
220 (2004) 105-112.
- 44- C.R.Antoine ; Acad. Sci., Paris 107, 681, 836, 1143, (1888).
- 45- J.A.Barker ; Aust. J. Chem., 6 (1953) 207-210.
- 46- J.G. Hayden; J.P. O'Connell, Ind. Eng. Chem. ; Process Des. Dev., 14 (1975) 72-76
- 47- J.H. Dymond ; E.B. Smith, The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures- A
Critical Compilation. Oxford University Press.

- 48- J.A.Riddich , W.B. Bunger, T.K. Sakano, ‘ Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification’. Techniques of Chemistry, Vol.II. Ed. Wiley-Interscience (1986)
- 49- D.Ambrose, J.H.Ellender, C.H.S. Sprake, R.Townsend, J.Chem.Thermodyn. 8 (1976) 165-178.
- 50- TRC-Thermodynaic Tables-Non Hydrocarbons. Thermodynamics Research Center, The Texas A and M University System. College Station.
- 51- R.C.Reid, J.M.Prausnitz, T.K.Sherwood, (1982) ‘ The properties of Gases and Liquids’, Chimia, Leningrad.
- 52- E. Calvet, M. Prat., Recent progrès en microcalorimétrie Dunod 1968
- 53- S.Didaoui-Nemouchi, A. Ait-Kaci, J.of Thermal Anal., 69 (2002) 669-680.
- 54- S.Didaoui-Nemouchi, A. Ait-Kaci, M. Rogalski J.of Thermal Anal., 79 (2005) 85-88 .
- 55- M. Karvo ; J. Chem. Thermodynamics, 12 (1980) 635-639
- 56- K.N. Marsh, Int. Data Series [A] (1973) 43
- 57- S.Didaoui-Nemouchi , Thèse de magister (1993), U.ST.H.B Alger.
- 58- Cibulka, Coll. Czech. Commun. 47 (1982) 1414.
- 59- S. Psutka, I. Wichterle, Fluid Phase Equilib. 220 (2004) 161-165
- 60- I. Wichterle, ELDATA; Int. Electron, J.Phys. Chem. Data 5 (1995) 179-189.
- 61- J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 1986.
- 62- J. Legido , Vijande, J.Garcia, T.P Iglesias, E.R. Lopez, J. Fernandez ; Fluid Phase Equilibria, 133 (1997) 57-72
- 63- J. A. Gonzalez; N. Riesco , I. G de la Fuente; J.C Cobos; L.A Vergara; M.J Cocero Thermochemica Acta 373 (2001) 161-171
- 64- S. Delcros; J. R. Quint; J. P.E. Grolier ; H.V. Kehiaian ; Fluid Phase Equilibria 113 (1995) 1-19
- 65- J.A. Gonzalez; J. Carmona; I. G. de la Fuente; J.C. Cobos Thermochemica Acta 326 (1999) 53-67
- 66- J.A. Gonzalez; J. Carmona; I. G. de la Fuente; J.C. Cobos Fluid Phase Equilibria, 93 (1994) 1-22
- 67- M. Keller, S. Schnabel, A. Heintz, Fluid Phase Equilib., 110 (1995) 231-265
- 68- E. Bich, D. Papaioannou, A. Heintz, E. Tusel-Langer, R.N. Lichtenthaler, Fluid Phase Equilib. 156 (1999) 115-135.

- 69- A. Heintz, A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol/alkane mixtures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 172-181.
- 70- A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, (1968).
- 71- Z. Wang, G.C. Benson, B.C-Y. Lu, *Thermochim. Acta* 400 (2003) 69-77
- 72- Z. Wang, Y. Horikawa, G. C. Benson, Benjamin C.-Y. Lu, *Fluid Phase Equil.* 181 (2001) 215-224.
- 73- S. Didaoui-Nemouchi, A. Ait-Kaci, J. Jose *J. of Thermal Anal.*, accepté (sous presse).
- 74- Résultats non encore publiés.
- 75- S. Didaoui-Nemouchi, A. Ait-Kaci, M. Rogalski *J. of Thermal Anal.*, accepté (sous presse).
- 76- S. Maken, J.J Park, U. Bhardwaj, K.C. Singh, J.W Park, S.D. Han, B.R. Deshwal; *J. Chem. Thermodynamics* 36 (2004) 309-315
- 77- K.C. Singh, K.C. Kalra, S. Maken, V. Gupta, *Thermochim. Acta* 275 (1996) 51-65
- 78- U. Bhadwaj, K.C. Singh, S. Maken, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 921-929.
- 79- J.A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J.C. Cobos; *Fluid Phase Equil.* 123, 1-2 (1996) 39-57
- 80- S. Delcros, J.P.E. Grolier, J.R. Quint, H.V. Kehiaian, *Fluid Phase Equilib.* 113 (1995) 1-19
- 81- J.A. Gonzalez, N. Riesco, I. Garcia de la Fuente, J.C. Cobos, L.A. Vergara, M.J. Cocero, *Thermochim. Acta* 373 (2001) 161-171
- 82- T. Hofman, A. Sporzynski, A. Goldon, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 169-172.
- 83- A. Ait-Kaci, Thèse de Doctorat Es Sciences Physiques, Lyon I, 1982.
- 84- J.A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J. C. Cobos, *Fluid Phase Equilib.* 123 (1996) 39-57.