

N° d'ordre : 07/2006 - 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 BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de doctorat d'état

En : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

Par

HAMAMA BEN-MAKHLOUF-HAKEM

Sujet

ETUDE TERMODYNAMIQUE DES COMPOSES

AZA-AROMATIQUE

Soutenue le 28 octobre 2006, devant le Jury composé de :

Mr	BENALI-BAITICH	Ouassini	Professeur (USTHB)	Président
Mr	Ait-Kaci	Ahmed	Professeur (USTHB)	Directeur de thèse Mr
Mr	GUERMOUCH	Moulay-Hassan	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr	JOSE Jaques		Professeur (Univ-Lyon)	Examineur
Mr	ROGALSKI	Marek	Professeur (Univ-Metz)	Examineur
Melle	NEGADI	Latifa	Professeur (Univ – Tlemcen)	Examineur
Mr	DAHMANI	Aomar	Maitre de conference (USTHB)	Examineur

A la mémoire de mon père
A ma mère
A mon mari ainsi qu'à mes deux enfants
A toute ma famille

Ce travail a été réalisé au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de la faculté de chimie de l'Université des sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, sous la direction de Monsieur le professeur A. Ait-Kaci. Je tiens à lui exprimer ma plus grande reconnaissance pour m'avoir accordée toute sa confiance, l'esprit de responsabilité qu'il a su développer en moi et pour tout les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Benali-Baitich Ouassini pour avoir accepté de présider notre jury de thèse.

Je remercie Monsieur le professeur M.H. Guermouche pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. Jose pour m'avoir très bien reçue dans son laboratoire, à chaque fois que cela était nécessaire, d'avoir accepter d'examiner notre travail. Mes vifs remerciements vont à toute son équipe.

Tous mes remerciements vont à Monsieur le Professeur M. Rogalski pour avoir bien voulu faire partie de notre jury de thèse.

Je remercie vivement Melle L. Negadi Professeur (U. Tlemcen) pour avoir honorer notre jury.

Je remercie Ao. Dahmani Maître de conférence (U.S.T.H.B) pour toute son aide et pour avoir accepter d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont à tous mes collègues de laboratoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	P. 3
CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE	P. 5
I.1. Introduction	P. 7
I.2. Produits utilisés	P. 7
I.3. Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur	P. 8
I.3.1 Dispositif expérimental	P. 8
I.3.2 Appareillage	P. 8
I.3.3 Mode opératoire	P. 8
I.3.4 Résultats expérimentaux	P. 12
I.4. Détermination expérimentale des enthalpies molaires d'excès	P. 75
I.4.1 Principe de la méthode	P. 75
I.4.2 Appareillage	P. 75
I.4.3 Mode opératoire	P. 75
I.4.4 Résultats expérimentaux	P. 76
I.5. Conclusion	P. 84
CHAPITRE II : PARTIE THEORIQUE	P. 87
II.1. Introduction	P. 88
II.2. Modèle DISQUAC	P. 88
II.2.1. Contribution Dispersive	P. 90
II.2.2. Contribution Quasichimique	P. 91
II.2.3. Paramètres géométriques	P. 92
II.2.4 Paramètres d'interactions	P. 93
II.3. Modèle UNIFAC	P. 93
II.3.1. Partie Combinatoire. Expression de Staverman	P. 94
II.3.2. Partie Résiduelle	P. 95
II.3.3. Modification du modèle UNIFAC	P. 98
II.3.3.1 Modification de Gmehling et Weidlich	P. 98
II.3.3.1.1. Modification de la partie combinatoire	P. 98
II.3.3.1.2. Modification de la partie résiduelle	P. 99
II.3.3.2. Modification de Larsen et al	P. 99
II.3.3.2.1. Modification de la Partie Combinatoire	P. 100
II.3.3.2.2 Modification de la partie résiduelle	P. 100
II.4. Théorie de Patterson-Prigogine-Flory	P. 100
II.4.1 Rappels Théoriques	P. 100
II.4.2 Calculs des paramètres des composés purs	P. 104

**CHAPITRE III : APPLICATIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES
STATISTIQUES AUX MELANGES BINAIRES**

III.1. Modèle DISQUAC	P.111
III..1.1 Paramètres géométriques	P.112
III.1.2 Paramètres d'interéchanges	P.115
III.2 Modèle UNIFAC	P.122
Décomposition des constituants en sous groupes	P.124
III.3 Théorie de P.F.P	P.138
III.4 Modèle ERAS	P.138

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION P.143**CONCLUSION GENERALE** P.161

INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des fonctions thermodynamiques d'excès pour des mélanges de non-électrolytes est une source d'information non négligeable sur la nature des interactions moléculaires.

La prévision des propriétés thermodynamiques des mélanges liquides est basée essentiellement sur la nature des interactions moléculaires. Ces interactions dépendent de la taille et de la forme des molécules.

La détermination des diagrammes de phases et l'étude calorimétrique des mélanges sont utilisées pour l'étude de ces interactions

En effet la mesure des enthalpies de mélange permet de quantifier les effets associés à toutes les interactions qui interviennent lors d'un mélange de constituants. La détermination des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur nous permet d'avoir les enthalpies libres d'excès ainsi que les coefficients d'activités des différents constituants du mélange étudié.

Dans le présent travail nous nous sommes fixés deux objectifs :

-Le premier est de compléter l'étude expérimentale des mélanges organiques contenant des produits aza-aromatiques, entamée précédemment

-Le second est théorique.

Pour corréler les fonctions thermodynamiques des mélanges liquides, on est souvent confronté à un choix de modèles théoriques. Nous nous sommes intéressés à une approche de type solide de l'état liquide dont les bases reposent sur le modèle du réseau rigide, basé sur la méthode de contribution de groupe DISQUAC [1]. Nous faisons également une comparaison avec le modèle UNIFAC dans la version « Dormund model » [2]

Pour tenir compte de l'effet de volume libre et des effets d'associations nous avons également appliqué la théorie de Prigogine-Flory-Patterson [3, 4, 5, 6] et le modèle ERAS [7, 8] pour calculer les enthalpies molaires d'excès de certains mélanges binaires

Contrairement aux modèles empiriques tel Redlich- Kister [9] où des paramètres arbitraires sont introduits pour une représentation satisfaisante des propriétés thermodynamiques, l'utilisation de modèle reliant les grandeurs d'excès des mélanges à la structure des constituants permet la prédiction des grandeurs thermodynamiques.

L'application de modèles thermodynamiques statistiques nécessite la connaissance de certaines propriétés thermodynamiques des composés purs ainsi que l'ajustement de certains paramètres sur les propriétés des mélanges.

La pyridine et ses dérivés trouvent leur utilité dans plusieurs domaines. Ils sont utilisés en chimie de coordination [10] et dans la synthèse organique [11].

Il existe dans la littérature des données thermodynamiques sur les mélanges de pyridine et de methylpyridines (picolines) avec les hydrocarbures. Ces données sont rares ou inexistantes pour les dimethylpyridines (lutidines) ou la methylpyrazine avec les hydrocarbures. Ainsi nous avons déterminé pour la première fois les diagrammes binaires d'équilibres liquide vapeur des mélanges :

2,6-dimethylpyridine (2,6-lutidine) avec respectivement les alcanes normaux (hexane, heptane et l'octane), le cyclohexane et le toluène.

3,5-dimethylpyridine (3,5-lutidine) avec respectivement les alcanes normaux ((hexane, heptane et l'octane), le cyclohexane et le toluène.

2-Methylpyrazine avec l'heptane, le cyclohexane et le toluène. Il faut signaler l'existence dans la littérature, à une seule température $T= 323.15K$, des tensions de vapeur des mélanges binaires formés par la 2-methylpyrazine avec l'heptane et le cyclohexane [12]

Nous avons également déterminé expérimentalement les chaleurs de mélanges de ces systèmes binaires.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide vapeur par la méthode statique et des chaleurs de mélange par calorimétrie

I.1 Introduction

I.2 Produits utilisés

I.3 Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur

I.3.1 Dispositif expérimental

I.3.2 Appareillage

I.3.3 Mode opératoire

I.3.4 Résultats expérimentaux

I.4. Détermination expérimentale des enthalpies molaires d'excès

I.4.1 Principe de la méthode

I.4.2 Appareillage

I.4.3 Mode opératoire

I.4.4 Résultats expérimentaux

I.5. Conclusion

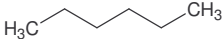
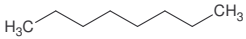
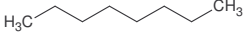


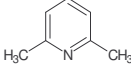
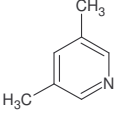
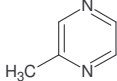
I.1 Introduction

Dans ce chapitre nous déterminons les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur par la méthode statique et les enthalpies molaires d'excès par calorimétrie des mélanges binaires suivants : 2,6-lutidine ; 3,5-lutidine +hexane, +heptane, +octane, +toluène et + cyclohexane ; 2méthylpyrazine +heptane, + toluène et + cyclohexane. Ces grandeurs sont nécessaires pour la vérification des modèles thermodynamiques

I.2 Produits utilisés

Les produits utilisés n'ont fait l'objet d'aucune purification supplémentaire L'origine et la pureté de ces produits sont consignées dans **le tableau 1**.

Tableau 1 : Produits utilisés

Composé	Formule semi-développée	Formule développée	Pureté (%)
n-hexane	C_6H_{14}		Acros >99. %
n-heptane	C_7H_{16}		Fluka >99. %
n-octane	C_8H_{18}		Acros >99. %
cyclohexane	C_6H_{12}		Acros >99.7%
toluene	C_7H_8		SDS >99.3%
2,6-Dimethylpyridine	C_7H_9N		Aldrich >99. %
3,5-Dimethylpyridine	C_7H_9N		Acros >99.7%
Methylpyrazine	$C_5H_6N_2$		Fluka 99%

I-3- Détermination expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

I.3.1 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé est celui qui a servi à la détermination des masses molaires des coupes pétrolières. Il a été mis au point au laboratoire de chimie analytique de l'université Claude Bernard Lyon I par le professeur J. Jose. Après des modifications, il nous a permis de déterminer les équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires sur une large gamme de température et de pression. Cet appareil a été décrit en détail par Blondel – Tellouk [13].

$$27 \cdot 10^{-3} \leq P / \text{kPa} \leq 200$$

$$-15 \leq t \text{ } ^\circ\text{C} \leq 195$$

I.3.2 Appareillage et fonctionnement :

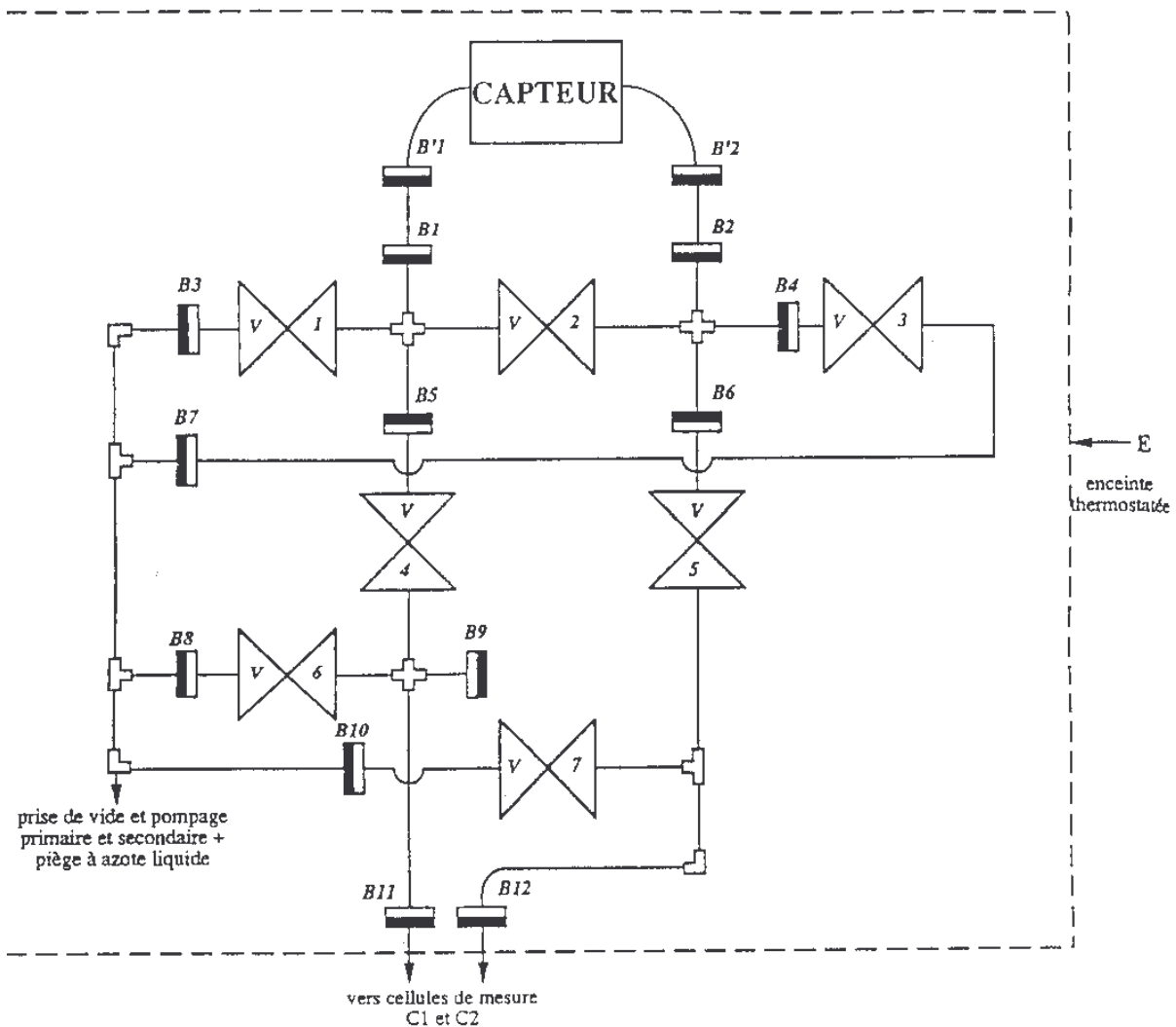
L'appareil de mesure schématisé par la figure 1 est constitué essentiellement de :

- 1) Une enceinte thermorégulée **E** où est placé l'ensemble des vannes, canalisations et capteur **MKS** (modèle 615 D, MKS Instruments, USA)
- 2) Un système de dégazage composé d'une ampoule en verre muni d'une réfrigération pour condenser les vapeurs et éviter les pertes de produits lors des purges.
- 3) Un système de pompage composé d'une pompe primaire à palettes à deux étages (vide limite : 10^{-3} mm Hg) et d'une autre secondaire à diffusion d'huile (vide limite : 10^{-6} mm Hg)
- 4) Une cellule de mesure en acier inoxydable munie :
 - a) d'un agitateur en fer **A**, entraîné par un aimant placé à l'extérieur de la cellule
 - b) d'un doigt de gant permettant de guider le thermocouple, afin de mesurer exactement la température au sein de la phase condensée
 - c) d'une canalisation de transfert **CT1** de produit dégazé, débouchant au fond de la cellule évitant toute projection de produit sur les parois
 - d) d'une canalisation de transfert **CT2** de vapeur jusqu'au capteur de pression

- e) d'un bouchon B de vidange après manipulation, dont l'étanchéité se fait par écrasement d'un joint en laiton
- f) d'un cordon chauffant CC, afin d'éviter tout point froid entre la cellule et l'enceinte thermostatée.

5) D'un bain thermorégulé qui permet de programmer la température de travail

Figure 1 : dispositif expérimental



Etalonnage du thermocouple :

L'étalonnage a été effectué à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine standard 8163-B LEEDS & NORTHRUP, étalonné par le NBS, qui permet la détermination des températures comprises entre -190 et 500 °C à ± 0.001 °C (échelle IPTS 1968)

Etalonnage des capteurs de pression :

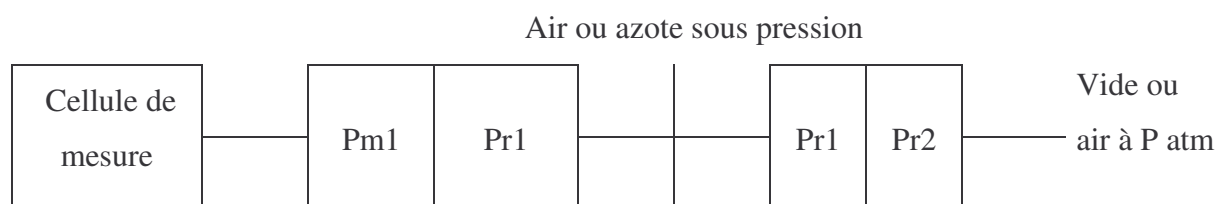
L'étalonnage des capteurs de pression MKS et Rosemount a été effectué en utilisant un manomètre en U à mercure ou à huile apiezon. Les visées de dénivellation étant faites grâce à un cathétomètre gradué au μm (Référence : 70298, BOUTY, Paris)

I-3.3-Mode opératoire :

L'échantillon à étudier est préparé par pesée dans une ampoule que l'on monte sur le dispositif de dégazage. Le produit reste enfermé dans l'ampoule pendant que l'ensemble de l'appareillage est soumis à un chauffage et un pompage durant quinze heures environ, pour obtenir un vide avoisinant 10^6 mm Hg, ensuite, on arrête le chauffage de la cellule et de la partie réservée au dégazage. On vérifie la tenue du vide et on procède au dégazage de l'échantillon à froid puis à chaud. Cette étape est déterminante pour le bon déroulement de la mesure.

On isole la cellule de mesure du circuit de pompage en fermant V4 et V6 avant d'y injecter le liquide à l'aide d'une canalisation de transfert CT1. Cette cellule se trouvant déjà plongée dans le bain par le biais d'un manchon à la température voulue.

Les vannes V1, V2 et V6 fermées, on note le zéro du PMKS sur deux sensibilités, on ouvre la V4 pour envoyer les vapeurs vers le capteur de pression. Lorsque l'indication du capteur se stabilise, on note le couple de valeur t en °C et P en mm Hg et on reprogramme une nouvelle température. Pour des pressions supérieures à 100 mm Hg, on applique une contre pression dans la partie référence du capteur PMKS en procédant à une entrée d'air. Cette contre pression est mesurée par un deuxième capteur différentiel (Rosemount) comme le montre le schéma ci dessous



Vide

La pression de vapeur saturante est donnée par :

$P_{sat} < 100 \text{ mmHg}$

$P_{sat} = P_m - Pr_1$; (Pr pression résiduelle inférieur à 10^{-6} mmHg .)

$P_{sat} \geq 100 \text{ mmHg}$

$P_{sat} = (P_m - Pr_1) + (Pr_1 - Pr_2)$; Pr2 est la référence du coté Rosemount.

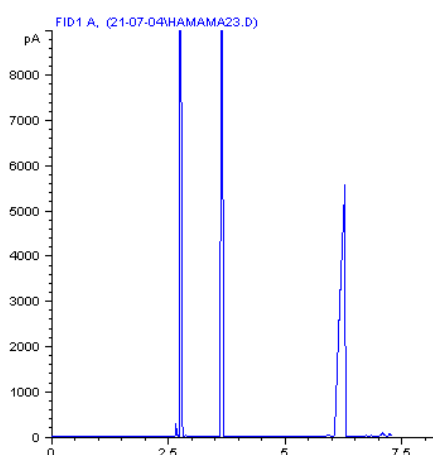
A la fin de la manipulation, la cellule est plongée dans un bac de glace fondante pour condenser la phase vapeur. Notre échantillon est récupéré pour être analysé.

Analyse de l'échantillon

La composition de l'échantillon varie lors du dégazage, nous procédons alors à son analyse par CPG.

Nous avons un exemple de chromatogramme du mélange binaire 3,5-lutidine(1) + toluène (2) dilué dans un solvant organique, réalisé sur un chromatographe de type Delsi instruments Di 200 muni d'un FID, sur une colonne capillaire (\varnothing (100/120 mesh Hays SPQ) et de longueur = 2m). Les résultats sont récupérés sur un integrateur Varian 4400 integrator.

#	Time	Area	Height	Width	Symmetry
1	2.726	61874.2	29169.4	0.0354	0.25
2	3.644	46481.3	19019.9	0.0425	2.229
3	6.267	41203.4	5533	0.0949	12.202



La composition de la phase liquide après manipulation est calculée comme suit :

$$(x_1/x_2)_{ap} = (x_1/x_2)_{av} (S_1/S_2)_{ap} / (S_1/S_2)_{av}$$

S_i la surface du pic avant ou après manipulation du constituant i.

1.3.4-Résultats expérimentaux :

Nous avons déterminé les tensions de vapeur des huit corps purs et de treize mélanges binaires à plusieurs températures. Les pressions de vapeur de ces corps purs ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine :

$$\text{Log } P \text{ (mm Hg)} = A - B / (t \text{ (}^\circ\text{C)} + C) \quad (1.1)$$

Les tensions de vapeur des treize systèmes binaires ont été mesurées dans l'intervalle de température allant de 263.15 jusqu'à 363.15K suivant les binaires. Ces tensions de vapeur totales des mélanges nous ont permis de calculer les enthalpies libres d'excès G^E et la composition de la phase vapeur par la méthode de Barker [14].

Cette méthode nécessite la connaissance des volumes molaires v_i , du second coefficient du viriel des corps purs B_{ii} et des mélanges B_{ij} à chaque température.

Les volumes molaires des corps purs v_i ont été calculés à l'aide de l'équation de Rackett [15] où les valeurs des coordonnées critiques et des facteurs acentriques w_i ont été prises de la littérature [16]. Les seconds coefficients du viriel des corps purs et des mélanges ont été déterminés par la corrélation de Tsonopoulos [17, 18].

Nous avons regroupé les tensions de vapeur des corps purs ainsi que l'écart relatif $\delta P/P$ (%) dans les **tableaux 2.1 à 2.8**. Les valeurs des paramètres A, B et C de l'équation d'Antoine ainsi que l'écart relatif moyen $\delta P/P$ (%) sont données dans **le tableau 3**. Les volumes molaires des corps purs v_i ainsi que les seconds coefficients du viriel des corps purs et des mélanges sont également dans les **tableaux 4.a à 4.d** et enfin **le tableau 5** donne les résultats des équilibres liquide- vapeur des systèmes étudiés.

La pression totale P des mélanges binaires étudiés ainsi que la fraction y_i de la phase vapeur sont données par les équations suivantes :

$$P = \sum_{i=1}^2 x_i P_i^0 \exp \left[\frac{\mu_i^E - (B_{ii} - V_i^\circ)(P - P_i^0) - 2PB_{12}^E(1-y)^2}{RT} \right] \quad (1.2)$$

$$y_i = \frac{x_i P_i^0}{P} \exp \left[\frac{\mu_i^E - (B_{ii} - V_i^\circ)(P - P_i^0) - 2PB_{12}^E(1-y)^2}{RT} \right] \quad (1.3)$$

P_i^0 est la pression de vapeur du corps pur i à la température T

μ_i^E est l'enthalpie libre partielle molaire d'excès.

Les enthalpies libres molaires d'excès ont été représentées à l'aide de l'équation de Redlich-Kister.

$$G^E / RT = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (1.4)$$

Les valeurs de ces enthalpies libres, des pressions totales des mélanges ainsi que les coefficients d'activité γ_i sont représentées dans le **tableau 5**.

Les paramètres A_i de cette équation ainsi que les déviations standard δ (kPa) figurent dans le **tableau 6**.

Tableau 2.1 : Tensions de vapeur expérimentales du n-hexane

T exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
-9.64	263.51	26.353	3.513	-0.01
0.14	276.29	45.742	6.098	0.06
10.02	283.17	75.940	10.124	-0.13
19.99	293.14	121.883	16.250	0.11
29.99	303.14	187.969	25.060	-0.00
39.97	313.12	280.462	37.392	-0.03
49.91	323.06	405.768	54.098	-0.00
59.90	333.05	572.902	76.381	0.01

Tableau 2.2 : Tensions de vapeur expérimentales du n-heptane

T exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
-9.70	263.45	6.121	0.817	-0.21
0.12	273.27	11.613	1.548	0.41
10.06	283.21	20.777	2.770	-0.12
20.10	293.25	35.792	4.772	-0.04
30.00	303.15	58.559	7.807	-0.18
39.97	313.12	93.069	12.408	0.18
49.95	323.10	142.332	18.976	0.09
59.92	333.07	211.022	28.134	-0.11
69.89	343.04	304.705	40.624	-.22
79.86	353.01	431.730	57.559	0.20

Tableau 2.3 : Tensions de vapeur expérimentales du n-octane

T t exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
-9.72	263.43	1.474	0.196	-0.20
0.12	273.27	3.014	0.402	0.29
10.14	283.29	5.837	0.778	0.17
20.20	293.35	10.701	1.427	-0.12
30.22	303.37	18.694	2.492	-0.21
40.26	313.41	31.388	4.185	-0.12
50.30	323.45	50.714	6.761	-0.02
60.34	333.49	79.340	10.578	0.25
70.34	343.49	119.710	15.960	0.07
80.35	353.50	175.755	23.432	-0.11

Tableau 2.4 : Tensions de vapeur expérimentales du cyclohexane

T t exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
10.17	283.32	47.928	6.389	0.22
15.13	288.28	61.469	8.195	-0.08
20.12	293.27	78.133	10.417	-0.28
25.10	298.25	98.805	13.173	0.07
30.12	303.27	123.406	16.453	-0.03
40.09	313.24	187.300	24.971	-0.07
50.06	323.21	275.429	36.721	0.10
60.06	333.21	393.631	52.480	0.11
70.03	343.18	547.412	72.982	0.04
79.99	353.14	743.384	99.110	-0.12

Tableau 2.5 : Tensions de vapeur expérimentales du toluène

T t exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
-9.51	263.164	3.628	0.484	-0.13
0.32	273.47	6.941	0.925	-0.12
10.17	283.32	12.601	1.680	-0.18
20.09	293.24	21.943	2.926	0.02
25.10	298.25	28.524	3.803	-0.07
30.06	303.21	36.720	4.896	0.16
30.08	303.23	36.720	4.894	0.04
30.08	303.23	36.710	7.872	0.01
40.04	313.19	59.041	7.872	0.04
40.07	313.22	59.041	7.872	-0.07
50.07	323.22	91.866	12.248	-0.13
60.05	333.20	139.318	18.574	0.40
70.01	343.16	204.031	27.202	0.26

Tableau 2.6 : Tensions de vapeur expérimentales de la 2,6-lutidine

T t exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
10.22	283.37	2.250	0.300	-0.01
15.18	288.33	3.151	0.420	-0.06
20.15	293.30	4.354	0.581	0.02
25.15	298.30	5.952	0.794	0.04
30.12	303.27	8.028	1.070	0.15
40.12	313.27	14.091	1.879	-0.07
50.09	323.24	23.728	3.163	-0.12
60.06	333.21	38.547	5.1399	-0.08
70.05	343.20	60.762	8.101	0.20
79.99	353.14	92.256	12.230	-0.07

Tableau 2.7 : Tensions de vapeur expérimentales de la 3,5-lutidine

T t exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
0.35	273.50	0.293	0.040	0.27
10.30	283.45	0.635	0.085	-0.15
20.32	293.47	1.288	0.172	-0.29
30.39	303.54	2.486	0.331	-0.35
40.41	313.56	4.587	0.612	0.20
50.44	323.59	8.089	1.078	0.42
60.51	333.66	13.697	1.824	0.12
70.47	343.62	22.298	2.973	0.12
80.48	353.63	35.160	4.688	-0.34

Tableau 2.8 : Tensions de vapeur expérimentales de la 2-methylpyrazine

T t exp (°C)	T exp (K)	P exp (mm Hg)	P exp (kPa)	$\delta P/P(\%)$
-9.43	263.72	0.814	0.109	0.10
0.32	273.47	1.722	0.230	0.06
10.12	283.27	3.424	0.457	-0.1
20.09	293.24	6.496	0.866	-0.25
30.03	303.18	11.723	1.563	-0.13
39.97	313.12	20.228	2.697	0.09
49.98	323.13	33.570	4.476	0.14
59.96	333.11	53.640	7.151	0.15
69.90	343.05	82.743	11.031	0.07
79.88	353.03	124.558	16.606	0.29
89.80	362.95	180.582	24.076	-0.41

Tableau 3 : Paramètres de lissage des résultats expérimentaux par l'équation d'Antoine (P mm Hg ; t °C)

Composé	A	B	C	Ecart moy	Intervalle
n-hexane	6.824443 0.020374	1150.909 9.981	222.69626 1.05474	0.067	-10°C à 60°C
n-heptane	7.011787 0.029895	1321.646 15.094	222.06058 1.42697	0.177	-10°C à 80°C
n-octane	7.14628 0.025863	1483.539 13.084	222.35698 1.10397	0.156	-10°C à 80°C
cyclohexane	6.604146 0.032864	1076.628 16.447	208.45887 1.89833	0.106	10°C à 80 °0
toluène	7.142122 0.012266	1447.020 6.335	229.36110 0.56043	0.122	-10°C à 70°C
2,6-lutidine	7.297875 0.027364	1602.216 14.359	220.46274 1.16835	0.083	10°C à 80 °C
3,5-lutidine	7.634883 0.061927	1918.503 33.640	234.67790 2.36405	0.250	0°C à 80 °0
2-methylpyrazine	7.184109 0.022101	1514.113 11.146	217.59280 0.91670	0.162	-10°C à 90°

Tableau 4a : Volumes molaires V^* ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et coefficients du viriel B_{ij} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

T/K	3,5-Lutidine		V^*	n-hexane	
	V^*	B_{11}		B_{22}	B_{12}
273.15	110.69	-10550	127.56	-2667	-4905
283.15	111.64	-8612	129.25	-2347	-4166
293.15	112.61	-7145	131.03	-2087	-3590
298.15	113.11	-6545	131.95	-1975	-3349
303.15	113.61	-6016	132.89	-1873	-3133
313.15	114.64	-5136	134.84	-1695	-2765
323.15	115.69	-4439	136.99	-1544	-2464
333.15	116.78	-3879	139.07	-1414	-2215
343.15	117.91	-3425			
353.15	119.07	-3051			

T/K	3,5-Lutidine		V^*	n-heptane	
	V^*	B_{11}		B_{22}	B_{12}
273.15	110.69	-10550	140.65	-4262	-6351
283.15	111.64	-8612	142.34	-3627	-6579
293.15	112.61	-7145	144.10	-3221	-4560
298.15	113.11	-6545	145.01	-3026	-4235
303.15	113.61	-6016	145.94	-2850	-3946
313.15	114.64	-5136	147.85	-2545	-3455
323.15	115.69	-4439	149.9	-2292	-3057
333.15	116.78	-3879	151.9	-2078	-2729
33.15	117.91	-3425	154.15	-1896	-2457
353.15	119.07	-3051	156.47	-1740	-2228

Tableau 4 b : Volumes molaires V^* ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et coefficients du viriel B_{ij} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

T/K	3,5-Lutidine		n-Octane		
	V^*	B_{11}	V^*	B_{22}	B_{12}
273.15	110.69	-10550	156.44	-6619	-7879
283.15	111.64	-8612	158.18	-5627	-6579
293.15	112.61	-7145	159.99	-4851	-5579
298.15	113.11	-6545	160.92	-4526	-5165
303.15	113.61	-6016	161.86	-4234	-4797
313.15	114.64	-5136	163.81	-3736	-4175
323.15	115.69	-4439	165.84	-3328	-3674
333.15	116.78	-3879	167.95	-2989	-3264
343.15	117.91	-3425	170.16	-2703	-2925
353.15	119.07	-3051	172.46	-2461	-2640

T/K	2,6-Lutidine		n-Hexane		
	V^*	B_{11}	V^*	B_{22}	B_{12}
263.15	109.98	-8611	125.93	-3096	-4937
273.15	111.00	-7041	127.55	-2688	-4165
283.15	112.05	-5856	129.25	-2364	-3569
293.15	113.14	-4948	131.03	-2101	-3099
298.15	113.69	-4573	131.95	-1988	-2902
303.15	114.26	-4240	132.89	-1885	-2725
313.15	115.41	-3679	134.85	-1704	-2420
323.15	116.60	-3229	136.91	-1552	-2169
333.15	117.84	-2863	139.08	-1421	-1959
343.15	119.12	-2559	141.38	-1308	-1782
353.15	120.45	-2307	143.83	-1209	-1631

Tableau 4 c : Volumes molaires V^* ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et coefficients du viriel B_{ij} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

T/K	2,6Lutidine		V^*	n-heptane	
	V^*	B_{11}		B_{22}	B_{12}
263.15	109.98	-8611	139.57	-4958	-6331
273.15	111.00	-7041	141.20	-4223	-5289
283.15	112.05	-5856	142.89	-3650	-4491
293.15	113.14	-4948	144.66	-3195	-3868
298.15	113.69	-4573	145.66	-3002	-3670
303.15	114.26	-4240	146.49	-2828	-3374
313.15	115.41	-3679	148.41	-2527	-2976
323.15	116.60	-3229	150.42	-2276	-2651
333.15	117.84	-2863	152.52	-2021	-2381
343.15	119.12	-2559	154.73	-1885	-2155
353.15	120.45	-2307	157.05	-1731	-1963

T/K	2,6-Lutidine		V^*	n-Octane	
	V^*	B_{11}		B_{22}	B_{12}
263.15	109.98	-8611	154.92	-7964	-7928
273.15	111.00	-7041	156.44	-6663	-6573
283.15	112.05	-5856	158.34	-5663	-5539
293.15	113.14	-4948	160.15	-4851	-4738
298.15	113.69	-4573	161.08	-4526	-4404
303.15	114.26	-4020	162.02	-4259	-4106
313.15	115.41	-3679	163.97	-3757	-3600
323.15	116.60	-3229	165.99	-3346	-3189
333.15	117.84	-2863	168.11	-3005	-2850
343.15	119.12	-2560	170.32	-2718	-2567
353.15	120.45	-2307	172.63	-2474	-2329

Tableau 4 d : Volumes molaires V^* ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et coefficients du viriel B_{ij} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

T/K	2,6-Lutidine		Toluène		
	V^*	B_{11}	V^*	B_{22}	B_{12}
263.15	109.98	-8611	105.03	-4842	-6391
273.15	111.00	-7041	106.07	-4055	-5286
283.15	112.05	-5856	107.1	-3452	-4447
293.15	113.14	-4948	108.2	-2983	-3799
303.15	114.26	-4020	109.4	-2610	-32891
313.15	115.41	-3679	110.6	-2310	-2883
323.15	116.60	-3229	111.8	-2065	-2553
333.15	117.84	-2863	113.1	-1861	-2282
343.15	119.12	-2560	114.4	-1691	-2057
353.15	120.45	-2307	115.8	-1545	-1868

T/K	toluène		3,5-lutidine		
	V^*	B_{11}	V^*	B_{22}	B_{12}
263.15	105.03	-4842	110.6	-13150	-7820
273.15	106.07	-4055	110.7	-10550	-6404
283.15	107.1	-3452	111.7	-8612	-5337
293.15	108.2	-2983	112.7	-7145	-4518
303.15	109.4	-2610	113.61	-6016	-3879
313.15	110.6	-2310	114.64	-5136	-3373
323.15	111.8	-2065	115.69	-4439	-2966
333.15	113.1	-1861	116.78	-3879	-2635
343.15	114.4	-1691	117.91	-3425	-2362
353.15	115.8	-1545	119.07	-3051	-2133

Tableau 4 e : Volumes molaires V^* ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et coefficients du viriel B_{ij} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

T/K	3,5-lutidine		V^*	cyclohexane	
	V^*	B_{11}		B_{22}	B_{12}
283.15	111.64	-8612	105.34	-2264	-4223
293.15	112.61	-7145	106.54	-1998	-3615
303.15	113.61	-6016	107.79	-1783	-3137
313.15	114.64	-5136	109.10	-1605	-2755
323.15	115.69	-4439	110.46	-1457	-2445
333.15	116.78	-3879	111.89	-1332	-2190
343.15	117.91	-3425	113.37	-1224	-1977
353.15	119.07	-3051	114.93	-1131	-1798

T/K	2,6-lutidine		V^*	cyclohexane	
	V^*	B_{11}		B_{22}	B_{12}
283.15	110.62	-5781	105.34	-2264	-3535
293.15	110.62	-4855	106.54	-1998	-3053
303.15	112.79	-4186	107.79	-1783	-2671
313.15	113.93	-3632	109.10	-1605	-2362
323.15	115.11	-3188	110.46	-1457	-2110
333.15	116.33	-2826	111.89	-1332	-1901
343.15	117.59	-2527	113.37	-1224	-1725
353.15	118.90	-2278	114.93	-1131	-1576

Tableau 4 f : Volumes molaires V^* ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et coefficients du viriel B_{ij} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

Methylpyrazine			Toluène		
T/K	V^*	B_{11}	V^*	B_{22}	B_{12}
263.15	87.702	-6833	105.03	-4842	-5692
273.15	88.488	-5587	106.07	-4055	-4707
283.15	89.296	-4634	107.1	-3452	-3959
293.15	90.129	-3911	108.2	-2983	-3382
303.15	90.988	-3349	109.4	-2610	-2928
313.15	91.874	-2905	110.6	-2310	-2566
323.15	92.789	-2548	111.8	-2065	-2274
333.15	93.734	-2259	113.1	-1861	-2033
343.15	94.714	-2020	114.4	-1691	-1833
353.15	95.725	-1821	115.8	-1545	-1665

Methylpyrazine			heptane		
T/K	V^*	B_{11}	V^*	B_{22}	B_{12}
263.15	87.702	-6833	139.57	-4958	-5692
273.15	88.488	-5587	141.20	-4223	-4707
283.15	89.296	-4634	142.89	-3650	-3959
293.15	90.129	-3911	144.66	-3195	-3382
303.15	90.988	-3349	145.66	-3002	-2928
313.15	91.874	-2905	146.49	-2828	-2566
323.15	92.789	-2548	148.41	-2527	-2274
333.15	93.734	-2259	150.42	-2276	-2033
343.15	94.714	-2020	152.52	-2021	-1833
353.15	95.725	-1821	154.73	-1885	-1665

Methylpyrazine			cyclohexane		
T/K	V^*	B_{11}	V^*	B_{22}	B_{12}
283.15	89.296	-4634	105.34	-2264	-3158
293.15	90.129	-3911	106.54	-1998	-2728
303.15	90.988	-3349	107.79	-1783	-2386
313.15	91.874	-2905	109.10	-1605	-2112
323.15	92.789	-2548	110.46	-1457	-1887
333.15	93.734	-2259	111.89	-1332	-1701
343.15	94.712	-2020	113.37	-1224	-1544
353.15	89.296	-1821	114.93	-1131	-1411

Tableau 5 : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) + n-hexane (2)							
273.15	0.064	0.0017	5.808	1.08	3.9675	1.0142	230
	0.1399	0.0026	5.500	0.01	2.7608	1.0558	429
	0.3044	0.0041	5.029	-0.3	1.7536	1.1965	672
	0.4926	0.0054	4.570	0.3	1.2716	1.4805	721
	0.5675	0.0058	4.349	-0.16	1.1487	1.6602	677
	0.6973	0.0073	3.778	-0.00	1.0128	2.0562	516
	0.9404	0.0495	0.725	0.00	0.9915	1.9250	70
283.15	0.064	0.0021	9.651	0.74	3.7153	1.0139	228
	0.1399	0.0034	9.181	0.22	2.6120	1.0543	423
	0.3044	0.0052	8.325	-0.36	1.6928	1.1879	659
	0.4926	0.0070	7.485	0.30	1.2490	1.4531	704
	0.5675	0.0077	7.085	-0.13	1.1340	1.6203	659
	0.6973	0.0097	6.085	-0.02	1.0066	1.984	499
	0.9404	0.0721	1.154	0.00	0.9912	1.8070	64
293.15	0.064	0.0026	15.405	0.57	3.5002	1.0136	226
	0.1399	0.0041	14.687	0.37	2.4840	1.0529	418
	0.3044	0.0065	13.217	-0.44	1.6410	1.1798	648
	0.4926	0.0089	11.773	0.33	1.2304	1.4280	690
	0.5675	0.0099	11.086	-0.13	1.1222	1.5843	645
	0.6973	0.0172	9.434	-0.03	1.0016	1.9218	485
	0.9404	0.0884	1.782	0.00	0.9910	1.7126	57

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (KPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) + n-hexane (2)							
298.15	0.064	0.0028	19.198	0.55	3.4041	1.0135	225
	0.1399	0.0045	18.312	0.43	2.4264	1.0522	416
	0.3044	0.0073	16.421	-0.47	1.6177	1.1760	643
	0.4926	0.0100	14.564	0.36	1.2223	1.4162	683
	0.6973	0.0145	11.596	-0.03	0.9994	1.8938	478
	0.9404	0.1004	2.193	0.01	0.9909	1.6718	55
303.15	0.064	0.0030	23.727	0.55	3.3146	1.0134	225
	0.1399	0.0050	22.631	0.47	2.3723	1.0516	413
	0.3044	0.0080	20.227	-0.51	1.5960	1.1723	637
	0.4926	0.0113	17.866	0.38	1.2149	1.4049	677
	0.5675	0.0126	16.738	-0.15	1.1125	1.5517	631
	0.6973	0.0134	14.141	-0.03	0.9975	1.8676	472
313.15	0.064	0.0036	35.404	0.64	3.1524	1.0132	223
	0.1399	0.0059	33.731	0.53	2.2736	1.0505	410
	0.3044	0.0098	29.962	-0.58	1.5564	1.1652	628
	0.4926	0.0140	26.265	0.45	1.2017	1.3836	665
	0.5675	0.0158	24.488	-0.19	1.1042	1.5221	620
	0.6973	0.0207	20.569	-0.03	0.9939	1.8199	461
323.15	0.064	0.0042	51.352	0.81	3.0092	1.0131	222
	0.1399	0.0070	48.815	0.54	2.1851	1.0495	406
	0.3044	0.0118	43.116	-0.65	1.5208	1.1586	618
	0.4926	0.0173	37.538	0.53	1.1901	1.3638	653
	0.5675	0.0195	34.834	-0.24	1.0970	1.4951	609

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (KPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité

(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) + n-hexane (2)							
333.15	0.6973	0.0258	29.129	-0.03	0.9907	1.7777	4550
	0.9404	0.1737	5.657	0.01	0.9903	1.5075	41
	0.064	0.0049	72.613	1.04	2.8814	1.0130	221
	0.1399	0.0082	68.805	0.53	2.1049	1.0487	402
	0.3044	0.0141	60.462	-0.72	1.4883	1.1524	609
	0.4926	0.0210	52.313	0.62	1.1796	1.3454	642
	0.5675	0.0239	48.325	-0.3	1.0903	1.4704	598
	0.6973	0.0317	40.273	-0.02	0.9874	1.7400	440
	0.9404	0.2091	7.963	0.01	0.9900	1.4519	35
3,5-Lutidine (1) +n-heptane (2)							
273.15	0.0865	0.0082	1.429	-0.27	3.5026	1.0167	281
	0.1192	0.0103	1.402	-0.09	3.1238	1.0301	368
	0.2902	0.0177	1.279	0.40	2.0050	1.1519	687
	0.4468	0.0219	1.176	-0.52	1.4976	1.3659	802
	0.5900	0.0251	1.107	0.50	1.2146	1.7117	761
	0.6903	0.0288	1.005	-0.25	1.0925	2.0654	649
	0.8230	0.0436	0.736	0.04	1.0122	2.6017	407
283.15	0.0865	0.0091	2.576	-0.4	3.2387	1.0157	273
	0.1192	0.0115	2.526	-0.18	2.9108	1.0282	358
	0.2902	0.0205	2.291	0.11	1.9298	1.1405	669
	0.4468	0.0260	2.093	-0.42	1.4632	1.3410	783
	0.5900	0.0302	1.953	0.30	1.1936	1.6702	741
	0.6903	0.0350	1.770	-0.13	1.0771	2.0033	627
	0.8230	0.0541	1.273	0.01	1.0045	2.4700	385
293.15	0.0865	0.0100	4.422	-0.51	3.0051	1.0146	264
	0.1192	0.0127	4.335	-0.25	2.7232	1.0261	346

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (KPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) +n-heptane (2)							
293.15	0.2902	0.0236	3.914	0.49	1.8638	1.1292	651
	0.4468	0.0305	3.552	-0.35	1.4332	1.3172	763
	0.5900	0.0359	3.292	0.17	1.1760	1.6303	722
	0.6903	0.0419	2.976	-0.04	1.0649	1.9435	608
	0.8230	0.0660	2.110	0.00	0.9986	2.3533	366
298.15	0.0865	0.0105	5.701	-0.54	2.9053	1.0141	260
	0.1192	0.0134	5.588	-0.27	2.6426	1.0251	341
	0.2902	0.0253	5.033	0.51	1.8347	1.1241	643
	0.4468	0.0330	4.555	-0.33	1.4201	1.3065	755
	0.5900	0.0390	4.208	0.12	1.1687	1.6119	713
	0.6903	0.0457	3.799	-0.01	1.0599	1.9162	599
	0.8230	0.0724	2.679	-0.01	0.9963	2.3023	358
303.15	0.0865	0.0110	7.276	-0.57	2.8129	1.0136	257
	0.1192	0.0141	7.130	-0.29	2.5679	1.0242	337
	0.2902	0.0270	6.410	0.52	1.8075	1.1193	635
	0.4468	0.0356	5.783	-0.32	1.4079	1.2962	747
	0.5900	0.0422	5.327	0.08	1.1621	1.5943	705
	0.6903	0.0497	4.802	0.02	1.0556	1.8900	591
	0.8230	0.0792	3.372	-0.1	0.9943	2.2553	351
	313.15	0.0865	0.0120	11.528	-0.61	2.6467	1.0126
0.1192		0.0156	11.291	-0.33	2.4334	1.0223	327
0.2902		0.0307	10.112	0.56	1.7580	1.1101	619
0.4468		0.0411	9.075	-0.31	1.3858	1.2768	732
0.5900		0.0493	8.315	0.04	1.1505	1.5607	691
0.6903		0.0584	7.472	0.05	1.0482	1.8402	577
0.8230		0.0939	5.214	-0.1	0.9912	2.1694	338

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (KPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) +n-heptane (2)							
323.15	0.0865	0.0131	17.660	-0.62	2.5011	1.0116	241
	0.1192	0.0171	17.288	-0.35	2.3151	1.0206	317
	0.2902	0.0347	15.431	0.59	1.7135	1.1016	604
	0.4468	0.0472	13.778	-0.31	1.3661	1.2588	717
	0.5900	0.0571	12.566	0.04	1.1408	1.5292	677
	0.6903	0.0681	11.254	0.06	1.0425	1.7935	563
	0.8230	0.1101	7.826	-0.02	0.9889	2.0928	326
333.15	0.0865	0.0142	26.252	-0.62	2.3719	1.0106	234
	0.1192	0.0187	25.686	-0.37	2.2096	1.0189	307
	0.2902	0.0390	22.857	0.61	1.6729	1.0936	590
	0.4468	0.0537	20.313	-0.34	1.3482	1.2421	702
	0.5900	0.0657	18.452	0.05	1.1324	1.4995	663
	0.6903	0.0787	16.467	0.05	1.0378	1.7495	551
	0.8230	0.1277	11.437	-0.02	0.9873	2.0233	316
343.15	0.0865	0.0154	37.986	-0.60	2.2560	1.0097	226
	0.1192	0.0204	37.144	-0.38	2.1145	1.0172	298
	0.2902	0.0435	32.963	0.63	1.6353	1.0861	575
	0.4468	0.067	29.166	-0.37	1.3315	1.2264	687
	0.5900	0.0750	26.401	0.09	1.1250	1.4712	650
	0.6903	0.0903	23.477	0.03	1.0340	1.7076	539
	0.8230	0.1466	16.314	-0.01	0.9862	1.9594	307
3,5-Lutidine (1) +n-octane (2)							
273.15	0.1100	0.0404	0.373	0.72	3.577	1.0238	363
	0.3080	0.700	0.340	-0.91	2.0283	1.1829	759
	0.4049	0.0788	0.334	0.93	1.6757	1.3144	844
	0.5431	0.0927	0.306	-0.99	1.3709	1.5737	860
	0.5900	0.0985	0.302	0.70	1.2993	1.6880	838

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (KPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) +n-octane (2)							
283.15	0.8117	0.1465	0.229	-0.07	1.0748	2.6614	552
	0.9404	0.2713	0.135	0.02	1.0091	4.2199	214
	0.1100	0.0420	0.725	0.53	3.3100	1.0217	355
	0.3080	0.0753	0.660	-0.87	1.9592	1.1712	745
	0.4049	0.0858	0.647	0.97	1.6334	1.2948	830
	0.5431	0.1027	0.589	-0.87	1.3514	1.5346	846
	0.5900	0.1099	0.577	0.53	1.2852	1.6388	825
	0.8117	0.1670	0.433	-0.02	1.0742	2.5241	547
0.9404	0.3040	0.259	0.00	1.0093	3.9881	214	
293.15	0.1100	0.0436	1.335	0.38	3.1140	1.0199	347
	0.3080	0.0807	1.214	-0.83	1.8968	1.1608	732
	0.4049	0.0930	1.186	1.00	1.5955	1.2770	816
	0.5431	0.1132	1.073	-0.77	1.3343	1.4990	833
	0.5900	0.1218	1.046	0.39	1.2729	1.5942	813
	0.8117	0.1884	0.781	0.01	1.0737	2.4050	544
	0.9404	0.3364	0.476	-0.01	1.0094	3.7910	215
298.15	0.1100	0.0444	1.778	0.32	3.0255	1.0191	344
	0.3080	0.0834	1.616	-0.81	1.8677	1.1560	726
	0.4049	0.0967	1.576	1.01	1.5778	1.2687	809
	0.5431	0.1186	1.423	-0.73	1.3264	1.4822	826
	0.5900	0.1279	1.384	0.33	1.2672	1.5732	807
	0.8117	0.1994	1.031	0.03	1.0736	2.3508	542
	0.9404	0.3525	0.635	-0.01	1.0095	3.7026	215
303.15	0.1100	0.0452	2.341	0.26	2.9424	1.0184	340
	0.3080	0.0861	2.127	-0.79	1.8396	1.1515	719
	0.4049	0.1004	2.071	-1.02	1.5608	1.2607	802
	0.5431	0.1241	1.866	-0.69	1.3189	1.4660	819

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (KPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) +n-octane (2)							
303.15	0.5900	0.1342	1.812	0.28	1.2619	1.5531	801
	0.8117	0.2105	1.347	0.04	1.0735	2.2997	540
	0.9404	0.3684	0.837	-0.02	1.0096	3.6199	216
313.15	0.1100	0.0469	3.932	0.16	2.7902	1.0172	333
	0.3080	0.0916	3.571	-0.75	1.7864	1.1413	706
	0.5900	0.1342	1.812	0.28	1.2619	1.5531	801
	0.5431	0.1355	3.113	-0.62	1.3047	1.4353	806
	0.5900	0.1471	3.012	0.18	1.2520	1.5149	789
	0.8117	0.2332	2.234	0.07	1.0733	2.2049	537
	0.9404	0.3998	1.417	-0.03	1.0098	3.4683	217
323.15	0.1100	0.0486	6.360	0.08	2.6535	1.0161	327
	0.3080	0.0972	5.773	-0.71	1.7364	1.1354	693
	0.4049	0.1157	5.594	1.02	1.4981	1.2317	773
	0.5431	0.1472	5.001	-0.56	1.2916	1.4065	792
	0.5900	0.1605	4.825	0.11	1.2428	1.4791	776
	0.8117	0.2566	3.578	0.09	1.0733	2.1183	534
	0.9404	0.4305	2.317	-0.03	1.0099	3.3318	218
333.15	0.1100	0.0502	9.941	0.01	2.5296	1.0152	320
	0.3080	0.1026	9.022	-0.67	1.6888	1.1285	679
	0.4049	0.1234	8.721	1.01	1.4689	1.2187	757
	0.5431	0.1591	7.771	-0.51	1.2790	1.3793	777
	0.5900	0.1742	7.480	0.05	1.2340	1.4453	762
	0.8117	0.2804	5.551	0.11	1.0733	2.0381	531
	0.9404	0.4604	3.671	-0.04	1.0101	3.2068	218
343.15	0.1100	0.0519	15.072	-0.03	2.4165	1.0145	314

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol⁻¹)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-hexane(2)							
343.15	0.3080	0.1081	13.678	-0.63	1.6431	1.1222	664
	0.4049	0.1312	13.191	0.99	1.4407	1.2065	741
	0.5431	0.1714	11.720	-0.47	1.2668	1.3534	761
	0.5900	0.1883	11.258	0.00	1.2256	1.4132	747
	0.8117	0.3046	8.369	0.12	1.0734	1.9629	526
	0.9404	0.4894	5.653	-0.05	1.0102	3.0908	219
263.15	0.1245	0.0066	3.454	-0.03	2.5328	1.0237	298
	0.2928	0.0123	2.768	-0.04	1.7877	1.1207	548
	0.4265	0.0162	2.522	0.1	1.4652	1.2528	639
	0.5726	0.0209	2.219	-0.09	1.2436	1.4756	636
	0.6766	0.0256	1.959	0.02	1.1375	1.7118	571
	0.7658	0.0321	1.663	0.02	1.0723	1.9946	470
	0.9332	0.08438	0.720	-0.06	1.0061	2.8706	166
	0.9425	0.0953	0.643	0.05	1.0045	2.9387	144
273.15	0.1245	0.0521	5.442	-1.65	1.9474	0.9917	171
	0.2928	0.0815	4.816	0.63	1.7280	1.0295	410
	0.4265	0.0909	4.361	0.63	1.4484	1.1381	527
	0.5726	0.0979	3.818	-0.50	1.2277	1.3420	552
	0.6766	0.1019	3.344	-0.30	1.1284	1.5437	504
	0.7658	0.1067	2.811	0.40	1.0704	1.7698	422
	0.9332	0.1587	1.215	0.17	1.0073	2.5275	156
	0.9425	0.1704	1.086	-0.22	1.0055	2.5961	136
283.15	0.1245	0.0094	9.069	0.05	2.2745	1.0186	279
	0.2928	0.0186	7.992	0.06	1.6833	1.1022	521
	0.4265	0.0250	7.207	-0.11	1.4049	1.2197	609
	0.5726	0.0332	6.273	-0.01	1.2118	1.4135	607

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-hexane (2)							
283.15	0.6766	0.0416	5.462	0.16	1.1203	1.6108	543
	0.7658	0.05335	4.557	-0.13	1.0641	1.8405	448
	0.9332	0.1409	1.980	0.11	1.0057	2.5455	159
	0.9425	0.1582	1.774	-0.09	1.0042	2.6011	138
293.15	0.1245	0.0111	14.493	0.07	2.1700	1.0167	270
	0.2928	0.0223	12.726	0.07	1.6397	1.0944	508
	0.4265	0.0303	11.419	-0.15	1.3810	1.2050	596
	0.5726	0.0407	9.898	0.00	1.1997	1.3864	594
	0.6766	0.0515	8.581	0.21	1.1138	1.5691	532
	0.7658	0.0664	7.124	-0.17	1.0609	1.7797	439
	0.9332	0.1739	3.125	0.17	1.0055	2.4232	156
	0.9425	0.1944	2.808	-0.14	1.0041	2.4741	136
298.15	0.1245	0.0119	18.064	0.08	2.1222	1.0159	266
	0.2928	0.0242	15.835	0.07	1.6194	1.0159	502
	0.4265	0.0331	14.183	-0.15	1.3700	1.1980	589
	0.5726	0.0448	12.266	-0.00	1.1943	1.3737	588
	0.6766	0.05683	10.614	0.22	1.1108	1.5498	527
	0.7658	0.0735	8.797	-0.19	1.0594	1.7522	435
	0.9332	0.1914	3.884	0.20	1.0054	2.3686	155
	0.9425	0.2135	3.495	-0.16	1.0040	2.4173	135
303.15	0.1245	0.012	22.322	0.09	2.0770	1.0159	262
	0.2928	0.0263	19.536	0.07	1.5999	1.0874	496
	0.4265	0.0362	17.469	-0.15	1.3597	1.1913	583
	0.5726	0.0491	15.072	-0.01	1.1893	1.3613	582
	0.6766	0.0625	13.024	0.24	1.1081	1.5314	522
	0.7658	0.0809	10.779	-0.20	1.0580	1.7263	431
	0.9332	0.2095	4.794	0.22	1.0053	2.3174	153

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-hexane (2)							
303.15	0.9425	0.2332	4.322	-0.19	1.0039	2.3641	134
313.15	0.1245	0.0146	33.273	0.09	1.9928	1.0139	255
	0.2928	0.0307	29.033	0.05	1.5628	1.0810	483
	0.4265	0.0427	25.886	-0.12	1.3403	1.1783	570
	0.5726	0.0585	22.234	-0.03	1.1800	1.3378	570
	0.6766	0.0748	19.170	0.25	1.1030	1.4969	512
	0.7658	0.0971	15.840	-0.21	1.0553	1.6784	423
	0.9332	0.2471	7.164	0.26	1.0050	2.2232	151
	0.9425	0.2738	6.484	-0.22	1.0038	2.2658	131
323.15	0.1245	0.0165	48.174	0.09	1.9156	1.0128	247
	0.2928	0.0353	41.920	0.02	1.5278	1.0752	471
	0.4265	0.04973	37.285	-0.07	1.3222	1.1660	556
	0.5726	0.0687	31.888	-0.06	1.1714	1.3157	558
	0.6766	0.0882	27.455	0.26	1.0982	1.4650	502
	0.7658	0.1145	22.675	-0.21	1.0527	1.6348	414
	0.9332	0.2863	10.454	0.29	1.0047	2.1370	148
	0.9425	0.3156	9.502	-0.25	1.0035	2.1758	129
333.15	0.1245	0.0186	67.953	0.08	1.8441	1.0120	240
	0.2928	0.0403	58.985	-0.02	1.4943	1.0698	457
	0.4265	0.0574	52.356	-0.01	1.3050	1.1543	542
	0.5726	0.0799	44.593	-0.10	1.1634	1.2946	545
	0.6766	0.1029	38.365	0.26	1.0935	1.4351	491
	0.7658	0.1336	31.703	-0.19	1.0500	1.5945	406
	0.9332	0.3265	14.928	0.31	1.0044	2.0563	144
	0.9425	0.3581	13.629	-0.27	1.0033	2.0913	126

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-hexane (2)							
343.15	0.1245	0.0207	93.637	0.07	1.7773	1.0113	232
	0.2928	0.0456	81.094	-0.06	1.4617	1.0649	443
	0.4265	0.0655	71.857	0.06	1.2883	1.1431	527
	0.5726	0.0919	60.961	-0.15	1.1555	1.2744	531
	0.6766	0.1185	52.436	0.25	1.0889	1.4068	479
	0.7658	0.1539	43.388	-0.17	1.0472	1.5566	396
	0.9332	0.3673	20.897	0.32	1.0041	1.9793	140
	0.9425	0.4009	19.169	-0.29	1.0030	2.0105	122
353.15	0.1245	0.0229	126.336	0.05	1.7142	1.0108	224
	0.2928	0.0511	109.182	-0.10	1.4298	1.0603	429
	0.4265	0.0742	96.610	0.15	1.2718	1.1325	510
	0.5726	0.1047	81.650	-0.20	1.1476	1.2550	516
	0.6766	0.1352	70.246	0.23	1.0841	1.3798	466
	0.9332	0.4083	28.722	0.32	1.0037	1.9045	136
	0.9425	0.4433	26.475	-0.29	1.0027	1.9318	118
2,6-Lutidine (1) + n-heptane (2)							
263.15	0.1245	0.0270	0.741	0.35	2.4724	1.0231	290
	0.2157	0.0407	0.697	-0.11	2.0339	1.0646	442
	0.3070	0.0523	0.661	0.12	1.7381	1.1253	550
	0.3843	0.0615	0.625	-0.55	1.5544	1.1936	609
	0.4903	0.0742	0.586	0.51	1.3649	1.3205	644
	0.6204	0.0923	0.521	0.01	1.1982	1.5545	612
	0.7102	0.1095	0.466	-0.32	1.1152	1.7933	540
	0.8052	0.1402	0.392	0.20	1.0523	2.1517	416
	0.9224	0.2552	0.235	-0.04	1.0084	2.8227	193
273.15	0.1245	0.0291	1.406	0.03	2.2911	1.0181	270

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-heptane (2)							
273.15	0.2157	0.0454	1.322	-0.14	1.9408	1.0532	417
	0.3070	0.0594	1.254	0.41	1.6836	1.1075	524
	0.3843	0.0705	1.179	-0.58	1.5163	1.1704	583
	0.4903	0.0857	1.103	0.38	1.3400	1.2885	619
	0.6204	0.1077	0.978	0.03	1.1845	1.5036	590
	0.7102	0.1289	0.872	-0.29	1.1076	1.7185	521
	0.8052	0.1664	0.729	0.20	1.0493	2.0363	403
	0.9224	0.2992	0.445	-0.04	1.0081	2.6298	187
283.15	0.1245	0.0313	2.526	-0.22	2.1408	1.0139	251
	0.2157	0.501	2.376	-0.15	1.8601	1.0436	394
	0.3070	0.0666	2.253	0.61	1.6354	1.0922	500
	0.3843	0.0796	2.112	-0.58	1.4825	1.1504	559
	0.4903	0.0975	1.971	0.29	1.3179	1.2606	597
	0.6204	0.1237	1.745	0.03	1.1722	1.4596	570
	0.7102	0.1491	1.550	-0.28	1.1006	1.6547	504
	0.8052	1.934	1.294	0.21	1.0464	1.9388	390
0.9224	0.3430	0.802	-0.05	1.0077	2.4660	182	
293.15	0.1245	0.0334	4.327	-0.42	2.0137	1.0103	234
	0.2157	0.0548	4.071	-0.15	1.7889	1.0353	372
	0.3070	0.0739	3.859	0.75	1.5920	1.0790	477
	0.3843	0.0889	3.610	-0.57	1.4519	1.1329	537
	0.4903	0.1096	3.363	0.24	1.2979	1.2361	575
	0.6204	0.1400	2.973	0.02	1.1610	1.4210	551
	0.7102	0.1697	2.639	-0.27	1.0940	1.5993	487
	0.8052	0.2208	2.200	0.23	1.0435	1.8548	377
0.9224	0.3857	1.387	-0.06	1.0073	2.3243	176	

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-heptane (2)							
298.15	0.1245	0.0345	5.572	-0.50	1.9573	1.0087	226
	0.2157	0.0572	5.244	-0.15	1.7563	1.0316	362
	0.3070	0.0775	4.971	0.80	1.5718	1.0731	465
	0.3843	0.0936	4.647	-0.56	1.4376	1.1250	526
	0.4903	0.1158	4.326	0.22	1.2885	1.2250	565
	0.6204	0.1483	3.821	0.01	1.1557	1.4035	541
	0.7102	0.1801	3.388	-0.26	1.0909	1.5741	479
	0.8052	0.2346	2.828	0.24	1.0421	1.8169	371
	0.9224	0.4065	1.798	-0.07	1.0071	2.2603	173
303.15	0.1245	0.0355	7.106	-0.57	1.9048	1.0072	218
	0.2157	0.0595	6.688	-0.14	1.7254	1.0281	351
	0.3070	0.0811	6.339	0.83	1.5525	1.0675	455
	0.3843	0.0983	5.922	-0.55	1.4239	1.1175	515
	0.4903	0.1219	5.510	0.20	1.2795	1.2144	554
	0.6204	0.1567	4.865	-0.01	1.1506	1.3868	532
	0.7102	0.1906	4.313	-0.26	1.0878	1.5505	471
	0.8052	0.2485	3.603	0.25	1.0407	1.7814	364
	0.9224	0.4268	2.312	-0.07	1.0069	2.2002	170
313.15	0.1245	0.0377	11.243	-0.68	1.8104	1.0046	203
	0.2157	0.0642	10.588	-0.11	1.6682	1.0220	332
	0.3070	0.0884	10.030	0.87	1.5161	1.0574	433
	0.3843	0.1077	9.366	-0.52	1.3979	1.1038	494
	0.4903	0.1343	8.707	0.19	1.2626	1.1949	534
	0.6204	0.1734	7.681	-0.05	1.1409	1.3562	514
	0.7102	0.2116	6.812	-0.25	1.0820	1.5069	455
	0.8052	0.2760	5.702	0.28	1.0380	1.7163	352

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-heptane (2)							
213.15	0.9224	0.4660	3.728	-0.09	1.0065	2.0903	165
323.15	0.1245	0.0398	17.207	-0.77	1.7276	1.0024	189
	0.2157	0.0688	16.216	-0.08	1.6161	1.0166	313
	0.3070	0.0957	15.350	0.87	1.4823	1.0485	413
	0.3843	0.1171	14.334	-0.49	1.3737	1.0917	473
	0.4903	0.1467	13.319	0.19	1.2467	1.1772	514
	0.6204	0.1903	11.743	-0.09	1.1318	1.3283	496
	0.7102	0.2327	10.426	-0.24	1.0765	1.4676	439
	0.8052	0.3033	8.753	0.30	1.0354	1.6579	340
0.9224	0.5030	5.832	-0.10	1.0061	1.9924	159	
333.15	0.1245	0.0418	25.560	-0.82	1.6537	1.0005	175
	0.2157	0.0734	24.107	-0.04	1.5680	1.0119	295
	0.3070	0.1029	22.802	0.85	1.4505	1.0405	393
	0.3843	0.1265	21.304	-0.45	1.3507	1.0806	452
	0.4903	0.1592	19.792	0.20	1.2317	1.1611	494
	0.6204	0.2073	17.445	-0.14	1.1233	1.3026	478
	0.7102	0.2537	15.511	-0.22	1.0713	1.4314	423
	0.8052	0.3302	13.069	0.32	1.0329	1.6047	327
0.9224	0.5376	8.875	-0.12	1.0056	1.9040	153	
343.15	0.1245	0.0439	36.967	-0.86	1.5897	0.9989	162
	0.2157	0.0779	34.893	0.1	1.5247	1.0080	277
	0.3070	0.1100	32.976	0.80	1.4211	1.0337	374
	0.3843	0.1358	30.839	-0.41	1.3293	1.0710	433
	0.4903	0.1716	28.650	0.22	1.2178	1.1467	475
	0.6204	0.2241	25.249	-0.19	1.1155	1.2794	460

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-heptane (2)							
343.15	0.7102	0.2746	22.494	-0.21	1.0665	1.3988	408
	0.8052	0.3565	19.030	0.34	1.0306	1.5570	315
	0.9224	0.5698	13.173	-0.13	1.0053	1.8261	147
353.15	0.1245	0.0460	52.189	-0.87	1.5317	0.9975	149
	0.2157	0.0823	49.304	0.06	1.4843	1.0045	260
	0.3070	0.1171	46.551	0.73	1.3932	1.0276	354
	0.3843	0.1451	43.588	-0.37	1.3088	1.0623	413
	0.4903	0.1840	40.503	0.24	1.2044	1.1333	455
	0.6204	0.2410	35.695	-0.24	1.1081	1.2577	443
	0.7102	0.2954	31.872	-0.19	1.0621	1.3681	392
	0.8052	0.3823	27.086	0.36	1.0286	1.5127	303
	0.9224	0.5996	19.111	-0.14	1.0049	1.7553	141
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)							
263.15	0.1183	0.0971	0.190	-0.06	2.4209	1.0117	251
	0.2196	0.1562	0.186	-0.09	2.0544	1.0463	423
	0.3426	0.2300	0.181	0.42	1.7109	1.1240	571
	0.4307	0.2432	0.175	-0.10	1.5295	1.2062	634
	0.5628	0.2927	0.164	-0.72	1.3295	1.3857	663
	0.6688	0.3361	0.157	0.92	1.2089	1.6150	625
	0.7755	0.3892	0.142	-0.41	1.1108	2.0175	523
	0.9399	0.5894	0.104	0.06	1.0106	3.6924	193

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)							
273.15	0.1183	0.0979	0.392	-0.04	2.2694	1.0098	240
	0.2196	0.1599	0.384	0.01	1.9559	1.0411	406
	0.3426	0.2175	0.373	0.24	1.6488	1.1131	549
	0.4307	0.2537	0.360	-0.09	1.4847	1.1892	611
	0.5628	0.3089	0.338	-0.57	1.3040	1.3521	639
	0.6688	0.3582	0.322	0.80	1.1950	1.5563	603
	0.7755	0.4182	0.292	-0.38	1.1050	1.9120	506
	0.9399	0.6261	0.217	0.06	1.0103	3.3992	189
283.15	0.1183	0.0856	0.759	-0.03	2.1403	1.0085	230
	0.2196	0.1630	0.745	0.06	1.8678	1.0372	390
	0.3426	0.2241	0.721	0.11	1.5925	1.1040	528
	0.4307	0.2634	0.698	-0.07	1.4441	1.1742	588
	0.5628	0.3240	0.655	-0.44	1.2807	1.3222	615
	0.6688	0.3787	0.622	0.67	1.1819	1.5047	582
	0.7755	0.4449	0.565	-0.33	1.0993	1.8211	490
	0.9399	0.6590	0.426	0.05	1.0099	3.1441	184
293.15	0.1183	0.0992	1.393	-0.02	2.092	1.0077	220
	0.2196	0.1656	1.367	0.08	1.7887	1.0342	375
	0.3426	0.2301	1.322	0.04	1.5413	1.0963	509
	0.4307	0.2722	1.282	-0.05	1.4072	1.1610	566
	0.5628	0.3380	1.204	-0.33	1.2595	1.2954	592
	0.6688	0.3976	1.139	0.53	1.1698	1.4593	561
	0.7755	0.4694	1.037	-0.28	1.0936	1.7422	473
	0.9399	0.6881	0.794	0.05	1.0095	2.9216	179
298.15	0.1183	0.0995	1.852	-0.01	1.9794	1.0074	216
	0.2196	0.1668	1.818	0.08	1.7522	1.0329	368

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)							
298.15	0.3426	0.2329	1.758	0.01	1.5175	1.0928	499
	0.4307	0.2764	1.705	-0.04	1.3900	1.1549	555
	0.5628	0.3446	1.602	-0.27	1.2496	1.2831	581
	0.6688	0.4066	1.514	0.46	1.1640	1.4385	550
	0.7755	0.4809	1.381	-0.24	1.0909	1.7066	465
	0.9399	0.7014	1.064	0.04	1.0093	2.8211	176
303.15	0.1183	0.0998	2.435	-0.01	1.9329	1.0071	212
	0.2196	0.1679	2.391	0.08	1.7176	1.0319	361
	0.3426	0.2355	2.312	-0.00	1.4947	1.0896	489
	0.4307	0.2804	2.243	-0.03	1.3737	1.1492	544
	0.5628	0.3511	2.108	-0.22	1.2401	1.2713	570
	0.6688	0.4153	1.990	0.38	1.1584	1.4189	540
	0.7755	0.4919	1.819	-0.21	1.0882	1.6732	456
	0.9399	0.7139	1.411	0.04	1.0091	2.7272	173
313.15	0.1183	0.1004	4.080	-0.01	1.8488	1.0068	205
	0.2196	0.1699	4.007	0.05	1.6537	1.0302	348
	0.3426	0.2404	3.877	-0.01	1.4524	1.0839	471
	0.4307	0.2879	3.762	-0.01	1.3432	1.1386	523
	0.5628	0.3633	3.541	-0.13	1.224	1.2496	548
	0.6688	0.4316	3.334	0.23	1.1479	1.3829	520
	0.7755	0.5126	3.062	-0.12	1.0830	1.6125	440
	0.9399	0.7367	2.406	0.02	1.0086	2.5574	168
323.15	0.1183	0.1009	6.584	-0.02	1.7749	1.0067	198
	0.2196	0.1716	6.465	0.02	1.5961	1.0289	336
	0.3426	0.2449	6.261	0.00	1.4139	1.0789	453

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)							
323.15	0.4307	0.2950	6.077	0.01	1.3154	1.1291	503
	0.5628	0.3748	5.726	-0.06	1.2063	1.2298	527
	0.6688	0.4469	5.390	0.07	1.1383	1.3505	500
	0.7755	0.5316	4.969	-0.03	1.0781	1.5586	424
	0.9399	0.7568	3.853	0.01	1.0082	2.4096	162
333.15	0.1183	0.1014	10.271	-0.02	1.7095	1.0068	192
	0.2196	0.1732	10.086	-0.03	1.5440	1.0280	324
	0.3426	0.2490	9.778	0.03	1.3788	1.0745	436
	0.4307	0.3016	9.492	0.03	1.2901	1.1204	483
	0.5628	0.3857	8.954	0.01	1.1917	1.2117	506
	0.6688	0.4613	8.421	-0.0	1.1296	1.3211	481
	0.7755	0.5492	7.803	0.07	1.0737	1.5104	409
	0.9399	0.7744	6.280	-0.02	1.0077	2.2797	157
343.15	0.1183	0.1020	15.546	-0.02	1.6514	1.0069	187
	0.2196	0.1747	15.262	-0.08	1.4970	1.0273	313
	0.3426	0.2529	14.817	0.08	1.3467	1.0706	419
	0.4307	0.3079	14.382	0.0	1.2669	1.1125	464
	0.5628	0.3960	13.585	0.06	1.1783	1.1951	486
	0.6688	0.4748	12.768	-0.25	1.1216	1.2941	463
	0.7755	0.5655	11.895	0.17	1.0697	1.4668	394
	0.9399	0.7899	9.680	-0.04	1.0074	2.1672	152
353.15	0.1183	0.1025	22.895	-0.02	1.5995	1.0070	181
	0.2196	0.1761	22.472	-0.13	1.4544	1.0267	303
	0.3426	0.2565	21.848	0.13	1.3174	1.0671	403
	0.4307	0.3138	21.205	0.06	1.2457	1.1053	445

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)							
353.15	0.5628	0.4058	20.057	0.11	1.1662	1.1797	466
	0.6688	0.4875	18.843	-0.40	1.1146	1.2693	445
	0.7755	0.5807	17.652	0.28	1.0662	1.4273	380
	0.9399	0.8036	14.518	-0.07	1.0070	2.0695	148
2,6-lutidine (1) toluène (2)							
263.15	0.1192	0.0162	0.415	-0.32	0.8766	0.9938	-46
	0.2311	0.0363	0.373	0.93	0.8974	0.9896	-72
	0.3550	0.0631	0.324	0.79	0.8832	0.9966	-101
	0.4998	0.1060	0.260	-1.55	0.8676	1.0092	-145
	0.6097	0.1595	0.215	-0.58	0.8760	0.9958	-180
	0.7102	0.2457	0.172	1.93	0.9029	0.9373	-200
	0.8250	0.4390	0.114	-0.85	0.9493	0.7895	-184
273.15	0.1192	0.0188	0.811	0.01	0.8958	0.9946	-42
	0.2311	0.0416	0.278	0.76	0.9079	0.9918	-65
	0.3550	0.0718	0.634	0.56	0.8910	1.0000	-93
	0.4998	0.1197	0.516	-0.156	0.8742	1.0135	-137
	0.6097	0.1783	0.430	-0.33	0.8818	1.0013	-173
	0.7102	0.2705	0.346	1.55	0.9073	0.9456	-194
	0.8250	0.4683	0.238	-0.73	0.9517	0.8032	-180
283.15	0.1192	0.0215	1.496	0.23	0.9062	0.9953	-37
	0.2311	0.0470	1.343	0.62	0.9165	0.9936	-59
	0.3550	0.0806	1.176	0.32	0.8975	1.0026	-86
	0.4998	0.1333	0.965	-1.22	0.8800	1.0167	-131
	0.6097	0.1968	0.812	-0.15	0.8870	1.0056	-167
	0.7102	0.2943	0.6599	1.26	0.9114	0.9523	-189

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-lutidine (1) toluène (2)							
283.15	0.8250	0.4952	0.467	-0.63	0.9538	0.8149	-176
293.15	0.1192	0.0241	2.628	0.37	0.9171	0.9959	-34
	0.2311	0.0524	2.361	0.52	0.9236	0.9950	-54
	0.3550	0.0894	2.075	0.27	0.9032	1.0045	-81
	0.4998	0.1468	1.718	-1.09	0.8853	1.0189	-126
	0.6097	0.2150	1.457	-0.02	0.8917	1.0086	-162
	0.7102	0.3170	1.193	1.03	0.9151	0.9576	-184
	0.8250	0.5198	0.868	-0.56	0.9558	0.8250	-173
303.15	0.1192	0.0268	4.412	0.43	0.9256	0.9964	-31
	0.2311	0.0579	3.976	0.44	0.9293	0.9961	-50
	0.3550	0.0981	3.507	0.18	0.9081	1.0060	-77
	0.4998	0.1602	2.927	90.98	0.8901	1.0204	-121
	0.6097	0.2326	2.500	0.06	0.8961	1.0107	-158
	0.7102	0.3386	2.065	0.87	0.9161	0.9617	-181
	0.8250	0.5421	1.540	-0.49	0.9577	0.8338	-170
313.15	0.1192	0.0295	7.129	0.44	0.9325	0.9968	-29
	0.2311	0.0632	6.441	0.38	0.9340	0.9970	-47
	0.3550	0.1067	5.705	0.12	0.9124	1.0069	-73
	0.4998	0.1734	4.795	-0.88	0.8947	1.0211	-118
	0.6097	0.2498	4.123	0.10	0.9004	1.0119	-155
	0.7102	0.3592	3.438	0.75	0.9220	0.9648	-177
	0.8250	0.5626	2.620	-0.44	0.9595	0.8417	-167
323.15	0.1192	0.03210	11.128	0.40	0.9379	0.9971	-27
	0.2311	0.0685	10.085	0.34	0.9377	0.9976	-45

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-lutidine (1) toluène (2)							
	0.3550	0.1153	8.965	0.09	0.9163	1.0075	-71
	0.4998	0.1863	7.585	-0.79	0.8990	1.0211	-115
	0.6097	0.2665	6.561	0.11	0.9046	1.0123	-152
	0.7102	0.3788	5.523	0.66	0.9254	0.9672	-174
	0.8250	0.5812	4.292	-0.40	0.9613	0.8489	-165
333.15	0.1192	0.0347	16.838	0.33	0.9420	0.9974	-26
	0.2311	0.0738	15.311	0.31	0.9407	0.9981	-43
	0.3550	0.1238	13.659	0.08	0.9198	1.0077	-69
	0.4998	0.1990	11.627	-0.71	0.9033	1.0206	-112
	0.6097	0.2827	10.115	0.10	0.9088	1.0120	-149
	0.7102	0.3975	8.593	0.60	0.9288	0.9687	-171
	0.8250	0.5983	6.798	-0.37	0.9632	0.8555	-161
343.15	0.1192	0.0373	24.777	0.23	0.9450	0.9977	-25
	0.2311	0.0790	22.611	0.29	0.9430	0.9985	-42
	0.3550	0.1321	20.240	0.08	0.9229	1.0077	-67
	0.4998	0.2116	17.325	-0.64	0.9076	1.0197	-111
	0.6097	0.2985	15.152	0.07	0.9131	1.0111	-146
	0.7102	0.4153	12.292	0.57	0.9323	0.9697	-168
	0.8250	0.6140	10.446	-0.35	0.9651	0.8616	-158
353.15	0.1192	0.0399	35.551	0.11	0.9472	0.9979	-25
	0.2311	0.0841	32.565	0.28	0.9447	0.9988	-41
	0.3550	0.1403	29.246	0.10	0.9259	1.0074	-66
	0.4998	0.2239	25.163	-0.58	0.9119	1.0182	-109
	0.6097	0.3139	22.115	0.03	0.9175	1.0096	-143
	0.7102	0.4323	19.137	0.55	0.9359	0.9701	-164
	0.8250	0.6285	15.617	-0.33	0.9670	0.8674	-154

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-lutidine (1) toluène (2)							
263.15	0.0472	0.0019	0.446	0.80	1.0664	0.9904	-14
	0.1889	0.0145	0.365	0.18	1.6793	0.9446	113
	0.4951	0.0341	0.284	-0.49	1.1792	1.1651	347
	0.6789	0.0562	0.217	1.51	1.0611	1.3406	294
	0.7326	0.0694	0.182	-1.25	1.0508	1.3722	265
	0.8720	0.1392	0.107	0.14	1.0247	1.5350	167
273.15	0.0472	0.0026	0.868	0.90	1.2184	0.9921	4
	0.1889	0.0174	0.719	0.11	1.7208	0.9583	155
	0.4951	0.0401	0.564	-0.39	1.1903	1.1853	391
	0.6789	0.0654	0.433	1.24	1.0683	1.3704	332
	0.7326	0.0800	0.368	-1.03	1.0556	1.4103	299
	0.8720	0.1557	0.221	0.11	1.0249	1.6051	186
283.15	0.0472	0.0034	1.598	1.00	1.3537	0.9934	19
	0.1889	0.0207	1.337	0.03	1.7585	0.9690	191
	0.4951	0.0468	1.056	-0.30	1.2028	1.2010	433
	0.6789	0.0752	0.815	0.97	1.0757	1.3970	369
	0.7326	0.0913	0.702	-0.82	1.0605	1.4456	333
	0.8720	0.1725	0.431	0.09	1.0253	1.6736	206
293.15	0.0472	0.0043	2.801	1.09	1.4692	0.9944	31
	0.1889	0.0243	2.362	-0.05	1.7920	0.9771	223
	0.4951	0.0542	1.879	-0.21	1.2163	1.2128	474
	0.6789	0.0858	1.461	0.72	1.0832	1.4207	407
	0.7326	0.1031	1.272	-0.61	1.0654	1.4779	368
	0.8720	0.1893	0.798	0.07	1.0258	1.7400	227

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-lutidine (1) toluène (2)							
303.15	0.0472	0.0052	4.700	1.18	1.5629	0.9952	42
	0.1889	0.0282	3.989	-0.12	1.8214	0.9830	251
	0.4951	0.0622	3.194	-0.13	1.2307	1.2211	513
	0.6789	0.0969	2.503	0.47	1.0906	1.4414	444
	0.7326	0.1154	2.205	-0.41	1.0705	1.5074	402
	0.8720	0.2062	1.413	0.05	1.0264	1.8041	248
313.15	0.0472	0.0062	7.591	1.27	1.6343	0.9957	50
	0.1889	0.0324	6.476	-0.19	1.8466	0.9870	274
	0.4951	0.0710	5.217	-0.04	1.2456	1.2262	551
	0.6789	0.1087	4.123	0.24	1.0982	1.4592	481
	0.7326	0.1283	3.672	-0.22	1.0755	1.5339	437
	0.8720	0.2230	2.402	0.03	1.0271	1.8658	269
323.15	0.0472	0.0073	11.845	1.36	1.6841	0.9961	56
	0.1889	0.0369	10.143	-0.26	1.8674	0.9894	294
	0.4951	0.0805	8.222	0.04	1.2610	1.2283	586
	0.6789	0.1211	6.556	0.02	1.1057	1.4742	518
	0.7326	0.1417	5.899	-0.04	1.0806	1.5575	471
	0.8720	0.2398	3.937	0.1	1.0279	1.9250	290
233.15	0.0472	0.0083	17.924	1.44	1.7134	0.9963	61
	0.1889	0.0416	15.390	-0.33	1.8838	0.9904	310
	0.4951	0.0908	12.549	0.11	1.2767	1.2279	622
	0.6789	0.1341	10.097	-0.19	1.1132	1.4865	554
	0.7326	0.1555	9.178	0.14	1.0857	1.5783	505
	0.8720	0.2566	6.243	-0.01	1.0287	1.9815	311

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-lutidine (1) toluène (2)							
243.15	0.0472	0.0093	26.383	1.53	1.7240	0.9964	64
	0.1889	0.0466	22.697	-0.40	1.8956	0.9903	322
	0.4951	0.1018	18.610	0.19	1.2927	1.2250	655
	0.6789	0.1476	15.111	-0.38	1.1206	1.4961	590
	0.7326	0.1699	13.871	0.30	1.0907	1.5963	538
	0.8720	0.2732	9.612	-0.03	1.030	2.0353	332
253.15	0.0472	0.0103	37.874	1.61	1.7181	0.9964	65
	0.1889	0.0519	32.623	-0.47	1.9026	0.9893	331
	0.4951	0.1137	26.893	0.26	1.3088	1.2198	686
	0.6789	0.1618	22.039	-0.57	1.1281	1.5030	624
	0.7326	0.1846	20.421	0.46	1.0958	1.6116	571
	0.8720	0.2898	14.405	-0.04	1.0304	2.0863	353
2,6-lutidine (1) + cyclohexane (2)							
283.15	0.2254	0.0205	5.308	-0.23	1.6157	1.0631	366
	0.4329	0.0381	4.448	0.76	1.3042	1.1867	499
	0.5446	0.0471	3.952	-1.14	1.1606	1.3264	494
	0.6436	0.0597	3.509	0.67	1.0865	1.4589	443
	0.8356	0.1313	1.960	-0.12	1.0398	1.6478	270
	0.9771	0.4338	0.668	0.03	1.0021	2.6269	57
293.15	0.2254	0.02356	8.640	-0.23	1.5524	1.0525	338
	0.4329	0.04512	7.208	0.76	1.2817	1.1629	470
	0.5446	0.05618	6.386	-1.13	1.1468	1.2931	467
	0.6436	0.07172	5.651	0.66	1.0782	1.4134	419
	0.8356	0.1586	3.1567	-0.12	1.0385	1.5673	257
	0.9771	0.49145	1.147	-0.03	1.0021	2.4727	56

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-lutidine (1) + cyclohexane (2)							
303.15	0.2254	0.02684	13.560	-0.22	1.4979	1.0450	316
	0.4329	0.05267	11.254	0.75	1.2617	1.1440	446
303.15	0.5446	0.06604	9.946	-1.12	1.1347	1.660	444
	0.6436	0.08476	8.783	0.66	1.0707	1.3764	398
	0.8356	0.18745	4.927	-0.12	1.0370	1.5022	245
	0.9771	0.54540	1.908	0.04	1.0021	2.3384	54
313.15	0.2254	0.03031	20.566	-0.22	1.4502	1.0401	297
	0.4329	0.06075	16.997	0.74	1.2438	1.1290	425
	0.5446	0.07665	14.994	-1.11	1.1239	1.2437	424
	0.6436	0.09874	13.226	-0.65	1.0639	1.3459	379
	0.8356	0.21751	7.474	-0.13	1.0354	1.4483	234
	0.9771	0.59481	3.081	0.04	1.0021	2.2225	53
323.15	0.2254	0.03397	30.256	-0.21	1.4077	1.0370	283
	0.4329	0.06933	24.922	0.76	1.2274	1.1169	407
	0.5446	0.08796	21.954	-1.1	1.1142	1.2250	407
	0.6436	0.11359	19.358	0.65	1.0577	1.3201	363
	0.8356	0.24844	11.047	-0.13	1.0339	1.4025	224
	0.9771	0.63924	4.842	0.05	1.0020	2.1228	52
333.15	0.2254	0.03778	43.313	-0.21	1.3692	1.0354	271
	0.4329	0.07840	35.586	0.73	1.2124	1.1070	391
	0.5446	0.09994	31.314	-1.10	1.1054	1.2092	391
	0.6436	0.12928	27.619	0.65	1.0521	1.2980	348
	0.8356	0.27997	15.950	-0.13	1.0326	1.3628	215
	0.9771	0.67848	.422	0.05	1.0020	2.0389	51

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2,6-lutidine (1) + cyclohexane (2)							
343.15	0.2254	0.045175	60.507	-0.21	1.3339	1.0350	261
	0.4329	0.08792	49.616	0.72	1.1986	1.0988	376
	0.5446	0.11254	43.624	1.10	1.0974	1.1955	376
	0.6436	0.14573	38.507	0.65	1.0471	1.2786	334
	0.8356	0.31188	22.540	-0.14	1.0316	1.3273	207
	0.9771	0.71255	11.121	0.06	1.0020	1.9714	50
353.15	0.2254	0.04584	82.683	-0.20	1.3011	1.0356	254
	0.4329	0.09789	67.703	0.73	1.1857	1.0919	³⁶³
	0.5446	0.12574	59.493	-1.10	1.0900	1.1834	363
	0.6436	0.16291	52.579	0.66	1.0427	1.2610	322
	0.8356	0.34402	31.233	-0.14	1.0312	1.2947	200
	0.9771	0.74163	16.315	0.06	1.0021	1.9215	50
3,5-lutidine (1) + cyclohexane (2)							
283.15	0.1771	0.00715	5.648	0.28	2.6891	1.0759	554
	0.2382	0.00838	5.451	0.01	2.2786	1.1235	671
	0.4053	0.01097	4.985	-0.62	1.6151	1.3217	848
	0.5156	0.01237	4.780	0.67	1.3563	1.5339	858
	0.7218	0.01752	3.793	-0.37	1.1032	2.1327	663
	0.8528	0.02851	2.591	0.22	1.0345	2.7092	414
	0.9437	0.06040	1.308	-0.06	1.0067	3.4743	180
293.15	0.1771	0.00858	9.223	0.40	2.5888	1.0666	540
	0.2382	0.01024	8.860	-0.06	2.2188	1.1104	657
	0.4053	0.01359	8.070	-0.71	1.5888	1.3006	838
	0.5156	0.01545	7.727	0.79	1.3400	1.5036	849
	0.7218	0.02240	6.030	-0.43	1.1008	2.0565	658
	0.8528	0.03673	4.097	0.27	1.0351	2.5883	413
	0.9437	0.07679	2.093	0.08	1.0070	3.3310	181

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-lutidine (1) + cyclohexane (2)							
303.15	0.1771	0.01026	14.475	0.49	2.5044	1.0597	530
	0.2382	0.01238	13.857	-0.11	2.1675	1.1005	648
	0.4053	0.01666	12.567	-0.79	1.5685	1.2830	833
	0.5156	0.01907	12.016	0.88	1.3283	1.4780	846
	0.7218	0.02816	9.255	-0.49	1.0999	1.9951	658
	0.8528	0.04633	6.278	0.31	1.0361	2.4956	416
	0.9437	0.09512	3.259	-0.09	1.0073	3.2341	184
313.15	0.1771	0.01216	21.938	0.55	2.4318	1.0548	524
	0.2382	0.01482	20.944	-0.14	2.1226	1.0931	643
	0.4053	0.02022	18.910	-0.86	1.5527	1.2680	832
	0.5156	0.02330	18.0588	0.97	1.3201	1.4560	847
	0.7218	0.03489	13.769	-0.54	1.1001	1.9447	661
	0.8528	0.05737	9.350	0.34	1.0376	2.4236	421
	0.9437	0.11519	4.950	-0.10	1.0078	3.1718	188
323.15	0.1771	0.01430	32.233	0.58	2.3684	1.0515	521
	0.2382	0.01758	30.710	-0.15	2.08284	1.0874	641
	0.4053	0.02433	27.600	-0.92	1.5406	1.2552	834
	0.5156	0.02821	26.325	1.03	1.3146	1.4368	851
	0.7218	0.04264	19.923	-0.58	1.1013	1.9027	668
	0.8528	0.06987	13.574	0.37	1.0394	2.3669	429
	0.9437	0.13679	7.348	-0.11	1.0083	3.1354	194
333.15	0.1771	0.01669	46.066	0.60	2.3117	1.0493	521
	0.2382	0.02069	43.823	-0.15	2.0468	1.0832	641
	0.4053	0.02904	39.204	-0.97	1.5312	1.2439	838
	0.5156	0.3384	37.351	1.09	1.3112	1.4196	857

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p-p_{cal})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E ($J mol^{-1}$)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
3,5-Lutidine (1) +cyclohexane (2)							
333.15	0.7218	0.05150	28.114	-0.61	1.1032	1.8669	677
	0.8528	0.08389	19.253	0.39	1.0415	2.3217	439
	0.9437	0.15970	10.682	-0.12	1.0089	3.1191	221
343.15	0.1771	0.01935	64.222	0.61	2.2600	1.0479	522
	0.2382	0.02414	61.031	-0.13	2.0137	1.0801	643
	0.4053	0.03437	54.347	-1.01	1.5241	1.2337	844
	0.5156	0.04025	51.721	1.13	1.3094	1.4041	866
	0.7218	0.06153	38.787	-0.63	1.1056	1.8358	689
	0.8528	0.09942	26.738	0.40	1.0438	2.2848	451
	0.9437	0.18371	15.232	-0.12	1.0096	3.1181	208
353.15	0.1771	0.02227	87.560	0.59	2.2118	1.0473	524
	0.2382	0.02797	83.152	-0.11	1.9827	1.0777	646
	0.4053	0.04040	73.708	-1.05	1.5186	1.2243	851
	0.5156	0.04752	70.073	1.16	1.3090	1.3896	876
	0.7218	0.07279	52.429	-0.64	1.1086	1.8081	702
	0.8528	0.11649	36.422	0.41	1.0464	2.2539	465
	0.9437	0.20859	21.334	-0.13	1.0103	3.1292	217
2-Methylpyrazine (1) + cyclohexane (2)							
283.15	0.1123	0.0340	5.961	-0.04	3.9402	1.0270	418
	0.2386	0.0508	5.658	-0.12	2.6354	1.1180	744
	0.3772	0.0596	5.438	0.1	1.8788	1.2989	943
	0.5455	0.0672	5.169	0.11	1.3913	1.6787	978
	0.6667	0.0751	4.827	-0.17	1.1932	2.1261	869
	0.8358	0.1056	3.699	0.09	1.0435	3.1864	532
	0.9606	0.2798	1.562	-0.03	1.0024	4.5394	146

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) + cyclohexane (2)							
293.15	0.1123	0.0360	9.755	-0.24	3.5852	1.0229	398
	0.2386	0.0565	9.235	-0.10	2.5025	1.1039	717
	0.3772	0.0682	8.828	0.21	1.8228	1.2706	916
	0.5455	0.0784	8.310	0.04	1.3672	1.6246	953
	0.6667	0.0890	7.704	-0.17	1.1806	2.0357	847
	0.8358	0.1300	5.825	0.12	1.0405	2.9794	518
	0.9606	0.3312	2.516	-0.04	1.0023	4.1421	141
303.15	0.1123	0.0383	15.348	-0.34	3.3054	1.0198	382
	0.2386	0.0623	14.498	-0.07	2.3872	1.0929	694
	0.3772	0.0770	13.793	0.26	1.7720	1.2477	891
	0.5455	0.0903	12.878	-0.0	1.3457	1.5786	931
	0.6667	0.1038	11.866	-0.16	1.1695	1.9586	828
	0.8358	0.1541	8.881	0.12	1.0378	2.8068	505
	0.9606	0.3820	3.947	-0.05	1.0021	3.8177	132
313.15	0.1123	0.0407	23.320	-0.34	3.0800	1.0174	369
	0.2386	0.0682	21.991	-0.05	2.2858	1.0843	674
	0.3772	0.0861	20.831	0.25	1.7255	1.2288	870
	0.5455	0.1028	19.318	-0.03	1.3261	1.5390	911
	0.6667	0.1195	17.706	-0.12	1.1596	1.8914	810
	0.8358	0.1797	13.155	0.11	1.0354	2.6596	494
	0.9606	0.4314	6.039	-0.04	1.0020	3.5482	135

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) + cyclohexane (2)							
323.15	0.1123	0.0434	34.352	-0.28	2.8947	1.0157	358
	0.2386	0.0743	32.351	-0.02	2.1954	1.0776	657
	0.3772	0.0954	30.525	0.20	1.6822	1.2132	851
	0.5455	0.1158	28.149	-0.05	1.3081	1.5044	892
	0.6667	0.1361	25.682	-0.08	1.1507	1.8318	794
	0.8358	0.2064	18.987	0.08	1.0333	2.5315	483
	0.9606	0.4785	9.035	-0.03	1.0018	3.3217	132
333.15	0.1123	0.0461	49.224	-0.18	2.7397	1.0144	349
	0.2386	0.0803	46.305	0.01	2.1139	1.0723	642
	0.3772	0.1048	43.540	0.12	1.6415	1.2003	837
	0.5455	0.1293	39.963	-0.06	1.2912	1.4738	874
	0.6667	0.1536	36.316	-0.01	1.1427	1.7780	778
	0.8358	0.2341	26.767	0.03	1.0316	2.4179	474
	0.9606	0.5226	13.238	-0.02	1.0018	3.1300	129
343.15	0.1123	0.0490	68.805	-0.03	2.6082	1.0135	341
	0.2386	0.0865	64.670	0.03	2.0399	1.0683	629
	0.3772	0.1143	60.616	0.01	1.6029	1.1895	816
	0.5455	0.1432	55.422	-0.07	1.2753	1.4463	857
	0.6667	0.1717	50.190	0.07	1.1356	1.7284	762
	0.8358	0.2627	36.939	-0.03	1.0304	2.3153	465
	0.9606	0.5632	19.026	0.01	1.0017	2.9677	127
353.15	0.1123	0.0520	94.053	0.15	2.4950	1.0128	335
	0.2386	0.0926	88.343	0.06	1.9723	1.0651	617
	0.3772	0.1237	82.568	-0.13	1.5659	1.1804	800
	0.5455	0.1574	75.250	-0.08	1.2600	1.4214	840
	0.6667	0.1906	67.942	0.18	1.1292	1.6821	747

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) + cyclohexane (2)							
353.15	0.8358	0.2920	49.997	-0.11	1.0296	2.2211	456
	0.9606	0.6003	26.861	0.05	1.0017	2.8310	125
2-Methylpyrazine (1) +heptane (2)							
263.15	0.1377	0.0749	0.783	-0.68	4.3834	1.0487	535
	0.2893	0.1051	0.771	1.02	2.6700	1.1971	901
	0.3768	0.1130	0.745	-0.54	2.1637	1.3293	1025
	0.5178	0.1214	0.729	-0.04	1.6483	1.6571	1099
	0.6815	0.1270	0.713	0.15	1.2797	2.4307	987
	0.8048	0.1369	0.674	-0.08	1.1061	3.7186	739
	0.9447	0.2379	0.415	0.02	1.0086	7.1411	257
273.15	0.1377	0.0820	1.490	-0.72	3.9775	1.0437	516
	0.2893	0.1142	1.462	1.11	2.5393	1.1768	875
	0.3768	0.1250	1.406	-0.59	2.0872	1.2977	999
	0.5178	0.1367	1.369	-0.05	1.6096	1.6021	1076
	0.6815	0.1465	1.322	0.16	1.2631	2.3115	968
	0.8048	0.1617	1.229	-0.09	1.1007	3.4532	725
	0.9447	0.2825	0.757	0.02	1.0084	6.4227	252
283.15	0.1377	0.0844	2.685	-0.73	3.6428	1.0393	497
	0.2893	0.1229	2.626	1.16	2.4230	1.1593	850
	0.3768	0.1365	2.517	-0.63	2.0175	1.2703	974
	0.5178	0.1520	2.438	-0.06	1.5744	1.5535	1053
	0.6815	0.1662	2.331	0.17	1.2483	2.2060	949
	0.8048	0.1874	2.138	-0.09	1.0957	3.2266	712
	0.9447	0.3273	1.321	0.02	1.0082	5.8291	248
293.15	0.1377	0.0866	4.608	-0.73	3.3626	1.0354	480
	0.2893	0.1310	4.498	1.20	2.3181	1.1442	826

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol^{-1})

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) +heptane (2)							
293.15	0.3768	0.1476	4.298	-0.65	1.9529	1.2465	949
	0.5178	0.1670	4.146	-0.07	1.5420	1.5101	1031
	0.6815	0.1862	3.928	0.17	1.2351	2.1116	931
	0.8048	0.2125	3.563	-0.1	1.0911	3.0301	699
	0.9447	0.3713	2.219	0.02	1.0079	5.3296	244
303.15	0.1377	0.0887	7.580	-0.73	3.1251	1.0319	464
	0.2893	0.1386	7.386	1.22	2.2225	1.1311	803
	0.3768	0.1582	7.043	-0.67	1.8927	1.2256	926
	0.5178	0.1817	6.767	-0.07	1.5118	1.4712	1009
	0.6815	0.2063	6.360	0.18	1.2230	2.0263	913
	0.8048	0.2399	5.719	-0.10	1.0870	2.8572	686
	0.9447	0.4140	3.602	0.02	1.0077	4.9031	240
313.15	0.1377	0.0906	12.007	-0.71	2.9218	1.0289	448
	0.2893	0.1457	11.686	1.23	2.1349	1.1198	781
	0.3768	0.1681	11.125	-0.68	1.9360	1.2074	902
	0.5178	0.1960	10.651	-0.08	1.4833	1.4361	986
	0.6815	0.2264	9.939	0.19	1.2119	1.9485	894
	0.8048	0.2664	8.877	-0.10	1.0831	2.7035	673
	0.9447	0.4549	5.665	0.02	1.0074	4.5348	236
323.15	0.1377	0.0925	18.388	-0.69	2.7463	1.0261	434
	0.2893	0.1523	17.883	1.23	2.0540	1.1099	759
	0.3768	0.1775	17.006	-0.68	1.7824	1.1915	879
	0.5178	0.2099	16.229	-0.09	1.4562	1.4043	963
	0.6815	0.2463	15.047	0.19	1.2017	1.8771	875
	0.8048	0.2928	13.370	-0.11	1.0796	2.5653	660
	0.9447	0.4936	8.661	0.02	1.0072	4.2140	231

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol⁻¹)

T(K)	x_1	y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) +heptane (2)							
333.15	0.1377	0.0943	27.328	-0.67	2.5938	1.0237	420
	0.2893	0.1585	26.563	1.21	1.9792	1.1015	737
	0.3768	0.1863	25.242	-0.68	1.7315	1.1776	855
	0.5178	0.2233	24.017	-0.10	1.4304	1.3755	939
	0.6815	0.2662	22.139	0.20	1.1923	1.8112	856
	0.8048	0.3190	19.597	-0.11	1.0764	2.4401	647
	0.9447	0.5299	12.906	0.02	1.0069	3.9326	228
343.15	0.1377	0.0961	39.532	-0.65	2.4604	1.0215	406
	0.2893	0.1642	38.415	1.20	1.9097	1.0941	716
	0.3768	0.1945	36.490	-0.67	1.6830	1.1655	832
	0.5178	0.2363	34.625	-0.1	1.4055	1.3494	915
	0.6815	0.2859	31.751	0.20	1.1834	1.7500	836
	0.8048	0.3450	28.027	-0.11	1.0735	2.3256	633
	0.9447	0.5637	18.786	0.02	1.0067	3.6847	224
353.15	0.1377	0.0978	55.811	-0.63	2.3431	1.0194	393
	0.2893	0.1695	54.231	1.17	1.8451	1.0878	696
	0.3768	0.2021	51.506	-0.66	1.6368	1.1549	809
	0.5178	0.2487	48.750	-0.11	1.3815	1.3256	890
	0.6815	0.3053	44.493	0.21	1.1752	1.6929	815
	0.8048	0.3705	39.202	-0.12	1.0710	2.2202	619
	0.9447	0.5951	26.764	0.03	1.0065	3.4654	220
363.15	0.1377	0.0996	77.079	-0.60	2.2395	1.0175	381
	0.2893	0.1745	74.903	1.14	1.7849	1.0823	676
	0.3768	0.2093	71.145	-0.64	1.5927	1.1458	786
	0.5178	0.2606	67.183	-0.12	1.3583	1.3039	865
	0.6815	0.3245	61.052	0.22	1.1676	1.6394	794

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol⁻¹)

T(K)	x ₁	y ₁	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) +Toluène (2)							
	0.8048	0.3957	53.734	-0.12	1.0689	2.1225	605
	0.9447	0.6240	37.387	0.03	1.0064	3.2709	216
263.15	0.1346	0.0384	0.425	0.90	1.1588	0.9997	43
	0.2424	0.0736	0.381	-1.08	1.1287	1.0062	75
	0.3729	0.1208	0.345	0.46	1.0742	1.0290	98
	0.5050	0.1783	0.301	0.14	1.0252	1.0672	98
	0.6416	0.2624	0.252	-0.24	0.9954	1.1093	75
	0.7642	0.3866	0.203	0.09	0.9886	1.1256	42
273.15	0.1346	0.0425	0.829	0.93	1.1559	1.0009	46
	0.2424	0.0807	0.747	-1.05	1.1196	1.0087	77
	0.3729	0.1318	0.679	0.39	1.0655	1.0314	98
	0.5050	0.1943	0.596	0.18	1.0201	1.0670	96
	0.6416	0.2848	0.501	-0.25	0.9938	1.1041	72
	0.7642	0.4151	0.409	0.09	0.9886	1.1160	39
283.15	0.1346	0.0465	1.529	0.92	1.1527	1.0018	49
	0.2424	0.0876	1.393	-1.01	1.1119	1.0105	79
	0.3729	0.1424	1.262	0.34	1.0581	1.0331	98
	0.5050	0.2094	1.114	0.20	1.0155	1.0667	94
	0.6416	0.3056	0.942	-0.25	0.9920	1.0998	68
	0.7642	0.4408	0.778	0.09	0.9884	1.1077	36
293.15	0.1346	0.0504	2.683	0.89	1.1495	1.0025	51
	0.2424	0.0942	2.439	-0.96	1.1055	1.0118	81
	0.3729	0.1525	2.233	0.30	1.0521	1.0344	98
	0.5050	0.2236	1.981	0.21	1.0117	1.0664	92
	0.6416	0.3248	1.688	-0.24	0.9904	1.0962	65

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1, γ_2 et G^E (J mol⁻¹)

T(K)	x_1	Y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) +Toluène (2)							
293.15	0.7642	0.4638	1.408	0.08	0.9880	1.1010	33
303.15	0.1346	0.0541	4.509	0.85	1.1466	1.0029	53
	0.2424	0.1006	4.117	-0.90	1.1005	1.0127	83
	0.3729	0.1622	3.782	0.27	1.0476	1.0352	98
	0.5050	0.2371	3.371	0.19	1.0088	1.0659	91
303.15	0.6416	0.3426	1.893	-0.22	0.9892	1.0933	63
	0.7642	0.4845	2.438	0.07	0.9877	1.0957	30
313.15	0.1346	0.0576	7.288	0.79	1.1440	1.0032	54
	0.2424	0.1069	6.685	-0.83	1.0969	1.0132	84
	0.3729	0.1716	6.161	0.25	1.0444	1.0355	90
	0.5050	0.2499	5.517	0.17	1.0068	1.0653	91
	0.6416	0.3590	4.768	-0.19	0.9884	1.0911	62
	0.7642	0.5031	4.056	0.06	0.9875	1.0919	29
323.15	0.1346	0.0613	11.382	0.72	1.1417	1.0033	56
	0.2424	0.1130	10.487	-0.76	1.0945	1.0133	86
	0.3729	0.1808	9.693	0.23	1.0427	1.0354	101
	0.5050	0.2622	8.718	0.13	1.0059	1.0645	91
	0.6416	0.3743	7.589	-0.15	0.9882	1.0893	62
	0.7642	0.5198	6.513	0.05	0.9875	1.0894	29
333.15	0.1346	0.0646	17.234	0.65	1.1398	1.0033	57
	0.2424	0.1189	15.946	-0.69	1.0931	1.0132	87
	0.3729	0.1897	14.781	0.22	1.0422	1.0349	102
	0.5050	0.2740	13.349	0.09	1.0060	1.0636	93
	0.6416	0.3887	11.706	-0.11	0.9885	1.0880	63
	0.7642	0.5348	10.128	0.04	0.9879	1.0882	29

Tableau 5 (suite) : Pressions de vapeur p (kPa), déviations standards $\Delta p = 100(p - p_{\text{cal}})/p$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 et G^E (J mol⁻¹)

T(K)	x_1	Y_1	P	ΔP	γ_1	γ_2	G^E
2-Methylpyrazine (1) +Toluène (2)							
343.15	0.1346	0.067	25.3799	0.57	1.1381	1.0032	58
	0.2424	0.1247	23.581	-0.61	1.0928	1.0128	89
	0.3729	0.1984	21.916	0.21	1.0428	1.0341	105
	0.5050	0.2853	19.873	0.05	1.0071	1.0623	96
	0.6416	0.4021	17.552	-0.07	0.9896	1.0868	66
	0.7642	0.5485	15.300	0.02	0.9885	1.0881	32
353.15	0.1346	0.0711	36.445	0.49	1.1367	1.0030	58
	0.2424	0.1304	34.002	-0.53	1.0932	1.0122	90
	0.3729	0.2069	31.683	0.20	1.0445	1.0329	107
	0.5050	0.2964	28.838	-0.00	1.0091	1.0609	99
	0.6416	0.4148	25.650	-0.02	0.9912	1.0859	70
	0.7642	0.5609	22.519	0.01	0.9895	1.0889	³⁵
363.15	0.1346	0.0741	51.161	0.41	1.1353	1.0027	59
	0.2424	0.1360	47.920	-0.45	1.0943	1.0114	92
	0.3729	0.2153	44.760	0.20	1.0471	1.0315	111
	0.5050	0.3071	40.890	-0.06	1.0120	1.0591	104
	0.6416	0.4269	36.622	0.02	0.9934	1.0849	76
	0.7642	0.5723	32.366	-0.01	0.9908	1.0905	40

Tableau 6-1 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

3,5-Lutidine (1) + n-hexane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
273.15	1.2649	-0.3468	-0.1786	0.3928	0.0068
283.15	1.1917	-0.3434	-0.1786	-0.3950	0.0053
293.15	1.1270	-0.3365	-0.1780	-0.3988	0.0051
298.15	1.0973	-0.3322	-0.1776	-0.4014	0.0053
303.15	1.0691	-0.3274	-0.1772	-0.4044	0.0056
313.15	1.0166	-0.3170	-0.1768	-0.4119	0.0065
323.15	0.9684	-0.3062	-0.1773	-0.4213	0.0075
333.15	0.9234	-0.2955	-0.1790	-0.4328	0.0088

Tableau 6 -2 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système:

3,5-Lutidine (1) + n-heptane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
273.15	1.4144	-0.1372	-0.1057	-0.1903	0.0052
283.15	1.3316	0.1369	-0.1464	-0.2154	0.0047
293.15	1.2549	-0.1325	-0.1799	-0.2306	0.0049
298.15	1.2204	-0.1296	-0.1931	-0.2361	0.0050
303.15	1.1876	-0.1262	-0.2047	-0.2402	0.0051
313.15	1.1264	-0.1181	-0.2234	-0.2449	0.0054
323.15	1.0699	-0.1090	-0.2374	-0.2458	0.0056
333.15	1.0172	-0.9926	-0.2475	-0.2438	0.0058
343.15	0.9673	-0.8931	-0.2546	-0.2397	0.0059

Tableau 6-3 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

3,5-Lutidine (1) + n-octane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
273.15	1.5279	-0.0459	0.1793	0.0827	0.0110
283.15	1.4496	-0.0381	0.1799	0.1027	0.0100
293.15	1.3776	-0.0297	0.1830	0.1189	0.0090
298.15	1.3435	-0.0253	0.1853	0.1258	0.0090
303.15	1.3105	-0.0210	0.1881	0.1321	0.0087
313.15	1.2472	-0.0124	0.1952	0.1429	0.0083
323.15	1.1868	-0.3999	0.2039	0.1519	0.0079
333.15	1.1286	0.0381	0.2143	0.1596	0.0077
343.15	1.0721	0.0108	0.2261	0.1665	0.0074

Tableau 6-4 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

2,6-Lutidine (1) + n-hexane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
263.15	1.1904	-0.0166	0.0722	-0.0142	0.0008
273.15	0.9750	0.1482	-0.1614	0.1853	0.0101
283.15	1.1055	-0.0164	0.04652	0.0157	0.0014
293.15	0.9975	-0.0123	0.0378	0.0230	0.0019
298.15	0.9705	-0.0096	0.0342	0.0251	0.0021
303.15	0.9445	-0.0066	0.0310	0.0263	0.0023
313.15	0.8948	0.0001	0.0256	0.0259	0.0025
323.15	0.8477	0.0072	0.0212	0.0225	0.0026
333.15	0.8024	0.0146	0.0175	0.0164	0.0027
343.15	0.7582	0.0212	0.0145	0.0078	0.0027
353.15	0.7146	0.0273	0.0118	-0.0029	0.0029

Tableau 6-5 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :
2,6-Lutidine (1) + n-hepane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
263.15	1.1778	0.0232	0.0765	-0.0326	0.0041
273.15	1.0902	0.03765	0.0444	-0.0057	0.0039
283.15	1.0149	0.0499	0.0162	0.0150	0.0045
293.15	0.9451	0.0603	-0.0085	0.0309	0.0050
298.15	0.9124	0.0649	-0.0197	0.0374	0.0053
303.15	0.8811	0.0690	-0.0302	0.0429	0.0055
313.15	0.8220	0.0763	-0.0490	0.5052	0.0058
323.15	0.7670	0.0822	-0.0652	0.0584	0.0060
333.15	0.7152	0.0872	-0.0789	0.0633	0.0060
343.15	0.6675	0.0908	-0.0898	0.0668	0.0060
353.15	0.6221	0.0936	-0.0982	0.0698	0.0059

Tableau 6-6 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
263.15	1.2049	0.1861	0.1533	0.1142	0.0066
273.15	1.1184	0.1756	0.1453	0.1275	0.0054
283.15	1.0389	1.6495	1.3960	0.13363	0.0044
293.15	0.9657	0.1544	0.1356	0.1343	0.0034
298.15	0.9313	0.1493	0.1343	0.1331	0.0029
303.15	0.8983	0.1443	0.1331	0.1310	0.0025
313.15	0.8361	0.1346	0.1319	0.1249	0.0015
323.15	0.7786	0.1255	0.1318	0.1171	0.0005
333.15	0.7253	0.1171	0.1329	0.1086	0.0006
343.15	0.6759	0.1093	0.1353	0.1002	0.0016
353.15	0.6301	0.1021	0.1389	0.0928	0.0027

Tableau 6-7 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

3,5-Lutidine (1) + toluène (2)					
T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
263.15	0.6353	0.0040	-0.3794	0.6171	0.0155
273.15	0.6883	-0.0112	-0.3082	0.5481	0.0134
283.15	0.7356	-0.0166	-0.2532	0.4918	0.0116
293.15	0.7775	-0.0137	-0.2113	0.4462	0.0103
303.15	0.8145	-0.0040	-0.1803	0.4092	0.0096
313.15	0.8469	0.0116	-0.1592	0.3794	0.0094
323.15	0.8750	0.0324	-0.1436	0.3553	0.0098
333.15	0.8991	0.0576	-0.1352	0.3358	0.0106
343.15	0.9192	0.0869	-0.1319	0.3195	0.0118
353.15	0.9356	0.1199	-0.1323	0.3056	0.0131

Tableau 6-8: Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

2,6-Lutidine (1) +toluène (2)				
T/K	A_1	A_2	A_3	δ
263.15	-0.2658	-0.3026	-0.2875	0.0148
273.15	-0.2421	-0.2957	-0.2708	0.0121
283.15	-0.2225	-0.2887	-0.2562	0.0101
293.15	-0.2062	-0.2813	-0.2429	0.0087
303.15	-0.1925	-0.2732	-0.2305	0.0077
313.15	-0.1809	-0.2644	-0.2186	0.0069
323.15	-0.1710	-0.2547	-0.2069	0.0062
333.15	-0.1624	-0.2442	-0.1952	0.0055
343.15	-0.1550	-0.2329	-0.1831	0.0050
353.15	-0.1484	0.2207	-0.1708	0.0046

Tableau 6-9 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :**3,5-Lutidine (1) +cyclohexane (2)**

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	δ
283.15	1.4637	-0.1562	0.0155	-0.0344	0.2014	0.007
293.15	1.3998	-0.1433	-0.0040	0.0147	0.1908	0.0088
303.15	1.3479	-0.1290	-0.0173	0.0512	0.1898	0.0010
313.15	1.3055	-0.1135	-0.2573	0.0777	0.1967	0.0110
323.15	1.2706	-0.0972	-0.0306	0.0964	0.2102	0.0117
333.15	1.2414	-0.0800	-0.0329	0.1092	0.2291	0.0123
343.15	1.2167	-0.0621	-0.0335	0.1174	0.2528	0.0128
353.15	1.1953	-0.0434	-0.0329	0.1222	0.2807	0.01305

Tableau 6-10 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :**2,6-Lutidine (1) +cyclohexane (2)**

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	δ
283.15	0.8548	-0.0882	-0.1762	0.0429	0.5224	0.0155
293.15	0.7805	-0.0697	-0.2037	0.0629	0.5250	0.0154
303.15	0.7173	-0.0563	-0.2234	0.0713	0.5292	0.0152
313.15	0.6630	-0.0468	-0.2371	0.0797	0.5352	0.0151
323.15	0.6157	-0.0406	-0.2460	0.0643	0.5438	0.0150
333.15	0.5740	-0.0366	-0.2510	0.5356	0.5558	0.0149
343.15	0.5369	-0.0349	-0.2531	0.04065	0.5724	0.0149
353.15	0.5034	-0.0333	-0.2528	0.0275	0.5950	0.0149

Tableau 6-11 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

Methylpyrazine(1) + cyclohexane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
283.15	1.6831	-0.0793	0.0479	-0.0181	0.0016
293.15	1.5832	-0.0607	0.0138	-0.0026	0.0023
303.15	1.4945	-0.0467	-0.0106	0.0071	0.0027
313.15	1.4150	-0.0367	-0.0271	0.0129	0.0027
323.15	1.3426	-0.0296	-0.0368	0.0164	0.0021
333.15	1.2760	-0.0262	-0.0406	0.0193	0.0013
343.15	1.2140	-0.0250	-0.03905	0.0230	0.0006
353.15	1.1558	-0.0262	-0.0325	0.0291	0.0018

Tableau 6-12 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

2-Methylpyrazine (1) +heptane (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ	
263.15	2.0074	0.1161	0.2373	-0.0557	-0.0368	0.0096
273.15	1.8924	0.1311	0.1906	-0.0456	-0.0119	0.0103
283.15	1.7866	0.1437	0.1535	-0.03709	0.0060	0.0108
293.15	1.6885	0.1538	0.1247	-0.0298	0.0179	0.0110
303.15	1.5997	0.1615	0.1033	-0.0232	0.0248	0.0112
313.15	1.5105	0.1667	0.0883	-0.0169	0.0273	0.0113
323.15	1.4291	0.1694	0.0791	-0.0103	0.0261	0.0112
333.15	1.3519	0.1698	0.0750	-0.0029	0.0218	0.0111
243.15	1.2786	0.1678	0.0753	0.0059	0.0150	0.0109
353.15	1.2086	0.1636	0.0795	0.0166	0.0061	0.0106
363.15	1.1418	0.1573	0.0871	0.0298	-0.0040	0.0104

Tableau 6-13 : Paramètres de lissage A_i de l'équation (1.4) et déviations standards δ (Pa) équation pour les enthalpies libres molaires G^E du système :

2-Methylpyrazine (1) +toluène (2)

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	δ
263.15	0.1915	-0.0624	-0.0889	0.0587	0.0105
273.15	0.1789	-0.07462	-0.07573	0.05260	0.0104
283.15	0.1673	-0.0855	-0.0679	0.0454	0.0102
293.15	0.1571	-0.0947	-0.0640	0.0374	0.0097
303.15	0.1488	-0.1016	-0.0630	0.0288	0.0092
313.15	0.1424	-0.1060	-0.0641	0.0200	0.0085
323.15	0.1380	-0.1078	-0.0665	0.0110	0.0077
333.15	0.1355	-0.1069	-0.0698	0.0020	0.0069
243.15	0.1346	-0.1033	-0.7342	-0.0069	0.0061
353.15	0.1352	-0.0970	-0.0771	-0.0157	0.0053
363.15	0.1372	-0.0883	-0.0804	-0.0245	0.0045

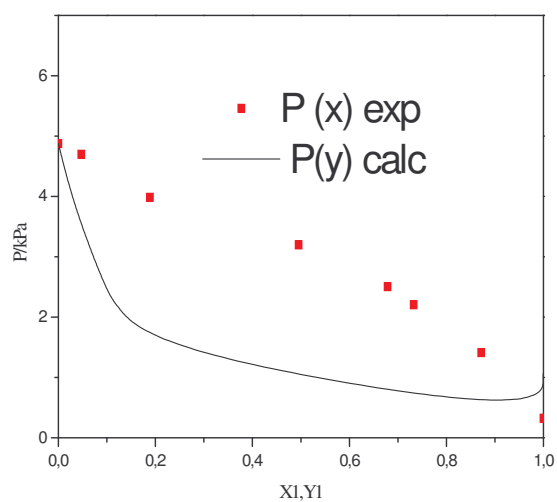


Figure 2 : Diagramme $P(x,y)$ à $T = 303.15\text{K}$ du mélange binaire 35lutidine (1)+toluène (2).

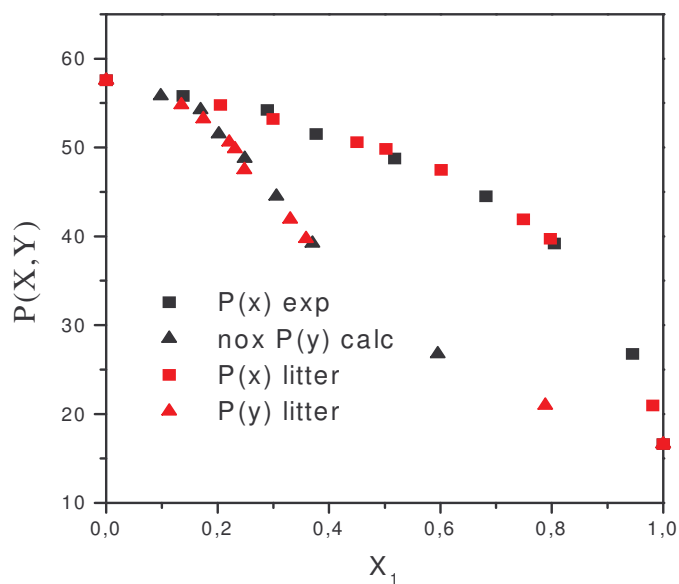


Figure 3: diagramme d'équilibre liquide vapeur à $T = 353.15\text{K}$ du mélange binaire :
Methylpyrazine (1) + heptane (2)

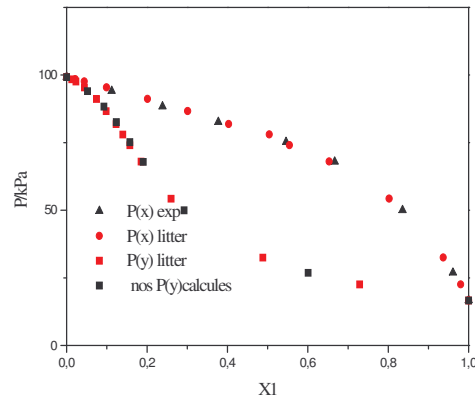


Figure 4 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à $T = 353.15\text{K}$ des mélanges binaires
Méthylpyrazine (1)+ cyclohexane (2)

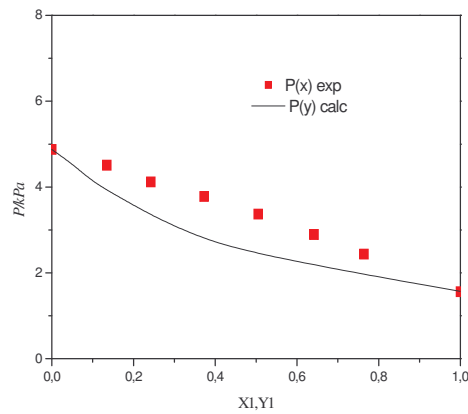


Figure 5: Diagramme $P(x,y)$ à $T= 303.15\text{K}$ du système binaire :
Méthylpyrazine(1) +toluène (2)

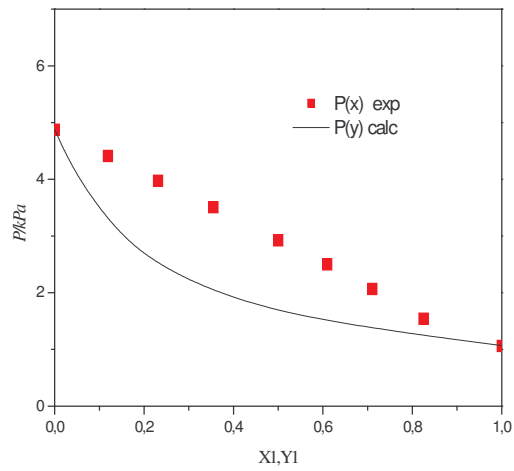


Figure 6 : Diagramme $P(x,y)$ à $T= 303.15K$ du système binaire, -2,6-lutidine(1) +toluène

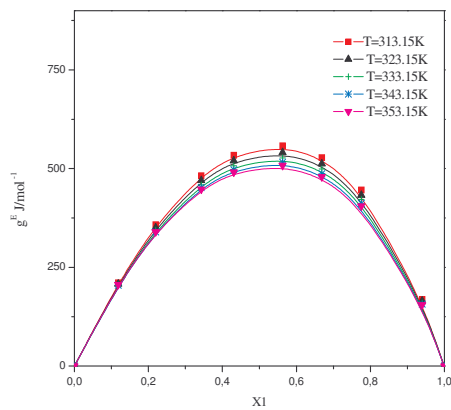


Figure 7 : Enthalpie libre molaire d'excès du système binaire : 2,6-lutidine +octane

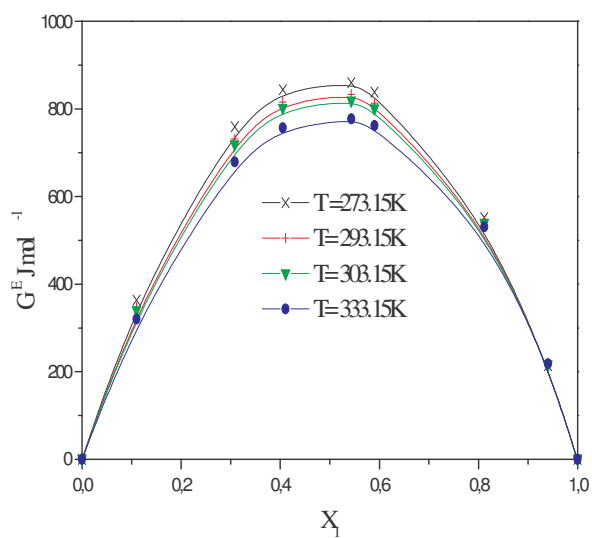


Figure 8 : Enthalpie libre molaire d'excès du système binaire : 3,5-lutidine +octane

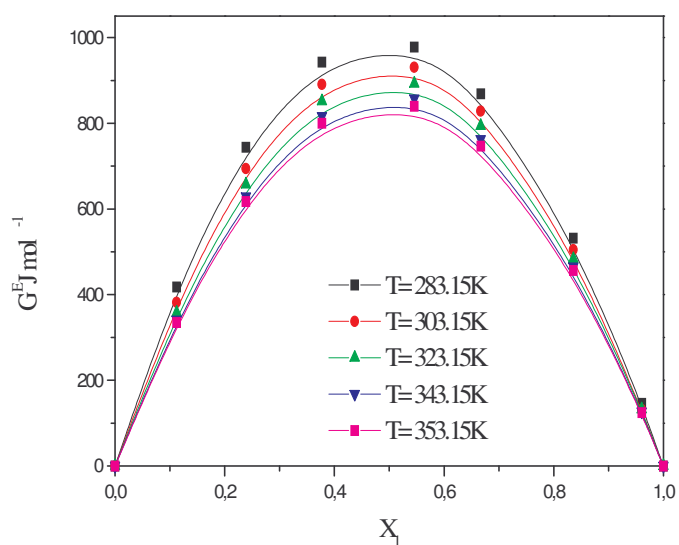


Figure 9 : Enthalpie libre molaire d'excès du système binaire : 2-methylpyrazine +heptane

Partie expérimentale

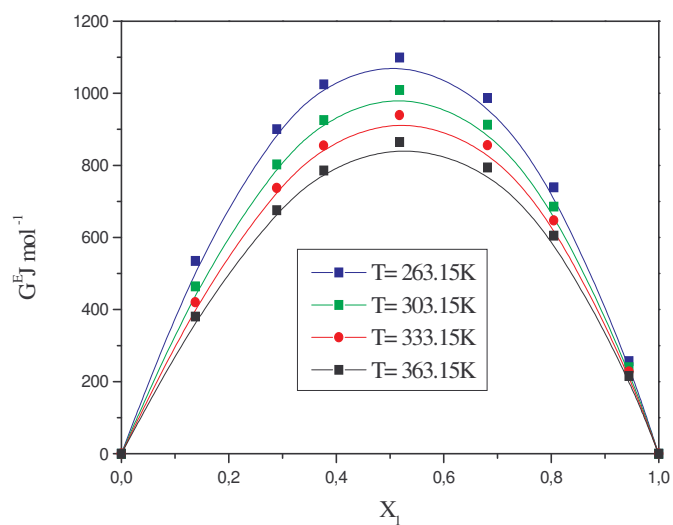


Figure 10 : Enthalpie libre molaire d'excès du système binaire methylpyrazine (1) + cyclohexane (2)

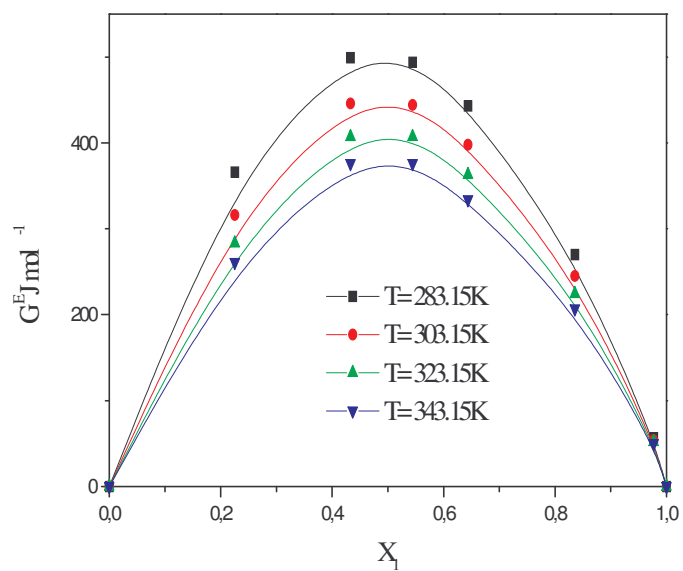


Figure 11 : Enthalpie libre molaire d'excès du système binaire 2,6-lutidine (1) + cyclohexane

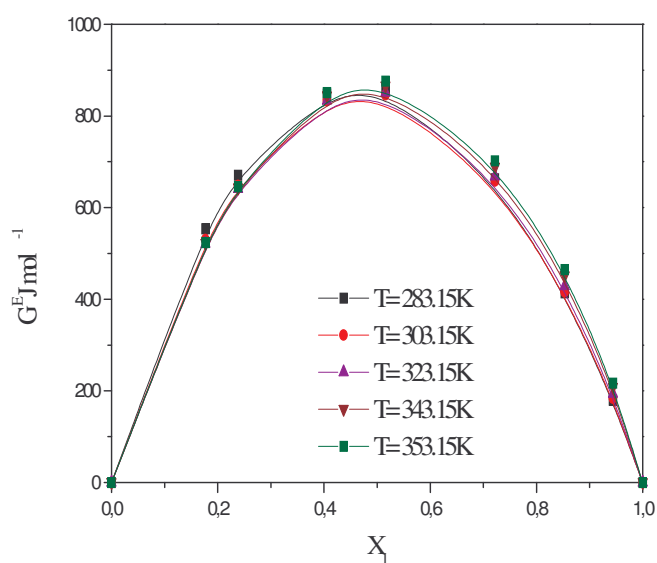


Figure 12: Enthalpie libre molaire d'excès pour : 3,5-lutidine (1) + cyclohexane (2)

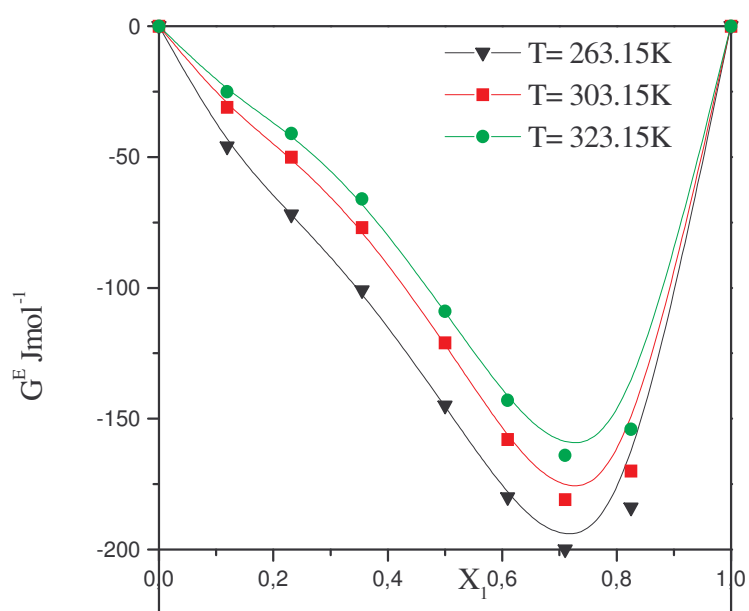


Figure 13 : Enthalpie libre molaire d'excès pour :2,6-lutidine (1) + toluène (2)

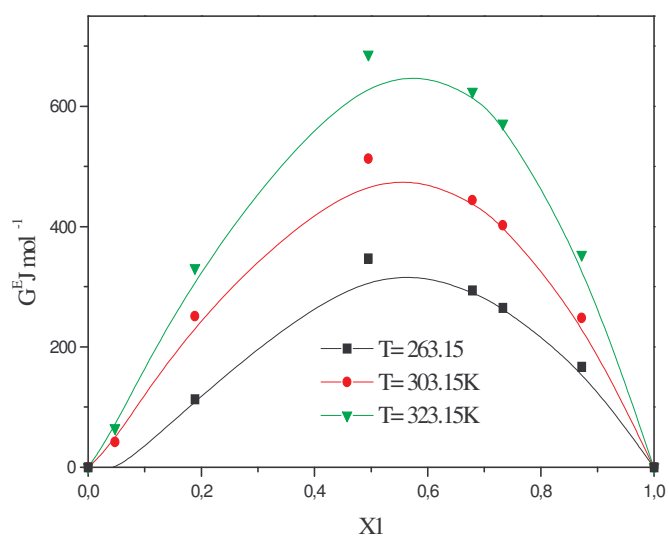


Figure 14 : Enthalpie libre molaire d'excès pour : 3,5-lutidine (1) + toluène (2)

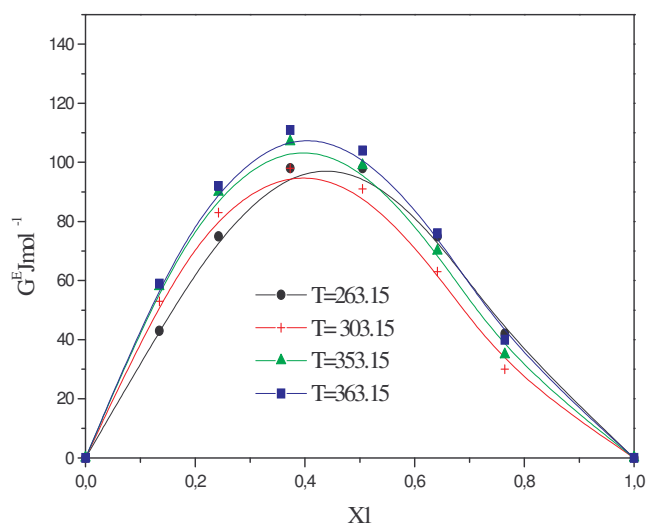


Figure 15 : Enthalpie libre molaire d'excès pour le mélange binaire :
Méthylpyrazine (1) + toluène (2)

I.4. Détermination expérimentale des enthalpies molaires d'excès

I.4.1 Principe de la méthode

L'appareil utilisé est un calorimètre. Il permet d'enregistrer en fonction du temps, le flux de chaleur perdu ou absorbé par le système sous la forme d'une force électromotrice qui lui est toujours proportionnelle. Ce calorimètre est de type C80 (SETARAM, France). Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur dégagée ou absorbée par un mélange de deux constituants.

I.4.2 Appareillage

Le calorimètre C80 SETARAM se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant une base rectangulaire. Au cœur de l'appareil se trouvent les fluxmètres et les deux cellules (une cellule de mesure et une autre de référence). Le fonctionnement du calorimètre C80 est symétrique, il est muni d'un dispositif à retournement pour assurer le mélange. Il est également relié à une armoire électronique qui comprend :

- Un nanovoltmètre
- Un intégrateur ITC
- Un amplificateur
- Une régulation de température PID
- Une programmation de température
- Un dispositif d'étalonnage par effet Joule.

I.4.3 Mode opératoire

La cellule de référence, contenant le produit majoritaire, est placée dans l'un des deux compartiments du calorimètre. Dans l'autre compartiment est introduite la cellule de mesure contenant les deux constituants dans des proportions bien connues. Les masses globales des deux cellules doivent être voisines. Le dispositif de retournement est déclenché une fois l'équilibre thermique établi. Le bon fonctionnement du calorimètre a été vérifié sur le système binaire benzène +cyclohexane [19].

La cellule de mesure est constituée de deux compartiments séparés par un opercule sur lequel est déposé du mercure pour assurer l'étanchéité.

I.4.2 Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé les chaleurs de mélanges à 30 °C des systèmes binaires suivants :

3,5-diméthylpyridine+ n-C6 ; +n-C7 ; +nC8 ; +cyclohexane et +toluène

2,6-diméthylpyridine+ n-C6 ; +n-C7 ; +n-C8 ; +cyclohexane et +toluène

Méthylpyrazine +n-C7 ; +cyclohexane et +toluène.

Les valeurs expérimentales des enthalpies molaires d'excès sont regroupées dans les tableaux 7-1 à 7-13. Elles sont ajustées à une équation du type Redlich-Kister [9] à n paramètres.

$$H^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=1}^n a_i(2x_1-1)^{i-1} \quad (1.5)$$

$$\delta(H^E) = \left[\sum_{i=1}^n (H^E - H_{\text{exp}}^E)^2 / (N-n) \right]^{1/2} \quad (1.6)$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres, les valeurs des paramètres a_i ainsi que δ (écart type) sont reportées dans le tableau 8.

Tableau7.1 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

3,5-Lutidine (1) + n-hexane (2)			
$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.106	574	0.609	1089
0.189	839	0.726	894
0.314	1083	0.775	798
0.434	1150	0.893	409
0.512	1165	0.950	206

Tableau7.2 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

3,5-Lutidine (1) + n-heptane (2)			
$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.071	398	0.497	1225
0.228	910	0.501	1230
0.296	1079	0.596	1185
0.380	1175	0.687	1042
0.448	1240	0.743	915
		0.850	574

Tableau 7.3 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

3,5-Lutidine (1) + n-octane (2)			
$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.106	555	0.542	1268
0.250	1005	0.603	1224
0.397	1231	0.729	990
0.427	1258	0.813	770
0.497	1272	0.914	383
0.531	1275		

Tableau 7.4 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

2,6-Lutidine (1) + n-hexane (2)			
$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.106	420	0.451	946
0.221	716	0.552	933
0.293	846	0.617	900
0.382	901	0.703	798
0.434	920	0.795	592
0.434	924	0.884	353

Tableau7.5 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

2,6-Lutidine (1) + n-heptane(2)			
$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.114	476	0.426	991
0.194	668	0.460	1009
0.260	813	0.508	1011
0.313	881	0.580	951
0.318	902	0.706	845
0.365	944	0.785	690
		0.857	513

Tableau7.6 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)			
$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.108	500	0.597	1030
0.199	720	0.698	906
.202	760	0.708	871
0.346	976	0.803	682
0.413	1030	0.895	409
0.506	1050		

Tableau7.7 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

3,5-Lutidine (1) + toluène (2)

$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.125	55	0.408	106
0.182	68	0.599	110
0.219	78	0.619	107
0.322	90		

Tableau7.8 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :

2,6-Lutidine (1) + toluène (2)

$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.145	62	0.555	80
0.213	83	0.589	76
0.299	85	0.672	70
0.341	88	0.706	68
0.434	86	0.725	64
0.448	87	0.776	50
		0.856	35

Tableau7.9 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :
2-Methylpyrazine (1) + toluène (2)

$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.156	28	0.519	75
0.256	48	0.561	69
0.421	73	0.698	39
0.465	75	0.760	29
0.475	75	0.519	75

Tableau7.10 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :
3,5-Lutidine (1) + cyclohexane (2)

$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.085	467.4	0.635	1165.7
0.221	950.4	0.735	910
0.312	1153.5	0.830	623.2
0.386	1232.3	0.899	397.96
0.515	1282.2		

Tableau7.11 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :
2,6-Lutidine (1) + cyclohexane (2)

$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.090	515	0.529	1186
0.220	1001	0.669	945
0.275	1124	0.806	594
0.308	1177	0.8998	313
0.434	1249		

Tableau7.12 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :
2-Methylpyrazine (1) + cyclohexane(2)

$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.094	680	0.566	1505
0.153	977	0.639	1383
0.251	1287	0.766	1012
0.381	1489	0.845	732
0.474	1522	0.566	1505

Tableau7.13 : Chaleurs de mélange expérimentale H^E à T = 303.15 K du système :
2-Methylpyrazine (1) +n-heptane (2)

$X1$	H^E (J mol ⁻¹)	$X1$	H^E (J mol ⁻¹)
0.082	563	0.523	1543
0.175	1077	0.622	1440
0.335	1475	0.704	1247
0.411	1543	0.809	965
0.481	1550	0.877	697

Partie expérimentale

Tableau 8 : Coefficients de l'équation de lissage des enthalpies molaires d'excès des binaires étudiés :

Mélanges binaires	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	δ(H ^E)
3,5-Lutidine (1) + n-hexane(2)	4646.77	-450.36	886.68	-975.89	8.65
3,5-Lutidine (1) + n-heptane (2)	4942.21	-139.98	153.78	-1186.06	10.6
3,5-Lutidine (1) + n-octane (2)	5105.79	-107.00	434.90	-794.24	5.98
2,6-Lutidine (1) + n-hexane (2)	3787.62	-61.99	392.77	-1067.63	13.8
2,6-Lutidine (1) + n-heptane (2)	3994.34	-179.68	651.36		11.6
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)	4212.16	6.86	757.50	-820.52	12.1
3,5-Lutidine (1) + toluène (2)	431.78	72.12	192.89	-----	2.68
2,6-Lutidine (1) +toluène (2)	336.94	-101.66	146.82	-132.02	2.53
Methylpyrazine (1) + toluène	296.61	-100.93	-351.36	-----	2.04
3,5-Lutidine (1) +cyclohexane (2)	5128.11	-536.83	-128.95	-827.61	14.6
2,6-Lutidine (1) +cyclohexane (2)	4935.74	-251.30	739.81	-----	18.1
Mepyrazine (1) +cyclohexane(2)	6121.64	-579.45	779.16	-1780.82	13.5
Methylpyrazin (1)+ heptane(2)	6193.24	-958.81	1413.60	410.38	15.1

I.5. Conclusion :

L'étude bibliographique nous a montré qu'il y a peu de données expérimentales de comparaison sur les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur pour les systèmes étudiés. Nous avons par contre trouvé des mesures expérimentales des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour deux mélanges binaires, 2-méthylpyrazine (1) + heptane (2), +cyclohexane (2), à une seule température T égale 353.15 K [12], nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature (figure 3,4).

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons que les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires étudiés sont sans azéotrope. Les figures 2, 3 et 4 donnent l'allure générale des diagrammes P(x,y) obtenue pour les binaires étudiés, ce qui montre le comportement réel de ces solutions liquides. Les figures 5 et 6 montrent que les diagrammes P (x), des mélanges binaires formés par la 2,6-lutidine (1) + toluène (2) ainsi que la 2-méthylpyrazine (1) + toluène (1), sont presque linéaires contrairement aux figures 2,3 et 4.

Les enthalpies libres molaires d'excès des mélanges étudiés sont positives sauf pour le mélange binaire formé par la 2,6-lutidine (1) + toluène. Nous remarquons que les enthalpies libres molaires d'excès des mélanges binaires contenant la 3,5-lutidine + alcanes, + cyclohexane et + toluène sont supérieures à celles des mélanges binaires contenant la 2,6-lutidine + alcanes, + cyclohexane et + toluène. Ceci serait dû à l'effet stérique des groupement CH_3 en position (2,6) par rapport à l'azote du noyau aromatique dans la 2,6-lutidine, qui rendrait les interactions, de même type, moins fortes que dans la 3,5-lutidine. Nous donnons comme exemple les figures 7 et 8 pour illustrer cette différence.

Nous avons également constaté que pour les mélanges binaires formés par 2,6-lutidine (1) + n-alcanes, + cyclohexane, 3,5-lutidine + n-alcanes et 2-méthylpyrazine + heptane, + cyclohexane, l'enthalpie libre d'excès G^E diminue lorsque la température augmente, comme le montrent les figures 7, 8, 9, 10 et 11. Par contre pour les mélanges binaires formés par la 2,6-lutidine (1), la 3,5-lutidine (1) + toluène (2) et méthylpyrazine + toluène, l'enthalpie libre d'excès G^E a tendance à augmenter avec la température figures 13, 14 et 15. Ce qui serait dû à l'importance de l'effet entropique dans cette classe de mélange

Pour le mélange binaire formé par la 3,5-lutidine (1) + cyclohexane (2) G^E varie très peu avec la température figure 12. Il faut noter que les enthalpies libres d'excès des mélanges binaires formés par la 2,6-lutidine et la méthylpyrazine avec le toluène sont faibles par rapport aux autres mélanges binaires. Ce qui va dans le même sens que les figures 5 et 6.

Afin de vérifier la validité de ces résultats, nous avons calculé les enthalpies d'excès à partir de la relation de Gibbs Helmholtz, l'écart est inférieur à 10% pour l'ensemble des mélanges binaires étudiés, ce qui est acceptable compte tenu des erreurs engendrées par une telle procédure [20], excepté pour les mélanges contenant le toluène. La variation de $(G^E/T)_{x_1=0.5}$ en fonction de $1/T$ est polynomiale de degré 2 pour ces systèmes .

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges binaires étudiés sont positives. Ces enthalpies sont assez importantes pour les mélanges formés par les lutidines et la méthylpyrazine avec les alcanes et le cyclohexane ($(H^E)_{x_1=0.5} > 1000 \text{ J mol}^{-1}$) . L'effet endothermique enregistré pour la 3,5-lutidine avec les alcanes ou le cyclohexane est supérieur à celui enregistré pour la 2,6-lutidine avec les mêmes alcanes ou le cyclohexane et ce pour les mêmes raisons citées dans le paragraphe précédent.

Les chaleurs de mélange sont relativement faibles pour les mélanges contenant le toluène ($(H^E)_{x_1=0.5} \leq 100 \text{ J mol}^{-1}$).

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges binaires 2,6-diméthylpyridine +n-alcanes, + le toluène ont été déterminées à 293.15 K par T.KASPRYCKA-GUTTMAN et al [21, 22]), nous les avons reprises à 303.15K. Pour les autres binaires il n'y a pas de valeurs de comparaison.

CHAPITRE II : PARTIE THEORIQUE

Partie théorique

CHAPITRE II : PARTIE THEORIQUE

II.1. Introduction

II.2. Modèle DISQUAC

- II.2.1. Contribution Dispersive
- II.2.2. Contribution Quasichimique
- II.2.3. Paramètres géométriques
- II.2.4 Paramètres d'interactions

II.3. Modèle UNIFAC

- II.3.1. Partie Combinatoire. Expression de Staverman
- II.3.2. Partie Résiduelle
- II.3.3. Modification du modèle UNIFAC
 - II.3.3.1 Modification de Gmehling et Weidlich
 - II.3.3.1.1. Modification de la partie combinatoire
 - II.3.3.1.2. Modification de la partie résiduelle
 - II.3.3.2. Modification de Larsen et al
 - II.3.3.2.1. Modification de la Partie Combinatoire
 - II.3.3.2.2 Modification de la partie résiduelle

II.4. Théorie de Patterson-Prigogine-Flory

- II.4.1 Rappels Théoriques
- II.4.2 Calculs des paramètres des composés purs

II.5. Modèle ERAS

II 1.Introduction :

Les méthodes de contribution de groupe constituent un moyen important dans l'estimation des propriétés d'un système binaire. Les interactions moléculaires sur lesquelles sont fondés ces modèles sont en fait, le résultat d'interactions existantes entre les groupes constitutifs de la molécule. La méthode est basée sur le fait que les propriétés physiques d'une substance peuvent être décomposées en contributions à partir des groupes d'atomes constituant la molécule. L'avantage de cette approche est qu'un grand nombre de molécules peut être construit à partir de l'association d'un nombre relativement faible de groupe chimique : quelques paramètres de groupes estimés peuvent représenter une large gamme de substances chimiques. Chaque groupe devrait alors être défini non seulement par sa nature mais également par celle de son environnement immédiat dans la molécule qui le porte. C'est le cas des modèles Disquac [1] et Unifac [2].

L'inconvénient de la méthode de groupe est relatif à son incapacité à différencier les isomères puisqu'elle est basée sur le concept de solutions de groupes. Elle ne tient pas compte ni de phénomènes chimiques (associations), comme dans le modèle Eras [8], ni du volume libre associé à chaque molécule comme dans la théorie de Flory [4-7], ni des effets de proximité. Nous avons donc testé le modèle ERAS et la théorie de Flory (P.F.P) sur quelques mélanges binaires.

Dans ce chapitre nous exposerons brièvement les différents modèles de thermodynamique statistique (DISQUAC, UNIFAC, FLORY-PTTERSON-PRIGOGINE et modèle ERAS) de mélange liquides utilisés

II.2- Modèle DISQUAC

Ce modèle élaboré par KEHIAIAN [22,23] est une amélioration du modèle quasichimique proposé par le même auteur [24]. Cette théorie est largement décrite dans la littérature. Elle est basée sur le modèle du réseau rigide de Guggenheim-Barker [25, 14, 26] dans la version contributions de groupes.

Ainsi l'énergie configurationnelle U s'écrit comme la somme de deux termes, un terme dispersif U^{dis} et un terme quasichimique U^{Quac} .

Partie théorique

L'écriture de la fonction de partition Ω sous la forme :

$$\Omega = g \exp\left(\frac{-U^{Dis}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-U^{Quac}}{RT}\right) \quad (\text{II.2.1})$$

constitue le fondement du modèle DISQUAC.

Où g est le facteur combinatoire décrit dans la littérature [24].

L'énergie configurationnelle U du système à l'équilibre s'écrit alors :

$$U^c = A/2 \left[\sum_s \alpha_s \varepsilon_{ss}^{disp} + 1/2 \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t \varepsilon_{st}^{disp} \right] + A/2 \left[\sum_s \chi_s \varepsilon_{ss}^{quac} + 1/2 \sum_s \sum_t \chi_s \chi_t \varepsilon_{st}^{quac} \right] \quad (\text{II.2.2})$$

où α_s et α_t sont les fractions de surface de type s ou t et ε_{ss} et ε_{st} sont les énergies d'interactions des surfaces de même type ou de type différent.

L'expression de U permet de déterminer la fonction de partition Ω . On déduit alors facilement l'énergie libre d'excès F^E puis le potentiel chimique μ_i^E à l'aide des relations bien connues :

$$F^E/kT = -Ln\Omega + \sum_i Ln\Omega_i - \sum_i N_i Ln x_i \quad (\text{II.2.3})$$

$$\mu_i^E/RT = \delta(F^E/kT) / \delta N_i \quad (\text{II.2.4})$$

on obtient ainsi g^E , h^E et Cp^E , les équations générales sont les suivantes :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,Dis} + g^{E,Quac} \quad (\text{II.2.5})$$

$$h^E = h^{E,Dis} + h^{E,Quac} \quad (\text{II.2.6})$$

$$Cp^E = Cp^{E,Dis} + Cp^{E,Quac} \quad (\text{II.2.7})$$

Partie théorique

Les deux termes dispersif et quasichimique sont calculés indépendamment et simplement additionnés. Les interactions dispersives (DIS) sont traitées dans l'approximation zéro du modèle (z

→ ∞), tandis que les interactions polaires (z fini) le sont dans l'approximation quasichimique (QUAC).

Dans le DISQUAC, le nombre de coordination z est pris égal à 4 mais théoriquement sa valeur pourrait varier de zéro à l'infini. Lorsque z tend vers zéro, les molécules dans le mélange seront de plus en plus orientées, il existera dans le mélange de fortes interactions. Lorsque z tend vers l'infini, l'orientation des molécules dans le mélange se réalise de plus en plus au hasard, dans ce cas on a uniquement des forces de dispersion.

Pour un mélange de c composants i

$$g_{comb}^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (\text{II.2.8})$$

où g_{comb}^E est le terme combinatoire de Flory-Huggins et

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (\text{II.2.9})$$

φ_i est la fraction de volume, x_i étant la fraction molaire et r_i le volume moléculaire relatif du composant i.

II.2.1-Contribution Dispersive

La contribution dispersive est calculée dans l'approximation zéro, les équations donnant les termes $g^{E,DIS}$, $h^{E,DIS}$ et $C_p^{E,DIS}$ sont données respectivement par les équations suivantes.

$$g^{E,DIS} = 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}^{DIS} \quad (\text{II.2.10})$$

Partie théorique

$$h^{E,DIS} = 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij}^{DIS} \quad (\text{II.2.11})$$

$$Cp^{E,DIS} = 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j Cp_{ij}^{DIS} \quad (II.2.12)$$

Où

$$g_{ij}^{DIS} = -1/2 \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) g_{st}^{DIS} \quad (II.2.13)$$

$$h_{ij}^{DIS} = -1/2 \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) h_{st}^{DIS} \quad (II.2.14)$$

$$Cp_{ij}^{DIS} = -1/2 \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) Cp_{st}^{DIS} \quad (II.2.15)$$

g_{st}^{DIS} , h_{st}^{DIS} et Cp_{st}^{DIS} sont les paramètres d'interéchange dispersifs, respectivement, l'enthalpie libre, l'enthalpie et la capacité calorifique pour le contact (st), α_{si} est la fraction de surface moléculaire du groupe s dans la molécule i, q_i la surface relative de la molécule i et

$$\xi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, c) \quad (II.2.16)$$

La fraction de surface du composant i dans le mélange.

II.2.2 -Contribution Quasichimique

Cette contribution est calculée dans l'approximation quasi-chimique, les équations donnant les $g^{E,QUAC}$, $h^{E,QUAC}$ et $Cp^{E,QUAC}$ sont les suivantes :

$$g^{E,QUAC} = \sum_i x_i \mu_i^{E,QUAC} \quad (II.2.17)$$

$$\mu_i^{E,QUAC} / RT = z q_i \sum_s \alpha_{si} \text{Ln}(X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s) \quad (II.2.18)$$

$$h^{E,QUAC} / RT = 1/2 \left(\sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t \left(X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti} \right) \eta_{st} h_{st}^{QUAC} \quad (II.2.19)$$

Partie théorique

$$\eta_{st} = \exp(-g_{st}^{QUAC} / zRT) \quad (II.2.20)$$

avec $z = 4$

$$Cp^{E,QUAC} = \left(\frac{dh^{E,QUAC}}{dT} \right) \quad (\text{II.2.21})$$

g_{st}^{QUAC} , h_{st}^{QUAC} et Cp_{st}^{QUAC} sont les paramètres quasi-chimiques d'interéchange respectivement, l'enthalpie libre, l'enthalpie et la capacité calorifique pour le contact (s t). Les quantités X_s et X_t sont obtenues en résolvant le système à σ équations (σ est le nombre de surfaces de contact)

$$X_s \left(X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad (\text{II.2.22})$$

X_{st} et X_{ti} ($i=1, 2, \dots, c$) sont les solutions de l'équation ci-dessus pour $x_i = 1$ (composant i pur)

II.2.3-Paramètres géométriques

L'application du modèle nécessite la connaissance des paramètres géométriques des différents constituants des mélanges : Les volumes r_i , les surfaces q_i relatifs aux molécules i et les fractions de surfaces α_{si} de chaque type de groupements s constituant la molécule i .

Les volumes V_g et les surfaces A_g absolus de chaque type de groupement sont estimés par la méthode de BONDI [27] à partir des distances inter-atomiques et des rayons de Van der Waals. Ces valeurs absolues sont rapportées au volume molaire absolu $V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et à la surface molaire absolue $A_{CH_4} = 2.90 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ de la molécule de méthane. Nous avons donc $r_g = V_g / V_{CH_4}$ et $q_g = A_g / A_{CH_4}$ qui sont respectivement les volumes et les surfaces relatifs pour chaque type de groupement fonctionnel g constituant la molécule, ainsi que par additivité les volumes et les surfaces de chaque constituant i

$$r_i = \sum r_g \quad \text{et} \quad q_i = \sum q_g$$

Les fractions de surface α_{si} de chaque type de groupement s sur une molécule i sont données par la relation suivant :

$$\alpha_{si} = q_{si} / q_i.$$

Partie théorique

II.2.4-Paramètres d'interaction :

Les paramètres d'interéchange, dispersifs et quasichimiques g_{st} , h_{st} et Cp_{st} sont ajustés sur les grandeurs g^E , h^E et Cp^E respectivement (à $x = 0,5$) et sont fonctions de la température à travers les relations suivantes :

Pour l'enthalpie libre d'interéchange g_{st} (T)

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{1,st} + C_{2,st}(\tau - 1) + C_{3,st}(\ln \tau - \tau + 1) \quad (\text{II.2.23})$$

Avec $\tau = T^0 / T$ (II.2.24)

Pour l'enthalpie d'interéchange h_{st} (T)

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{2,st}\tau - C_{3,st}(\tau - 1) \quad (\text{II.2.25})$$

et pour le capacité calorifique d'interéchange Cp_{st}

$$\frac{Cp_{st}(T)}{RT} = C_{3,st} \quad (\text{II.2.26})$$

II.3-Modèle UNIFAC :

Le modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficients) fondé sur le modèle d'énergie de Gibbs d'excès UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chimical) [28, 29], est une méthode de contributions de groupes utilisée pour la prédiction des coefficients d'activité des non-électrolytes en phase liquide. C'est un modèle semi-empirique issu de la théorie quasi-réticulaire de Guggenheim [25], associée avec le concept de compositions locales.

Le modèle UNIFAC reprend les bases de l'équation UNIQUAC en termes d'interactions entre les groupes formant les molécules.

Dans cette méthode, le coefficient d'activité contient deux termes :

-une partie dite combinatoire appelée aussi terme entropique, due essentiellement aux différences dans la taille et la forme des molécules

-une partie dite résiduelle appelée aussi terme enthalpique, due aux énergies d'interactions entre les groupements fonctionnels.

II.3.1-Partie combinatoire. Expression de Stavermann

Dans la version originale du modèle UNIFAC, la partie combinatoire est représentée par l'expression, proposée par Guggenheim et Stavermann, au début des années 50 [25], applicable à des molécules de taille et de forme arbitraire.

$$\ln \gamma_i^f = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II.3.1})$$

avec :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.3.2})$$

Dans cette expression, z est le nombre de coordination du réseau ou le nombre de plus proches voisins d'une particule. z est généralement égal à 10. θ_i et Φ_i sont respectivement les fractions moléculaires de surfaces et de volumes du composé i .

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{et} \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{II.3.3})$$

Les paramètres structuraux r_i et q_i sont déterminés pour chaque molécule en décomposant celles-ci en groupements fonctionnels (exemple : une molécule d'éthanol est décomposée en groupes CH_3 , CH_2 et OH). Chaque groupe k est caractérisé par deux paramètres relatifs au volume (R_k) et à la surface (Q_k) occupés dans la solution. r_i et q_i sont calculés par la relation

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad \text{et} \quad q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad k = 1, N_G \quad (\text{II.3.4})$$

expression dans laquelle v_k^i désigne le nombre de groupes de type k dans la molécule i et R_k et Q_k sont respectivement la surface et le volume de Van der Waals du groupe relatif au volume et à la surface du groupe méthylène (CH_2) dans le polyméthylène choisi arbitrairement comme référence.

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.510^9} \quad (\text{II.3.5})$$

V_{wk} (cm^3/mole) et A_{wk} (cm^2/mole) sont respectivement les volumes et aires de van der waals. Ils sont calculés à partir du rayon du groupe (exprimé en Angstroms) dans un état cristallin à 0 K ; la valeur de ce rayon est proposée par Bondi [27] pour la plupart des groupes composant les molécules organiques.

Les facteurs de normalisation 15,17 et $2,510^9$ sont définis comme étant le volume et l'aire d'un groupe CH_2 dans une molécule de polyéthylène. Ils permettent de ramener les paramètres R_k et Q_k à des valeurs qui sont proches de 1 si le groupe en question est structurellement semblable à un CH_2 ; celui-ci sert donc de groupe de référence.

Les coefficients R_k , Q_k et r_i , q_i sont par conséquent des paramètres additionnels. Ils sont donnés par plusieurs auteurs [(30, 31), 27] pour un nombre important de groupes fonctionnels rencontrés dans les molécules organiques. Il est assez fréquent d'utiliser cette méthode de calcul des paramètres de structure avec le modèle UNIQUAC.

Plusieurs expressions de la partie combinatoire ont été formulées par différents auteurs et seront présentées.

II.3.2- Partie résiduelle :

La partie résiduelle est donnée par la somme des contributions dues aux interactions de chaque groupe dans la solution moins la somme des contributions de ces mêmes groupes dans une solution de référence ne contenant que des molécules du même type (corps pur). Ceci se traduit par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_{i,\text{résiduel}} = \sum_k v_i^k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad k, 1, N_G \quad (\text{II.3.6})$$

La sommation sur k est effectuée pour tous les groupes fonctionnels présents en solution ; Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution et Γ_k^i est le coefficient d'activité du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement des molécules de type i. Le terme Γ_k^i est indispensable pour satisfaire la condition de normalisation $\gamma_{i, \text{résiduel}} = 1$ quand $x_i = 1$.

Le coefficient d'activité du groupe k dans la solution de i pur (Γ_k^i) dépend donc de i. Pour un groupement OH par exemple, Γ_k^i est différent si i est de l'éthanol ou du butanol [30].

La partie résiduelle du coefficient d'activité d'un groupement fonctionnel k s'écrit selon une expression similaire à l'équation UNIQUAC.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_n \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (\text{II.3.7})$$

($m = 1, N_G ; n = 1, N_G$)

où θ_m est la fraction de surface du groupe m dans la solution ; elle est calculée de la manière suivante :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{II.3.8})$$

X_m représente la fraction de groupes, elle est calculée à partir des fractions molaires x_j .

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j x_j} \quad (\text{II.3.9})$$

Le calcul de X_m dans la solution tient compte, par l'intermédiaire de v_m^j , de toutes les molécules j dans lesquelles le groupe m est présent. De la même façon, le coefficient

Partie théorique

d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence Γ_k^i est calculé avec les équations 7,8 et 9. La sommation d'indice k, m et p se réfère seulement aux groupes présents dans la solution de i pur.

Dans la version originale du modèle UNIFAC, le paramètre Ψ_{nm} introduit dans la relation (7), traduit les interactions énergétiques existant pour chaque paire de groupes m, n :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(\frac{-(u_{mn} - u_{nn})}{RT}\right) = \exp\left[\frac{-a_{nm}}{RT}\right] \quad (\text{II.3.10})$$

Les paramètres d'interaction a_{nm} et a_{mn} sont calculés à partir des énergies d'interaction. Il est à noter que $a_{nm} \neq a_{mn}$. Ces paramètres sont déterminés par identification, en ajustant le modèle à des données expérimentales relatives des systèmes binaires, voire ternaires.

Dans le cas de modèles classiques (NRTL, UNIQUAC) qui prennent en compte les interactions entre molécules, les données expérimentales pour un mélange binaire servent à l'identification des paramètres d'interaction entre ces deux composés. Avec le modèle UNIFAC, la difficulté majeure relative à l'identification de ces paramètres est qu'ils sont communs à tous les mélanges contenant les groupes m et n. Il est par conséquent nécessaire de procéder à leur identification à partir de données correspondant au plus grand nombre de mélanges possible contenant m et n, ce qui peut entraîner des difficultés numériques.

La table originale des paramètres d'interaction groupe à groupe a_{nm} , établie par Fredenslund et al [32] pour les propriétés d'équilibres liquide-vapeur, comprenait 18 groupes. Du fait de l'accroissement constant des données d'équilibre et des progrès réalisés dans les techniques d'identification, de nombreuses révisions et extensions de cette table ont été réalisées pour ajouter de nouveaux groupes et également compléter les paramètres manquants [28, 33, 34 35, 31, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. La table des paramètres comprenait, en 1945, 45 groupes et 85 sous groupes.

II.3.3-Modifications du modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC a suscité l'attention d'un grand nombre de chercheurs et de nombreuses études ont été réalisées pour en éprouver les limites.

Le modèle UNIFAC, dans sa forme originale, supporte relativement mal les opérations de dérivation par rapport à la température qui conduisent au premier ordre au calcul de l'enthalpie d'excès et au deuxième ordre à la capacité calorifique d'excès.

Ces pourquoi, à partir d'observations phénoménologiques, des modifications ont été réalisés empiriquement pour améliorer ce modèle et permettre la détermination simultanée des propriétés d'excès, des coefficients d'activités à dilution infinie avec les calculs d'équilibres entre phases. Celles-ci sont principalement de deux types :

- 1) - Modification de la partie combinatoire
- 2) - Calcul des paramètres d'interaction binaire entre groupes en fonction de la température.

Nous avons cité ici les modifications principales du modèle UNIFAC, pour lesquelles un nombre de données satisfaisantes est disponible dans la littérature.

II.3.3.1 Modifications de Gmehling et Weidlich (1987)

Les modifications apportées au modèle UNIFAC par Gmehling et Weidlich [2] portent à la fois sur la partie combinatoire et sur l'expression des paramètres d'interactions.

II.3.3.1.1.Modification de la partie combinatoire

Les auteurs proposent une modification de la fraction volumique φ_i suivant l'expression ci-dessous :

$$w_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{II.3.11})$$

Dans laquelle la puissance $3/4$ a été ajoutée au terme original (eq.II.3.3)

L'expression de la partie combinatoire du coefficient d'activité devient alors :

$$\ln \gamma_i^E = \ln \left(\frac{w_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{w_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{II.3.12})$$

Partie théorique

Le terme empirique $\frac{3}{4}$ a été déterminé à partir de l'optimisation du calcul des coefficients d'activité à dilution infinie pour des systèmes alcane/ alcane, alcane / alcool, alcool /alcool [2]. Cette expression avait auparavant été employée par thomas et Eckert (1984), [42] ont proposé eux la valeur de l'exposant égale à 2/3.

II.3.3.1.2.Modification de la partie résiduelle :

Les auteurs ont introduit une relation donnant les paramètres d'interactions groupe à groupe en fonction de la température, suivant une équation polynomiale de degré 2. L'équation (II.3.10) devient :

$$\Psi_{nm}=\exp\left[-\frac{(a_{nm}+b_{nm}T+c_{nm}T^2)}{T}\right] \quad (\text{II.3.13})$$

L'identification des paramètres a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} a été conduite en même temps que celle des paramètres R_k et Q_k des groupes fonctionnels. Par conséquent, R_k et Q_k ne sont pas calculés à partir de paramètres moléculaires. Nous considérons cela comme un handicap dans la mesure où il faut utiliser des paramètres différents de ceux trouvés dans la plupart des applications d'UNIFAC. Néanmoins, Weidlich et Gmehling [2] et Gmehling et al. [41] utilisent entre autres, des groupements CH_2 et CH cycliques pour traiter le problème des solutions contenant des alcanes cycliques ; de même ils différencient les alcools primaires, secondaires, tertiaires pour rendre le modèle plus apte à traiter les mélanges contenant des alcools. La table des paramètres proposée par Gmehling et al. , [41] et complétée par les mêmes auteurs en 1998 est la plus complète de toutes les tables présentées jusqu'à cette date.

II.3.3.2-Modifications de Larsen et al (1987)

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. [38] concernent également la partie combinatoire et une fonction de la température pour les paramètres d'interaction a_{nm} .

II.3.3.2.1- Modification de la partie combinatoire

Reprenant les travaux de Kikic et al. [42], les auteurs utilisent l'expression de la fraction volumique w_i donnée par l'équation suivantes :

$$w_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{II.3.14})$$

De plus, le deuxième terme de la partie combinatoire contenant z est supprimé pour minimiser le degré de non-idéalité prédit. L'expression finale de la partie combinatoire est donnée par le terme de Flory-Huggins :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{w_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (\text{II.3.15})$$

II.3.3.2.2 Modification de la partie résiduelle

Trois paramètres sont utilisés pour décrire l'effet de la température sur les parties d'interaction.

$$a_{nm}(T) = a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T^R) + a_{nm,3} \left(T \ln \frac{T^R}{T} + T - T^R \right) \quad (\text{II.3.15})$$

Où T^R est une température de référence arbitraire fixée à 298.15K.

Les paramètres $a_{nm,1}$; $a_{nm,2}$; $a_{nm,3}$ sont disponibles pour 21 groupes fonctionnels comprenant l'eau et ont été déterminés à partir de données d'équilibre liquide-vapeur et d'enthalpies d'excès.

Ce modèle est applicable à des mélanges contenant des hydrocarbures, des alcools, des amines, des pyridines, des nitriles etc....

II.4-Theorie de Patterson -Prigogine-Flory_:

II.4.1-Rappels theoriques

L'équation de Flory a été d'abord développée pour les liquides composés de molécules en chaîne en introduisant le concept de PRIGOGINE [43] de la division des degrés de liberté en degrés de liberté internes et externes.

Suivant la théorie de PRIGOGINE, la chaîne est ainsi divisée en r segments mais dans le cas de Flory, le segment n n'est pas explicitement défini. Le volume v^* de chaque segment est supposé à peu près égal pour les deux espèces en solution, ceci permet une extension de la

Partie théorique

théorie aux mélanges de petites molécules.

La fonction de partition est de la forme :

$$Z = Z_{comb} \left[\gamma (v^{1/3} - v^{*1/3})^3 \right]^{nc} \exp(-E_0/kt) \quad (\text{II.4.1})$$

Z_{comb} est un facteur combinatoire exprimant le nombre de façons d'arranger dans l'espace les r segments de N molécules.

c est le nombre de degrés de liberté externes par segment. Il est indépendant de la température et du volume.

γ est un facteur géométrique.

E_0 est l'énergie intermoléculaire moyenne.

L'énergie E_0 associée ou énergie intermoléculaire moyenne est choisie du type VANDERWAALS.

$E_0 = \text{cte}/V^m$ où m est une constante habituellement comprise entre 1 et 1,5 pour les liquides non polaires, m est choisie égal à 1 dans la théorie de FLORY.

$$E_0 = -\frac{Nrs\eta}{2v} \quad (\text{II.4.2})$$

s étant le nombre de sites intemoléculaires par segment.

η est une constante caractérisant l'énergie d'interaction pour une paire de sites voisins.

v est le volume par segment.

En définissant la température réduite \tilde{T} comme le rapport de l'énergie thermique des degrés de liberté externe ($3c$) à l'énergie interne de cohésion par molécule.

$$\tilde{T} = T/T^* = 2 \cdot v^* \cdot c \cdot k \cdot T / s\eta \quad (\text{II.4.3})$$

et le volume réduit $\tilde{v} = v/v^*$

La fonction de partition (1) peut s'écrire alors :

$$Z = Z_{comb} \cdot (\tilde{\gamma})^{rNc} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3rNc} \cdot \exp(rNc/\tilde{v}T) \quad (\text{II.4.4})$$

et l'équation d'état réduite qui en découle s'écrit :

$$\tilde{P}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3} / (\tilde{v}^{1/3} - 1) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (\text{II.4.5})$$

La pression réduite \tilde{P} est définie comme étant le rapport de la pression P à P^* qui serait la pression interne à 0 K c'est à dire l'énergie par unité de volume ;

Partie théorique

$$\tilde{P} = P/P^* = 2Pv^{*2} / s\eta = Pv^* / ckT^* \quad (\text{II.4.6})$$

A pression nulle, l'équation d'état réduite, peut s'écrire :

$$\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}(1 - \tilde{v}^{-1/3}) \quad (\text{II.4.7})$$

Les paramètres P^* , v^* , T^* sont évalués à partir des propriétés physiques des liquides α et γ .

$$v^* = \frac{v}{\tilde{v}} = \frac{M}{d} \left(\frac{\alpha T + 1}{4/3\alpha T + 1} \right)^3 \quad (\text{II.4.8})$$

$$P^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (\text{II.4.9})$$

$$T^* = T / \tilde{T} \quad (\text{II.4.10})$$

α est le coefficient d'expansion thermique $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ (II.4.11)

γ est le coefficient de pression thermique $\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ (II.4.12)

d est la densité

M est la masse molaire

L'extension de la théorie aux mélanges se fait en admettant :

1) que les volumes des segments sont additifs

$$V^* = r v^* = x_1 r_1 v_1^* + x_2 r_2 v_2^* \quad (\text{II.4.13})$$

2) que l'énergie intermolaiculaire dépend des aires de surfaces de contact entre les segments v_1^* est supposé égal à v_2^* ,

ceci entraîne les relations suivante :

$$\frac{1}{r} = \frac{\varphi_1}{r_1} + \frac{\varphi_2}{r_2} \quad (\text{II.4.14})$$

$$s = \frac{\varphi_1}{s_1} + \frac{\varphi_2}{s_2} \quad (\text{II.4.15})$$

$$c = \frac{\varphi_1}{c_1} + \frac{\varphi_2}{c_2} \quad (\text{II.4.16})$$

où φ_1 et φ_2 sont des fractions de volumes ou de segments définies par :

Partie théorique

$$\varphi_1 = 1 - \varphi_2 = \frac{x_1 r_1 v_1^*}{x_1 r_1 v_1^* + x_2 r_2 v_2^*} = \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} \quad (\text{II.4.17})$$

V_1^* et V_2^* sont les volumes rigides molaires des composés 1 et 2 respectivement.

L'énergie d'interaction due à la formation de nouvelles paires de surfaces de contact entre les segments des composés 1 et 2 est :

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \quad (\text{II.4.18})$$

La pression interne caractéristique du mélange est alors définie par la relation :

$$P^* = \varphi_1 P_1^* + \varphi_2 P_2^* - \varphi_1 \theta_2 \chi_{12} \quad (\text{II.4.19})$$

et

$$T^* = \frac{\varphi_1 P_1^* + \varphi_2 P_2^* - \varphi_1 \theta_2 \chi_{12}}{\varphi_1 P_1^* / T_1^* + \varphi_2 P_2^* / T_2^*} \quad (\text{II.4.20})$$

$$\text{avec} \quad \chi_{12} = s_1 \Delta\eta / 2v_2^* \quad (\text{II.4.21})$$

χ_{12} est un paramètre d'interaction d'échange.

En adoptant la relation de BERTHOLOT :

$$\eta_{12} = (\eta_{11} \cdot \eta_{22})^{1/2} \quad (\text{II.4.22})$$

$$\chi_{12} = P_1^* \left(1 - (s_1 / s_2)^{1/2} (P_2^* / P_1^*)^{1/2} \right)^2 \quad (\text{II.4.23})$$

$$\text{et} \quad P^* = \left[\left(\varphi_1 \theta_1 P_1^* \right)^{1/2} + \left(\varphi_2 \theta_2 P_2^* \right)^{1/2} \right]^2 \quad (\text{II.4.24})$$

En introduisant les équations précédentes dans la fonction de partition de la forme réduite (equ II.4.4) et en négligeant la différence entre l'énergie et l'enthalpie d'un système (condensé) à basse pression.

Nous avons pour l'enthalpie de mélange et le volume de mélange :

$$\Delta H_M = x_1 P_1^* v_1^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + x_2 P_2^* v_2^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + (x_1 v_1^* \theta_2 / \tilde{v}) \chi_{12} \quad (\text{II.4.25})$$

$$\Delta V_M = v^* \left(\tilde{v} - \varphi_1 \tilde{v}_1 - \varphi_2 \tilde{v}_2 \right) \quad (\text{II.4.26})$$

Ainsi nous aurons pour les grandeurs d'excès :

Partie théorique

$$h^E = (x_1 v_1^* + x_2 v_2^*) \left[\frac{\varphi_1 P_1^*}{\tilde{v}_1} + \frac{\varphi_2 P_2^*}{\tilde{v}_2} - \frac{P^*}{\tilde{v}} \right] \quad (\text{II.4.27})$$

avec
$$P^* = \varphi_1 P_1^* + \varphi_2 P_2^* - \varphi_1 \theta_2 \chi_{12} \quad (\text{II.4.28})$$

$$v^E = \left(x_1 v_1^* + x_2 v_2^* \right) \left[\tilde{v} - \varphi_1 \tilde{v}_1 - \varphi_2 \tilde{v}_2 \right] \quad (\text{II.4.29})$$

II.4.2-Calculs des paramètres des composés purs (1) ET (2)

$T = t_m + 273.15$ où T = température de mesure en degrés Celsius

$$v_1 = \frac{M_1}{\rho_1} \quad v_2 = \frac{M_2}{\rho_2} \quad (\text{II.4.30})$$

v_1 et v_2 sont les volumes molaires des composés 1 et 2

M_1 et M_2 sont les masses molaires des composés 1 et 2

ρ_1 et ρ_2 sont les masses volumiques de ces deux composés

Le coefficient d'expansion thermique α et le coefficient de pression thermique γ sont définis par les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad \gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (\text{II.4.31})$$

Soient α_1 , α_2 et γ_1 , γ_2 les coefficients respectifs pour les composés 1 et 2 .

Les volumes réduits et les températures réduites sont définis par :

$$\tilde{v}_1 = \left(\frac{4/3 \alpha_1 T + 1}{\alpha_1 T + 1} \right)^3 \quad \tilde{v}_2 = \left(\frac{4/3 \alpha_2 T + 1}{\alpha_2 T + 1} \right)^3 \quad (\text{II.4.32})$$

$$\tilde{T}_1 = \tilde{v}_1^{-1} \left(1 - \tilde{v}_1^{-1/3} \right) \quad \tilde{T}_2 = \tilde{v}_2^{-1} \left(1 - \tilde{v}_2^{-1/3} \right) \quad (\text{II.4.33})$$

Les pressions, volumes et températures caractéristiques sont définis par :

$$P_1^* = \gamma_1 T \tilde{v}_1^2 \quad ; \quad P_2^* = \gamma_2 T \tilde{v}_2^2 \quad (\text{II.4.34})$$

$$v_1^* = \frac{v_1}{\tilde{v}_1} \quad ; \quad v_2^* = \frac{v_2}{\tilde{v}_2} \quad (\text{II.4.35})$$

$$T_1^* = \frac{T}{\tilde{T}_1} \quad ; \quad T_2^* = \frac{T}{\tilde{T}_2} \quad (\text{II.4.36})$$

Partie théorique

II.5.Modèle ERAS

Le modèle ERAS (extended real solution model) est une combinaison du modèle des solutions associées [44, 45, 46, 47] avec le modèle de Flory [3].

A l'origine le modèle ERAS a été développé pour décrire les propriétés thermodynamiques d'excès des mélanges binaires, alcool + alcane, [8].

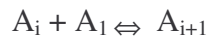
Récemment, il a été élaboré une forme plus générale du modèle pour l'adapter également aux mélanges binaires alcools + amines ainsi que pour les mélanges ternaires contenant les alcools, les amines et les alcanes. Les équations obtenues sont une somme de deux termes :

-Un terme chimique du aux associations (pont hydrogène par exemple)

-Un terme physique du aux interactions non polaire de VANDERWALS incluant l'effet de volume libre.

II.5.1-Equations du modèle :

Pour simplifier les équations, nous considérons que le mélange binaire contient un seul type d'association (auto-association) caractérisé par la constante d'équilibre K_A comme le montre l'équation suivante :



La variation de K_A avec la température donnée par l'équation de Van't Hoff suivante :

$$K_A = K_{A0} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta h^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{II.5.1})$$

.où Δh^* représente l'enthalpie d'association et K_{A0} la constante de l'association à la température T_0 .

Les équations obtenues sont donc une somme de deux termes :

$$H^E = H_{phys}^E + H_{chem}^E \quad (\text{II.5.2})$$

La contribution physique est dérivée de l'équation d'état de Flory [3], et s'applique pour les corps purs A et B et les mélanges (noté M).

$$\frac{\tilde{P}_i \tilde{V}_i}{\tilde{T}_i} = \frac{\tilde{V}_i^{1/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}_i \tilde{T}_i} \quad i = A, B, M \quad (\text{II.5.3})$$

$$\text{Avec} \quad \tilde{V}_i = \frac{V_i^{mol}}{V_i^*} \quad ; \quad \tilde{P}_i = \frac{P}{P_i^*} \quad ; \quad \tilde{T}_i = \frac{T}{T_i^*} \quad (\text{II.5.4})$$

représentent les quantités réduites de la pression, du volume et de la température respectivement.

$$h_{phys}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left[\frac{\Phi_A P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\Phi_B P_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} \right] \quad (\text{II.5.5})$$

Le terme chimique qui traduit l'association est donné par :

$$h_{chim}^E = x_A \Delta h_A^* K_A (\Phi_{A1} - \Phi_{A1}^0) + x_B \Delta h_B^* K_B (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + x_A \Delta h_{AB}^* K_{AB} \cdot \frac{\Phi_{B1}(1 - K_A \Phi_{A1})}{(V_B^{mol}/V_A^{mol})(1 - K_B \Phi_{B1}) + K_{AB} \Phi_{B1}} - \frac{P_M^* V_{chim}^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (\text{II.5.6})$$

avec

$$V^E = V_{phys}^E + V_{chim}^E \quad (\text{II.5.7})$$

$$V_{phys}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \cdot [\tilde{V}_M - \Phi_A \tilde{V}_A - \Phi_B \tilde{V}_B] \quad (\text{II.5.8})$$

$$V_{chim}^E = \tilde{V}_M \left(x_A \Delta v_A^* K_A (\Phi_{A1} - \Phi_{A1}^0) + x_B \Delta v_B^* K_B (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + x_A \Delta v_{AB}^* K_{AB} \frac{\Phi_{B1}(1 - K_A \Phi_{A1})}{(V_B^{mol}/V_A^{mol})(1 - K_B \Phi_{B1}) + K_{AB} \Phi_{B1}} \right) \quad (\text{II.5.9})$$

Où Φ_{A1} , Φ_{B1} , Φ_{A1}^0 et Φ_{B1}^0 sont les fractions de volumes de l'espèce monomère A ou B dans le mélange et dans le corps pur A ou B respectivement.

En négligeant les associations du même type pour le composé B et les associations mixtes de type A-B, les équations précédentes deviennent plus simples.

Les fractions de volume de l'espèce monomère A, Φ_{A1} dans le mélange, Φ_{A1}^0 dans le corps pur, sont liées à la constante d'équilibre K_A par les équations suivantes :

Partie théorique

$$\Phi_{A1} = \frac{2.K_A \Phi_A + 1 - \sqrt{4.K_A \cdot \Phi_A + 1}}{2.K_A^2 \cdot \Phi_A} \quad (\text{II.5.10})$$

$$\Phi_{A1}^0 = \lim_{\Phi_A \rightarrow 1} (\Phi_{A1}) \frac{2.K_A \Phi_A + 1 - \sqrt{4.K_A \cdot \Phi_A + 1}}{2.K_A^2 \cdot \Phi_A} \quad (\text{II.5.11})$$

$$\Phi_A = \frac{x_A \cdot V_A^*}{x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*} = 1 - \Phi_B \quad (\text{II.5.12})$$

Φ_A et Φ_B représentent les fractions de volume de la sphère rigide. V_A^* et V_B^* sont les volumes rigides molaires des composés A et B. Ils sont calculés à partir des coefficients d'expansion thermique des corps purs en tenant compte de l'effet chimique comme le montrent les équations générales suivantes :

$$V_i^* = V_i^{mol} \left(\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T}{1 + 4/3 \cdot (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T} \right)^3 \quad (\text{II.5.13})$$

Avec

$$\alpha_i^* = \Delta v^* \cdot \Delta h^* \cdot \frac{(4.K_i + 1)^{1/2} - 2.K_i \cdot (4.K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2.K_i \cdot V_i^* \cdot R \cdot T^2} \quad (\text{II.5.14})$$

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T \cdot \tilde{V}_i^2 \cdot \left(\kappa_{Ti} - \alpha_i^* \cdot T \cdot \frac{\Delta v^*}{\Delta h^*} \right)^{-1} \quad (\text{II.5.15})$$

Où κ_{Ti} , représente la compressibilité isotherme du composé i, définie par :

$$\kappa_{Ti} = -(\partial \ln V_i / \partial P)_T \quad (\text{II.5.16})$$

α_i et α_i^* sont les coefficients d'expansion thermique du composé i pur et associé.

Les quantités réduites \tilde{P}_i , \tilde{V}_i et \tilde{T}_i définies précédemment (équation 4) nous permettent d'établir la relation suivant :

$$T_i^* = T \cdot \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} \quad (\text{II.5.17})$$

La pression interne du mélange P_M^* qui intervient dans l'équation (6) est définie comme suit :

$$P_M^* = P_A^* \cdot \Phi_A + P_B^* \cdot \Phi_B - \Phi_A \cdot v_B \cdot \chi_{AB} \quad (\text{II.5.18})$$

où v_B représente la fraction de surface du composé B dans le mélange.

Partie théorique Application

$$v_B = 1 - v_A = \frac{s_B / s_A \cdot \Phi_B}{\Phi_A + s_B / s_A \cdot \Phi_B} \quad (\text{II.5.19})$$

s_A et s_B représentent les rapports de la surface absolue au volume absolu de chaque corps pur, ils sont estimés par la méthode de BONDI [27].

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\Phi_A \cdot P_A^*/T_A^* + \Phi_B \cdot P_B^*/T_B^*} \quad (\text{II.5.20})$$

Le volume réduit du mélange \tilde{V}_M est obtenu par résolution itérative de l'équation (II.5.17) avec $T_i^* = T_M^*$ et $V_i^* = V_M^*$.

CHAPITRE III
APPLICATIONS DES MODELES

Partie théorique Application

CHAPITRE III : APPLICATIONS DES MODELES THERMODYNAMIQUES STATISTIQUES AUX MELAGES BINAIRES

III.1. Introduction

III.2. Equations des modèles

III.2.1. Modèle DISQUAC

III.2.1.1 Paramètres géométriques

III.2.1.2 Paramètres d'interéchanges

III.2.2 Modèle UNIFAC

III.2.3 Théorie de P.F.P

III.2.4 Modèle ERAS

Partie théorique Application

III.1 Application du modele DISQUAC aux mélanges binaires

Pour les mélanges binaires étudiés, nous considérons des mélanges à trois types de surfaces, tel que, lutidines +alcanes ou +toluène et des mélanges à quatre types de surfaces comme dans le cas

des lutidines avec le cyclohexane. Nous donnons les détails de ces surfaces dans le paragraphe « paramètres géométriques »

Pour calculer les grandeurs d'excès G^E et H^E , nous avons utilisé les équations (5) et (6) du chapitre (II), appliquées aux mélanges binaires.

$$G^E = G_{comb}^E + G^{E,DIS} + G^{E,QUAC} \quad (III.1.1)$$

$$H^E = H^{E,DIS} + H^{E,QUAC} \quad (III.1.2.)$$

$$G_{comb}^E = RTLn \frac{\varphi_1}{x_1} + RTLn \frac{\varphi_2}{x_2} \quad (III.1.3)$$

G_{comb}^E est le terme combinatoire de Flory –Huggins

Les interactions dispersives sont données par les équations suivantes :

$$G^{E,DIS} = (q_1x_1 + q_2x_2)\xi_1\xi_2g_{12}^{dis} \quad (III.1.4)$$

Et

$$H^{E,DIS} = (q_1x_1 + q_2x_2)\xi_1\xi_2h_{12}^{DIS} \quad (III.1.5)$$

Où

$$g_{12}^{DIS} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t \left(\alpha_{s1} - \alpha_{s2} \right) \left(\alpha_{t1} - \alpha_{t2} \right) g_{st}^{DIS} \quad (III.1.6)$$

$$h_{12}^{DIS} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t \left(\alpha_{s1} - \alpha_{s2} \right) \left(\alpha_{t1} - \alpha_{t2} \right) h_{st}^{DIS} \quad (III.1.7)$$

g_{st}^{DIS} et h_{st}^{DIS} sont les paramètres d'interechage dispersifs des contact (s, t), α_{si} est la fraction de surface de type s (a = alcane ; n = azote ; c = aromatique ; b = cyclohexane) sur une molécule de type i, q_i est la surface de la molécule i et ξ_i la fraction de surface de type i sur une molécule de type i

$$\xi_i = \frac{q_i x_i}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (III.1.8)$$

Les termes quasichimiques pour le système binaire sont donnés par :

Partie théorique Application

$$G^{E,QUAC} = x_1 \mu_1^{E,QUAC} + x_2 \mu_2^{E,QUAC} \quad (III.1.9)$$

Où

$$\mu_i^{E,QUAC} = zq_i \sum_s \alpha_{st} \ln(X_s \alpha_{st} / X_{si} \alpha_s), \quad i = 1, 2 \quad (\text{III.1.10})$$

Et

$$H^{E,QUAC} = \frac{1}{2} (q_1 x_1 + q_2 x_2) \sum_s \sum_t [X_s X_t - (\xi_1 X_{s1} X_{t1} + \xi_2 X_{s2} X_{t2})] h_{st} h_{st}^{QUAC} \quad (\text{III.1.11})$$

Avec

$$\eta_{st} = \exp \left[-g_{st}^{QUAC} / zRT \right] \quad (\text{III.1.12})$$

g_{st}^{QUAC} , h_{st}^{QUAC} sont les paramètres quasi-chimiques d'interéchange respectivement, l'enthalpie libre, l'enthalpie pour le contact (s t). Les quantités X_s et X_t sont obtenues en résolvant le système à σ équations (σ est le nombre de surfaces de contact)

$$X_s \left(X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad s = a, c, n, b \quad (\text{III.1.13})$$

X_{si} et X_{ti} ($i=1, 2, \dots, c$) sont les solutions de l'équation ci-dessus pour $x_i = 1$ (composant i pur)

L'application du modèle nécessite la connaissance des paramètres géométriques r_i , q_i et α_{si} ainsi que les paramètres d'intééchange des groupements qui interviennent dans les mélanges

III.1.1- Paramètres géométriques

Les volumes r_i et les surfaces q_i relatifs des molécules ont été calculés par la méthode de BONDI [27] à partir des rayons et des distances interatomiques des atomes de chaque groupement et nous les avons exprimés par rapport au volume, V_{CH_4} , et à la surface, Q_{CH_4} du méthane.

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

$$\alpha_{si} = q_{si}/q_i \quad (\text{III.1.1.1})$$

$$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i \quad (\text{III.1.1.2})$$

Où q_{si} est la surface relative totale de type s sur une molécule de type i

Pour les substances étudiées nous distinguons quatre types de surfaces :

Partie théorique Application

- a** aliphatique ($CH_3 - -CH_2-$)
- b** naphténique (C_6H_{12})
- c** aromatique (C_6H_6 , C_6H_5-)
- n** azote du noyau pyridinique (N)

Les molécules d'alcane normaux sont considérées comme des molécules homogènes formées uniquement de surfaces aliphatiques

Les molécules du cyclohexane et de benzène sont également considérées comme des molécules homogènes formées respectivement de surfaces naphthénique et aromatique

Les molécules du toluène de la pyridine des méthyl et diméthylpyridines ainsi que de la méthylpyrazine sont considérées comme des molécules hétérogènes. Elles sont formées :

D'une surface aliphatique et d'une surface aromatique pour le toluène ; d'une surface aliphatique, d'une surface aromatique et d'une surface azote pour les méthylpyridine, les diméthylpyridine et la méthylpyrazine ; d'une surface aromatique et d'une surface azote pour la pyridine.

Les paramètres géométriques des groupements fonctionnels considérés dans ce travail sont regroupés dans **le tableau 9**. A partir de ces valeurs, nous avons calculé les paramètres géométriques de toutes les substances étudiées (**tableau 10**)

Partie théorique Application

Tableau 9 : Paramètres géométriques des groupements fonctionnels utilisés

Group	R_G	q_G
-------	-------	-------

CH ₄	1.00000	1.00000
CH ₃	0.79848	0.73103
CH ₂	0.59755	0.46552
C ₆ H ₁₁	3.31782	2015187
C ₆ H ₅	2.67757	1.83793
C ₅ H ₅	2.35396	1.72413
C ₅ H ₄	2.20668	1.48970
N	0.30374	0.10907

Tableau 10 : Volumes totaux, r_i , et surfaces totales, q_i , et fractions de surfaces α_{si} des constituants calculés à partir des volumes, r_G , et des surfaces, q_G , relatifs des groupements fonctionnels donnés dans le tableau 9.

constituant	r_i	q_i	α_{ni}	α_{ci}	α_{ai}	α_{bi}
Toluène	3.4760	2.0906	0.1043	0.5460	0.3497	0.0000
Benzène	2.8248	2.0724	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
Pyridine	2.6577	1.8332	0.0595	0.9405	0.0000	0.0000
Mepyridine	3.3089	2.3298	0.0468	0.6394	0.3138	0.0000
3,5-lutidine	3.9601	2.8264	0.0386	0.4441	0.5173	0.0000
2,6-lutidine	3.9601	2.8264	0.0386	0.4441	0.5173	0.0000
Mepyrzazine	3.1418	2.0906	0.1043	0.5460	0.3497	0.0000
n-hexane	3.9871	3.3241	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
n-heptane	4.5847	3.7897	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
n-octane	5.1822	4.2552	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
Cyclohexane	3.5187	2.5966	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000

Partie théorique Application

III.1.2- Paramètres d'interéchanges

Les paramètres d'interéchange ne peuvent pas être déterminés indépendamment, nous avons eu recours à des méthodes d'approche pour ajuster ces paramètres.

Pyridine +n-alcanes :

Dans ce mélange, nous distinguons trois types de surfaces, surface de type a pour l'alcane ou le methyl de la pyridine, surface de type c pour la partie aromatique de la pyridine et une surface de type n pour l'azote de la pyridine. Ces trois surfaces nous conduisent à trois types de contacte.

Une interaction de (type a n) entre l'azote de la pyridine et l'alcane

Une interaction de (type a c) entre la partie aromatique de la pyridine et l'alcane.

Une interaction de (type c n) entre l'azote de la pyridine et la partie aromatique d'une autre pyridine.

Nous aurons donc trois couples de paramètres d'interéchange :

$$g_{an}, h_{an} ; g_{ac}, h_{ac} ; g_{cn}, h_{cn}$$

Pour simplifier le problème de calcul nous avons considéré le couple de paramètres d'interéchange (g_{ac}, h_{ac}) identique au couple de paramètres correspondant au mélange benzène+ alcane traité dans l'approximation zéro [48]

Pour le contacte (c n), nous avons traité le mélange pyridine + benzène en tant que système à deux types de surfaces ce qui nous a permis d'ajuster le couple de paramètres (g_{cn}, h_{cn}) à partir des valeurs expérimentales de G^E et H^E prises de la littérature [49, 50]

Les couples de paramètres d'interéchange (g_{ac}, h_{ac}) , (g_{cn}, h_{cn}) étant déterminés, nous avons donc ajusté le couple de paramètres d'interéchange (g_{an}, h_{an}) sur les résultats expérimentaux de G^E et de H^E , du mélange pyridine (1) + n-heptane (2), pris de la littérature [51, 52]. Les valeurs de tous les paramètres d'interéchange sont consignées dans le **tableau 11-1**.

Methylpyridines +n alcanes :

Les mélanges binaires des methylpyridines + alcane sont traités de la même façon que le mélange binaire pyridine + alcane décrit précédemment puisque on retrouve les mêmes types de surface dans les deux mélanges. Nous avons utilisé les enthalpies molaires de

Partie théorique Application

mélange et les enthalpies libres molaires d'excès prises de la littérature [21, 51, 53, 54] pour ajuster les couples de paramètres d'interéchange (g_{an}, h_{an}) des mélanges 2-methyl ; 3-methyl et 4-methyl pyridine + n-alkane.

Dimethylpyridines +n alcanes :

Nous retrouvons également le même nombre et même types de surfaces que les systèmes binaires traités précédemment. Nous avons utilisé nos propres valeurs expérimentales des enthalpies molaires de mélange et les enthalpies libres molaires d'excès [55] pour ajuster les couples de paramètres d'interéchange (g_{an} , h_{an}) des mélanges 2,6-diméthyl et 3,5-diméthyl pyridine + n-alkane. Les valeurs de tous les paramètres d'interéchange sont consignées dans le **tableau 11-1**

Pyridine + toluène ; 2-Méthylpyridine +toluène ; Diméthylpyridine +toluène et Méthylpyrazine+toluène :

Cette classe de systèmes est caractérisée par trois types de surfaces. Surface de type a pour le groupe méthyl du toluène ou de la pyridine ou de ses dérivés ; surface de type c pour la partie aromatique du toluène ou celle de la pyridine ou ses dérivés et une surface de type n pour l'azote de la pyridine ou ses dérivés également. Ces trois surfaces nous conduisent à trois types de contacte.

Une interaction de (type a n)

Une interaction de (type a c)

Une interaction de (type c n) .

Nous aurons donc trois couples de paramètres d'interéchange :

$$g_{an}, h_{an} ; \quad g_{ac}, h_{ac}; \quad g_{cn}, h_{cn}$$

Le contacte (a c) qui a été déterminé sur le mélange toluène +alcanes par A. Cannas et all [56]. Le contacte (c n) est jugé différent de celui dans pyridine + benzène [57], nous l'avons donc estimé, et le contacte (a n) est ajusté sur les valeurs expérimentales prises de la littérature pour certains systèmes binaires [49, 58] ou sur nos valeurs expérimentales [59]. Les valeurs de tous ces paramètres sont consignées dans le **tableau 12**

Partie théorique Application

Pyridine + cyclohexane :

Ce système binaire est traité avec trois types de surface. Les surfaces azote (n) et aromatique (c) de la pyridine et la surface de type b du cyclohexane. Nous en déduisons trois types de contact : (b c) ; (n c) et (b n).

Le contact (b c) a été traité dans le mélange benzène + cyclohexane en terme dispersif [56]. Le contact (n c) a été ajusté sur le mélange binaire pyridine + benzène comme nous l'avons signalé

précédemment. Le contact (b n) a été ajusté sur l'enthalpie libre d'excès et l'enthalpie d'excès prise de la littérature [60] du mélange binaire pyridine + cyclohexane. L'ensemble de ces paramètres est donné dans le **tableau 13**

Methylpyrazne + cyclohexane ; Dimethylpyridines +cyclohexane :

Dans ces mélanges binaires on distingue quatre types de surface.

Une surface de type a pour le groupe methyl, une surface de type c pour la partie aromatique de la methylpyrazine ou de la dimethylpyridine, la surface l'azote (n) également de la methylpyrazine ou de la dimethylpyridine et la surface b du cyclohexane.

Les paramètres d'interaction qui en découlent sont :

$(g_{ab}, h_{ab}) ; (g_{ac}, h_{ac}) ; (g_{an}, h_{an}) ; (g_{bc}, h_{bc}) ; (g_{cn}, h_{cn}) ; (g_{bn}, h_{bn})$.

Les différents contacts ont été traités de la manière suivante :

Le contact **(a, b)** entre le groupe methyl, de la methylpyrazine ou de la lutidine, et la molécule de cyclohexane est supposé identique à celui du mélange alcane / cyclohexane traité par Kehiaian et al [56] . Le contact **(a c)** entre le groupe méthyl d'une methylpyrazine ou dimethylpyridine et le noyau aromatique d'une autre molécule de même type est également pris identique à celui du mélange alcane/benzène [56] . Le contact **(a n)** est supposé identique à celui dans le mélange binaire methylpyrazine ou diméthylpyridine /alcane que nous avons déterminé lors de ce travail [55]. Le contact **(b c)** est le même que dans le mélange benzène/cyclohexane [56] .Le contact (n c) entre l'azote de la methylpyrazine ou de la dimethylpyridine avec une autre molécule de même type est supposé identique à celui dans le mélange pyridine +benzène [55]. Le paramètre (n b) est ajusté sur nos résultats expérimentaux G^E et H^E .

L'ensemble de ces paramètres est regroupé dans **les tableaux11, 12 et13**

Partie théorique Application

Tableau 11-1 : Paramètres d'interéchange dispersifs $C_{st,l}^{disp}$ et quasichimiques $C_{st,l}^{quac}$ (l =1, énergie de Gibbs ; l = 2 enthalpie) avec z = 4

contact (s,t)	$C_{st,1}^{disp}$	$C_{st,2}^{disp}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
Mélange Benzène+ alcane (a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
Mélange pyridine + benzène (c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
Mélange pyridine + alcane				

(a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
(c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
(a,n)	21.95	8.48	17.08	50.76
Mélange 4-méthylpyridine + n-alcane				
(a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
(c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
(a, n)	25.50	13.02	14.08	29.89
Mélange 3-méthylpyridine + n-alcane				
(a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
(c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
(a, n)	24.70	12.26	15.61	34.80
Mélange 2-méthylpyridine + n-alcane				
(a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
(c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
(a, n)	23.30	12.28	11.68	13.78
Mélange 3.5-diméthylpyridine + n-alcane				
(a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
(c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
(a, n)	27.08	19.82	17.06	48.23
Mélange 2,6-diméthylpyridine + n-alcane				
(a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
(c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
(a, n)	26.54	17.79	6.920	4.528
Mélange 2-méthylpyrazine + n-alcane				
(a, c)	0.254	0.560	0.000	0.00
(c,n)	19.26	1.244	4.502	0.177
(a, n)	19.04	7.104	10.15	11.51

On note le classement suivant :

$C_{an}^{qua}(1.et2) \text{ pyri} > 4\text{-picoline (2.324D)} \approx 3\text{-picoline (2.147 D)} > 2\text{-picoline (1.724 D)}$

$C_{an}^{qua}(1.et2) \text{ 3,5-lutidine (2.235D)} > 2,6\text{-lutidine (1.443 D)}$

$\mu = \gamma \text{ picoline (2.324D)} > \mu \text{ 3,5-lutidine (2.235D)} > \mu \beta \text{ picoline (2.147 D)} > \mu = \text{pyridine (1.974 D)}$
 $> \mu \alpha \text{ picoline (1.724 D)} > \mu \text{ 2,6lutidine (1.443 D)} > \mu \text{ 2-méthylpyrazine (0.460 D)}$

Les moments dipolaires de toutes ces molécules sont calculés [1.2]

[1]-M-J.S. Dewar, E.G.Zoebisch, E.P. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902, 1985.

[2] – Chem3D Ultra 5.0, Avril, 1999 ; J.J.P. Stewart, CS MOPAC PRO, (Fujitsu, Ltd.), 2001.

Partie théorique Application

Tableau 11- 2 : Comparaison des Enthalpies libres molaires d'excès et des enthalpies molaires d'excès expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac en utilisant les paramètres du tableau 11-1, des mélanges binaires formés par la pyridine ou ses dérivés avec les alcanes

Mixture	T(K)	$G^E (T, x_1 = 0.5) \text{ J/mol}$		$H^E (T, x_1 = 0.5) \text{ J/mol}$
		Calc	Exp	Calc Exp

Pyridine(1) + n-heptane (2)	298.15	1071	1071 ^e	1734	1734 ^a
Pyridine(1) + n-octane (2)		1082		1814	1798.7 ^a
2-Picoline(1) + n-heptane (2)	298.15	804.8	804.8 ^{c, d}	1346	1346 ^b
2-Picoline(1) + n-octane (2)		796.7	847	1412	1405 ^b
3-Picoline(1) + n-heptane (2)	298.15	930.26	930.26 ^d	1372.9	1372.9 ^a
3-Picoline(1) + n-octane (2)		925.3		1434	1403.6 ^a
4-Picoline(1) + n-heptane (2)	298.15	964.45	964.45 ^d	1408	1408.7 ^a
4-Picoline(1) + n-octane (2)			956.3	1536	1485.2 ^a
3,5Lutidine (1) + n-hexane (2)	303.15	715	674 ^f	1169	1152 ^f
3,5-Lutidine (1) + n-heptane (2)	303.15	748	748 ^f	1236	1236 ^f
3,5-Lutidine (1) + n-octane (2)	303.15	789	826 ^f	1328	1277 ^f
2,6-Lutidine (1) + n-hexane (2)	303.15	531	522 ^f	967	952 ^f
2,6-Lutidine (1) + n-heptane (2)	303.15	554	554 ^f	1009	1009 ^f
2,6-Lutidine (1) + n-octane (2)	303.15	567	566 ^f	1076	1047 ^f

^aFrom Ref [51]

^dFrom Ref [21]

^bFrom Ref [53]

^eFrom Ref [52]

^cFrom Ref [54]

^f le present travail

Partie théorique Application

Tableau suite12 : Paramètres d'interéchange dispersifs $C_{st,l}^{disp}$ et quasichimiques $C_{st,l}^{quac}$ ($l=1$, énergie de Gibbs ; $l=2$ enthalpie) avec $z=4$

Contact (s,t)	$C_{st,1}^{disp}$	$C_{st,2}^{disp}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
Mélange pyridine + toluène				
(a, c)	0.320	0.620	0.000	0.000
(c,n)	19.26	1.244	9.000	0.257
(a,n)	17.46	4.823	12.95	7.900
Mélange 2-méthylpyridine + toluène				

(a, c)	0.320	0.620	0.000	0.000
(c,n)	19.26	1.244	9.000	0.257
(a,n)	18.84	-31.81	0.000	0.000
Mélange 2-méthylpyrazine + toluène				
(a, c)	0.320	0.620	0.000	0.000
(c,n)	19.26	1.244	9.000	0.257
(a,n)	59.2	-3.11	0.000	0.000
Mélange 2,6-diméthylpyridine + toluène				
(a, c)	0.320	0.620	0.000	0.000
(c,n)	19.26	1.244	9.000	0.257
(a,n)	39.71	0.21	0.000	0.000
Mélange 3,5-diméthylpyridine + toluène				
(a, c)	0.320	0.620	0.000	0.000
(c,n)	19.26	1.244	9.000	0.257
(a,n)	1.95	1.29	0.000	0.000

On note que seule la pyridine avec le toluène présente un caractère quasichimique pour l'interaction an

Partie théorique Application

Tableau 13 : Paramètres d'interéchange dispersifs $C_{st,l}^{disp}$ et quasichimiques $C_{st,l}^{quac}$ ($l=1$, énergie de Gibbs ; $l=2$ enthalpie) avec $z = 4$

Contact (s,t)	$C_{st,1}^{disp}$	$C_{st,2}^{disp}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
Mélange Benzène+ cyclohexane (b,c)	0.2445	0.5623	0.0000	0.0000
Mélange pyridine + cyclohexane (b, c)	0.2445	0.5623	0.0000	0.0000

(n, c)	19.26	12.44	4.502	0.1771
(b, n)	21.35	6.620	17.05	45.83
Mélange 2-methylpyrazine +cyclohexane				
(a,c)	0.2598	0.5623	0.0000	0.0000
(b,c)	0.2445	0.5619	0.0000	0.0000
(a,b)	0.0512	0.1533	0.000	0.0000
(a,n)	19.04	7.104	10.15	11.51
(c,n)	19.26	12.44	4.502	0.1771
(b, n)	27.44	12.09	0.000	0.000
Mélange 2,6-dimethylpyridine +cyclohexane				
(a,c)	0.2598	0.5623	0.0000	0.0000
(b,c)	0.2445	0.5619	0.0000	0.0000
(a,b)	0.0512	0.1533	0.000	0.0000
(a,n)	26.54	17.79	6.92	4.528
(c, n)	19.26	12.44	4.502	0.1771
(b, n)	23.55	17.71	14.36	42.46
Mélange 3,5-dimethylpyridine +cyclohexane				
(a,c)	0.2598	0.5623	0.0000	0.0000
(b,c)	0.2445	0.5619	0.0000	0.0000
(a,b)	0.0512	0.1533	0.000	0.0000
(a,n)	27.08	19.82	17.06	48.28
(c,n)	19.26	12.44	4.502	0.1771
(b,n)	37.48	24.99	2.730	1.708

On constate que l'interaction (bn) dans le mélange 2-methylpyrazine (1) + cyclohexane est totalement dispersive. Ce résultat est probablement dû à la faiblesse du moment dipolaire de la molécule 2-methylpyrazine ($\mu = 0.46\text{D}$ [1.2.])

L'interaction (b n) entre le cyclohexane et l'azote de la 2,6-lutidine ou de la 3,5-lutidine ne suit pas une évolution régulière. Ceci est probablement dû à la géométrie des deux molécules

[1]-M-J.S. Dewar, E.G.Zoebisch, E.P. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902, 1985.

[2] – Chem3D Ultra 5.0, Avril, 1999 ; J.J.P. Stewart, CS MOPAC PRO, (Fujitsu, Ltd.), 2001

Partie théorique Application

III.2.Application du modèle UNIFAC Modifié (Gmehling et Weidlich (1987)

Nous avons retenu le modèle Unifac modifié appelé UNIFAC Dortmund [36] pour calculer les grandeurs d'excès (G^E et H^E) des mélanges binaires étudiés.

L'énergie de Gibbs d'excès molaires partielle du composé i dans le mélange est définie par :

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{III.2.1})$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i, \text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i, \text{résiduel}} \quad (\text{III.2.2})$$

La partie combinatoire

$$Ln\gamma_i^c = Ln\left(\frac{w_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{w_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[Ln\left(\frac{\varphi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right] \quad (III.2.3)$$

Où

$$\varphi_i \text{ est la fraction de volume définie par } \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (III.2.4)$$

$$w_i \text{ représente la fraction de volume modifiée et donnée par : } w_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (III.2.5)$$

$$\theta_i \text{ est la fraction de surface } \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (III.2.6)$$

Les paramètres structuraux r_i et q_i sont donnés par :

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (III.2.7)$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad k=1, N_G \quad (III.2.8)$$

La partie résiduelle est donnée par la relation :

$$Ln\gamma_{i,résiduel} = \sum_k v_k^i (Ln\Gamma_k - Ln\Gamma_k^i) \quad (III.2.9)$$

$$Ln\Gamma_k = Q_k \left[1 - Ln\left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_n \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (III.2.10)$$

($m = 1, N_G$; $n = 1, N_G$)

Partie théorique Application

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (III.2.11)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j x_j} \quad (III.2.12)$$

Où θ_m est la fraction de surface du groupe m dans la solution et X_m représente la fraction molaire du groupe m dans la solution considérée.

Ψ_{nm} traduit les interactions énergétiques existant entre les groupes n et m , en fonction de la température, de la solution.

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (\text{III.2.13})$$

Les paramètres géométriques R_k et Q_k ne sont pas calculés par la méthode de BONDI [27]. Ils sont ajustés de la même façon que les six paramètres d'interactions à partir des données expérimentales. Ces données sont les coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ , les équilibres liquide-vapeur (ELV) et les enthalpies d'excès (H^E) des mélanges binaires.

L'application du modèle UNIFAC nécessite donc la définition des groupes et sous groupes qui composent les molécules des corps purs utilisés. Le résultat de ce découpage [41] est consigné dans le tableau 13.

Partie théorique Application

III.2.1 décomposition des constituants en sous- groupes

Tableau 13 : Décomposition des constituants en groupes et sous groupes suivant DORTMUND [J. Gmehling et al 1993]

molécule	Nbre -groupe	groupe	s-groupe	R_i	Q_i	R	Q
C5H9N	1	ACH	3	9	0.37630	0.43210	
3,5-	2	ACCH3	4	11	0.91000	0.94900	3.65410 3.23230

lutidine	1 AC2H2N		37	1.45780	0.9022		
2,6-lutidine	2 CH3 3 ACH AC2N	1 3 18	1 9 39	0.6325 0.37630 1.07310	1.06080 0.43210 0.35300	3.46700	3.77090
C5H6N2 2-mpyrazine	1 CH3 1 AC2H2N 1 AC2HN	1 18 18	1 37 38	0.63250 1.45750 1.23930	1.03080 0.90220 0.63300	3.32930	2.5660
Toluène C7H8	5 ACH ACCH3	3 4	9 11	0.37630 0.91000	0.43210 0.94900	2.79150	3.10950
Cyclohexane C6H12	6 c-CH2	42	78	0.71360	0.86350	4.28160	5.18100
Hexane C6H14	2 CH3 4 CH2	1 1	1 2	0.63250 0.63250	1.06080 0.70810	3.79500	4.95400
Heptane C7H16	2 CH3 5 CH2	1 1	1 2	0.63250 0.63250	1.06080 0.70810	4.42750	5.66210
Octane C8H18	2 CH3 6 CH2	1 1	1 2	0.63250 0.63250	1.06080 0.70810	5.06000	6.37020

Partie théorique Application

III.2.2 Paramètres d'interaction UNIFAC dans la version Dortmund [J. Gmehling et al 1993]

Mélange binaire : 2,6-lutidine (1) + cyclohexane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

- le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 2 fois
- le sous-groupe ACH n° 9 est présent 3 fois
- le sous-groupe AC2N n° 39 est présent 1 fois

le sous-groupe c-CH2 n° 78 est présent 6 fois

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c des groupes considérés :

n° sous- groupes		N° groupes principaux n = m		a	b	c
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
39	39	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
78	78	42	42	.00000000	.00000000	.00000000
		n , m / m , n				
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000_
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000_
1	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000_
39	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000_
1	78	1	42	-117.10000000	.54810000	-.00098000_
78	1	42	1	170.90000000	-.80620000	.00129000_
9	39	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000_
39	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000_
9	78	3	42	-1553.90000000	.16150000	.00820000_
78	9	42	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000_
39	78	18	42	130.61000000	-1.08230000	.00000000_
78	39	42	18	-492.38000000	1.65010000	.00000000_

Partie théorique Application

Mélange binaire : 2,6-lutidine (1) + hexane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 4 fois
 le sous-groupe CH2 n° 2 est présent 4 fois
 le sous-groupe ACH n° 9 est présent 3 fois
 le sous-groupe AC2N n° 39 est présent 1 fois

Il y a 4 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c des groupes considérés :

n° sous- groupes		N° groupes principaux		a	b	c
		n = m				
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
39	39	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m/	m,n			
1	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
1	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
39	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
2	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	2	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
2	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
39	2	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
9	39	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
39	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 2,6-lutidine (1) + hetane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 4 fois
le sous-groupe CH2 n° 2 est présent 5 fois
le sous-groupe ACH n° 9 est présent 3 fois
le sous-groupe AC2N n° 39 est présent 1 fois
Il y a 4 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c des groupes considérés pour les constituants du système :

n° sous-groupes		N° groupes principaux		a	b	c
n = m						
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
39	39	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
1	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
1	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
39	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
2	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	2	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
2	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
39	2	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
9	39	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
39	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 2,6-lutidine (1) + octane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH3	n° 1 est présent 4 fois
le sous-groupe CH2	n° 2 est présent 6 fois
le sous-groupe ACH	n° 9 est présent 3 fois
le sous-groupe AC2N	n° 39 est présent 1 fois

Il y a 4 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c
des groupes considérés
pour les constituants du système :

n° sous- groupes		N° groupes principaux		a	b	c
		n = m				
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
39	39	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m	/ m,n			
1	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
1	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
39	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
2	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	2	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
2	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
39	2	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
9	39	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
39	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 2,6-lutidine (1) + Toluène (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 2 fois
le sous-groupe ACH n° 9 est présent 8 fois
le sous-groupe ACCH3 n° 11 est présent 1 fois
le sous-groupe AC2N n° 39 est présent 1 fois

Il y a 4 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c des groupes considérés
pour les constituants du système :

n° sous- groupes		N° groupes principaux		a	b	c
		n = m				
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
11	11	4	4	.00000000	.00000000	.00000000
39	39	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m / m,n			•	
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
1	11	1	4	7.33900000	-.45380000	.00000000
11	1	4	1	47.20000000	.35750000	.00000000
1	39	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
39	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
9	11	3	4	139.20000000	-.65000000	.00000000
11	9	4	3	-45.33000000	.42230000	.00000000
9	39	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
39	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
11	39	4	18	135.30000000	-2.36900000	.00390000
39	11	18	4	1698.10000000	-9.88870000	.01530000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 3,5-lutidine (1) + hexane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

- le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 2 fois
- le sous-groupe CH2 n° 2 est présent 4 fois
- le sous-groupe ACH n° 9 est présent 1 fois
- le sous-groupe ACCH3 n° 11 est présent 2 fois
- le sous-groupe AC2H2N n° 37 est présent 1 fois

Il y a 5 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c des groupes considérés

pour les constituants du système :

n° sous- groupes		N° groupes principaux n = m		a	b	c
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
11	11	4	4	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m	/	m,n		
1	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
1	11	1	4	7.33900000	-.45380000	.00000000
11	1	4	1	47.20000000	.35750000	.00000000
1	37	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
37	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
2	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	2	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
2	11	1	4	7.33900000	-.45380000	.00000000
11	2	4	1	47.20000000	.35750000	.00000000
2	37	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
37	2	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
9	11	3	4	139.20000000	-.65000000	.00000000
11	9	4	3	-45.33000000	.42230000	.00000000
9	37	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
37	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
11	37	4	18	135.30000000	-2.36900000	.00390000
37	11	18	4	1698.10000000	-9.88870000	.01530000

Partie théorique Application

Mélange binaire :3,5-lutidine (1) + heptane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

Décomposition des constituants en sous-groupes :

Dans le système considéré :

- le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 2 fois
- le sous-groupe CH2 n° 2 est présent 5 fois
- le sous-groupe ACH n° 9 est présent 1 fois
- le sous-groupe ACCH3 n° 11 est présent 2 fois
- le sous-groupe AC2H2N n° 37 est présent 1 fois

Il y a 5 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c

des groupes considérés
pour les constituants du système :

n° sous- groupes		N° groupes principaux		a	b	c
		n = m				
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
11	11	4	4	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m	/	m,n		
1	2	1	/	1	.00000000	.00000000
2	1	1	/	1	.00000000	.00000000
1	9	1	/	3	114.20000000	.09330000
9	1	3	/	1	16.07000000	-.29980000
1	11	1	/	4	7.33900000	-.45380000
11	1	4	/	1	47.20000000	.35750000
1	37	1	/	18	1802.30000000	-17.17100000
37	1	18	/	1	-436.15000000	3.42250000
2	9	1	/	3	114.20000000	.09330000
9	2	3	/	1	16.07000000	-.29980000
2	11	1	/	4	7.33900000	-.45380000
11	2	4	/	1	47.20000000	.35750000
2	37	1	/	18	1802.30000000	-17.17100000
37	2	18	/	1	-436.15000000	3.42250000
9	11	3	/	4	139.20000000	-.65000000
11	9	4	/	3	-45.33000000	.42230000
9	37	3	/	18	-1553.90000000	.16150000
37	9	18	/	3	1810.80000000	-5.75940000
11	37	4	/	18	135.30000000	-2.36900000
37	11	18	/	4	1698.10000000	-9.88870000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 3,5-lutidine (1) + octane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH ₃	n° 1 est présent 2 fois
le sous-groupe CH ₂	n° 2 est présent 6 fois
le sous-groupe ACH	n° 9 est présent 1 fois
le sous-groupe ACCH ₃	n° 11 est présent 2 fois
le sous-groupe AC ₂ H ₂ N	n° 37 est présent 1 fois

Il y a 5 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a, b, c des groupes considérés pour les constituants du système :

n° sous-groupes		N° groupes principaux		a	b	c
n = m						
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
11	11	4	4	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
n,m / m,n						
1	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
1	11	1	4	7.33900000	-.45380000	.00000000
11	1	4	1	47.20000000	.35750000	.00000000
1	37	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
37	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
2	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	2	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
2	11	1	4	7.33900000	-.45380000	.00000000
11	2	4	1	47.20000000	.35750000	.00000000
2	37	1	18	1802.30000000	17.17100000	.03600000
37	2	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
9	11	3	4	139.20000000	-.65000000	.00000000
11	9	4	3	-45.33000000	.42230000	.00000000
9	37	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
37	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
11	37	4	18	135.30000000	-2.36900000	.00390000
37	11	18	4	1698.10000000	-9.88870000	.01530000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 3,5-lutidine (1) + cyclohexane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe ACH	n° 9 est présent 1 fois
le sous-groupe ACCH3	n° 11 est présent 2 fois
le sous-groupe AC2H2N	n° 37 est présent 1 fois
le sous-groupe c-CH2	n° 78 est présent 6 fois

Il y a 4 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a, b, c des groupes considérés pour les constituants du système :

n° sous- groupes		N° groupes principaux		a	b	c
n = m						
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
11	11	4	4	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
78	78	42	42	.00000000	.00000000	.00000000
n,m / m,n						
9	11	3	4	139.20000000	-.65000000	.00000000
11	9	4	3	-45.33000000	.42230000	.00000000
9	37	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
37	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
9	78	3	42	-1553.90000000	.16150000	.00820000
78	9	42	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
11	37	4	18	135.30000000	-2.36900000	.00390000
37	11	18	4	1698.10000000	-9.88870000	.01530000
11	78	4	42	.00000000	.00000000	.00000000
78	11	42	4	.00000000	.00000000	.00000000
37	78	8	42	130.61000000	-1.08230000	.00000000
78	37	42	18	-492.38000000	1.65010000	.00000000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 3,5-lutidine (1) + toluène (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

Dans le système considéré :

le sous-groupe ACH n° 9 est présent 6 fois

le sous-groupe ACCH3 n° 11 est présent 3 fois
 le sous-groupe AC2H2N n° 37 est présent 1 fois
 Il y a 3 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a, b, c des groupes considérés pour les constituants du système :

n° sous-groupes		N° groupes principaux		a	b	c
n = m						
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
11	11	4	4	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
n,m / m,n						
9	11	3	4	139.20000000	-.65000000	.00000000
11	9	4	3	-45.33000000	.42230000	.00000000
9	37	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
37	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
11	37	4	18	135.30000000	-2.36900000	.00390000
37	11	18	4	1698.10000000	-9.88870000	.01530000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 2-methylpirazine (1) + heptane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 3 fois
 le sous-groupe CH2 n° 2 est présent 5 fois
 le sous-groupe AC2H2N n° 37 est présent 1 fois
 le sous-groupe AC2HN n° 38 est présent 1 fois
 Il y a 4 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c des groupes considérés pour les constituants du système :

sous-groupes		N° groupes principaux		a	b	c
		n = m				
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
38	38	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m / m,n				
1	2	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
2	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
1	37	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
37	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
1	38	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
38	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
2	37	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
37	2	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
2	38	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
38	2	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
37	38	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
38	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 2-méthylpyrazine (1) + cyclohexane (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 1 fois

le sous-groupe AC2H2N n° 37 est présent 1 fois
 le sous-groupe AC2HN n° 38 est présent 1 fois
 le sous-groupe c-CH2 n° 78 est présent 6 fois
 Il y a 4 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c
 des groupes considérés
 pour les constituants du système :

n° sous- groupes		N° groupes principaux		a	b	c
		n = m				
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
38	38	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
78	78	42	42	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m / m,n				
1	37	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
37	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
1	38	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
38	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
1	78	1	42	-117.10000000	.54810000	-.00098000
78	1	42	1	170.90000000	-.80620000	.00129000
37	38	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
38	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
37	78	18	42	130.61000000	-1.08230000	.00000000
78	37	42	18	-492.38000000	1.65010000	.00000000
38	78	18	42	130.61000000	-1.08230000	.00000000
78	38	42	18	-492.38000000	1.65010000	.00000000

Partie théorique Application

Mélange binaire : 2methylpyrazine (1) + toluène (2)

Dans le système considéré nous avons les sous groupes suivants :

le sous-groupe CH3 n° 1 est présent 1 fois
 le sous-groupe ACH n° 9 est présent 5 fois
 le sous-groupe ACCH3 n° 11 est présent 1 fois
 le sous-groupe AC2H2N n° 37 est présent 1 fois
 le sous-groupe AC2HN n° 38 est présent 1 fois
 Il y a 5 sous-groupes distincts

Paramètres d'interaction UNIFAC a,b,c des groupes considérés
pour les constituants du système :

n° sous- groupes		N° groupes principaux		a	b	c
		n = m				
1	1	1	1	.00000000	.00000000	.00000000
9	9	3	3	.00000000	.00000000	.00000000
11	11	4	4	.00000000	.00000000	.00000000
37	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
38	38	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
		n,m / m,n				
1	9	1	3	114.20000000	.09330000	.00000000
9	1	3	1	16.07000000	-.29980000	.00000000
1	11	1	4	7.33900000	-.45380000	.00000000
11	1	4	1	47.20000000	.35750000	.00000000
1	37	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
37	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
1	38	1	18	1802.30000000	-17.17100000	.03600000
38	1	18	1	-436.15000000	3.42250000	-.00870000
9	11	3	4	139.20000000	-.65000000	.00000000
11	9	4	3	-45.33000000	.42230000	.00000000
9	37	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
37	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
9	38	3	18	-1553.90000000	.16150000	.00820000
38	9	18	3	1810.80000000	-5.75940000	.00230000
11	37	4	18	135.30000000	-2.36900000	.00390000
37	11	18	4	1698.10000000	-9.88870000	.01530000
11	38	4	18	135.30000000	-2.36900000	.00390000
38	11	18	4	1698.10000000	-9.88870000	.01530000
37	38	18	18	.00000000	.00000000	.00000000
38	37	18	18	.00000000	.00000000	.00000000

Partie théorique Application

III.4- Application de la Theorie de Patterson -Prigogine-Flory pour quelques binaires

Nous avons testé le modèle de Flory –Prigogin-Patterson pour le calcul de l'enthalpie molaire d'excès H^E sur certains binaires.

$$\frac{H^E}{RT} = \frac{x_1 V_1^* P_1^*}{RT_1^*} (1/\tilde{V}_1 - 1/\tilde{V}_M) + \frac{x_2 V_2^* P_2^*}{RT_2^*} (1/\tilde{V}_2 - 1/\tilde{V}) - x_1 V_1^* \theta_2 \chi_{12} / V_M RT \quad (\text{III.4.1})$$

$$(\tilde{V}_M^{1/3} - 1)\tilde{V}_M^{-3/4} = \frac{x_1(P_1^*V_1^*/RT_1^*) + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*)}{x_1(P_1^*V_1^*/RT_1^*)\tilde{T}_1^{-1} + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*)\tilde{T}_2^{-1} - x_1V_1^*\theta_2\chi_{12}/RT} \quad (\text{III.4.2})$$

Où \tilde{V}_M est le volume réduit de mélange et les paramètres P_i^* , V_i^* , T_i^* sont évalués à partir des propriétés physiques des corps purs des liquides α et γ dont les équations ont été détaillées dans le (chapitre II .2).

La résolution itérative de l'équation (III.4.2) nous a permis d'ajuster le paramètre énergétique χ_{12} sur l'enthalpie molaire d'excès d'un mélange équimolaire $(H^E)_{0,5}$ donnée par l'équation (III.4.1) . Nous avons testé notre programme de calcul sur des mélanges binaires formés par les picolines avec les alcanes et le toluène, déjà traités par T. Kasprzycka-Guttman et al [63-67], nous les avons repris lors de ce travail. Les mélanges binaires formés par la 2,6-lutidine avec l'heptane, l'octane ont été étudiés pour la première fois par ce modèle. L'ensemble des paramètres qui interviennent dans l'équation (III.4.1) et l'équation (III.4.2) ont été pris de la littérature al [63.64.66]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 15

III.5 –Application du modèle ERAS

Dans ce modèle, l'écart à l'idéalité est le résultat d'interactions physiques du au volume libre, définit précédemment (modèle de Flory), et aux phénomènes chimiques qui se traduisent par des auto-associations des molécules de la pyridine ou ses dérivés

L'enthalpie molaire d'excès H^E sera composée d'un terme physique H_{phy}^E , défini par le modèle de flory (P.F.P) [4], d'un terme chimique du aux associations H_{chim}^E

Partie théorique Application

$$H^E = H_{ph}^E + H_{ch}^E \quad (\text{III.5.1})$$

$$H_{ph}^E = (x_1V_1^* + x_2V_2^*) \left[(P_1^*\phi_1/\tilde{V}_1) + (P_2^*\phi_2/\tilde{V}_2) - P_M^*/\tilde{V}_M \right] \quad (\text{III.5.2})$$

$$H_{chim}^E = K.\Delta h^* .x_1 (\theta_1 - \theta_1^0) - x_1 \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} .K\Delta v^* (\theta_1 - \theta_1^0) \quad (\text{III.5.3})$$

Dans les équations (III.5.3), il apparaît de nouveaux paramètres, K , Δv^* et Δh^* , ce sont : la constante d'association, le volume d'association et l'enthalpie d'association du composé i Avec \tilde{V}_M volume réduit de mélange donné par :

$$(\tilde{V}_M^{1/3} - 1)\tilde{V}_M^{-3/4} = \frac{x_1(P_1^* V_1^* / RT_1^*) + x_2(P_2^* V_2^* / RT_2^*)}{x_1(P_1^* V_1^* / RT_1^*)\tilde{T}_1^{-1} + x_2(P_2^* V_2^* / RT_2^*)\tilde{T}_2^{-1} - x_1 V_1^* \theta_2 \chi_{12} / RT} \quad (\text{III.5.3})$$

$$P_M^* = P_1^* \varphi_1 + P_2^* \varphi_2 - \varphi_1 \theta_2 \chi_{12} \quad (\text{III.5.4})$$

$$\theta_2 = \varphi_2 s_2 / (\varphi_1 s_1 + \varphi_2 s_2) \quad (\text{III.5.6})$$

Paramètres d'association du composé i dans le mélange (i +j)

Les paramètres du composé i sont affectés par l'auto-association.

$$p_1^* = \frac{\alpha_1 - \alpha_1^*}{\kappa - \alpha_1^* \frac{\Delta v^*}{\Delta h^*} T} T \tilde{v}_1^2 \quad (\text{III.5.7})$$

p_1^* est la pression interne du composé i auto-associé

$$\alpha_1^* = \frac{\Delta v^*}{v_{1m}^*} \frac{\Delta h^*}{RT^2} \frac{1}{2K} \left[\sqrt{4K+1} - 2K \sqrt{4K+1} - 1 \right] \quad (\text{III.5.8})$$

Partie théorique Application

avec α_1^* est le coefficient d'expansion thermique du composé i auto-associé

$$v_1^* = v_{1m}^* + \Delta v^* K \theta_1 \quad (\text{III.5.9})$$

v_{1m}^* est le volume rigide du composé i auto-associé

$$\varphi_1 = \frac{\theta_1}{(1 - K\theta_1)^2} \quad (\text{III.5.10})$$

$$\theta_1 = \frac{2K\Phi_1 + 1 - \sqrt{4K\Phi_1 + 1}}{2K\Phi_1} \quad (\text{III.5.11})$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (\text{III.5.12})$$

Où $\theta_1^0, \theta_1, \varphi_1$ et Φ_1 sont les fractions de surfaces et les fractions de volumes du composé 1 pur et auto associé respectivement.

La résolution itérative de l'équation (III.5.3) nous permet de calculer \tilde{V}_M et d'ajuster le paramètre d'interechange χ_{12} . Il faut noter que pour les systèmes étudiés, tous les paramètres géométriques, thermodynamiques ainsi que les paramètres d'associations ont été pris de la littérature [63, 64, 66]. Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le **tableau 15**.

Partie théorique Application

Tableau 15 : Paramètres thermodynamiques des corps purs utilisés pour le modèle de Flory (PFP) et le modèle ERAS pour le calcul des H^E de certains binaires à $T= 298.15$ K.

Composé	D	P*	$10^3 \times \alpha$	s	$10^3 \times \kappa$	K	Δh^*	Δv^*
	(g/cm ³)	J/cm ³)	K ⁻¹	Å ⁻¹	J/cm ³			

Pyridine	0.9782	656.4	0.9920	1.21		9.7	-8221	-4.38
γ -picoline	0.95065	642.5	0.9680	1.09	0.6919	10.87	-8721	-5.79
β -picoline	0.95268	629.6	0.9720	1.09	0.7100	10.28	-8748	-6.01
α -picoline	0.93948	617.7	1.0020	1.09	0.7533	4.16	-7743	-5.30
2,6-lutidine	0.9178	582	1.0020	0.97		1.33	-10072	-3.61
Toluène	0.91029	606.6	1.0670	0.88				
Hexane	0.6550	423	1.391	1.04	1.7039			
Heptane	0.6793	432	1.253	1.02	1.4606			
Octane	0.6983	439	1.165	0.99	1.3024			

Partie théorique Application

Tableau 16: Paramètres d'interéchange relatifs à chaque mélange calculés par la théorie de Flory (PFP) et le modèle ERAS à partir des valeurs expérimentales de H^E :

PFP	ERAS
-----	------

Système binaire	X_{12} J/cm ³	δH^E J/mol	X_{12} J/cm ³	δH^E J/mol
T= 298.15K				
Pyridine+n-hexane	88.62	124	64.654	31.2
α -picoline +n-hexane	46.09 ^a	4.78	28.61 ^a	64.4 ^a
	46.30 ^b	3.8 ^b	27.29 ^b	58.7 ^b
β -picoline +n-hexane	51.43	17.49	34.30	69.96
	51.4 ^a	17.6 ^a	32.53 ^a	62.9 ^a
γ -picoline +n-hexane	52.76 ^a	6.91 ^a	36.94 ^a	80.0
	52.77 ^b	5.9 ^b	34.96 ^b	73.4 ^b
T= 303.15K				
2,6-lutidine +n-hexane	37.91 ^a	48.59	15.72 ^a	30.09
2,6-lutidine +n-heptane	38.56 ^a	52.05	15.40 ^a	34.59
2,6-lutidine +n-octane	38.42 ^a	78.85	15.74 ^a	24.75
2,6-lutidine +toluène	4.03 ^a	6.00		
	2.17 ^b (298.15K)			

[a] notre travail

[b] [H. Wilczura, B. Smeniuk, A. Myslinski and T. Kasprzycka-Guttman J. Therm Anal, 38 (1992) 2011-2018]

Résultats et discussion

IV RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats et discussion

Le tableau 11-1 nous montre que les interactions (a n) entre l'azote et le groupement alcane pour tous ces systèmes binaires présentent un caractère dispersif et un caractère quasichimique. Cette interaction est très sensible à l'encombrement stérique des groupements CH₃ au tour de l'azote. Nous avons donc pu établir le classement suivant :

$C_{an}^{qua}(1.et2) \text{ pyri} > 4\text{-picoline (2.324D)} \approx 3\text{-picoline (2.147 D)} > 2\text{-picoline (1.724 D)}$

$C_{an}^{qua}(1.et2) \text{ 3,5-lutidine (2.235D)} > 2,6\text{-lutidine (1.443 D)}$

$\mu = \gamma \text{ picoline (2.324D)} > \mu \text{ 3,5-lutidine (2.235D)} > \mu \beta \text{ picoline (2.147 D)} > \mu = \text{pyridine (1.974 D)}$
 $> \mu \alpha \text{ picoline (1.724 D)} > \mu \text{ 2,6lutidine (1.443 D)} > \mu \text{ 2-methylpyrazine (0.460 D)}$

Les moments dipolaires de toutes ces molécules sont calculés [61, 62]. Nous rappelons que les G^E (298.15K), des mélanges binaires formés par les picolines (α , β , γ) et les alcanes, sont calculés à partir des G^E ($T \neq 298.15K$) par la relation de Gibbs Helmholtz.

Pour les mélanges contenant le toluène, seul l'interaction (a n), entre l'azote de la pyridine et le methyl du toluène, présente un caractère dispersif et un caractère quasichimique (tableau 12).

D'après le tableau 13, on constate que l'interaction (bn) dans le mélange 2-methylpyrazine (1) + cyclohexane est totalement dispersive. Ce résultat est probablement dû à la faiblesse du moment dipolaire de la molécule 2-methylpyrazine ($\mu = 0.46D$ [61, 62]).

L'interaction (b n) entre le cyclohexane et l'azote de la 2,6-lutidine ou de la 3,5-lutidine ne suit pas une évolution régulière. Ceci pourrait être le résultat de la conjugaison de l'effet stérique des groupements CH_3 des molécules de lutidines et des formes conformères du cyclohexane.

D'après les résultats obtenus (figures 10, 11, 12 et 13 (a, b)) nous remarquons que les enthalpies molaires d'excès H^E et les enthalpies libres molaires d'excès G^E calculées avec les paramètres ajustés sur les binaires 2,6-lutidine, 3,5-lutidine + n-heptane sont en bon accord avec l'expérience.

D'après les figures 14, 15 et 16 nous remarquons seule le mélange binaire formé par 3,5-lutidine + toluène présente un maximum au voisinage de $x_1 = 0.5$. Dans le cas de la 2,6-lutidine et de la methylpyrazine avec le toluène, les courbes expérimentales sont asymétriques, contrairement aux mélanges formés par la pyridine ou ses dérivés avec les

Résultats et discussion

alcanes [52, 55, 62-66]. Cette asymétrie est caractéristique des solutions associées [67- 71]. L'étude spectroscopique de la pyridine et ses dérivés ainsi que celle de la methylpyrazine a montré l'existence de l'auto-association [73, 74]. Nakanishi et al [68] pensent que l'effet stérique des CH_3 autour de l'azote diminue le degré d'association de ces molécules (les enthalpies de vaporisation différentes [75]). La nature du solvant dans le mélange binaire contenant la methylpyrazine ou la lutidine (dimethylpyridine) pourrait changer la nature des associations entre molécules [76]. Ce qui expliquerait les différences de symétrie par rapport aux binaires formées avec les alcanes. La

position ortho des groupements CH₃ dans la 2,6-lutidine diminuerait l'interaction entre deux molécules de 2,6-lutidine contrairement à la 3,5-lutidine, ce qui favoriserait l'association mixte (2,6-lutidine avec le toluène). P. P. SINGH et all pensent à la formation de complexe de type AB₂ pour les mélanges contenant la pyridine ou ses dérivés avec le benzène ou le toluène [71]. Le phénomène d'association rend difficile l'application du modèle Disquac pour cette classe de système. Pour les mélanges formés par les lutidines ou la méthylpyrazine avec le cyclohexane, nous avons un très bon accord entre les grandeurs calculées et celles obtenues par le modèle Disquac figures 17 (a, b) et figure 18

Nous avons représenté à titre d'exemple le résultat du calcul de G^E par le modèle Unifac, à l'aide des groupements donnés dans le **tableau 14**. Les figures (19, 20 et 21 b) montrent que le modèle Unifac représente moins bien les enthalpies libres d'excès des mélanges binaires formés par la 2,6-lutidine (1) +hexane et + cyclohexane; 3,5-lutidine (1)+ heptane ; 2-méthylpyrazine (1) + heptane et + le cyclohexane.

L'application du modèle de Flory (P.F.P) et du modèle Eras n'a pas été possible pour tous les systèmes binaires qui ont fait l'objet de ce travail. Ceci est dû à la non disponibilité des paramètres thermodynamique (P^* , κ , K , Δh^* , Δv^*) pour la 3,5-lutidine et pour la méthylpyrazine.

Nous avons utilisé les résultats expérimentaux pris de la littérature [63- 67] pour réajuster le paramètre χ_{12} des mélanges contenant les picolines avec l'hexane, l'heptane et avec l'octane. Nous avons déterminé les paramètres χ_{12} des mélanges binaires formés par la 2,6-lutidine (1) + hexane, +heptane, +octane, + le toluène

La figure (21 a) montre que l'effet de volume libre, pris en considération pour le calcul de l'enthalpie d'excès par le modèle de Flory (P.F.P), ne corrige pas assez la courbe calculée en comparaison avec le Disquac .

Résultats et discussion

D'après les figures 22 et 23 nous remarquons que le modèle UNIFAC ne reproduit pas bien les enthalpies molaires d'excès. L'apparition d'une légère asymétrie pour le mélange binaire formé par la 2,6-lutidine (1) + l'octane. Cette asymétrie est bien prise en compte par le modèle Eras.

D'après le tableau 15, nous pouvons classer les paramètres d'interactions χ_{12} (P.F.P ; Eras) dans l'ordre suivant :

χ_{12} (P.F.P ; Eras) Pyridine(1)+hexane > χ_{12} (P.F.P ; Eras) γ -picoline+hexane > χ_{12} (P.F.P ; Eras) β -picoline+hexane > χ_{12} (P.F.P ; Eras) α -picoline . Ces paramètres évoluent dans le même sens que les paramètres quasichimiques calculés par le modèle Disquac

Résultats et discussion

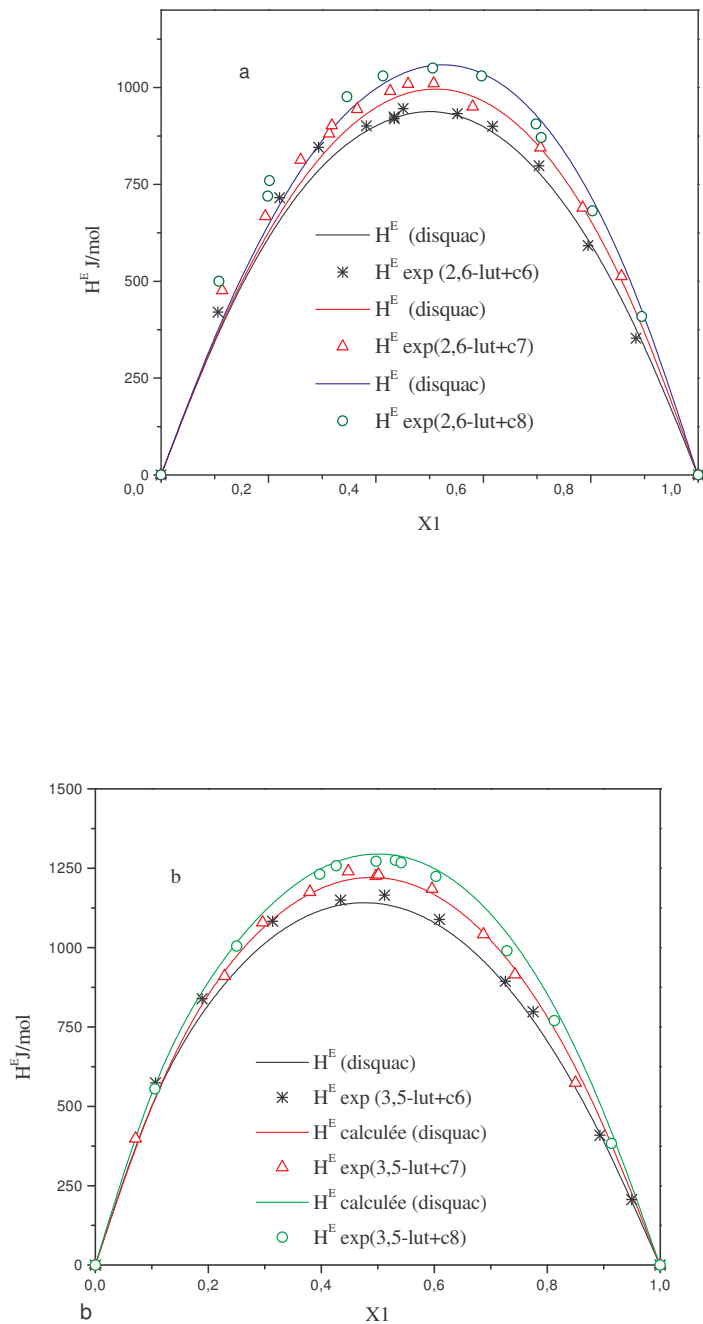


Figure 10 (a,b): Comparaison entre la courbe calculée par le disquac et la valeur expérimentale pour l'enthalpie d'excès H^E , à 303.15 K des systèmes binaires formés par a : 2,6-lutidine (1) + n-c6, + n-c7 et + n-c8. b : 3,5-lutidine (1) + n-c6, + n-c7 et + n-c8

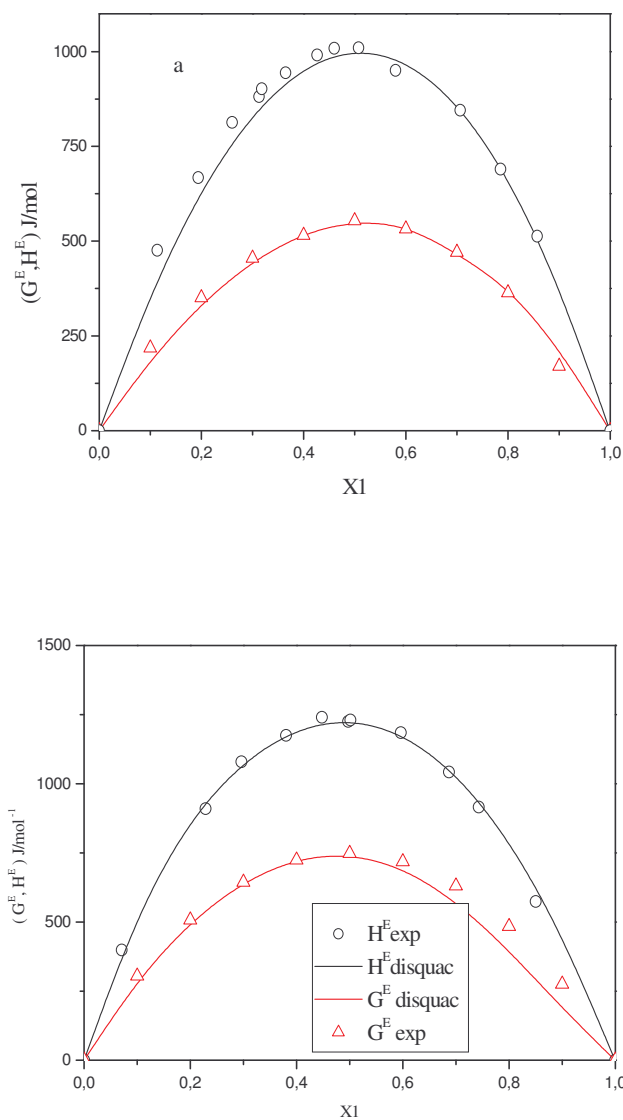


Figure 11 (a, b) : Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires a) 2,6-lutidine (1) +heptane, b) 3,5-lutidine (1) +heptane à $T = 303.15K$

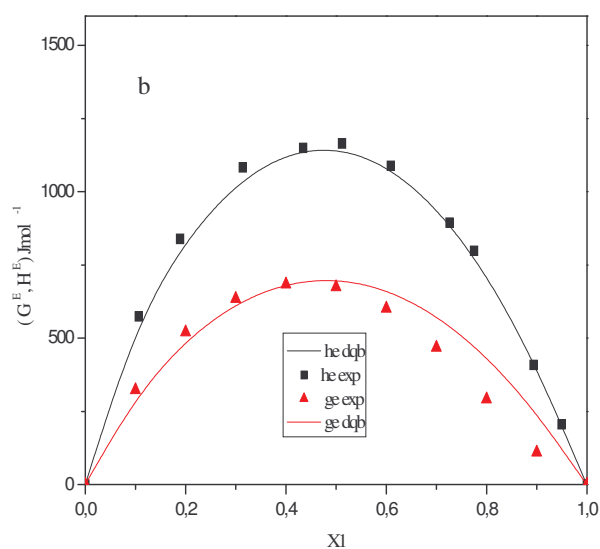
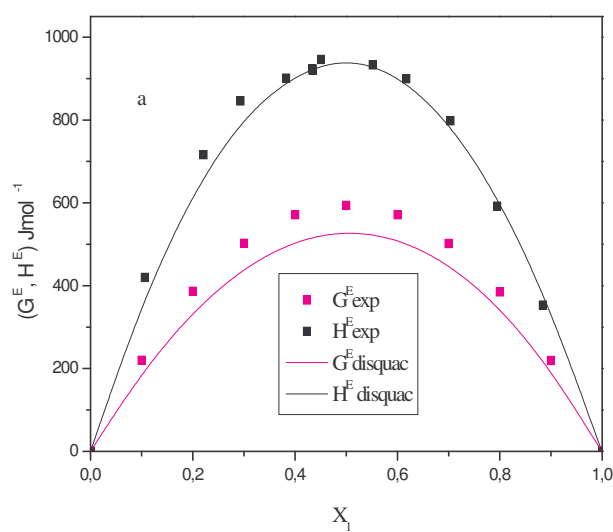


Figure 12(a, b) : Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires a) 2,6-lutidine (1) +hexane, b) 3,5-lutidine (1) +hexane à $T = 303.15K$

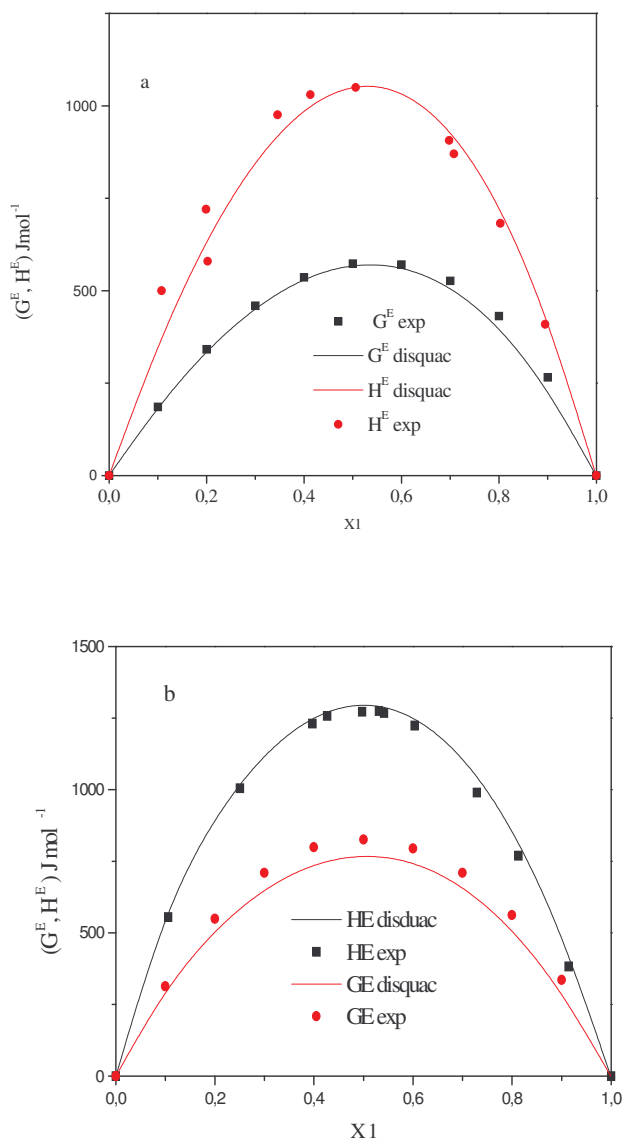


Figure 13 (a, b) : Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires a) 2,6-lutidine (1) + octane, b) 3,5-lutidine (1) + octane à $T = 303.15\text{K}$

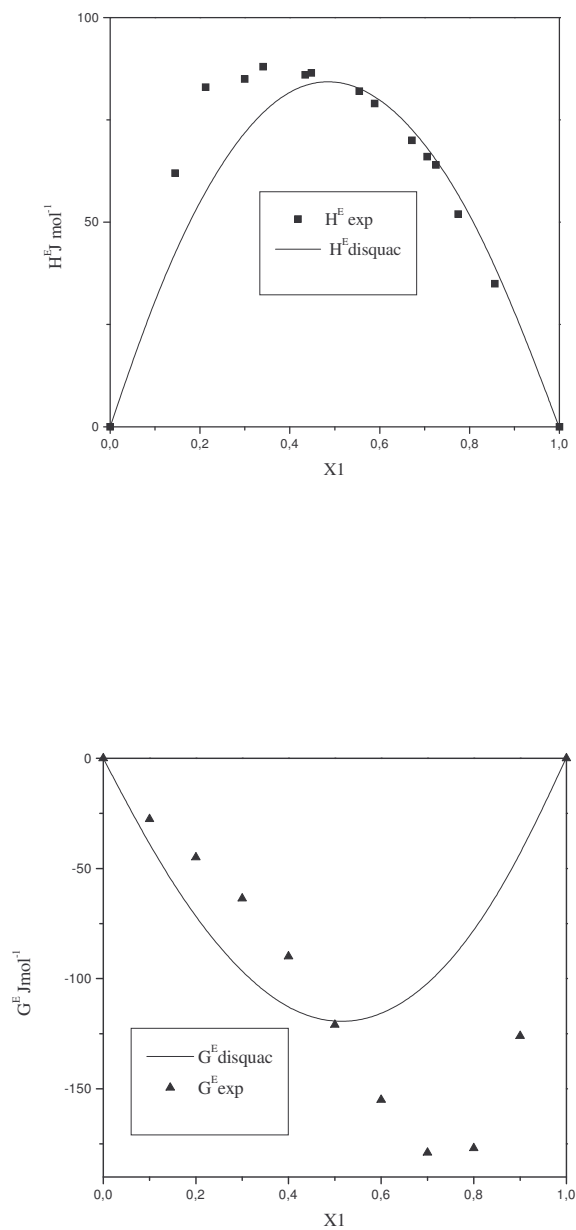


Figure 14 : Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires 2,6-lutidine (1) toluène à $T = 303.15\text{K}$

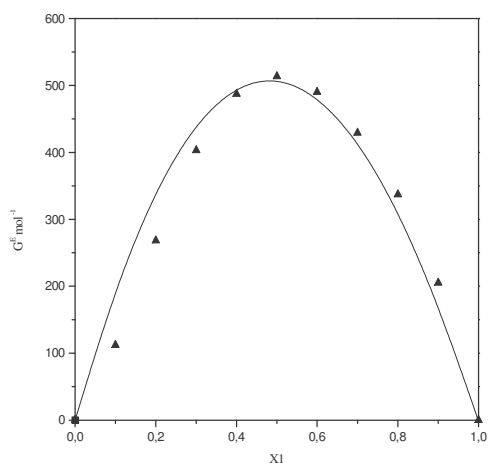
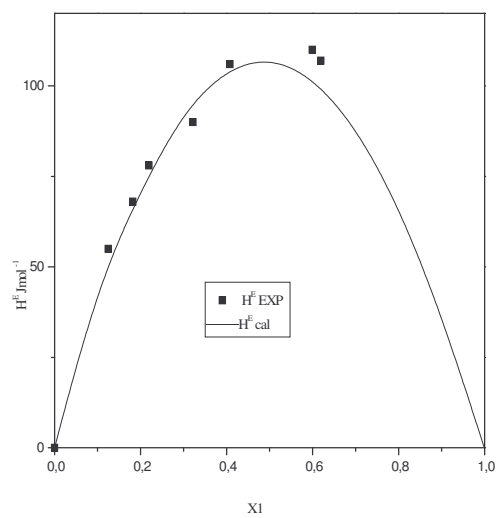


Figure 15: Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires 3,5-lutidine (1) toluène à $T = 303.15\text{K}$

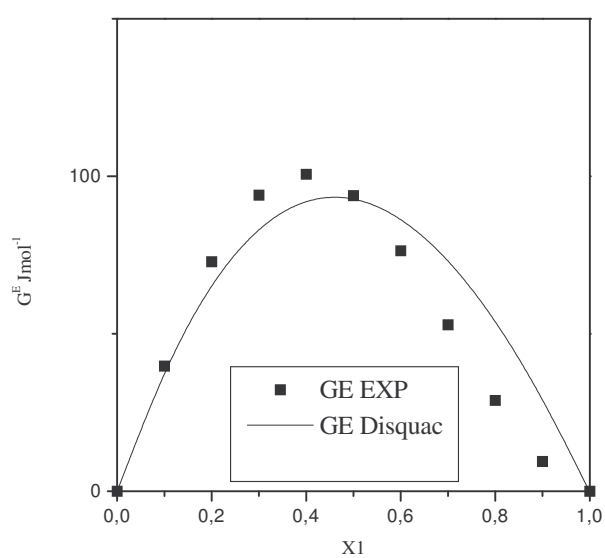
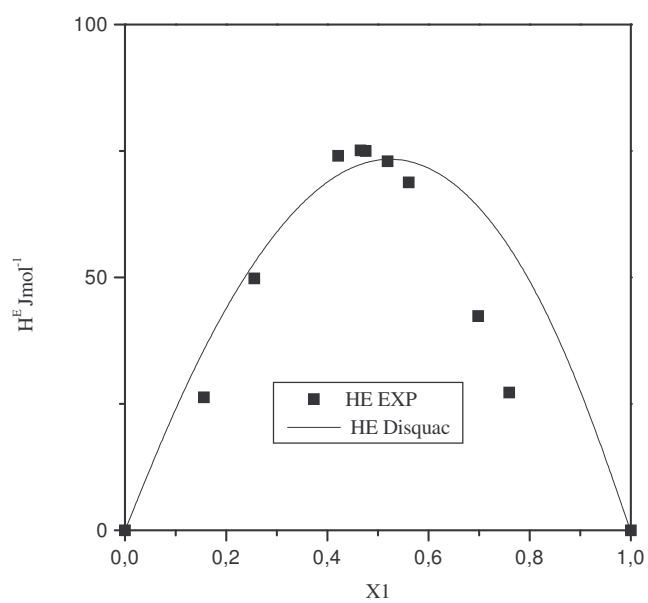


Figure 16: Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires methylpyrazine (1) toluène à $T = 303.15K$

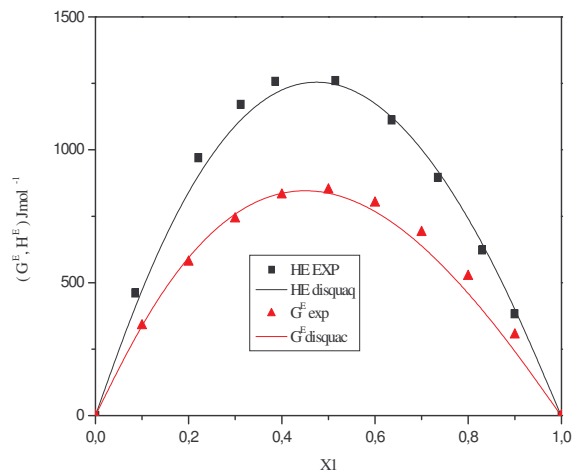
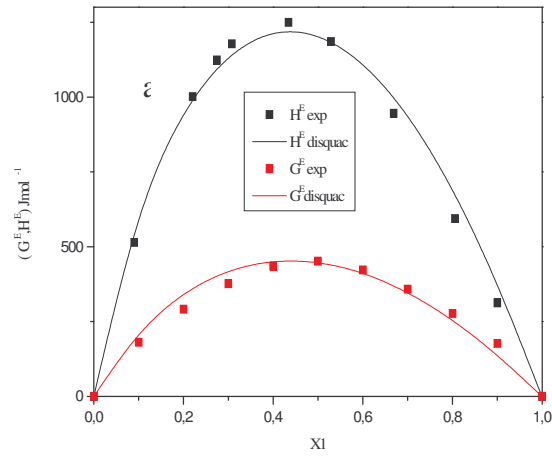


Figure 17 (a, b): Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires : a 2,6-lutidine (1) +cyclohexane (2) b : 3,5-lutidine (1) +cyclohexane (2) à $T = 303.15K$

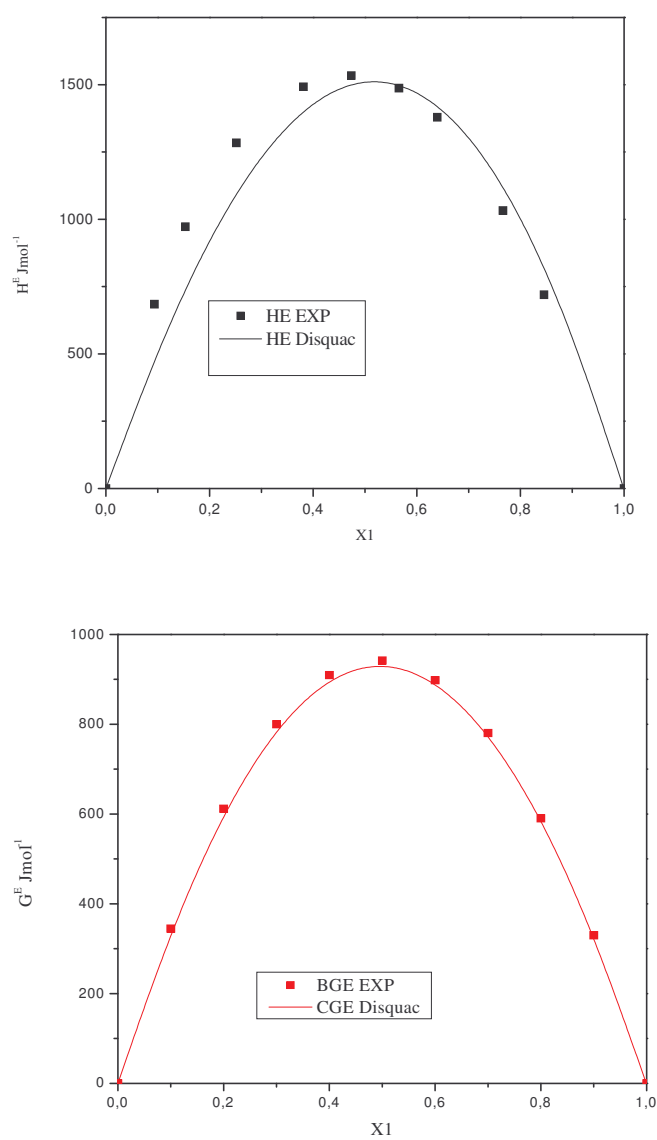


Figure 18: Comparaison de l'enthalpie libre d'excès G^E l'enthalpie d'excès H^E expérimentales avec celles calculées par le modèle disquac pour les binaires methylpyrazine (1) +cyclohexane (2) à $T = 303.15\text{K}$

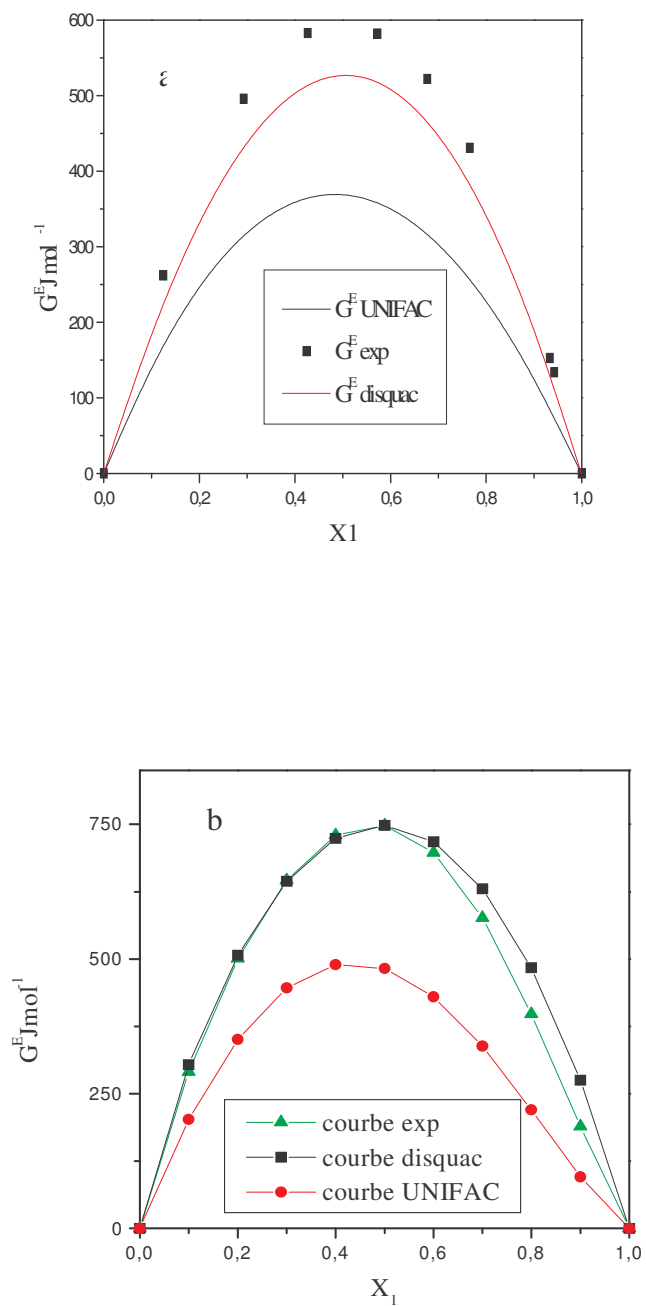
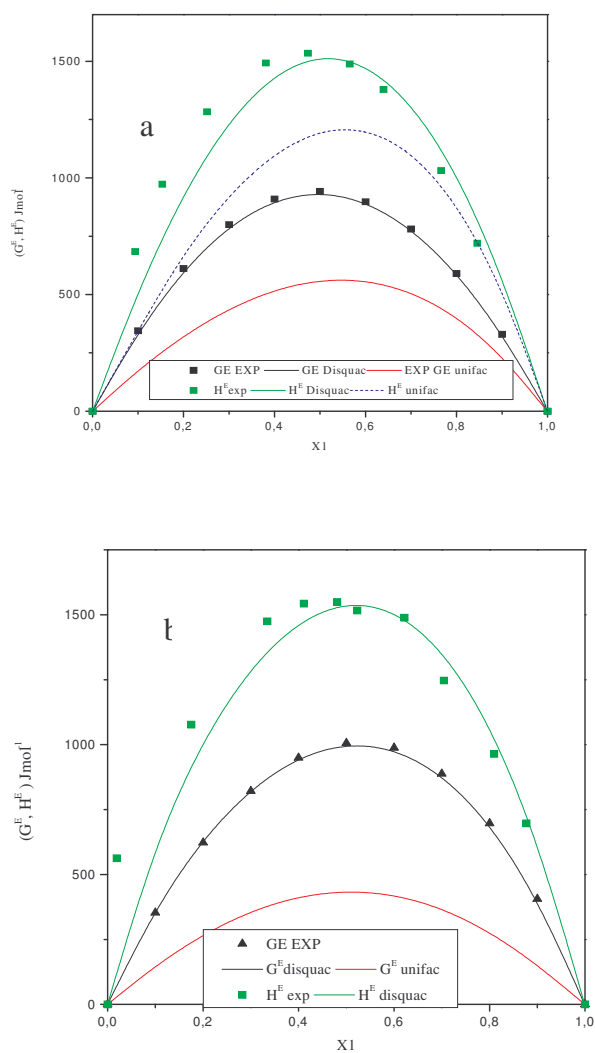


Figure 19 : Comparaison entre les enthalpies molaires d'excès, les enthalpies libres molaires d'excès expérimentales et calculées par Disquac et Unifac pour a : 2,6-lutidine +hexane
b :3,5-lutidine +heptane



Figures 20 : Comparaison entre les enthalpies molaires d'excès, les enthalpies libres molaires d'excès expérimentales et calculées par Disquac et Unifac, pour a : methylpyrazine + heptane- b : methylpyrazine +cyclohexane

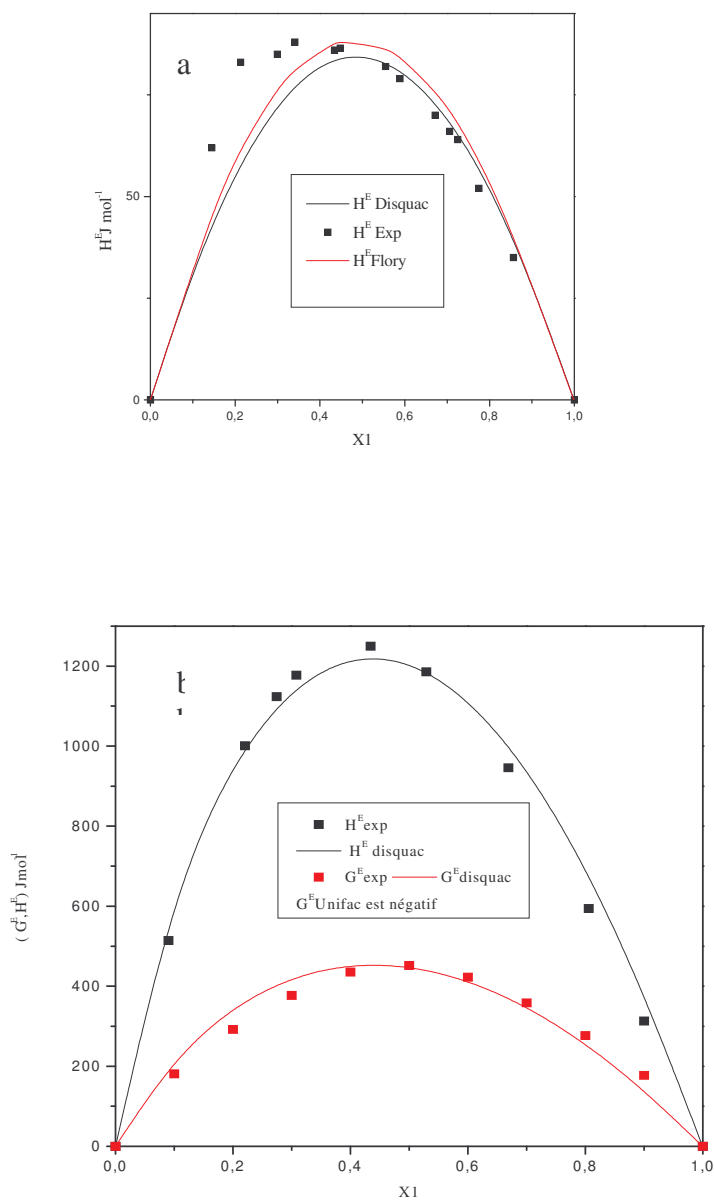


Figure 21 : Comparaison entre les enthalpies molaires d'excès, expérimentales et calculées
 -a) par le modèle de flory (P.FP) et Disquac pour 2,6-lutidine+toluène
 -b) par le modèle Disquac et Unifac pour 2,6-lutidine + cyclohexane

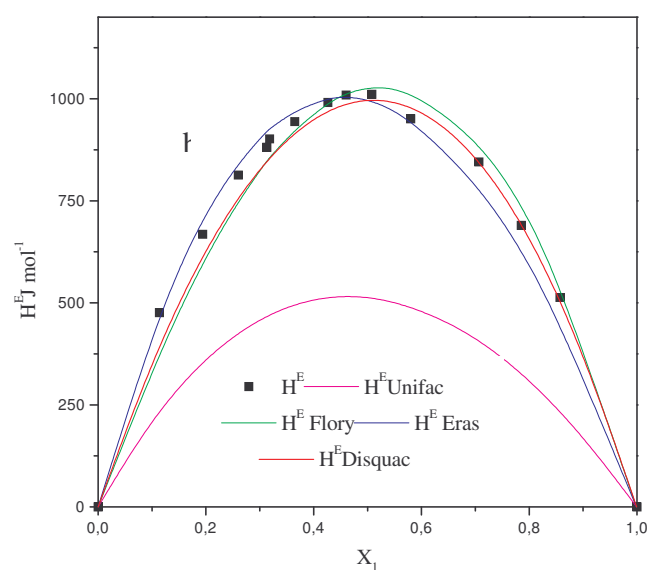
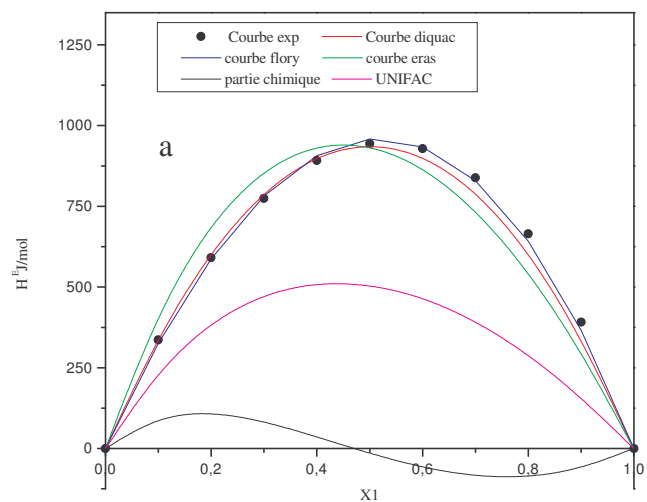


Figure 22 : Comparaison entre l'enthalpie molaire d'excès expérimentale et celle obtenue par les différents modèles théoriques pour a : 2,6-lutidine+hexane
b : 2,6-lutidine+heptane

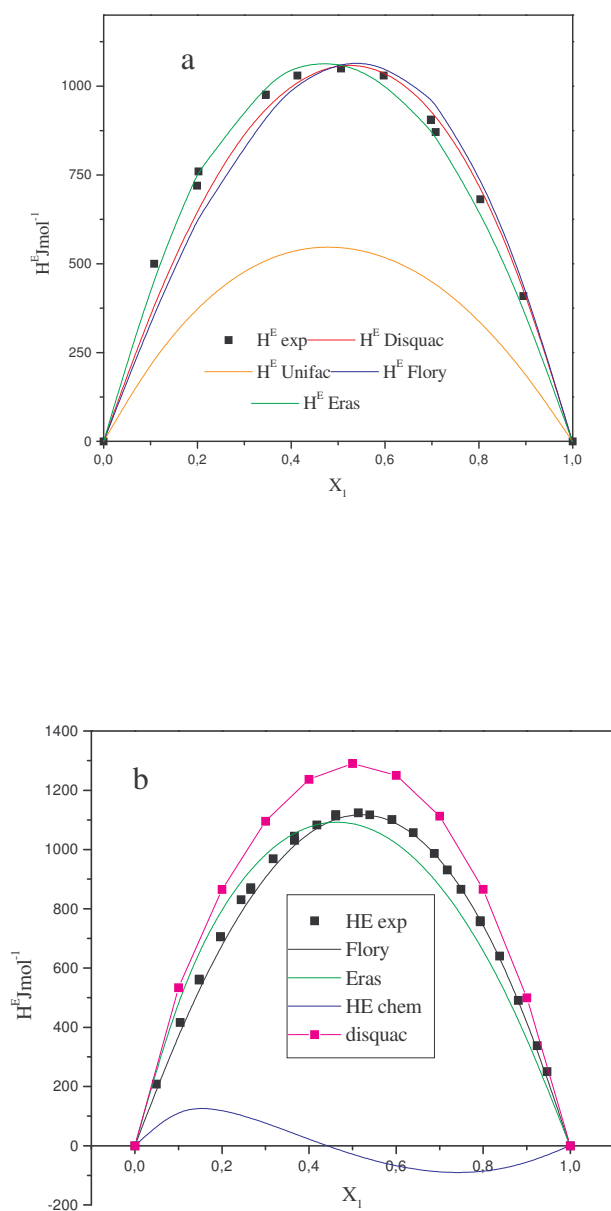


Figure 23 : Comparaison entre l'enthalpie molaire d'excès expérimentale et celle obtenue par les différents modèles théoriques pour a : 2,6-lutidine+octane
 b : β -picoline+hexane

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis d'apporter de nouvelles valeurs expérimentales de haute précision et dans un large domaine de température pour les équilibres liquide-vapeur de treize systèmes binaires à savoir la 2,6-lutidine (1) et 3,5-lutidine (1) + hexane (1) ,+ heptane, + octane, +cyclohexane et + toluène ; 2-methylpyrazine (1) +heptane, +cyclohexane et + toluène. Nous avons également des données calorimétriques originales pour la majorité des systèmes binaires étudiés. Ces résultats présentent un intérêt pratique pour palier aux manques de données d'équilibre entre phases, et un intérêt théorique pour corrélérer et prévoir les propriétés thermodynamiques à l'aide des modèles statistiques telles que les méthodes de contribution de groupe

L'application du modèle Disquac nous a permis d'interpréter les écarts à l'idéalité, observé pour l'ensemble des systèmes étudiés, en terme d'interaction dispersives et quasichimiques. Nous avons noté que ces paramètres sont liés à la géométrie de la molécule (moment dipolaire). Ils sont également sensibles à l'environnement des groupements considérés (effet de proximité).

Par ailleurs nous avons calculé les enthalpies libres molaires d'excès et les enthalpies d'excès, de ces mêmes systèmes binaires, par le modèle UNIFAC dans sa version Dortmund. Nous constatons que ce modèle reproduit moins bien ces grandeurs d'excès.

L'application des modèles (PFP) et ERAS n'a été faite que pour certains systèmes binaires dont les paramètres thermodynamiques sont disponibles.

Cette étude nous a permis de prendre conscience de la complexité des interactions présentes dans les mélanges contenant la pyridine ou ses dérivés. Une étude plus approfondie de ces interactions par des méthodes d'analyse spectroscopiques est nécessaire pour pouvoir connaître la nature et l'intensité de ces dernières.

- [1] - **M. R. Tiné, H. V. Kehiaian**, Fluid Phase Equilibria, **1987**, 32, 211-248
- [2] - **Weidlich, U.; Gmehling, J.** Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 1372-1381
- [3] - **P.J. Flory, R. A Orwol et A.Vrij**, J. Amer. Chem. Soc., **1964**, 86, 3507-3515
- [4] - **P.J. Flory**, J. Amer. Chem. Soc. **1965**, 87, 1833
- [5] - **A. Abe and P.J. Flory**, J. Amer. Chem. Soc., **1965**, 87, 1838
- [6] - **E. Eichinger and P.J. Flory**, Trans. Faraday Soc., **1968**, 64
- [7] - **H. Funke, M. Wetzel and A. Heintz**, Pure & Appl. Chem., **1989**, 61 (8), 1429-1439,
- [8] - **A. Heintz**, Ber Bunsenges. Phys. Chem., **1985**, 89, 172-181
- [9] - **O. Redlich and A. T. Kister**, Ind. Eng. Chem. **1948**, 40, 345
- [10] **P. O. Dunstan**, Thermochim Acta , **2004**, 419, 89-96
- [11] - **A. Tazrouti, S. Rahal, J. Ph. Somillion**, J Chem. Research, **1994**, 1, 0101- 0119.
- [12] - **P. So-Jin, K. Hyun-Hee, H. Kyu-Jin**; Fluid Phase Equilibria . **2001**, 180, 361-373
- [13] - **A. Blondel-Tellouk, H. Loiseleur, A. Barreau, E. Behar, J. Jose**, Fluid Phase Equilibria . **1995**, 110, 315-339
- [14] - **J. A. Barker**, Austr. J. Chem. **1953**, 6, 207
- [15] - **H. G. Rackett** , J. Chem. Eng. Data, **1970**, 15, 514
- [16] - **W. V. Steele, R. D. Chirico, A. Nguyen, and S.E . Knipmeyer**, J. Chem. Thermodyn. **1995**, 27, 311-334
- [17] - **C. Tsonopoulos**, J. AICHE . **1974**, 20, 263
- [18] - **C. Tsonopoulos**, J. AICHE . **20 (1975) 827**
- [19] - **K. N. Marsh**, Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A 1 **1973**, 1-3.
- [20] - **J.S. Rowlinson, F.L. Swinton**, Liquids and Liquid Mixtures, 3rd edn., Butterworth, London, **1982**, p. 183
- [21] - **B. smeniuk and T. Kasprzycka-Guttman** J. Chem. Thermodyn. **1988**, 20, 1427-1431
- [22] - **H. Wilczura, T. Kasprzycka-Guttman, M. Jarosz-Jarszewska and A. Myslinski**, J. Therm. Anal., **1995**, 45, 751-759.

Références bibliographiques

- [23] - **H. V. Kehiaian**, Fluid Phase Equilibria, **1983**, 13, 243-252

- [24] - **H. V. Kehiaian**, Pure Appl. Chem. **1985**, 57, 15-30
- [25] - **H. V. Kehiaian, J.-P.E. Grolier, G.C. Benson**, J. Chim. Phys. **1978**, 15, 1031- 1041
- [26] - **E. Guggenheim**, A. Mixtures, Clarendon Press, Oxford. **1952**
- [27] - **J. A. Barker, F. Smith**, J. Chem. Phys. **1954**, 22, 375
- [28] - **A. Bondi**, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, New York, 1968.
- [29] - **S. Skjold-Jorgensen., B. Kolbe., J. Gmehling., P. Rasmussen**, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1979**, 18, 714-722
- [29] - **S. Skjold-Jorgensen., P. Rasmussen., A. Fredenslund**, Chem. Eng. Science. **1982**, 37, 99-111
- [31] - **R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling**, **1986** The properties of gases and liquids. Forth Edition. McGraw-Hill Book Company
- [32] - **R.P. Danner ., T. E. Dober** , Manual for predicting chemical process design. Data. Design Institute for Physical Properties Data. **1986**, American Institute of Chemical Engineers, Newyork.
- [33] - **Aa. Fredenslund,; Jones, R. L.; J. M. Prausnitz, Group-Contribution** Estimation of activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, J. Aiche. **1975**, 21, 1086-1099
- [34] - **M. Herskowitz .; M. Gottlieb** 1981 Ind. Eng .Chem. Process Des. Dev. ,20 : 407
- [35] - **J. Gmehling., P. Rasmussen., A. Fredenslund.** Ind. Eng. Chem. Des. Dev. **1982**, 21, 118-127
- [36] - **E.A. Macedo ; M.E. Soares et A.G. Medina**, Fluid phase Equilibria , **1986**, 31, 117-122
- [37] - **D.Tiegs, J. Gmehling., P. Rasmussen., A. Fredenslund** , Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1987**, 26, 159-161
- [38] - **R.S. Barr et Newsham , D.M.T.** **1987** Fluid phase Equilibria , 35, 207 - 215
- [39] - **B. L. Larsen, P. Rasmussen., A. Fredenslund**, Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 2274-2286
- [40] - **J.C Bastos ; Soares ; M.E. Medina ,A.G.,** Ind. Eng. Chem. Res. **1988**, 27, 1269 – 1277

Références bibliographiques

- [41] - **H. K. Hansen.; P. Rasmussen,; Aa.Fredenslund,; M. Schiller,; J. Gmehling**, Ind. Eng. Chem. Res. **1991**, 30, 2352-2355
- [42] - **J. Gmehling, Jiding Li, and Martin Schiller**, Ind. Eng. Chem. Res . **1993**, 32, 178-193
- [43] - **I. Kikic, P. Alessi, P. Rasmusen, A. Fredenslund**, The can. J. Chem. Eng ,**1980**, 58, 253-258

- [44] - **I. Prigogine**, 1957, Molecular Theory of Solutions. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 448p
- [45] - **C. B. Kretschmer, R. Weibe**, J. Chem. Phys, **1954**, 22, 1697
- [46] - **H. Renon, J. M. Prausnitz** , Chem. Eng. Sci. **1967**, 22, 299
- [47] - **H. V. Kehiaian**, Bull. Acad. Pol. Sci. **1968**, 16, 165-170
- [48] - **H. V. Kehiaian, A. J. Treszanowcz**, Bull. Acad. Pol. Sci. **1968**, 16, 171-175
- [49] - **A. Ait-Kaci**, thèse de doctorat d'état ès-sciences Lyon **1982**
- [50] - **J. Jose ; Michou-Saucet, M. A. ; C. Michou-Saucet**, Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A **1988**, 1 39
- [51] - **P. R. Garrett; J. M. Pollock**, J. Chem. Thermodyn, **1971**, 3 135-141.
- [52] - **R ;Kechavarz, J.P. Dubes, . ; H. Tachoire.**, Int. DATA Ser., Sel Data Mixtures, Ser. A **1992**, 1, 18-30
- [53] - **A. Michou-Saucet ; J. Jose ; C. Michou-Saucet**. Int. DATA Ser., Sel Data Mixtures, Ser. A, **1986** ,2, 140-145
- [54] - **J.-C. Merlin ; A. Ait-Kaci** ; Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A ,**1981**, 2, 141
- [55] - **S. Warycha**. J. Chem. Eng. Data ;**1993** , 38, 274-276
- [56] - **H. Ben-makhlouf – Hakem; A. Ait-Kaci; J. Jose** , Fluid Phase Equilibria ; **2005**, 232, 189-206
- [57] - **A. Cannas, B. Marongio, S. Porcedda**, Thermochim Acta. **1998**, 311 1-19
- [58] - **J. A. Gonzalez, J. C. Cobos, I. G. De la Fuente**, J. Mol. liquids. **2004**, 115, 93-103
- [59] - **W. Woyciki, K. W. Sadowska** , Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim XVI n° 6. **1968** .
- [60] - **H. Ben-makhlouf–Hakem; A. Ait-Kaci; J. Jose**, Fluid Phase Equilibria, **2006**, 242, 1-9

Références bibliographiques

- [61] - **A. Ait-Kaci ; H.V.Kehiaian**, Int. DATA. Ser., Sel. Data Mixtures, Ser A ,**1985**, 1, 51
- [62] - **M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. P. Healy, J. J. P. Stewart**, J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 3902
- [63] - Chem 3D Ultra 5.0, Avril, 1999; **J.J.P. Stewart**, CS MOPAC PRO, (Fujitsu, Ltd, **2001**
- [64] - **T. Kasprzycka -Guttman and H.Wilczura**, Thermochim. Acta, **1992**, 209, 25-30
- [65] - **T. Kasprzycka-Guttman and H.Wilczura**, Thermochim. Acta, **1992**, 198, 405-412
- [66] - **T. Kasprzycka-Guttman and H.Wilczura**, Thermochim. Acta, **1991**, 184, 321-327

- [67] - H. Wilczura , T. Kasprzycka-Guttman , E. Megiel, *Thermochim. Acta*, **1996**, 274 , 53-59
- [68] - J.J Abe, K. Nakanishi and H. Touhara, *J. Chem. Thermodyn.*, **1978**, 10, 483
- [69] - R.K. Nigam, P.P. Singh, Sadhna Aggrwal and S.P. Sharma *Fluid Phase Equilibria* ,**1984**, 16, 25-39.
- [70] - R. K. Nigam, Sadhna Aggarwal and S.P. Sharma, *Fluid Phase Equilibria* ,**1984**, 16 25-39
- [71] - E. Megiel, T. Kasprzycka-Guttman, A. Jagielska, L. Wroblewska, *J. Mol. Structure*. **2001**, 569, 111-119
- [72] - P.P. Singh and D.V.Verma *Thermochim. Acta*, **1975**, 13, 89-92
- [73] - H. Wilczura- Wanichnik, E. Megiel and T. Kasprzycka-Guttman *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 1514-1516
- [74] - T.K.K. Srinivasan , J. Gowri Krishna, J. Sobhanadri, *J. Mol. Liquids* . **1983**, 26, 177-189
- [75] - Nitish K. Sanyal., S. Srivastava., Ananda Devi., T. Nath, *J. Mol. Spectroscopy*. **1979** 78, 335-336
- [76] - R. David. Lide , *Hand Book of Chemistry and Physics* 84th Edition **2003/2004**