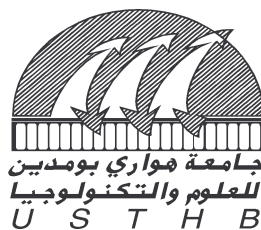


N° d'ordre : 05/2004-M/CH



Université des Sciences et de la Technologie « HOUARI BOUMEDIENE »  
Faculté de Chimie

## *Thèse*

*Présentée*

*Pour l'obtention du diplôme de*

*Magister en Chimie*

*Spécialité : Chimie physique et théorique*

Par : **HARKOUKEN Mehenni**

## *Thème*

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MELANGES  
TERNAIRES D'HYDROCARBURES  
ALIPHATIQUES.CYCLIQUES . AROMATIQUES

*Soutenue le 24 / 06 / 2004 devant la commission d'examen composée de :*

<i>M.M GUERMOUCHE</i>	<i>Moulay Hassan</i>	<i>Professeur (USTHB)</i>	<i>Président</i>
<i>AIT-KACI</i>	<i>Ahmed</i>	<i>Professeur (USTHB)</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>ROGALSKI</i>	<i>Marek</i>	<i>Professeur (U.METZ)</i>	<i>Examineur</i>
<i>YEFSAH</i>	<i>Saïd</i>	<i>Professeur (UMMTO)</i>	<i>Examineur</i>
<i>DAHMANI</i>	<i>Aomar</i>	<i>Maître de conférences(USTHB)</i>	<i>Examineur</i>

## *Dédicaces*

*A la mémoire de mon père et de mon beau père*

*A ma mère*

*A ma femme et mes enfants*

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Thermodynamique et de Modélisation Moléculaire de La Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène Bab Ezzouar Alger , sous la direction de Monsieur le professeur AIT-KACI Ahmed que je remercie grandement pour son soutien , ses orientations et ses encouragements pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur Moulay Hassan GUERMOUCHE de l'U.S.T.H.B pour avoir accepté d'examiner ce travail et présider mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Marek ROGASKI , professeur à l'université de METZ , Monsieur Said YEFSAH , professeur à l'université de TIZI OUZOU et Monsieur Aomar DAHMANI , maître de conférence à l'U.S.T.H.B pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à l'examen de ce travail et pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury.

Je tiens à témoigner ma très grande reconnaissance à Monsieur Aomar DAHMANI, maître de conférence à l'U.S.T.H.B pour son aide très précieuse dans le calcul et le lissage des courbes.

Je remercie aussi tous les collègues du laboratoire qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également aux responsables et plus particulièrement à Monsieur BOUZETINE de l'annexe de l'institut algérien du pétrole (I.A.P) Dar El Beida ALGER où j'ai réalisé les mesures de densités.

# SOMMAIRE

	Page
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>I-1 : Introduction</b>	2
<b>I-2 : Produits utilisés</b>	2
<b>I-3 : Détermination de l'enthalpie molaire d'excès</b>	3
<b>I-3-1 : Principe de la méthode</b>	3
<b>I-3-2 : Appareillage</b>	
<b>I-3-2-a : Equation fondamentale du calorimètre</b>	3
<b>I-3-2-b : Mesure de la quantité de chaleur</b>	4
<b>I-3-2-c : Etalonnage "Effet Joule"</b>	5
<b>I-3-2-d : Calcul de la chaleur molaire d'excès</b>	5
<b>I-3-3 : Mode opératoire</b>	5
<b>I-3-4 : Calcul de la chaleur molaire d'excès des systèmes ternaires</b>	6
<b>I-3-5 : Résultats expérimentaux</b>	6
<b>I-3-5-a : Systèmes binaires</b>	6
<b>I-3-5-b : Systèmes ternaires</b>	7
<b>I-4 : Détermination du volume molaire d'excès</b>	21
<b>I-4-1 : Appareillage</b>	21
<b>I-4-1-a : Description du densimètre</b>	21
<b>I-4-1-b : Principe du densimètre</b>	21
<b>I-4-1-c : Contrôle du densimètre</b>	22
<b>I-4-2 : Mode opératoire</b>	22
<b>I-4-3 : Résultats expérimentaux</b>	22
<b>I-4-3-a : Systèmes binaires</b>	23
<b>I-4-3-b : Systèmes ternaires</b>	23
<b>I-4-4 : Conclusion</b>	40

## PARTIE THEORIQUE

<b>II: Exposé des théories du réseau rigide , de Flory et de Chao</b>	
<b>II-1 : Introduction</b>	<b>41</b>
<b>II-2 : Théorie du réseau rigide</b>	<b>42</b>
<b>II-2-1 : Modèle de mélange liquide , fonction de partition</b>	<b>42</b>
<b>II-2-2 : Energie libre ,entropie et énergie molaires configurationnelles</b>	
Grandeurs partielles molaires	46
<b>II-2-3 : Energie libre, entropie et énergie molaires d'excès</b>	<b>48</b>
<b>II-2-4 : Energie libre et entropie d'interéchange</b>	<b>49</b>
<b>II-2-5 : Application aux mélanges réels.</b>	<b>50</b>
<b>II-2-6 : Approximation zéro</b>	<b>51</b>
<b>II-3 : Théorie de FLORY</b>	<b>53</b>
<b>II-3-1 : Modèle de mélange liquide , fonction de partition</b>	<b>53</b>
<b>II-3-2 : Equation d'état</b>	<b>55</b>
<b>II-3-3 : Paramètres caractéristiques des constituants purs</b>	<b>55</b>
<b>II-3-4 : Paramètres caractéristiques des mélanges</b>	<b>56</b>
<b>II-3-5 : Energie libre ,entropie et énergie molaires configurationnelles ;</b>	
Grandeurs partielles molaires	57
<b>II-3-6 : Energie libre, entropie et énergie molaires d'excès</b>	<b>58</b>
<b>II-3-7 : Volumes molaire d'excès</b>	<b>59</b>
<b>II-3-8 : Energie libre et entropie d'interéchange</b>	<b>59</b>
<b>II-3-9 : Application aux mélanges réels</b>	<b>60</b>
<b>II-4 : Théorie de CHAO</b>	<b>63</b>
<b>II-4-1 : Modèle de mélange liquide , fonction de partition</b>	<b>63</b>
<b>II-4-2 : Equation d'état</b>	<b>65</b>
<b>II-4-3 : Paramètres caractéristiques des constituants purs</b>	<b>65</b>
<b>II-4-4 : Paramètres caractéristiques des mélanges</b>	<b>66</b>
<b>II-4-5 : Energie libre ,entropie et énergie molaires configurationnelles.</b>	
Grandeurs partielles molaires	67
<b>II-4-6 : Energie libre, entropie et énergie molaires d'excès</b>	<b>68</b>
<b>II-4-7 : Volumes molaire d'excès</b>	<b>69</b>
<b>II-4-8 : Energie libre et entropie d'interéchange</b>	<b>69</b>
<b>II-4-9 : Application aux mélanges réels</b>	<b>69</b>

## CHAPITRE III

### Application des théories du réseau rigide , de Flory et de Chao aux calculs de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès de mélanges ternaires .

<b>III-1</b> : : Application de la théorie du réseau rigide dans l'approximation zéro pour le calcul de l'enthalpie molaire d'excès	71
<b>III-1-1</b> : Introduction	71
<b>III-1-2</b> : Paramètres géométriques	71
<b>III-1-3</b> : Paramètres thermodynamiques	71
<b>III-1-4</b> : Calcul de l'enthalpie molaire d'excès	72
<b>III-2</b> : Application des théories de FLORY et de CHAO pour le calcul de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès	72
<b>III-2-1</b> : Paramètres caractéristiques	72
<b>III-2-2</b> : Paramètres thermodynamiques	
<b>III-2-3</b> : Calcul de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès dans la théorie de FLORY.	74
<b>III-2-3-a</b> : Enthalpie molaire d'excès	74
<b>III-2-3-b</b> : Volume molaire d'excès	75
<b>III-2-4</b> : Calcul de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès dans la théorie de CHAO	75
<b>III-2-4-a</b> : Enthalpie molaire d'excès	75
<b>III-2-4-b</b> : Volume molaire d'excès	77
<b>III-3</b> : Résultats théoriques	78
<b>III-3-1</b> : Systèmes binaires	78
<b>III-3-2</b> : Systèmes ternaires	78
<b>III-4</b> : Conclusion	78
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	99
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	100
<b>SYMBOLES ET INDICES</b>	111

Introduction générale :

L'étude thermodynamique des mélanges de substances organiques présente un intérêt pratique et théorique considérable. L'intérêt pratique est lié à l'importance des grandeurs thermodynamiques dans l'élaboration des procédés industriels relatifs à la préparation, la séparation et la purification des substances. Quant à l'intérêt théorique de l'étude thermodynamique, il apparaît lorsque les propriétés sont interprétées à l'aide de modèles thermodynamiques statistiques reliant ces propriétés à la structure des substances et aux interactions moléculaires.

Des études dans la littérature ont montré que la méthode des contributions de groupes est utilisée pour prédire les propriétés thermodynamiques des substances organiques [1,2].

L'enthalpie d'excès consécutive au mélange de deux liquides A,B résulte essentiellement des effets endothermique et exothermique. L'effet endothermique est dû à la disparition des interactions de type A-A et l'effet exothermique à l'établissement d'interaction de type A-B. D'autres effets peuvent s'ajouter tels que l'effet de volume libre exothermique relatif à la différence de l'état d'expansion des molécules ; l'effet endothermique découlant de la destruction de l'ordre des molécules à longue chaîne par des molécules globulaires : effet Patterson [3-6] ; l'effet Wilhelm[7], provoqué par un changement de conformation des molécules en chaîne.

Le présent travail fait partie d'un vaste programme de recherche sur les mélanges binaires et ternaires de substances organiques polaires et apolaires, entrepris dans notre laboratoire. Dans notre étude, nous allons traiter des systèmes ternaires constitués à partir des hydrocarbures : n.octane, cyclohexane , benzène et du tétrachlorure de carbone.

Cette étude est divisée en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous avons déterminé expérimentalement l'enthalpie et le volume, molaires d'excès des systèmes ternaires et des systèmes binaires correspondants. Dans le deuxième, sont exposées les théories du réseau rigide, de Flory et de Chao et dans le troisième, sont appliquées ces théories pour le calcul prévisionnel de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès. La théorie du réseau rigide dans l'approximation zéro est quant à elle appliquée pour le calcul de l'enthalpie molaire d'excès des systèmes étudiés.

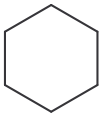

## I – 1 Introduction :

Cette partie porte sur la détermination expérimentale des enthalpies et des volumes, molaires d'excès de quatre mélanges ternaires et des mélanges binaires correspondants constitués à partir des substances organiques apolaires et homogènes suivantes : le cyclohexane, le n.octane, le benzène et le tétrachlorure de carbone. Les enthalpies molaires d'excès sont déterminées par la méthode calorimétrique Calvet [8] en utilisant le microcalorimètre à retournement C80 Setaram (France) et les volumes molaires d'excès sont obtenus par la méthode densitométrique en utilisant un appareil à tube vibrant (densimètre Anton Paar DMA 45 ).

## I – 2 Produits utilisés :

Les produits utilisés présentent des puretés supérieures à 99% et n'ont pas subi de purification supplémentaire. Ces produits sont regroupés dans le tableau 1.

**TABLEAU 1**

Produit	Formule	Origine	Pureté (%)
Cyclohexane		RIEDEL- DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER	>99
n.Octane	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$	RIEDEL DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER	>99
Benzène		FLUKA CHEMIKA	>99.5
Tétrachlorure de carbone	$\text{CCl}_4$	RIEDEL DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER	>99

### **I-3 Détermination des enthalpies molaires d'excès :**

#### **I-3-1 Principe de la méthode :**

Pour mesurer les enthalpies molaires d'excès, nous avons utilisé un calorimètre à flux qui permet d'enregistrer en fonction du temps le flux de la chaleur totale, perdue ou absorbée par le système sous la forme d'une force électromotrice qui lui est directement proportionnelle.

#### **I-3-2 Appareillage :**

L'appareil utilisé pour mesurer les enthalpies molaires d'excès des mélanges binaires et ternaires faisant l'objet de notre étude est un calorimètre à flux de type C80 Setaram.

Cet appareil se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant une base rectangulaire (figure1). Au centre de l'appareil se trouvent des fluxmètres et deux puits pouvant accueillir l'un ou l'autre des cellules de référence ou de mesure. Par ailleurs, l'appareil est muni d'un dispositif de retournement pour assurer le mélange et est relié à une armoire électronique comprenant : un nanovoltmètre, un intégrateur ITC, un amplificateur, un régulateur de température PID et un dispositif d'étalonnage par effet Joule. Les cellules sont en acier inoxydable et peuvent servir dans une large gamme de températures allant jusqu'à 200°C. Cette valeur limite de la température est dictée par la résistance des joints. Les cellules peuvent également résister à de fortes pressions de vapeur des réactifs (plus de 10 bars ) en opérant des mesures à des températures élevées. Chaque cellule est constituée de deux compartiments séparés par un opercule(figure 2).

#### **I-3-2-a Equation fondamentale du calorimètre :**

Soit  $W$  la puissance calorifique développée dans la cellule de mesure à l'instant  $t$ . Cette puissance calorifique est en partie perdue sous forme d'un flux de chaleur  $\Phi$  qui sort de la cellule. Ce flux de chaleur est proportionnel à la différence de température  $\Theta_i - \Theta_e = \Theta$  entre les deux enceintes interne et externe de la cellule :  $\Phi = K_1(\Theta_i - \Theta_e) = K_1\Theta$  (1.1). L'autre partie de  $W$  permet d'élever la température de l'enceinte interne de  $d\Theta_i = d\Theta$  en considérant la température de l'enceinte externe constante. En appelant  $\mu$  la capacité calorifique du contenu de l'enceinte interne, la puissance dépensée est égale à :  $\mu d\Theta/dt$  ce qui donne :

$$W = K_1\Theta + \mu d\Theta/dt \quad (1.2)$$

Le nanovoltmètre va indiquer une déviation  $\Delta$  proportionnelle à tout instant à  $\Theta$  soit :

$$\Delta = K_2\Theta \Rightarrow \Theta = \Delta/K_2 \quad (1.3)$$

$$\text{L'équation (1.2) devient : } W = K_1\Delta/K_2 + \mu/K_2 d\Theta/dt \quad (1.4)$$

où  $K_2$  dépend de la sensibilité utilisée.

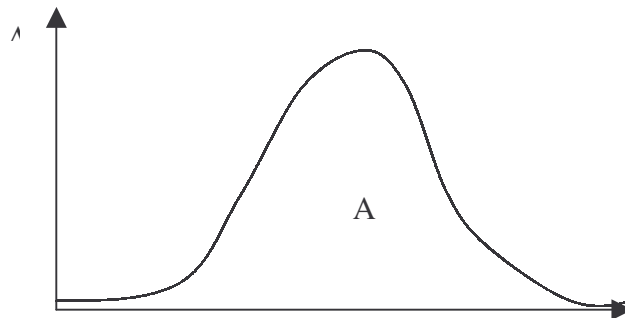
### I – 3-2-b Mesure de la quantité de chaleur :

Le problème consiste à mesurer la quantité de chaleur  $Q$  développée dans la cellule entre deux instants  $t$  et  $t'$ , sachant que  $W(t)$  est le flux thermique échangé entre les milieux interne et externe de la cellule de mesure.

$$Q_t^{t'} = \int_t^{t'} W(t) dt \quad (1.5)$$

D'après l'équation (1.4)  $Q_t^{t'}$  devient :  $Q_t^{t'} = \int_t^{t'} K_1 K_2 \Delta(t) dt + \int_t^{t'} \mu / K_2 d\Delta$  (1.6)

avec  $\int_t^{t'} \Delta(t) dt$  l'aire comprise entre la courbe  $\Delta(t)$  donnant la déviation en fonction du temps et l'axe des temps qui est celui du zéro expérimental ou ligne de base (figure 3). Le terme :  $\int_t^{t'} \mu / K_2 d\Delta$  représente la différence des déviations du nanovoltmètre aux instants  $t$  et  $t'$ . Partant d'une ligne de base à l'instant  $t$  et revenant à la même ligne de base à l'instant  $t'$ , le terme  $\int_t^{t'} \mu / K_2 d\Delta$  s'annule. L'allure du signal dans le cas d'un mélange endothermique est représentée sur la figure (3).



**Figure 3 :** Allure du signal

La chaleur  $Q_t^{t'}$  s'écrit  $Q_t^{t'} = K.A$  (1.7) avec  $K = K_1/K_2$ . Cette chaleur échangée étant très petite, elle sera amplifiée grâce au nanovoltmètre nv 724 équipant le calorimètre C80 Setaram. Le signal amplifié est envoyé sur l'enregistreur donnant la déviation en fonction du temps. Ce signal est en même temps envoyé sur un intégrateur ITC qui le traite directement ce qui permet d'éviter une accumulation d'erreurs liées au matériel. L'intégrateur ITC est associé à des compteurs imprimants adaptés, il assure l'enregistrement numérique des données expérimentales en traduisant l'aire  $A$  en nombre de points sur l'imprimante.

Pour convertir l'aire en chaleur correspondante, il y a lieu de déterminer la constante  $K$  de l'équation (1.7) ce qui se fait par étalonnage "effet Joule".

### **I-3-2-c Effet Joule :**

Le calorimètre C80 Setaram comporte une partie conçue pour l'effet Joule : c'est l'EJP 30. Le principe de l'étalonnage par effet Joule consiste à faire passer un courant  $I$  dans une résistance d'étalonnage  $R_{et}$  connue et de mesurer la différence de potentiel aux bornes de cette résistance ce qui permet de déterminer l'intensité  $I$  du courant.

$$U_1 = R_{et}.I \Rightarrow I = U_1/R_{et} \quad (1.8)$$

Ce même courant  $I$  est envoyé dans la cellule à effet Joule, pendant un temps  $t$  puis on mesure la ddp aux bornes de cette cellule :  $U_2 = R.I$ . La chaleur dissipée dans la cellule est alors :

$$Q = U_2 (U_1/R_{et}).t \quad (1.9)$$

avec  $t$ ,  $U_1$ ,  $U_2$  mesurés et  $R_{et}$  connue.

La chaleur  $Q$  est envoyée dans le nanovoltmètre pour amplification puis sur l'intégrateur qui la traduira en nombre de points. La constante  $K$  est déterminée pour une température  $T$  donnée. Pour  $T = 303.15$  K,  $K$  est égale à  $4,078 \cdot 10^{-3}$  joule/point.

### **I-3-2-d Calcul de la chaleur molaire de mélange :**

$$\text{La chaleur de mélange est donnée par :} \quad \Delta H = K.N \quad (1.10)$$

avec  $K$  constante d'étalonnage et  $N$  nombre de points obtenus sur l'imprimante.

$\Delta H$  est la chaleur de mélange totale. Pour la chaleur de mélange molaire on divise la chaleur totale par le nombre de moles total des constituants du mélange.

### **I-3-3 Mode opératoire :**

Pour la détermination des enthalpies molaires de mélange des systèmes binaires, On place la cellule de référence contenant l'un des produits dans l'un des puits du calorimètre. Dans l'autre puits on introduit la cellule de mesure contenant les deux constituants, l'un étant placé dans le compartiment inférieur de la cellule et l'autre dans le compartiment supérieur. Les deux parties sont séparées par un opercule sur lequel on ajoute quelques gouttes de mercure (dix grammes environ) pour éviter tout contact entre les deux produits avant le mélange d'une part et d'avoir des masses voisines entre les deux cellules de telle sorte que l'équilibre thermique soit atteint dans les meilleurs temps. Une fois l'équilibre thermique établi, on déclenche le retournement pour mélanger les deux produits du système étudié. L'intégration permettant d'obtenir la chaleur mise en jeu lors du mélange des deux constituants est terminée lorsque le nombre de points indiqué par l'imprimante devient constant.

Pour la détermination des chaleurs de mélange des systèmes ternaires, on opère comme suit : on prépare un mélange binaire dont le rapport entre les compositions  $x_1$  et  $x_2$  est connu, on introduit une quantité de ce mélange dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure, ce compartiment est ensuite fermé à l'aide de l'opercule sur lequel on ajoute le mercure. Le troisième constituant est alors placé dans le compartiment supérieur. La cellule de référence contient une quantité de l'un des produits du système ternaire étudié. Une fois l'équilibre thermique établi, on déclenche le système de retournement pour réaliser le mélange.

#### I-3-4 Calcul des chaleurs de mélange des systèmes ternaires :

La chaleur de mélange d'un système ternaire est la somme entre la chaleur molaire mesurée suivant le mode opératoire décrit ci-dessus (chaleur du pseudobinaire) et la chaleur molaire de mélange du système binaire correspondant.

$$h_{123}^E = K.N/n + (1-x_1).h_{12}^E \quad (1.11)$$

avec  $n = n_1 + n_2 + n_3$

et

$$h_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^p A_i (x_1 - x_2)^i \quad (1.12)$$

est le polynôme de type Redlich-Kister [9] déterminé par lissage des valeurs  $h^E$  du système binaire des constituants 1 et 2.

#### I-3-5 Résultats expérimentaux :

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges ternaires et des mélanges binaires correspondants ont été mesurées à 303.15 K.

##### 1-3-5-a Systèmes binaires :

Les six systèmes binaires correspondants aux quatre ternaires sont :

- Cyclohexane(1)+n. Octane(2) ; n.Octane(1)+Benzène(2)
- Cyclohexane(1)+Benzène(2) ; n.Octane(1)+CCl<sub>4</sub> (2)
- Cyclohexane(1)+CCl<sub>4</sub>(2) ; Benzène(1)+CCl<sub>4</sub>(2)

Les valeurs expérimentales des enthalpies molaires d'excès en fonction de la composition du constituant 1 du mélange sont représentées sur les figures (4 à 9) et sont consignées dans les tableaux (2 à 7) . Ces valeurs sont ajustées à l'équation de type Redlich-Kister [9] à p paramètres :

$$h_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^p A_i (x_1 - x_2)^i$$

L'écart standard  $\sigma$  de l'ajustement est donné par la relation :

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (h_{exp}^E - h_{cal}^E)^2}{N - p} \right]^{1/2}$$

avec N le nombre de mesures et p le nombre de paramètres de lissage.

### 1-3-5-b Systèmes ternaires :

Les ternaires faisant l'objet de notre étude sont :

- Cyclohexane(1)+n.Octane(2)+Benzène(3)
- Cyclohexane(1)+n.Octane(2)+CCl<sub>4</sub>(3)
- Cyclohexane(1)+Benzène(2)+CCl<sub>4</sub>(3)
- n.Octane(1)+Benzène(2)+CCl<sub>4</sub>(3)

L'enthalpie molaire d'excès d'un système ternaire s'écrit sous la forme :

$$h_{123}^E = h_m^E + (1 - x_3)h_{12}^E \quad (1.13)$$

où  $h_m^E$  est l'enthalpie molaire d'excès du système pseudobinaire et  $h_{12}^E$  l'enthalpie molaire d'excès du système binaire des composés 1 et 2.

Les valeurs expérimentales des chaleurs de mélange  $h_{123}^E$  sont corrélées par l'équation de type Redlich-Kister [9] suivante :

$$h_{123}^E = h_{12}^E + h_{13}^E + h_{13}^E + (A + Bx_3)x_1x_2x_3 \quad (1.14)$$

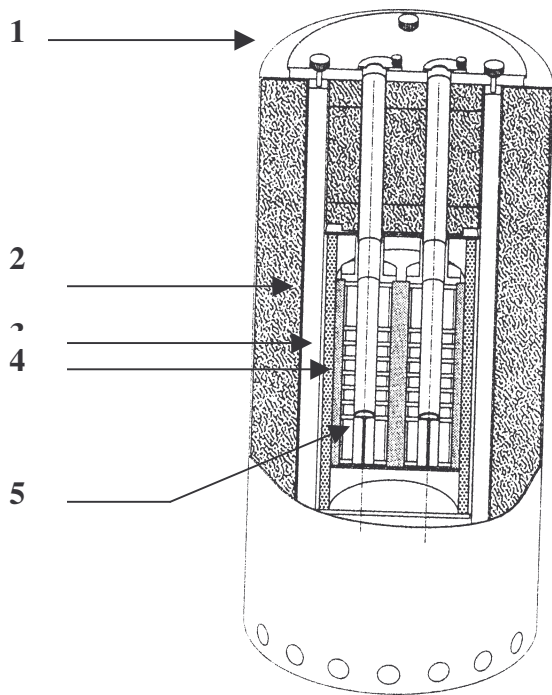
Les paramètres A et B ont été obtenus en lissant les résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés sur l'équation (1.14)

L'écart type est donné par la relation :

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (h_{exp}^E - h_{cal}^E)^2}{N - p} \right]^{1/2} \quad (1.15)$$

où N est le nombre de points expérimentaux et p le nombre de paramètres de lissage.

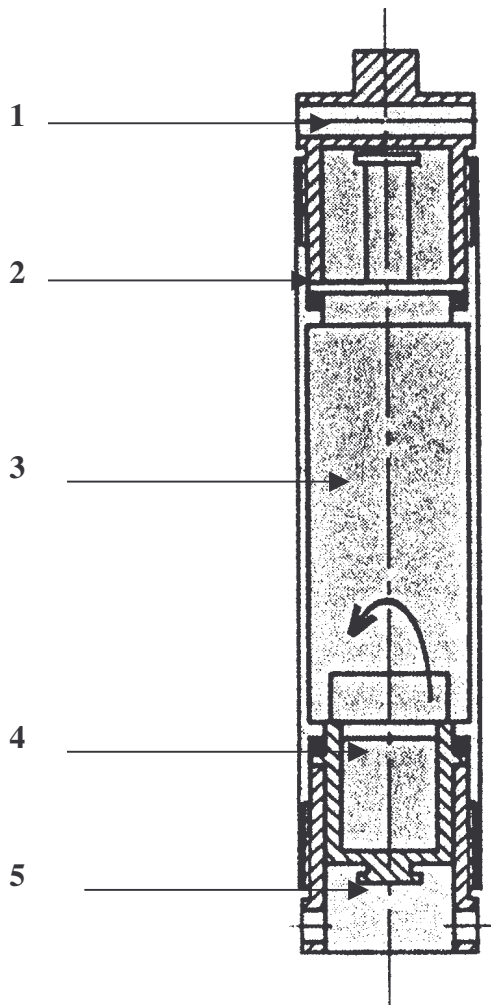
Les résultats expérimentaux de l'enthalpie molaire d'excès des systèmes ternaires sont consignés dans les tableaux (8 à 11) et représentés sur les figures (10 à 17) .



**Figure 1**

Calorimètre

- 1 - Bouchon calorifugé
- 2 - Thermostat
- 3 - Fluxmètre de mesure
- 4 - Sonde à résistance
- 5 - Fluxmètre de référence



**Figure 2**

Cellule de mesure

- 1- Obturateur
- 2- Joint en Téflon
- 3- Compartiment supérieur
- 4- Opercule
- 5- Compartiment inférieur

**TABLEAU 2**

Cyclohexane (1) + n.Octane (2)

( T = 303,15 K )

$X_1$	$h^E_{\text{exp}}(\text{J/mol})$	$h^E_{\text{cal}}(\text{J/mol})$	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,150	98,4	98,4	0,0	0,00
0,300	188,4	185,2	3,2	1,70
0,400	228,0	229,3	-1,3	-0,58
0,494	253,6	255,9	-2,3	-0,90
0,651	256,4	258,8	-2,4	-0,93
0,751	231,1	227,0	4,1	1,79
0,850	163,4	163,6	-0,2	-0,12
$\sigma$	=		2,6	0,75

Paramètres de lissage :

$A_0 = 1028,5 \pm 4,9$

$A_1 = 366,5 \pm 13,2$

**TABLEAU 3**

Cyclohexane (1) + Benzène (2)

( T = 303,15 K )

$X_1$	$h^e_{\text{exp}}(\text{J/mol})$	$h^E_{\text{cal}}(\text{J/mol})$	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,149	420,0	413,0	7,0	1,68
0,250	602,4	606,7	-4,3	-0,71
0,349	726,4	731,9	-5,5	-0,75
0,499	803,9	798,7	5,2	0,64
0,550	790,0	788,7	1,3	0,16
0,651	718,5	720,1	-1,6	-0,23
0,850	399,4	400,1	-0,7	-0,18
$\sigma$	=		4,6	0,54

Paramètres de lissage :

$A_0 = 3194,8 \pm 8,6$

$A_1 = -83,3 \pm 25,1$

**TABLEAU 4**Cyclohexane (1) + CCl<sub>4</sub> (2)

( T = 303,15 K )

X <sub>1</sub>	h <sup>E</sup> <sub>exp</sub> (J/mol)	h <sup>E</sup> <sub>cal</sub> (J/mol)	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,125	73,6	72,0	1,6	2,17
0,250	124,6	122,8	1,8	1,44
0,375	150,0	152,7	- 2,7	-1,80
0,500	160,6	162,1	-1,5	-0,93
0,626	153,2	151,1	2,1	1,37
0,750	119,8	120,3	-0,5	-0,42
0,875	70,5	69,8	0,7	0,99
$\sigma$	=		1,9	1,14

Paramètres de lissage : A<sub>0</sub> = 648,2 +/- 3,6A<sub>1</sub> = -13,4 +/- 9,5**TABLEAU 5**

n.Octane (1) + Benzène (2)

( T = 303,15 K )

X <sub>1</sub>	h <sup>E</sup> <sub>exp</sub> (J/mol)	h <sup>E</sup> <sub>cal</sub> (J/mol)	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,150	609,1	605,8	3,3	0,54
0,249	835,3	836,5	-1,2	-0,14
0,350	953,1	957,8	-4,7	-0,49
0,503	968,8	962,4	6,4	0,66
0,599	871,0	874,7	-3,7	-0,43
0,701	723,3	721,9	1,4	0,19
0,848	409,3	410,3	1,0	-0,24
$\sigma$	=		4,29	0,34

Paramètres de lissage : A<sub>0</sub> = 3856,5 +/- 11,0A<sub>1</sub> = -1117,3 +/- 22,0A<sub>2</sub> = 220,3 +/- 54,5

**TABLEAU 6**n.Octane (1) + CCl<sub>4</sub> (2)

( T = 303,15 k )

X <sub>1</sub>	h <sup>E</sup> <sub>exp</sub> (J/mol)	h <sup>E</sup> <sub>cal</sub> (J/mol)	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,125	193,1	190,8	2,3	1,19
0,250	303,8	308,8	-5,0	-1,65
0,374	360,0	363,2	-3,2	-0,89
0,500	372,3	363,4	8,9	2,39
0,625	317,2	317,8	-0,6	-0,19
0,754	231,9	233,4	-1,5	-0,65
0,875	123,7	127,3	-3,6	-2,91
$\sigma$	=		4,8	1,23

Paramètres de lissage : A<sub>0</sub> = 1453,6 +/- 9,2A<sub>1</sub> = -387,7 +/- 24,3**TABLEAU 7**Benzène (1) + CCl<sub>4</sub> (2)

( T = 303,15 K )

X <sub>1</sub>	h <sup>E</sup> <sub>exp</sub> (J/mol)	h <sup>E</sup> <sub>cal</sub> (J/mol)	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,100	46,2	44,3	1,9	4,11
0,200	79,2	79,2	0,0	0,00
0,300	104,5	104,5	0,0	0,00
0,499	123,8	125,4	-1,6	-1,29
0,701	106,3	106,0	0,3	0,28
0,800	81,7	81,3	0,4	0,49
0,900	46,9	45,9	1,0	2,13
$\sigma$	=		1,1	1,04

Paramètres de lissage : A<sub>0</sub> = 501,5 +/- 2,3A<sub>1</sub> = 10,6 +/- 5,3

**TABLEAU 8**

Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + Benzène (3)

( T = 303,15 K )

$X_3$	$X_1$	$X_2$	$h_{\text{exp}}^E (J/mol)$	$h_{\text{cal}}^E (J/mol)$	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,000	0,200	0,800	129,4	129,4	0,0	0,0
0,150	0,170	0,680	506,8	523,0	-16,2	-3,2
0,299	0,140	0,561	770,6	812,7	-42,1	-5,5
0,400	0,120	0,480	922,5	940,6	-18,1	-2,0
0,500	0,100	0,400	1005,0	1003,1	1,9	0,2
0,600	0,080	0,320	1012,3	992,9	19,4	1,9
0,701	0,060	0,240	923,3	898,7	24,6	2,7
0,852	0,030	0,119	605,4	573,4	32,0	5,3
0,000	0,500	0,500	257,1	257,1	0,0	-0,0
0,150	0,425	0,425	591,9	598,4	- 6,5	-1,1
0,300	0,350	0,350	842,3	846,6	- 4,3	-0,5
0,403	0,299	0,299	940,5	948,4	- 7,9	-0,8
0,500	0,250	0,250	981,6	984,8	- 3,2	-0,3
0,599	0,200	0,200	964,3	953,8	10,5	1,1
0,700	0,150	0,150	872,9	845,0	27,9	3,2
0,851	0,075	0,075	562,8	523,9	38,9	6,9
0,000	0,750	0,250	227,2	227,2	0,0	0,0
0,151	0,637	0,212	558,0	554,8	3,2	0,8
0,301	0,524	0,175	790,1	790,2	- 0,1	1,3
0,399	0,451	0,150	887,4	879,9	7,5	0,7
0,501	0,374	0,125	923,4	911,8	11,6	1,3
0,602	0,299	0,100	882,6	876,4	6,2	0,7
0,699	0,226	0,075	783,2	773,7	9,5	1,2
0,851	0,112	0,037	497,8	471,8	26,0	5,2
$\sigma =$					13,2	1,9

Paramètres de lissage : A = 911,8

B = -3663,5

**TABLEAU 9**Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3)

( T = 303,15 K )

X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$h_{\text{exp}}^E (J/mol)$	$h_{\text{cal}}^E (J/mol)$	Dév.(J/mol)	Dév.(%)
0,000	0,200	0,800	129,4	129,4	0,0	0,0
0,152	0,170	0,679	254,8	254,0	0,8	0,3
0,300	0,140	0,560	338,3	340,1	-1,8	-0,5
0,400	0,120	0,480	372,8	372,9	-0,1	- 0,0
0,496	0,101	0,403	382,3	383,0	-0,7	-0,2
0,600	0,080	0,320	370,4	367,4	3,0	0,8
0,699	0,060	0,241	330,7	324,2	6,5	2,0
0,850	0,030	0,120	212,5	199,4	3,1	6,2
0,000	0,500	0,500	257,1	257,1	0,0	0,0
0,150	0,425	0,425	321,0	324,0	-3,0	-0,9
0,300	0,350	0,350	360,1	362,7	-2,6	-0,7
0,400	0,300	0,300	361,8	369,2	-7,4	-2,0
0,548	0,226	0,226	342,7	346,1	-3,4	-1,0
0,652	0,174	0,174	299,8	304,9	-5,1	-1,7
0,750	0,125	0,125	248,7	244,8	3,9	1,5
0,850	0,075	0,075	169,5	163,3	6,2	3,6
0,000	0,750	0,250	227,2	227,2	0,0	0,0
0,153	0,635	0,212	272,4	272,1	0,3	0,1
0,299	0,526	0,175	298,6	295,3	3,3	1,1
0,399	0,451	0,150	300,7	297,0	3,7	1,2
0,497	0,377	0,126	290,2	285,8	4,4	1,5
0,599	0,301	0,100	263,5	259,4	4,1	1,5
0,701	0,224	0,075	222,7	217,0	5,7	2,6
0,851	0,112	0,037	130,1	126,3	3,8	3,0
$\sigma =$					3,0	1,4

Paramètres de lissage : A = 854,9

B = -1030,8

**TABLEAU 10**Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub>(3)

( T = 303,15 K )

X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$h_{exp}^E$ (J/mol)	$h_{cal}^E$ (J/mol)	Dév(J/mol)	Dév(%)
0,000	0,250	0,750	606,8	606,8	0,0	0,0
0,149	0,213	0,638	512,5	514,9	-2,4	-0,5
0,283	0,179	0,538	425,9	432,1	-6,2	-1,4
0,349	0,163	0,488	387,1	390,9	-3,8	-1,0
0,400	0,150	0,450	355,3	359,3	-4,0	-1,1
0,501	0,125	0,374	292,6	295,8	-3,2	-1,1
0,601	0,100	0,299	234,2	234,1	0,1	0,0
0,651	0,087	0,262	202,2	203,6	-1,4	-0,7
0,789	0,053	0,158	119,5	119,5	0,0	0,0
0,849	0,038	0,113	84,6	84,3	0,3	0,4
0,000	0,500	0,500	798,7	798,7	0,0	0,0
0,149	0,426	0,425	658,5	653,3	5,2	0,0
0,299	0,351	0,351	525,3	519,9	5,4	1,0
0,400	0,300	0,300	438,8	434,9	3,9	0,9
0,511	0,249	0,240	355,0	351,7	3,3	0,9
0,599	0,200	0,200	277,9	275,8	2,1	0,8
0,702	0,149	0,149	203,6	198,2	5,4	2,6
0,849	0,076	0,075	102,0	94,7	7,3	7,2
0,000	0,800	0,200	503,2	503,2	0,0	0,0
0,150	0,680	0,170	432,0	438,2	-6,2	-1,4
0,301	0,560	0,140	372,0	374,2	-2,2	-0,6
0,398	0,482	0,120	328,2	331,5	-3,3	-1,0
0,501	0,399	0,100	283,4	283,2	0,2	0,1
0,600	0,320	0,080	233,4	233,8	-0,4	-0,2
0,701	0,239	0,060	178,4	179,3	-0,9	-0,5
0,849	0,121	0,030	95,6	93,0	2,6	2,7
$\sigma$	=				2,7	1,0

Paramètres de lissage : A = 658,7 ; B = -1362,7

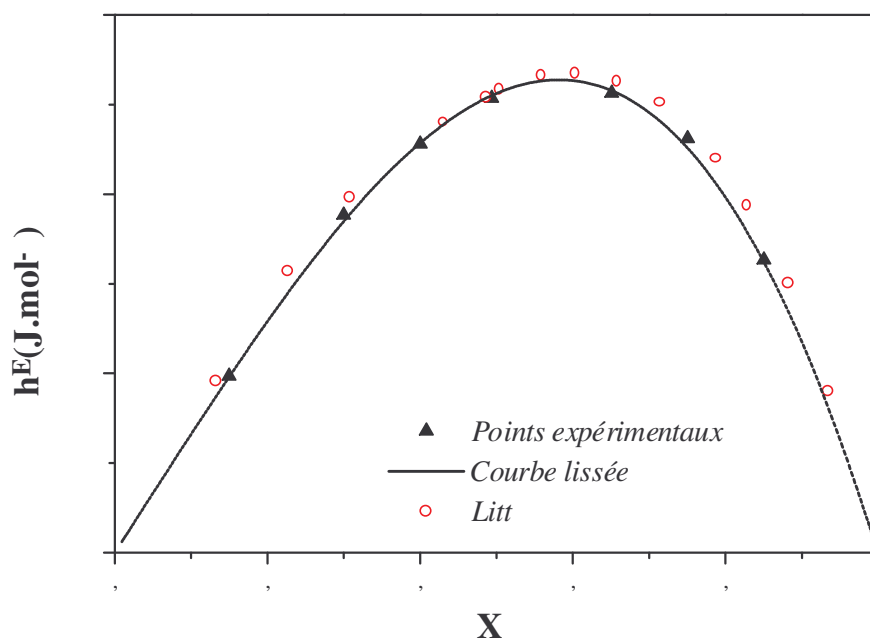
**TABLEAU 11**n.Octane(1)+Benzène(2)+CCl<sub>4</sub>(3)

( T = 303,15 K )

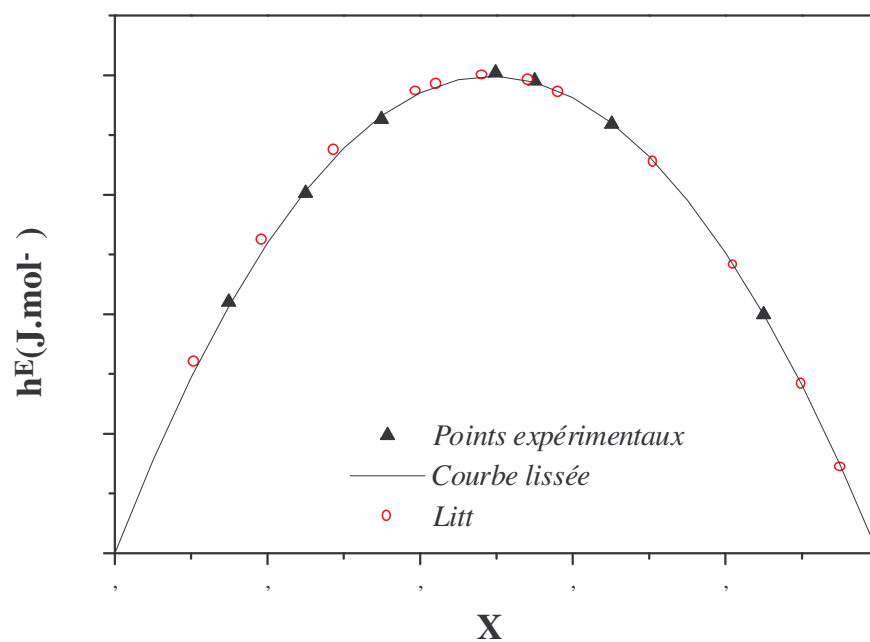
X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$h_{\text{exp}}^E (J / mol)$	$h_{\text{cal}}^E (J / mol)$	Dév. (J / mol)	Dév. (%)
0,000	0,250	0,750	838,2	838,2	0,0	0,0
0,149	0,213	0,638	730,7	727,6	3,1	0,4
0,200	0,200	0,600	693,0	688,1	4,9	0,7
0,300	0,175	0,525	610,1	608,6	1,5	0,3
0,498	0,126	0,377	440,8	441,3	-0,5	0,1
0,601	0,100	0,299	345,3	350,9	-5,6	1,6
0,702	0,075	0,224	280,0	261,0	19,0	6,8
0,849	0,038	0,113	143,0	129,5	13,5	9,4
0,000	0,500	0,500	941,1	941,1	0,0	0,0
0,148	0,426	0,426	859,8	857,9	1,9	0,2
0,299	0,350	0,350	730,8	739,2	-8,4	1,1
0,401	0,300	0,300	643,0	651,2	-8,2	1,3
0,501	0,250	0,249	555,4	556,3	-0,9	0,2
0,598	0,201	0,201	445,4	457,8	-12,4	2,8
0,701	0,150	0,150	347,0	346,9	-0,1	0,0
0,849	0,075	0,075	181,1	176,8	4,3	2,4
0,000	0,800	0,200	522,4	522,4	0,0	0,0
0,149	0,681	0,170	548,1	544,0	4,1	0,7
0,294	0,565	0,141	550,3	547,0	3,3	0,6
0,400	0,480	0,120	532,0	530,8	1,2	0,2
0,500	0,400	0,100	499,4	497,3	2,1	0,4
0,601	0,319	0,080	450,2	442,5	7,7	1,7
0,699	0,241	0,060	378,8	368,4	10,4	2,7
0,849	0,121	0,030	223,0	210,8	12,2	5,5
$\sigma$	=				3,0	1,6

Paramètres de lissage : A = 2457,9

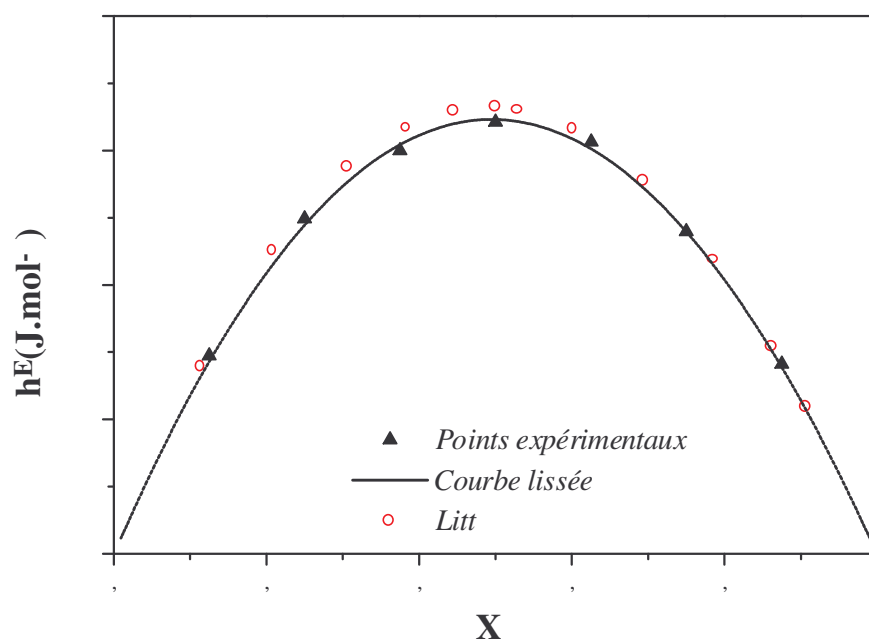
B = -2130,7



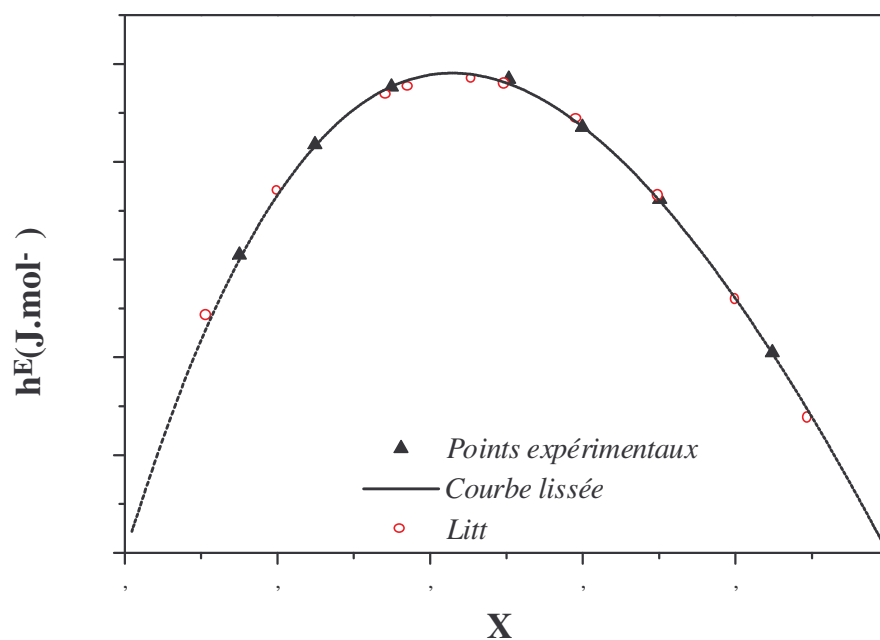
**Figure 4 :** Enthalpie molaire d'excès du système binaire  
Cyclohexane (1) + n.Octane (2) ( $T = 303,15 \text{ K}$ ), Litt.[10] ( $298,15 \text{ K}$ )



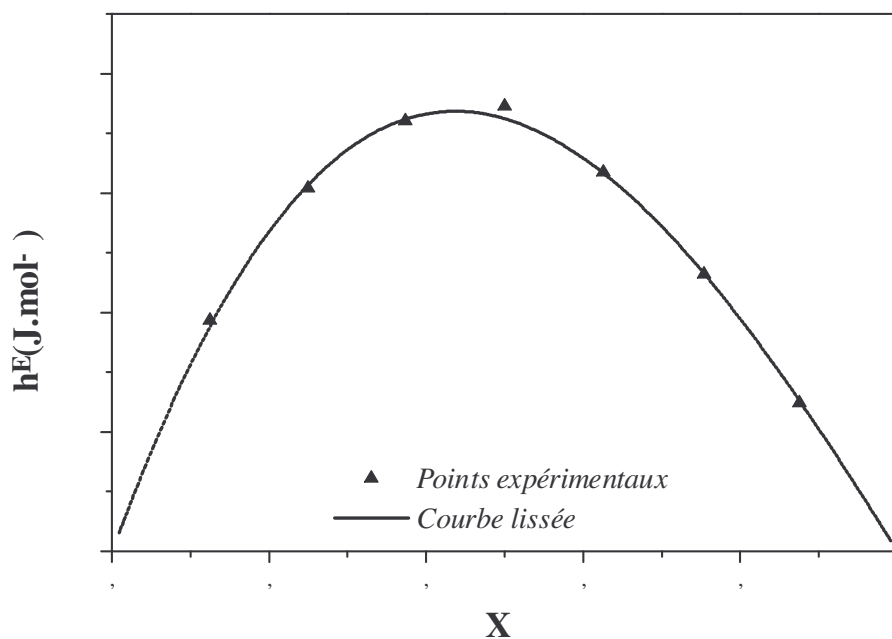
**Figure 5 :** Enthalpie molaire d'excès du système binaire  
Cyclohexane(1) + Benzène (2) ( $T = 303,15 \text{ K}$ ), Litt.[11] ( $2,98.15 \text{ K}$ )



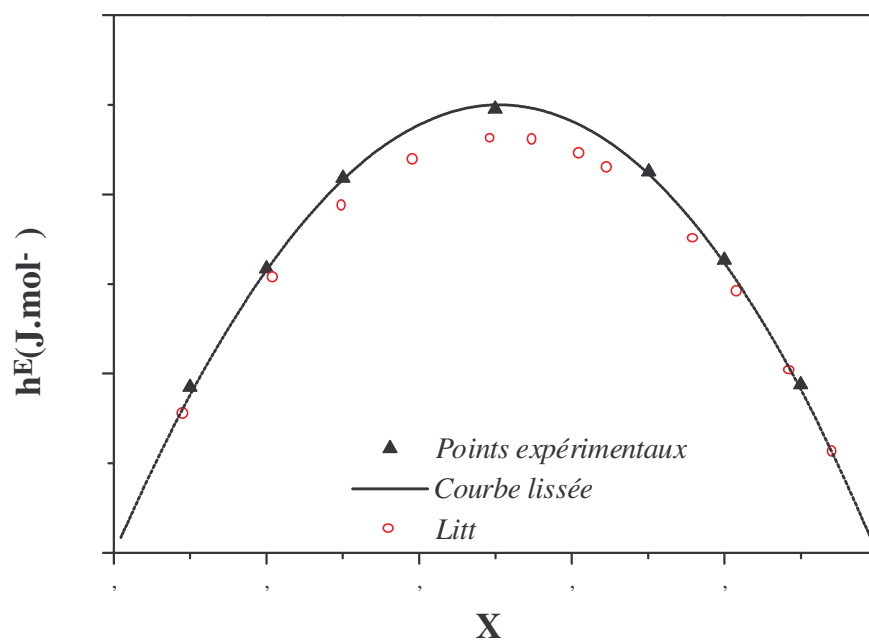
**Figure 6 :** Enthalpie molaire d'excès du système binaire  
Cyclohexane (1) +  $\text{CCl}_4$  (2) ( $T = 303.15 \text{ K}$ ), Litt.[12] ( $298.15 \text{ K}$ )



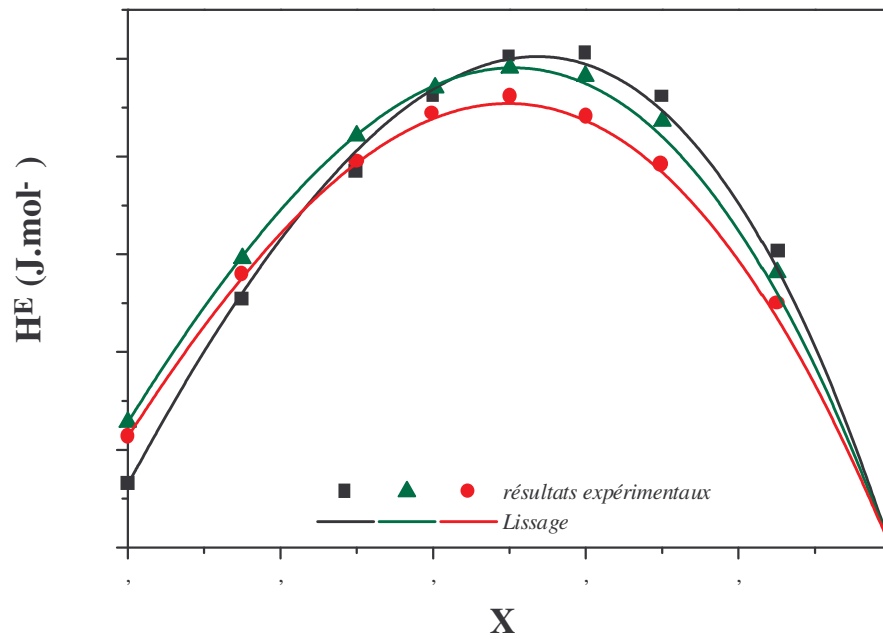
**Figure 7 :** Enthalpie molaire d'excès du système binaire  
n.Octane (1) + Benzène (2) ( $T = 303.15 \text{ K}$ ), Litt.[13] ( $298.15 \text{ K}$ )



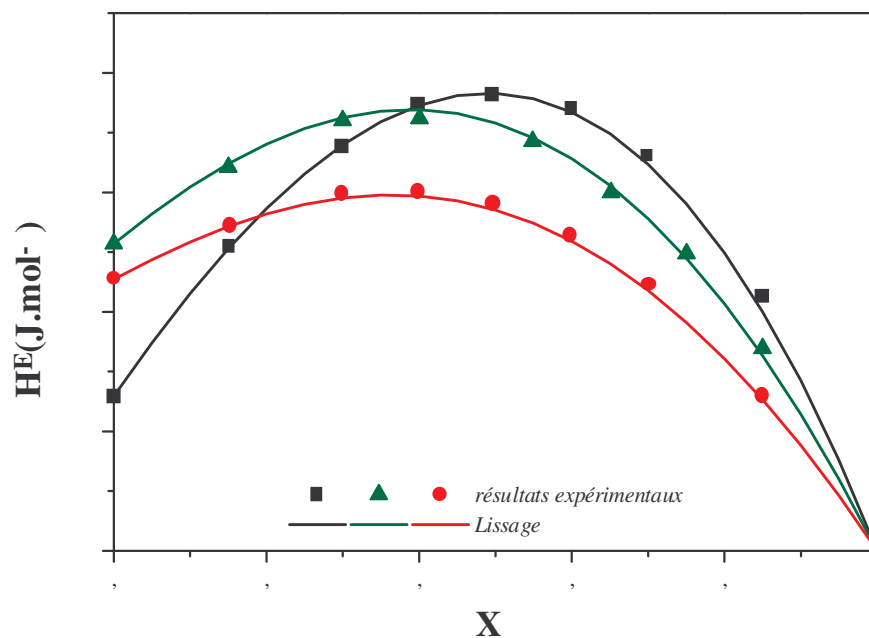
**Figure 8 :** Enthalpie molaire d'excès du système binaire n.Octane (1) +  $\text{CCl}_4$  (2)  
( $T = 303.15 \text{ K}$ )



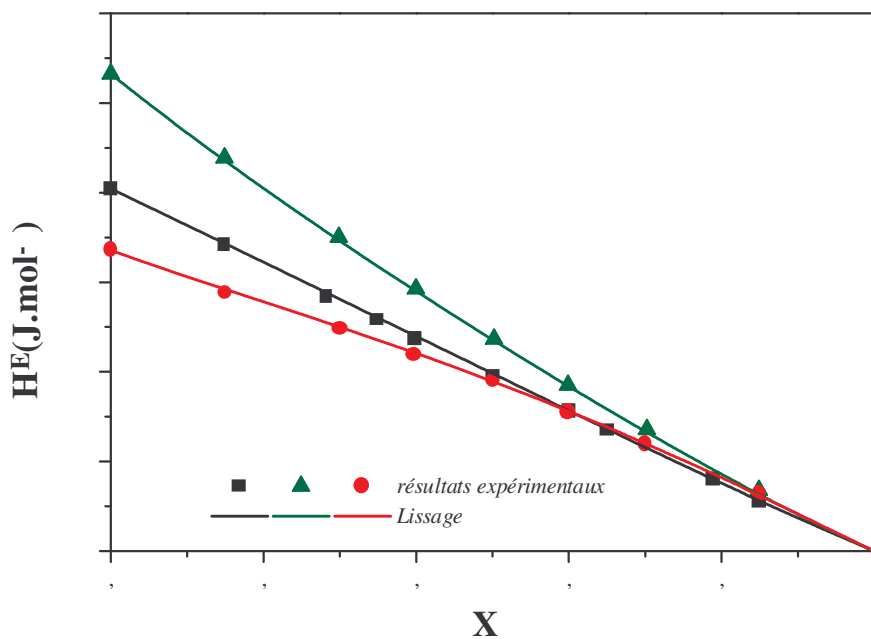
**Figure 9 :** Enthalpie molaire d'excès du système binaire Benzène (1) +  $\text{CCl}_4$  (2)  
( $T = 303.15 \text{ K}$ ), Litt.[14] ( $298.15 \text{ K}$ )



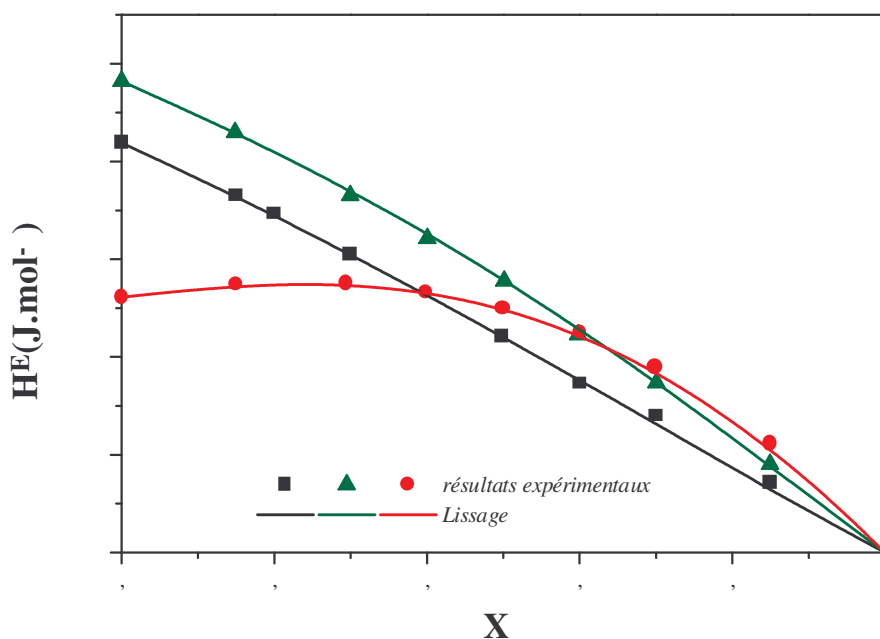
**Figure 10 :** Enthalpie molaire d'excès du système ternaire :  
 Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + Benzène (3) à T = 303,15 K pour les rapports :  
 1 :  $X_1/X_2 = 0,2500$  ; 2 :  $X_1/X_2 = 1,0000$  ; 3 :  $X_1/X_2 = 2,9997$



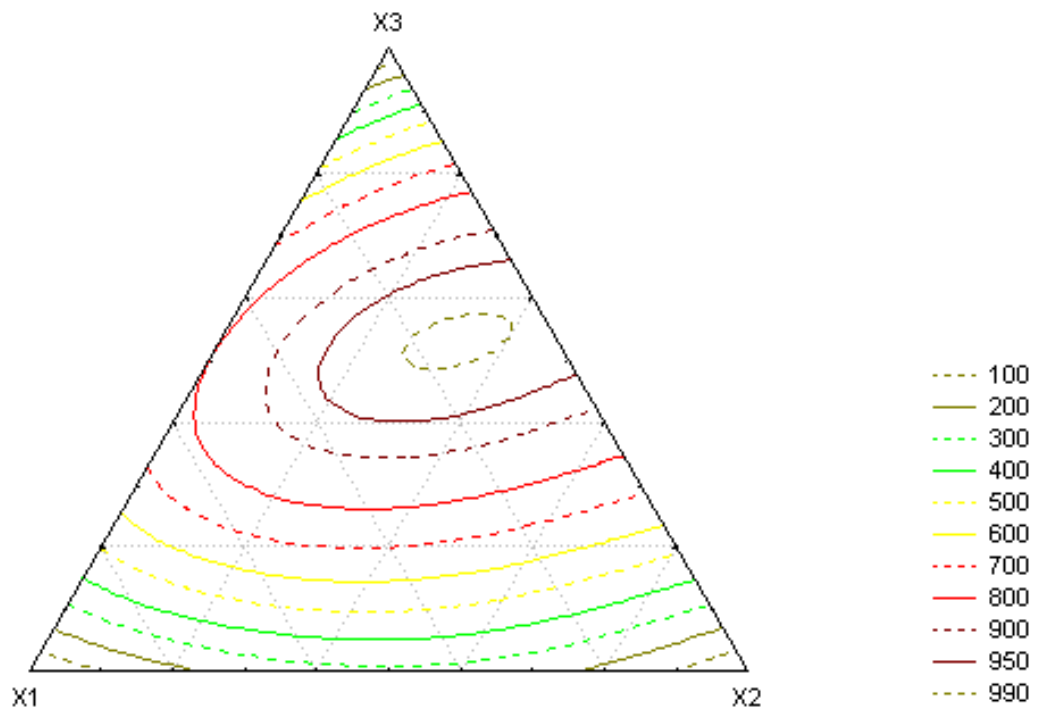
**Figure 11 :** Enthalpie molaire d'excès du système ternaire :  
 Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 303,15 K pour les rapports :  
 1 :  $X_1/X_2 = 0,2500$  ; 2 :  $X_1/X_2 = 1,0000$  ; 3 :  $X_1/X_2 = 3,0007$



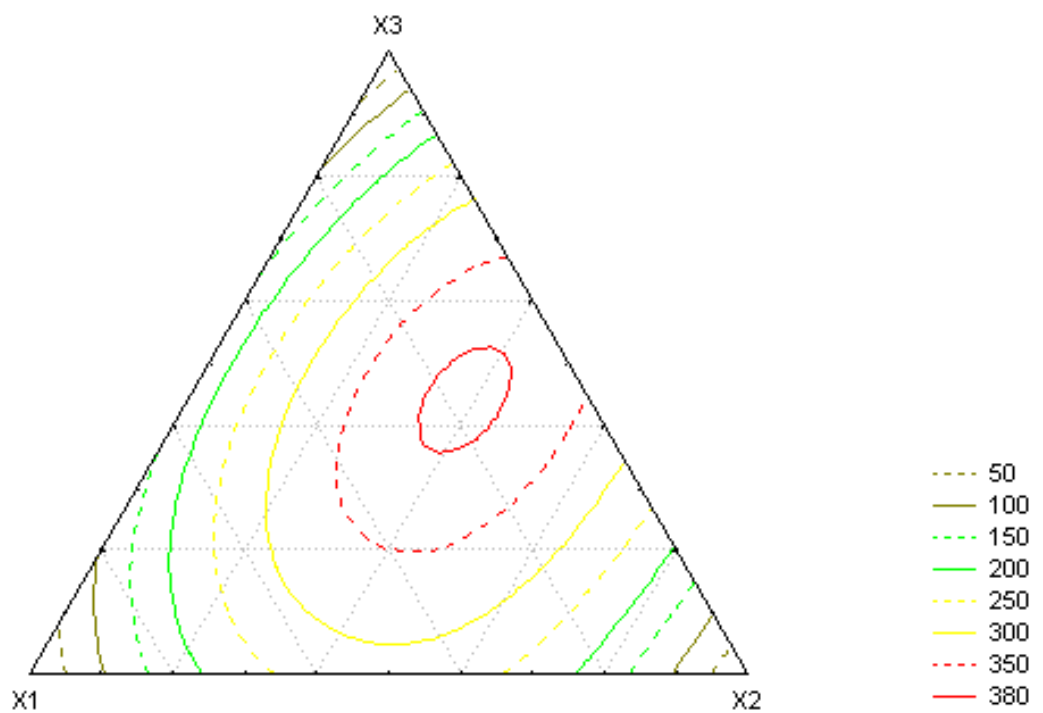
**Figure 12:** Enthalpie molaire d'excès du système ternaire :  
Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 303,15 K pour les rapports :  
1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0,3334 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=1,0000 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=4,0003



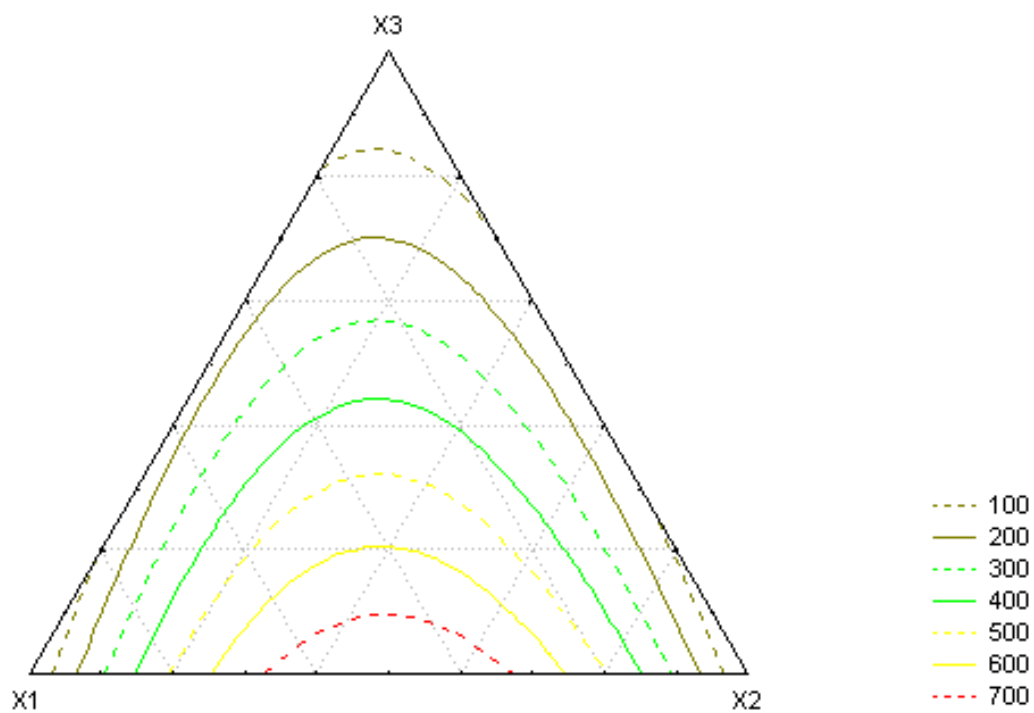
**Figure 13:** Enthalpie molaire d'excès du système ternaire :  
n-Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 303,15 K pour les rapports :  
1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0,3333 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=1,0000 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=4,0004



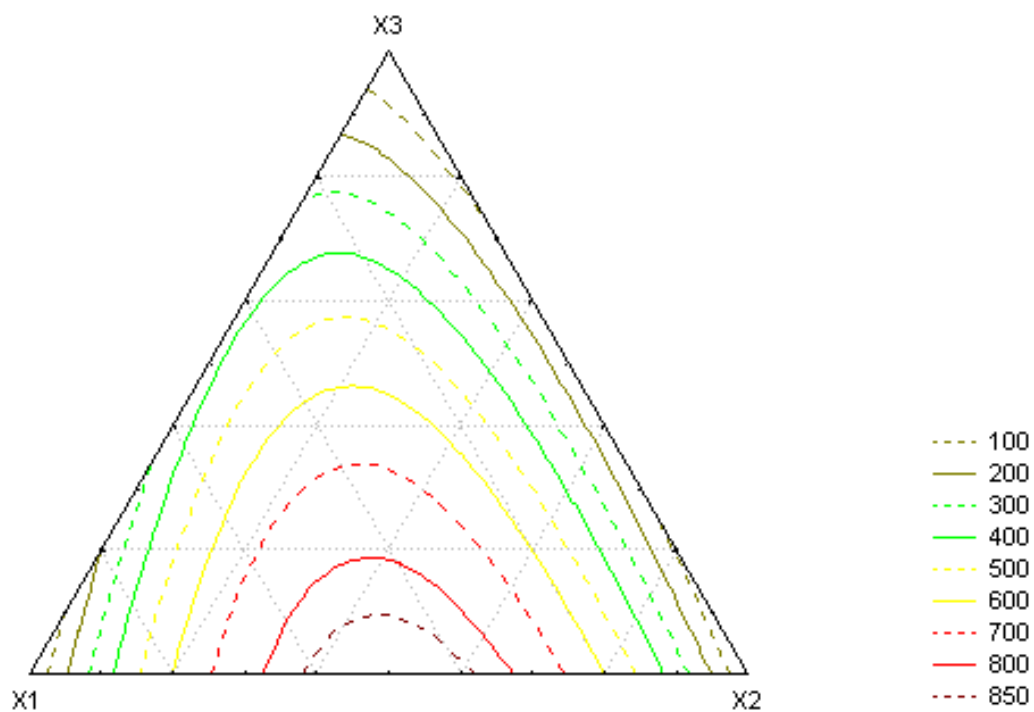
**Figure 14 : Lignes isenthalpiques à 303.15 K du système ternaire  
Cyclohexane (1) + n.Octane (2) +Benzène (3)**



**Figure 15 : Lignes isenthalpiques à 303.15 K du système ternaire  
Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3)**



**Figure 16 :** Lignes isenthalpiques à 303,15 K du système ternaire  
Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3)



**Figure 17 :** Lignes isenthalpiques à 303,15 K du système ternaire  
n-Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3)

#### I-4 :Détermination des volumes molaires d'excès

Pour calculer le volume molaire d'excès résultant d'un mélange il y a lieu de connaître les volumes molaires du mélange et ceux des constituants purs. La relation entre les différents volumes est :

$$V^E = V_m - \sum_{i=1}^n x_i V_i \quad (1.16)$$

où  $V_m$  et les  $V_i$  sont déterminés en mesurant les masses volumiques respectivement du mélange et des constituants purs. La relation (1.16) devient :

$$V^E = \frac{\sum_{i=1}^n X_i M_i}{\rho_m} - \sum_{i=1}^n \frac{X_i M_i}{\rho_i} \quad (1.17)$$

#### I-4-1 : Appareillage

##### I-4-1-a :Description du densimètre :

Les densités des mélanges dont on veut déterminer les volumes molaires d'excès sont mesurées sur un densimètre digital ANTON PAAR DMA 45. Cet appareil comprend trois parties essentielles : une cellule de mesure, un système d'excitation et un calculateur. La cellule de mesure est constituée d'un tube en U (Duran 50) et est placée dans un cylindre à double paroi de verre scellé aux deux extrémités et rempli de gaz de haute conductivité thermique .La thermorégulation de l'ensemble est assurée par un thermostat de type HAAKE G permettant la circulation de liquide à température constante dans l'une des enveloppes de la cellule. L'équilibre thermique est ainsi atteint en quelques minutes.

##### I-4-1-b Principe du densimètre

Le principe de la mesure est la détermination de la période d'oscillation du tube de mesure contenant un volume du mélange à étudier. La fréquence  $f$  de la cellule de mesure est donnée par la relation :

$$f = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{C}{m} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{C}{M + \rho V} \right)^{1/2}$$

(1.18) Pour augmenter la précision on préfère mesurer la période  $T$  d'oscillation :

$$T = 1/f = 2\pi \left( \frac{M}{C} + \frac{\rho V}{C} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

En posant :  $A = 4\pi^2 \frac{V}{C}$  et  $B = 4\pi^2 \frac{M}{C}$ , le carré de la période s'écrira :  $T^2 = A\rho + B$  (1.20)

Les constantes A et B sont déterminées à partir des périodes d'oscillation des composés étalons de densités connues que sont l'eau et l'air.

Si  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les masses volumiques des deux constituants purs et  $T_1$  et  $T_2$  les périodes mesurées correspondantes on peut écrire :

$$T_1^2 = A\rho_1 + B \text{ et } T_2^2 = A\rho_2 + B \quad (1.21)$$

d'où :

$$A = \frac{(T_1^2 - T_2^2)}{(\rho_1 - \rho_2)} \text{ et } B = T_1^2 - A\rho_1 \quad (1.22)$$

La différence entre les densités des deux composés est :

$$\rho_1 - \rho_2 = K(T_1^2 - T_2^2) \text{ avec } K = \frac{1}{A} \quad (1.23)$$

#### I-4-1-c : Contrôle du densimètre :

La fiabilité du densimètre ayant servi dans la détermination des volumes molaires d'excès a été confirmée par les résultats obtenus sur le système binaire cyclohexane(1)+benzène(2), ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [15].

#### I-4-2 : Mode opératoire :

On rince à l'acétone la cellule de mesure puis on sèche au moyen d'air comprimé jusqu'à ce que le densimètre affiche la densité de l'air de façon stable. On injecte ensuite l'échantillon dans la cellule de mesure au moyen d'une seringue en verre à embout métallique. Pendant l'opération on doit veiller à ce qu'il n'y ait pas de bulles d'air dans la cellule de mesure puis on notera la densité une fois que l'indication reste stable.

#### I-4-3 : Résultats expérimentaux

##### I-4-3 -a : Systèmes binaires

Les volumes molaires d'excès ont été déterminés à 298,15 K. Les valeurs expérimentales obtenues sont corrélées à l'équation de type Redlich-Kister [9] à p paramètres.

$$V_{12}^E = x_1x_2 \sum_{i=0}^p A_i (x_1 - x_2)^i \quad (1.24)$$

L'écart standard d'ajustement est donné par

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2}{N - p} \right]^{1/2} \quad (1.25)$$

où N est le nombre de mesures et p le nombre de paramètres de lissage.

### I-4-3 -b : Systèmes ternaires

Les volumes molaires d'excès ont été déterminés à 298.15 K. Les valeurs expérimentales obtenues sont corrélées à l'équation de type Redlich-Kister [9] suivante:

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E + (A + BX_3)X_1X_2X_3 \quad (1.26)$$

Les coefficients A et B sont obtenus en lissant les résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés sur l'équation (1.26)

L'écart standard d'ajustement est donné par :

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2}{N - p} \right]^{1/2}$$

Les résultats expérimentaux, les paramètres d'ajustement  $A_i$  et l'écart standard des systèmes binaires sont reportés dans les tableaux (12 à 17 ) et représentés sur les figures (18 à 23 ) et ceux des ternaires dans les tableaux (18 à 21 ) et les figures (24 à 31 ).

**TABLEAU 12**

Cyclohexane (1) + Benzène (2)

( T = 298,15 K )

$X_1$	$V_{\text{exp}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_{\text{cal}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dev.(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dev.(%)$
0,0747	0,1765	0,1719	0,0046	2,63
0,1493	0,3185	0,3212	-0,0027	-0,86
0,2246	0,4446	0,4467	-0,0021	-0,48
0,3724	0,6155	0,6110	0,0045	0,73
0,4991	0,6547	0,6585	-0,0038	-0,58
0,6237	0,6188	0,6180	0,0008	0,13
0,7494	0,4885	0,4905	-0,0020	-0,42
0,8505	0,3379	0,3281	0,0098	2,91
0,9255	0,1647	0,1757	-0,0110	-6,67
$\sigma$	=		0,0064	1,54
$A_0 = 2,6341 \pm 0,0164$ ; $A_1 = 0,0362 \pm 0,0295$ ; $A_2 = -0,1615 \pm 0,0642$				

**TABLEAU 13**

Cyclohexane (1) + n.Octane (2)

( T = 298,15 K )

$X_1$	$V_{\text{exp}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_{\text{CAL}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dev.(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dev.(%)$
0,1064	0,1162	0,1222	-0,0060	-5,21
0,2200	0,2305	0,2288	0,0017	0,75
0,3008	0,2947	0,2908	0,0039	1,32
0,4310	0,3671	0,3654	0,0017	0,45
0,4991	0,3889	0,3900	-0,0011	-0,28
0,5495	0,3990	0,4004	-0,0014	-0,36
0,5830	0,4014	0,4033	-0,0019	-0,47
0,6318	0,3995	0,4008	-0,0013	-0,32
0,7003	0,3810	0,3821	-0,0011	-0,30
0,7995	0,3204	0,3173	0,0031	0,97
0,8480	0,2689	0,2661	0,0028	1,06
0,9510	0,1012	0,1053	-0,0041	-4,06
$\sigma$	=		0,0032	1,20
$A_0 = 1,5609 \pm 0,0059$		$A_1 = 0,5477 \pm 0,0138$	$A_2 = 0,2518 \pm 0,0303$	

**TABLEAU 14**

n.Octane (1) + Benzène (2)

( T = 298,15 K )

$X_1$	$V_{\text{exp}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_{\text{cal}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dev. (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dev. (\%)$
0,1000	0,3280	0,3207	0,0073	2,2
0,1991	0,5384	0,5444	-0,0060	1,1
0,2991	0,6759	0,6852	-0,0093	1,4
0,4001	0,7612	0,7504	0,0108	1,4
0,4499	0,7595	0,7538	0,0027	0,4
0,4994	0,7467	0,7478	-0,0011	0,2
0,5473	0,7300	0,7254	0,0046	0,6
0,5997	0,6858	0,6865	-0,0007	0,1
0,6927	0,5724	0,5836	-0,0112	2,0
0,7975	0,4216	0,4222	-0,0006	0,1
0,9007	0,2320	0,2230	0,0090	0,2
$\sigma$	=		0,0077	0,8
$A_0 = 2,99052 \pm 0,01387$ ; $A_1 = -0,66822 \pm 0,03495$ ; $A_2 = 0,05963 \pm 0,07517$				

**TABLEAU 15**Cyclohexane (1) + CCl<sub>4</sub> (2)

( T = 298,15 K )

$X_1$	$V_{\text{exp}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_{\text{cal}}^E (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dév. (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Dév. (\%)$
0,0998	0,0526	0,0589	-0,0063	-12,0
0,1940	0,1052	0,1032	0,0020	1,9
0,2247	0,1175	0,1152	0,0023	2,0
0,3497	0,1517	0,1502	0,0015	1,0
0,4250	0,1607	0,1608	-0,0001	-0,1
0,4991	0,1643	0,1633	0,0010	0,6
0,5438	0,1584	0,1611	-0,0027	-1,7
0,6240	0,1480	0,1504	-0,0024	-1,6
0,6901	0,1368	0,1352	0,0016	1,2
0,8508	0,0784	0,0770	0,0014	1,8
0,9217	0,0426	0,0426	0,0000	0,0
$\sigma$	=		0,0028	2,0
$A_0 = 0,6531 \pm 0,0054$ ; $A_1 = -0,0380 \pm 0,0124$ ; $A_2 = -0,0428 \pm 0,0264$				

**TABLEAU 16**n.Octane 1) + CCl<sub>4</sub> (2)

( T = 298,15 K )

$X_1$	$V_{\text{exp}}^E (cm^3 \cdot mol^{-1})$	$V_{\text{cal}}^E (cm^3 \cdot mol^{-1})$	Dév. ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	Dév. (%)
0,1005	0,1072	0,1136	-0,0064	-6,0
0,1982	0,2266	0,2185	0,0081	3,6
0,2993	0,2956	0,2976	-0,0020	-0,7
0,4021	0,3369	0,3373	-0,0014	-0,4
0,4890	0,3385	0,3393	-0,0008	-0,2
0,5505	0,3226	0,3256	-0,0030	-0,9
0,5994	0,3115	0,3073	0,0042	1,4
0,6972	0,2560	0,2557	0,0003	0,1
0,7985	0,1870	0,1869	0,0001	0,1
0,8996	0,1030	0,1042	-0,0012	-1,2
$\sigma$	=		0,0045	1,3
$A_0=1,3507 \pm 0,0091$		$A_1=-0,3283 \pm 0,0398$		
$A_2 = -0,2281 \pm 0,0453$		$A_3 = 0,413 \pm 0,1042$		

**TABLEAU 17**Benzène (1) + CCl<sub>4</sub> (2)

( T = 298,15 K )

$X_1$	$V_{\text{exp}}^E (cm^3 \cdot mol^{-1})$	$V_{\text{cal}}^E (cm^3 \cdot mol^{-1})$	Dév. ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	Dév. (%)
0,1000	0,0049	0,0053	-0,0004	-8,1
0,1500	0,0084	0,0082	0,0002	2,4
0,2987	0,0162	0,0160	0,0002	1,2
0,3998	0,0196	0,0497	-0,0001	-0,5
0,4921	0,0213	0,0213	0,0000	0,0
0,6492	0,0196	0,0197	-0,0001	-0,5
0,7994	0,0134	0,0133	0,0001	0,8
0,8502	0,0101	0,0103	-0,0002	-2,0
0,9250	0,0056	0,0053	0,0003	5,4
$\sigma$	=		0,0002	2,1
$A_0 = 0,0854 \pm 0,0060$ ; $A_1 = 0,0118 \pm 0,0011$ ; $A_2 = -0,0262 \pm 0,0024$				

**TABLEAU 18**  
Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + Benzène (3)  
( T = 298,15 K )

$X_3$	$X_1$	$X_2$	$V_{exp}^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$V_{cal}^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév.(cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév,(%)
0,0000	0,2000	0,8000	0,2117	0,2117	0,0000	0,0
0,1030	0,1794	0,7176	0,4236	0,4068	0,0168	4,0
0,2091	0,1582	0,6327	0,5858	0,5709	0,0149	2,5
0,3003	0,1399	0,5598	0,6762	0,6780	-0,0018	0,3
0,4005	0,1199	0,4796	0,7537	0,7548	-0,0011	0,2
0,4497	0,1101	0,4402	0,7749	0,7754	-0,0005	0,1
0,4998	0,1000	0,4002	0,7741	0,7838	-0,0097	1,3
0,5505	0,0899	0,3596	0,7726	0,7786	-0,0060	0,8
0,6000	0,0800	0,3200	0,7534	0,7596	-0,0062	0,8
0,6503	0,0699	0,2798	0,7189	0,7254	-0,0065	0,9
0,5212	0,0598	0,2394	0,6589	0,6750	-0,0161	2,4
0,8016	0,0397	0,1587	0,5130	0,5232	-0,0102	2,0
0,9001	0,0200	0,0799	0,3087	0,3031	0,0056	1,8
0,0000	0,5000	0,5000	0,3902	0,3902	0,0000	0,0
0,1005	0,4498	0,4497	0,5730	0,5642	0,0088	1,5
0,2040	0,3980	0,3980	0,6836	0,6967	-0,0131	1,9
0,3012	0,3494	0,3494	0,7710	0,7779	- 0,0069	0,9
0,4002	0,2999	0,2999	0,8127	0,8168	-0,0041	0,5
0,4532	0,2734	0,2735	0,8200	0,8190	0,0010	0,1
0,4996	0,2502	0,2502	0,8170	0,8101	0,0069	0,8
0,5522	0,2239	0,2240	0,7968	0,7876	0,0092	1,2
0,5998	0,2001	0,2001	0,7687	0,7553	0,0134	1,7
0,6048	0,1976	0,1976	0,7468	0,7513	-0,0045	0,6
0,6999	0,1500	0,1501	0,6549	0,6500	0,0049	0,7
0,8001	0,0999	0,1000	0,4811	0,4911	0,0100	2,1
0,9000	0,0500	0,0500	0,2796	0,2760	0,0036	1,3
0,0000	0,7500	0,2500	0,3558	0,3558	0,0000	0,0
0,1097	0,6692	0,2231	0,5526	0,5480	0,0046	0,8
0,2003	0,5998	0,1999	0,6692	0,6686	0,0006	0,1
0,3061	0,5204	0,1735	0,7513	0,7559	- 0,0046	0,6
0,4054	0,4459	0,1487	0,7933	0,7890	0,0043	0,5
0,4498	0,4126	0,1376	0,7811	0,7886	-0,0075	1,0
0,5218	0,3586	0,1196	0,7685	0,7679	0,0006	0,1
0,5499	0,3376	0,1125	0,7534	0,7531	0,0003	0,0
0,6008	0,2994	0,0998	0,7229	0,7166	0,0063	0,9
0,7000	0,2250	0,0750	0,6168	0,6100	0,0068	1,1
0,8001	0,1499	0,0500	0,4592	0,4546	0,0046	1,0
0,9003	0,0748	0,0249	0,2666	0,2508	0,0158	5,9
$\sigma$	=				0,0068	1,1

Paramètres de lissage :                    A = -0,9851021    ;    B = 2,714992

**TABLEAU 19**

Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub>(3) ( T = 298,15 K )

X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	V <sub>exp</sub> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	V <sub>cal</sub> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév.(cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév.(%)
0,0000	0,2000	0,8000	0,2116	0,2116	0,0000	0,0
0,0514	0,1897	0,7589	0,2611	0,2445	0,0166	6,4
0,1005	0,1798	0,7197	0,2870	0,2750	0,0120	4,2
0,1953	0,1609	0,6438	0,3393	0,3277	0,0116	3,4
0,2811	0,1437	0,5752	0,3722	0,3644	0,0078	2,1
0,3500	0,1300	0,5200	0,3887	0,3838	0,0049	1,3
0,4000	0,1200	0,4800	0,3964	0,3914	0,0050	1,3,
0,4502	0,1099	0,4399	0,3977	0,3930	0,0047	1,2
0,5000	0,1000	0,4000	0,3897	0,3885	0,0012	0,3
0,5509	0,0898	0,3593	0,3830	0,3772	0,0058	1,5
0,6007	0,0798	0,3195	0,3621	0,3595	0,0026	0,7
0,7022	0,0595	0,2383	0,3071	0,3033	0,0038	1,2
0,7998	0,0400	0,1602	0,2286	0,2247	0,0039	1,7
0,9001	0,0200	0,0799	0,1276	0,1214	0,0062	4,9
0,0000	0,5000	0,5000	0,3902	0,3902	0,0000	0,0
0,0998	0,4501	0,4501	0,4161	0,4134	0,0027	0,6
0,1508	0,4246	0,4246	0,4147	0,4222	-0,0075	1,8
0,2116	0,3942	0,3942	0,4221	0,4299	-0,0069	1,6
0,3016	0,3492	0,3492	0,4158	0,4300	-0,0142	3,4
0,4004	0,2998	0,2998	0,4035	0,4169	-0,0134	3,3
0,5000	0,2500	0,2500	0,3775	0,3869	-0,0094	2,5
0,5502	0,2249	0,2249	0,3525	0,3652	-0,0127	3,6
0,6250	0,1875	0,1874	0,3223	0,3247	-0,0024	0,7
0,7001	0,1500	0,1499	0,2716	0,2747	-0,0031	1,1
0,8000	0,1000	0,1000	0,1923	0,1948	-0,0025	1,3
0,9001	0,0500	0,0499	0,1045	0,1018	0,0027	2,6
0,0000	0,7500	0,2500	0,3558	0,3558	0,0000	0,0
0,0604	0,7047	0,2349	0,3639	0,3586	0,0053	1,5
0,1254	0,6560	0,2186	0,3730	0,3609	0,0121	3,2
0,0200	0,5999	0,2000	0,3688	0,3611	0,0077	2,1
0,2514	0,5615	0,1871	0,3617	0,3591	0,0026	0,7
0,3002	0,5249	0,1749	0,3575	0,3551	0,0024	0,7
0,4000	0,4500	0,1500	0,3442	0,3395	0,0047	1,4
0,4511	0,4117	0,1372	0,3291	0,3272	0,0019	0,6
0,5000	0,3750	0,1250	0,3139	0,3124	0,0015	0,5
0,5501	0,3374	0,1125	0,2964	0,2941	0,0023	0,3
0,6010	0,2993	0,0997	0,2734	0,2723	0,0011	0,4
0,6505	0,2621	0,0874	0,2469	0,2479	0,0010	0,4
0,7002	0,2248	0,0750	0,2220	0,2204	0,0016	0,7
0,7999	0,1501	0,0500	0,1579	0,1565	0,0014	0,9
0,9002	0,0748	0,0250	0,0836	0,0819	0,0017	2,0
$\sigma$	=				0,0055	1,5

Paramètres de lissage : A = 1,235244 ; B = -1,159781

**TABLEAU 20**Cyclohexane(1)+Benzène(2)+CCl<sub>4</sub>(3)

( T = 298,15 K )

X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	V <sub>exp</sub> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	V <sub>cal</sub> <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév.(cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév.(%)
0,0000	0,2500	0,7500	0,4829	0,4829	0,0000	0,0
0,1050	0,2237	0,6713	0,4146	0,4061	0,0085	2,1
0,2026	0,1993	0,5981	0,3563	0,3405	0,0158	4,4
0,3011	0,1747	0,5242	0,2826	0,2797	0,0029	1,0
0,3999	0,1500	0,4501	0,2217	0,2240	-0,0023	1,0
0,4999	0,1250	0,3751	0,1722	0,1730	-0,0008	0,5
0,5999	0,1000	0,3001	0,1252	0,1272	-0,0020	1,6
0,7002	0,0749	0,2249	0,0893	0,0868	0,0025	2,8
0,8002	0,0499	0,1499	0,0397	0,0519	-0,0122	30,7
0,8999	0,0250	0,0751	0,0233	0,0230	0,0003	1,3
0,0000	0,5000	0,5000	0,6585	0,6585	0,0000	0,0
0,0500	0,4750	0,4750	0,6090	0,6109	-0,0019	0,3
0,1006	0,4497	0,4497	0,5634	0,5642	-0,0008	0,1
0,2011	0,3994	0,3995	0,4772	0,4761	0,0011	0,2
0,3006	0,3497	0,3497	0,3960	0,3950	0,0010	0,3
0,3999	0,3000	0,3001	0,3241	0,3202	0,0039	1,2
0,5001	0,2499	0,2500	0,2409	0,2511	-0,0102	4,2
0,5999	0,2000	0,2001	0,1807	0,1884	-0,0077	4,3
0,7001	0,1499	0,1500	0,1288	0,1319	-0,0031	2,4
0,7991	0,1004	0,1005	0,0749	0,0822	-0,0073	9,7
0,9000	0,0500	0,0500	0,0401	0,0378	0,0023	5,7
0,0000	0,8000	0,2000	0,4156	0,4156	0,0000	0,0
0,1010	0,7192	0,1798	0,3803	0,3849	-0,0046	1,2
0,2003	0,6398	0,1599	0,3509	0,3523	-0,0014	0,4
0,3002	0,5598	0,1400	0,3202	0,3170	0,0032	1,0
0,4000	0,4800	0,1200	0,2814	0,2791	0,0023	0,8
0,5013	0,3990	0,0997	0,2324	0,2380	-0,0056	2,4
0,6001	0,3199	0,0800	0,1949	0,1954	-0,0005	0,3
0,7015	0,2388	0,0597	0,1529	0,1492	0,0037	2,4
0,7994	0,1605	0,0401	0,1065	0,1023	0,0042	3,9
0,9005	0,0796	0,0199	0,0597	0,0517	0,0080	1,3
$\sigma$	=				0,0043	2,6

Paramètres de lissage : A = -0,3695542

B = 0,6983404

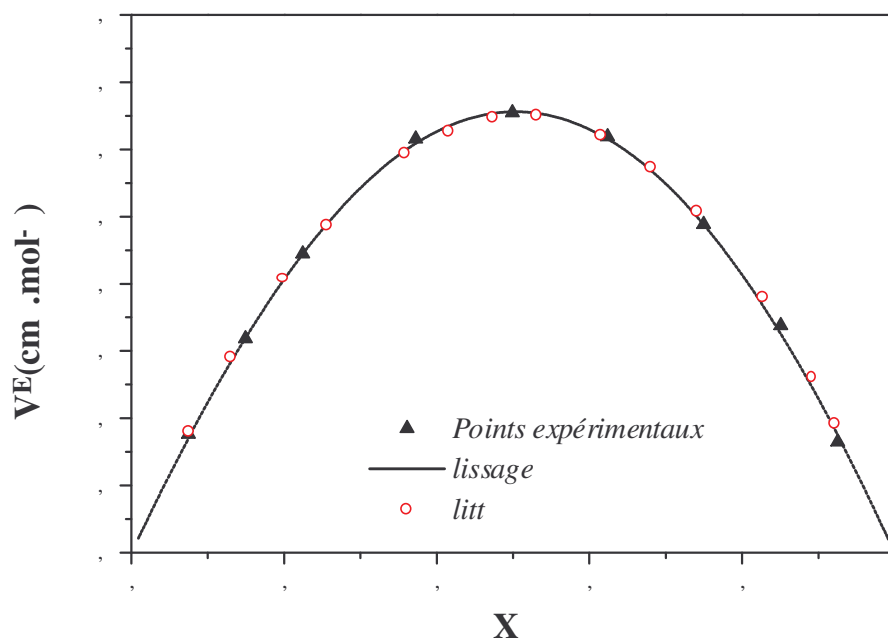
**TABLEAU 21**n,Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub>(3)

( T = 298,15 K )

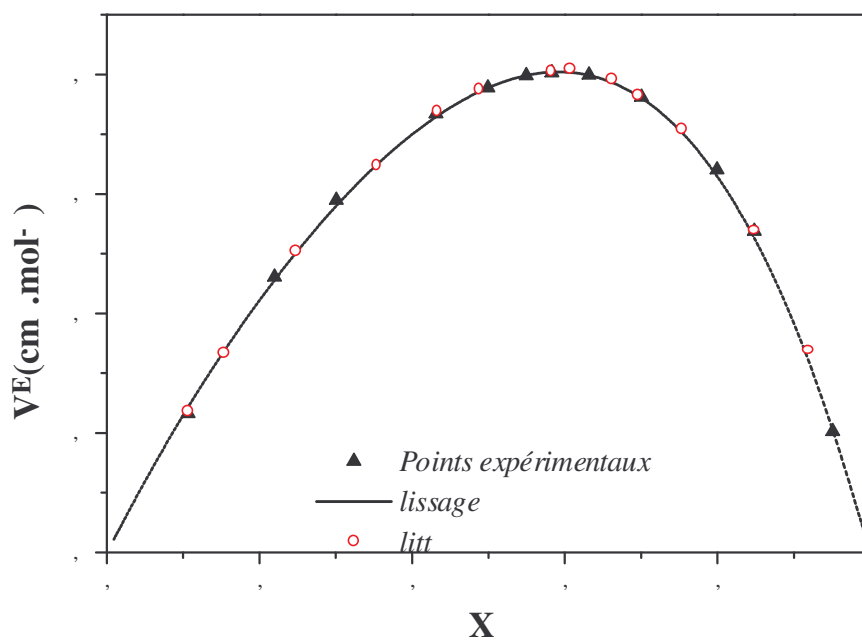
X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$V_{exp}^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$V_{cal}^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév.(cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Dév.(%)
0,0000	0,2500	0,7500	0,6262	0,6262	0,0000	0,0
0,1000	0,2250	0,6750	0,5403	0,5505	- 0,0102	1,9
0,2013	0,1997	0,5990	0,4679	0,4771	- 0,0092	2,0
0,3006	0,1749	0,5245	0,4005	0,4077	- 0,0072	1,8
0,4007	0,1498	0,4495	0,3386	0,3399	- 0,0013	0,4
0,5011	0,1247	0,3742	0,2756	0,2740	0,0016	0,6
0,6000	0,1000	0,3000	0,2170	0,2114	0,0056	2,6
0,7004	0,0749	0,2247	0,1566	0,1509	0,0057	3,6
0,8000	0,0500	0,1500	0,1039	0,0949	0,0090	8,7
0,9001	0,0250	0,0749	0,0441	0,0439	0,0002	0,5
0,0000	0,5000	0,5000	0,7477	0,7477	0,0000	0,0
0,1017	0,4491	0,4492	0,6841	0,6820	0,0021	0,3
0,2004	0,3997	0,3999	0,6196	0,6173	0,0023	0,4
0,3000	0,3499	0,3501	0,5492	0,5496	-0,0004	0,1
0,3750	0,3125	0,3125	0,4938	0,4963	-0,0025	0,5
0,5004	0,2498	0,2498	0,4043	0,4024	0,0019	0,5
0,6001	0,1999	0,2000	0,3220	0,3237	-0,0017	0,5
0,7004	0,1498	0,1498	0,2493	0,2419	0,0074	3,0
0,8023	0,0988	0,0989	0,1699	0,1577	0,0122	7,2
0,9000	0,0500	0,0500	0,0801	0,0779	0,0022	2,7
0,9500	0,0250	0,0250	0,0462	0,0383	0,0079	17,1
0,0000	0,7988	0,2012	0,4198	0,4198	0,0000	0,0
0,0504	0,7586	0,1910	0,4306	0,4278	0,0028	0,7
0,2000	0,6391	0,1609	0,4534	0,4478	0,0056	1,2
0,3010	0,5584	0,1406	0,4525	0,4505	0,0020	0,4
0,4003	0,4791	0,1206	0,4347	0,4392	-0,0045	1,0
0,5008	0,3988	0,1004	0,4086	0,4107	-0,0021	0,5
0,6005	0,3191	0,0804	0,3581	0,3635	-0,0054	1,5
0,7015	0,2384	0,0601	0,3007	0,2963	0,0044	1,5
0,7999	0,1598	0,0403	0,2282	0,2129	0,0153	6,7
0,9000	0,0799	0,0201	0,1251	0,1124	0,0127	10,2
$\sigma$	=				0,0052	2,3

Paramètres de lissage : A = 0,8564415

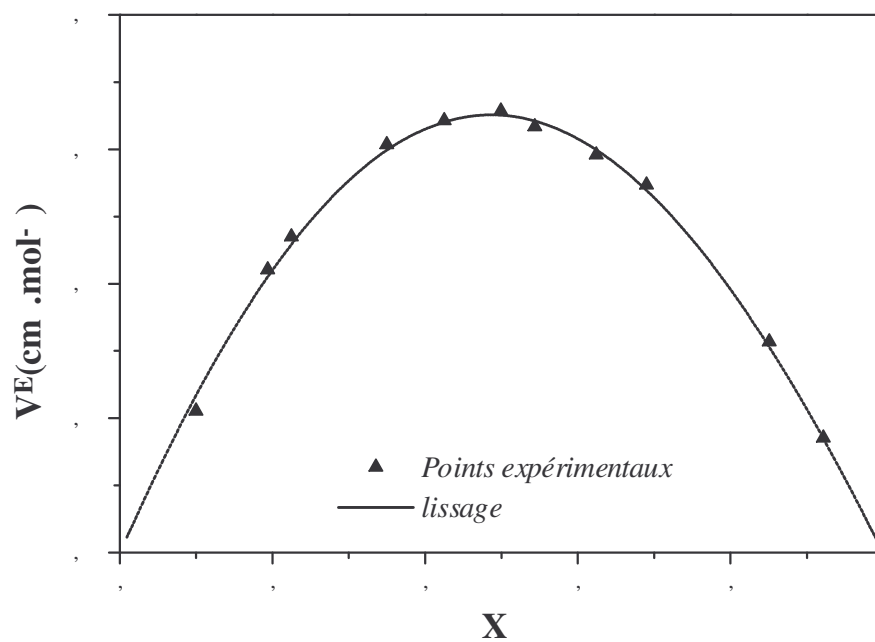
B = 0,2090575



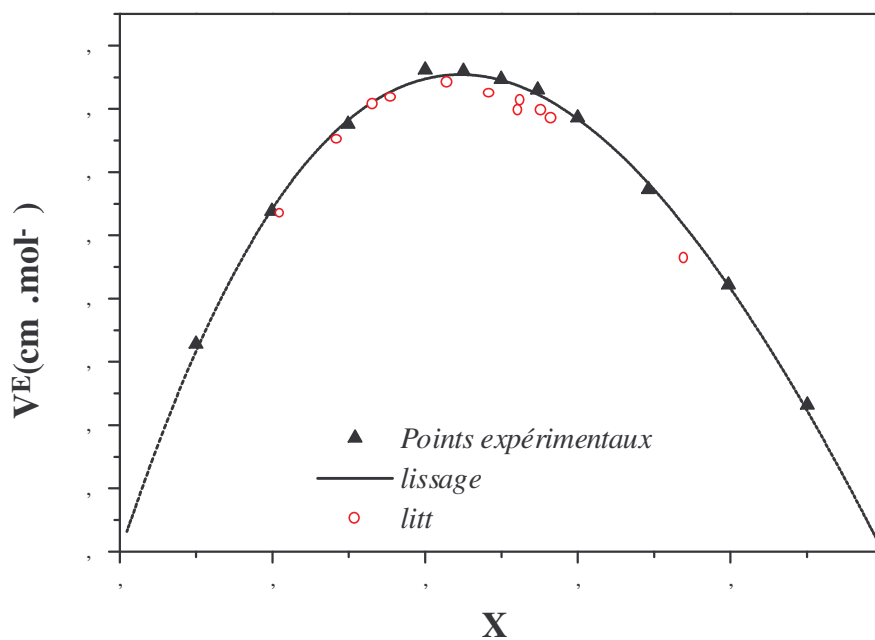
**Figure 18 :** Volume molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + Benzène (2) ( $T = 298,15 \text{ K}$ ), Litt.[15]



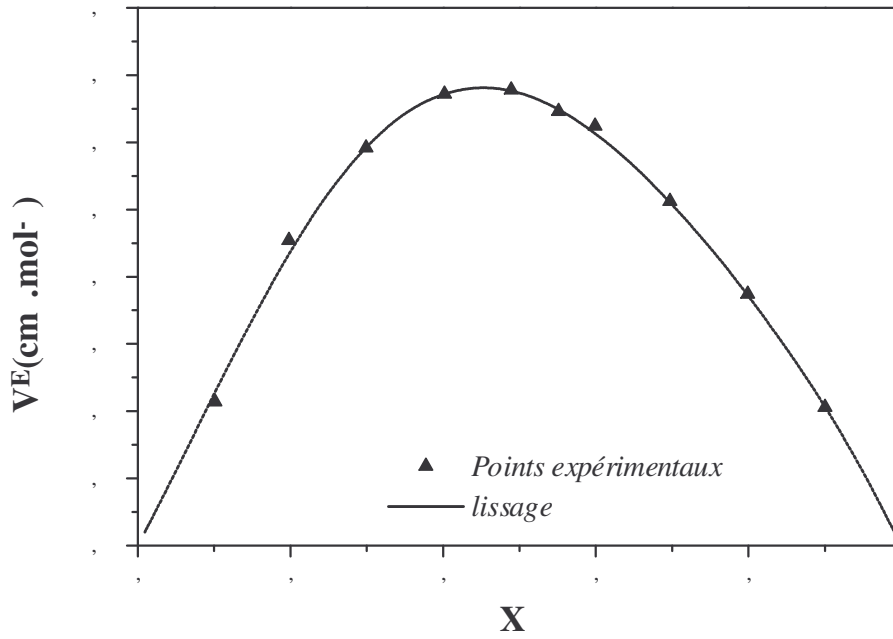
**Figure 19 :** Volume molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + n.Octane (2) ( $T = 298,15 \text{ K}$ ), Litt.[16]



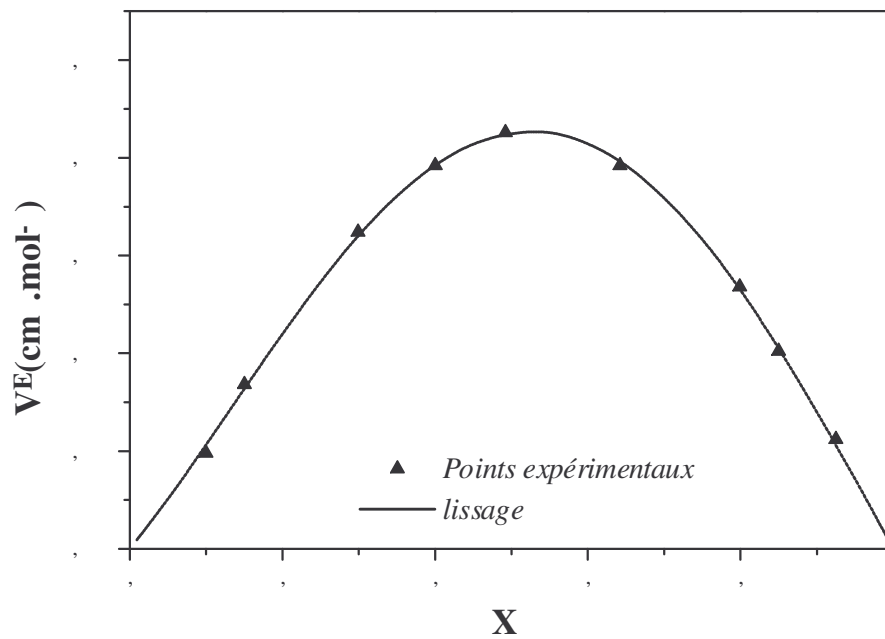
**Figure 20 :** Volume molaire d'excès du système binaire  
Cyclohexane (1) +  $\text{CCl}_4$  (2) ( $T = 298,15 \text{ K}$ )



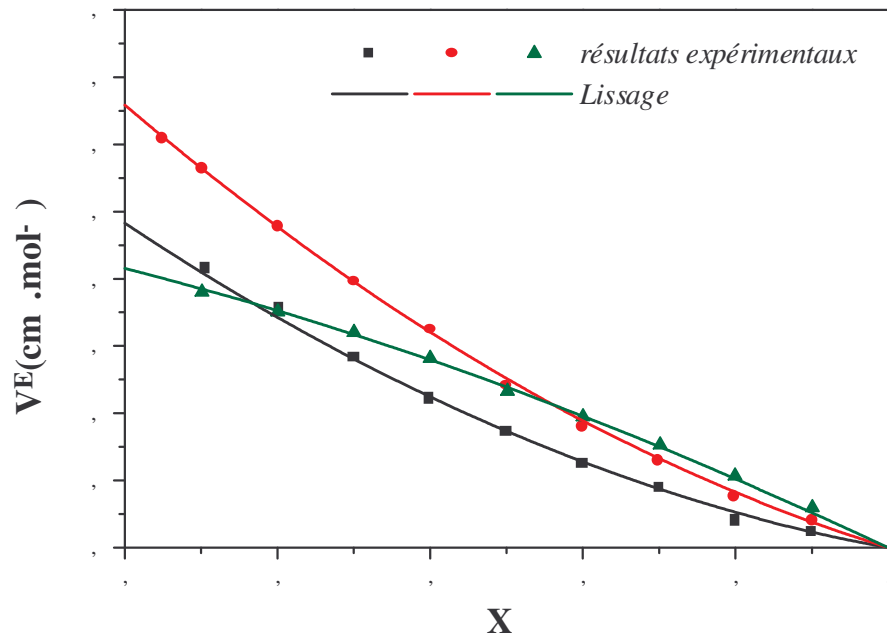
**Figure 21 :** Volume molaire d'excès du système binaire  
n-Octane (1) + Benzène (2) ( $T = 298,15 \text{ K}$ ), Litt.[17]



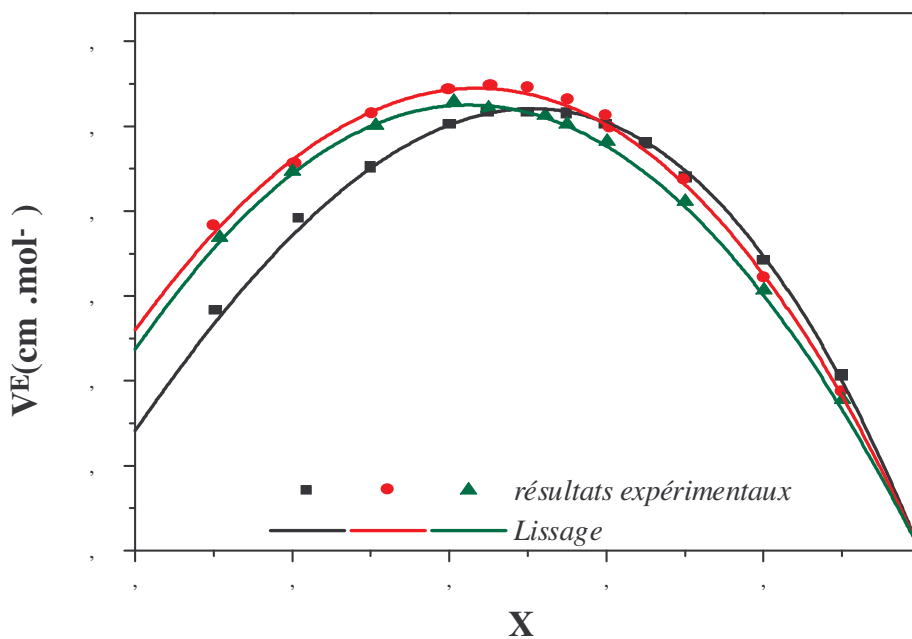
**Figure 22 :** Volume molaire d'excès du système binaire n.Octane (1) +  $\text{CCl}_4$  (2)  
( $T = 298,15 \text{ K}$ )



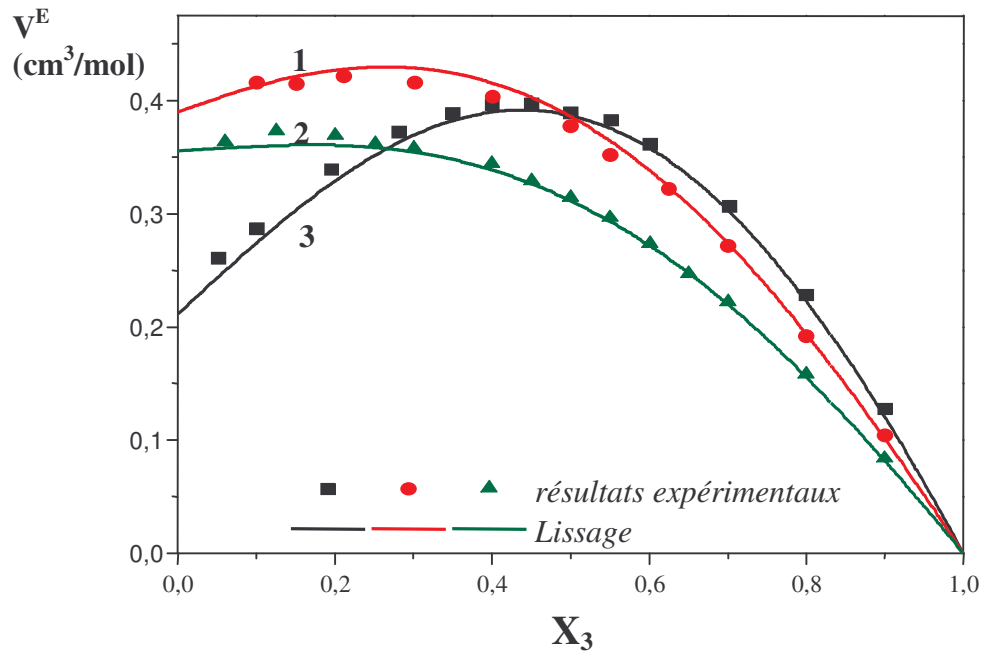
**Figure 23 :** Volume molaire d'excès du système binaire Benzène (1) +  $\text{CCl}_4$  (2)  
( $T = 298,15 \text{ K}$ )



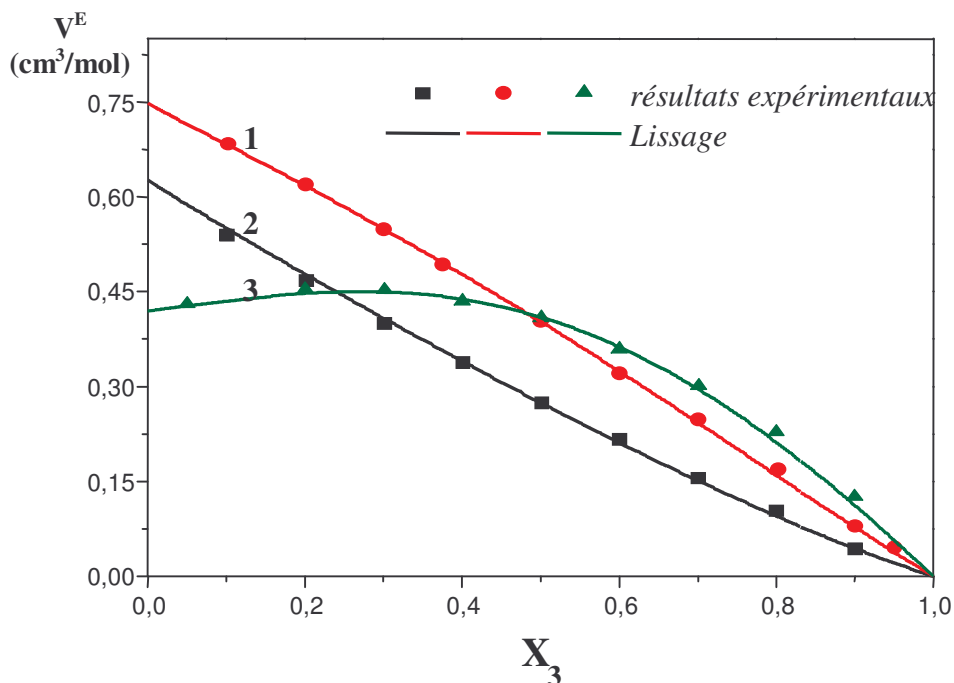
**Figure 24** : volume molaire d'excès du système ternaire :  
 Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 295,15 K pour les rapports :  
 1 :  $X_1/X_2=0,3333$  ; 2 :  $X_1/X_2=1,0000$  ; 3 :  $X_1/X_2=4,0004$



**Figure 25** : volume molaire d'excès du système ternaire :  
 Cyclohexane (1) + n. Octane (2) + Benzène (3) à T = 295,15 K pour les rapports :  
 1 :  $X_1/X_2=0,2500$  ; 2 :  $X_1/X_2=0,9999$  ; 3 :  $X_1/X_2=2,9997$



**Figure 26 :** volume molaire d'excès du système ternaire :  
 Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 295,15 K pour les rapports :  
 1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0,2499 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=1,0000 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=3,0000



**Figure 27 :** volume molaire d'excès du système ternaire  
 n.Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 295,15 K pour les rapports :  
 1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0,3334 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0,9996 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=3,9999

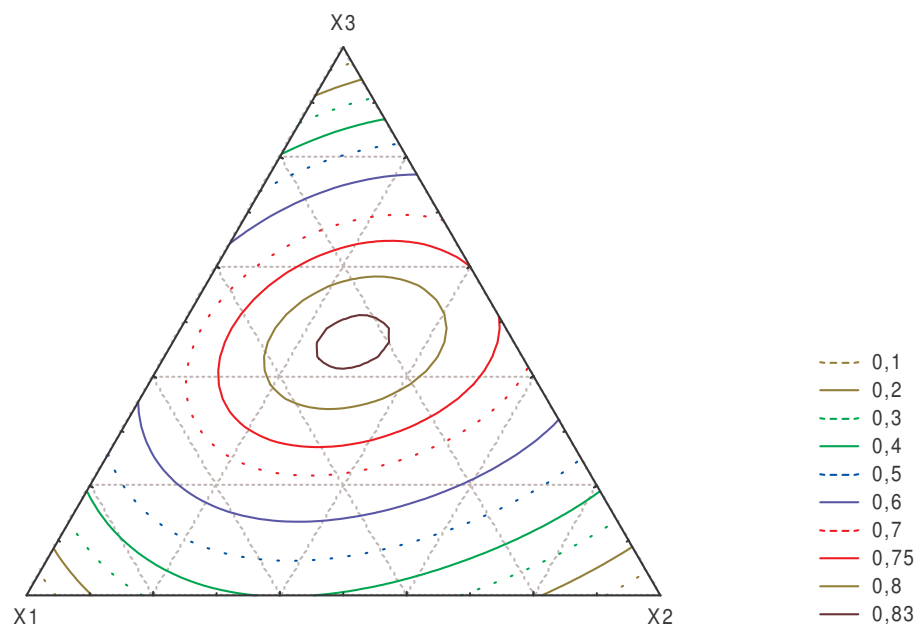


Figure 28 : Lignes isocorps à 298.15 K du système ternaire

Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + Benzène (3)

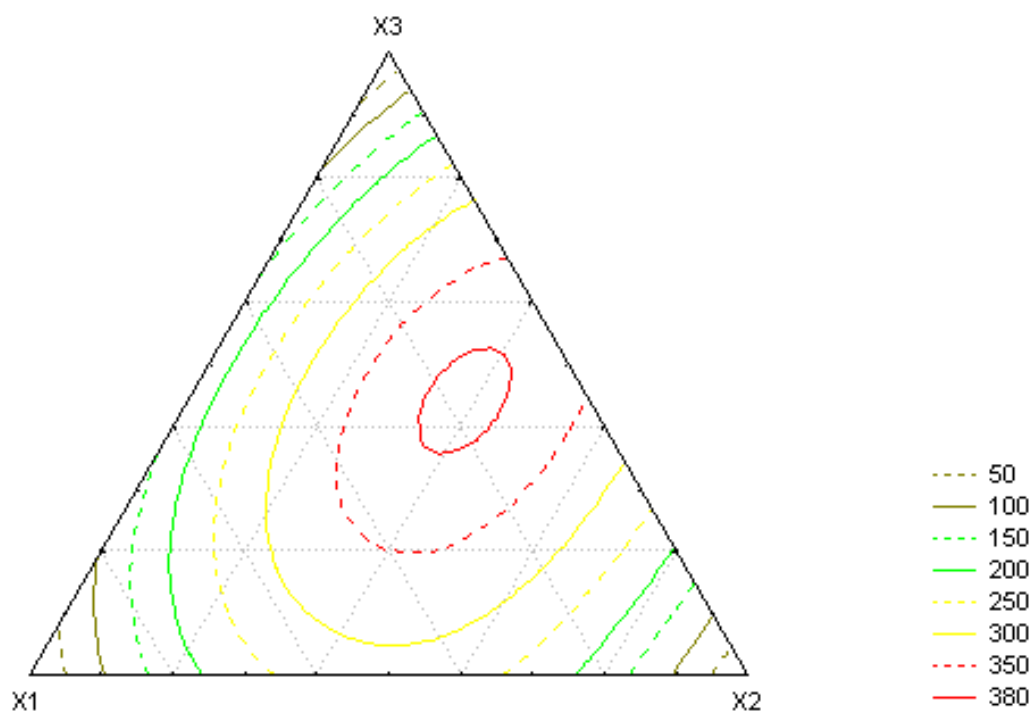
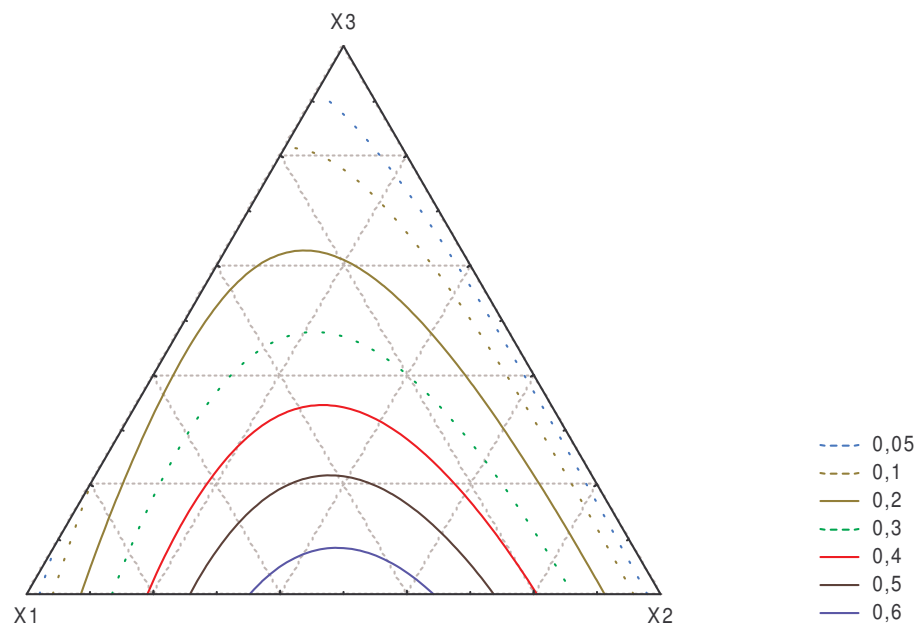
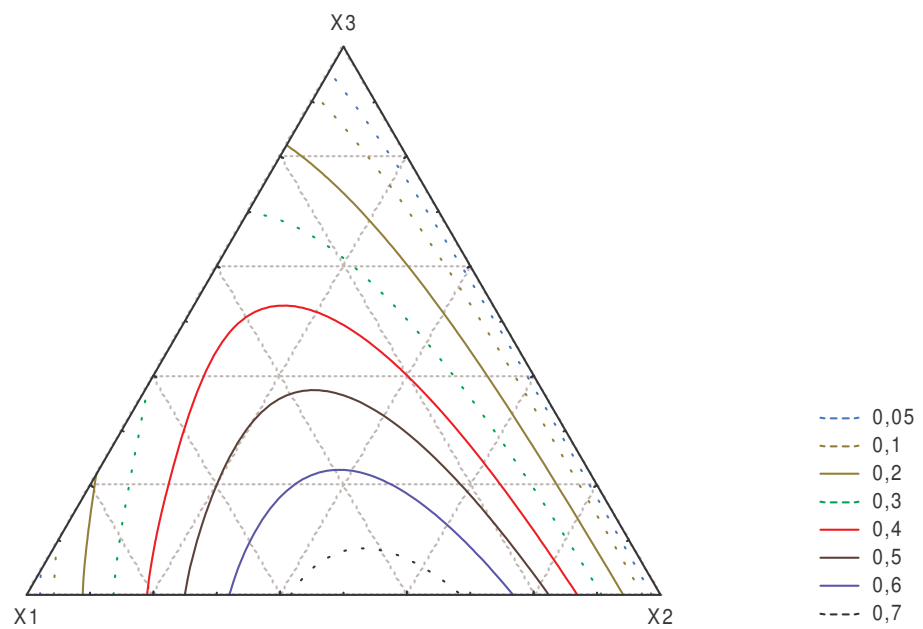


Figure 29 : Lignes isocorps à 298.15 K du système ternaire

Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3)



**Figure 30:** Lignes isocorps à 298.15 K du système ternaire  
Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3)



**Figure 31 :** Lignes isocorps à 298.15 K du système ternaire  
n.Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3)

#### **I-4-4 Conclusion :**

Les valeurs des enthalpies et des volumes , molaires d'excès , obtenues sont toutes positives.

Dans les mélanges ternaires c'est le système Cyclohexane(1)+n.Octane(2)+Benzène(3) qui présente les plus grandes valeurs et le système Cyclohexane(1)+ n.Octane(2)+ CCl<sub>4</sub>(3) les plus petites et ce aussi bien en enthalpie qu' en volume, molaire d'excès.

Dans les représentations graphiques les courbes des propriétés  $h^E$  et  $v^E$  en fonction de la composition de l'un des constituants affichent un comportement similaire pour le même système considéré.

Les mesures expérimentales obtenues dans les systèmes binaires sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature alors que les mesures expérimentales des systèmes ternaires sont originales.

## **II : Exposé des théories du réseau rigide , de Flory et de Chao [ 2 ]**

### **II-1 : Introduction**

Dans ce chapitre , nous 'exposons d'une manière explicite, la théorie du réseau rigide, la théorie de Flory [18-21] , et une modification de la théorie de Flory, proposée par Chao. Afin de mettre en relief les analogies dans les concepts et les développements de ces théories, nous avons préféré prendre comme base de départ, le modèle du pseudo réseau "rigide" élaboré par Guggenheim [22] en (1952), développé par Barker [23-24] en (1952) et appliqué par Kehiaian [1] en (1978), en introduisant, la notion d'Interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de leurs surfaces de contact.

Cette approche a été largement vérifiée sur plusieurs classes de mélanges moléculaires organiques, polaires ou non polaires. Dans ce modèle, les paramètres énergétiques sont déterminés d'une manière systématique sur chaque propriété thermodynamique du mélange. La faiblesse du modèle réside naturellement dans le fait qu'il ne prend pas en compte les volumes d'excès des mélanges. L'idée de départ est de considérer des mélanges où les interactions moléculaires sont faibles, ce qui signifie que les molécules sont disposées dans le pseudo réseau d'une manière aléatoire c'est à dire sans orientation relative préférentielle et sont en contact les unes des autres sur toute l'étendue de leur surface. Nous supposons que chaque molécule est composée d'un certain nombre de groupements fonctionnels que nous convenons d'appeler segments et ces derniers occuperaient les nœuds du pseudo réseau, donc chaque segment sera caractérisé par sa surface et son volume propres. Nous avons donc à considérer des énergies d'interaction entre segments de mêmes types et de types différents. Pour introduire le volume libre, nous supposons que chaque segment peut se déplacer dans un certain volume qui serait le volume de cellule. Ainsi en plus des paramètres relatifs au réseau rigide, nous prenons en compte l'existence du volume libre. Les équations obtenues sont essentiellement les mêmes que celles données par le traitement classique de Flory.

Par contre le traitement de la théorie strictement à la manière de Chao en (1977), nécessite la connaissance de plusieurs données thermodynamiques de qualité sur les composés purs et sur les mélanges, ceci entraîne nécessairement l'ajustement d'un grand nombre de paramètres sans pour autant améliorer l'équation d'état.

## II-2 : Théorie du réseau rigide

### II-2-1 : Modèle de mélange liquide, fonction de partition.

Considérons un mélange formé de  $N_i$  moles de molécules de type  $i$  ( $i=1,2,\dots$ ) et soit  $N$  le nombre total de moles

$$N = \sum_i N_i \quad 2.2.1$$

et  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$

$$x_i = N_i / N \quad 2.2.2$$

Nous appelons "segment unité" une particule caractérisée uniquement par son volume molaire  $V_0^*$ , et sa surface molaire,  $A_0$ . Le choix de cette particule est conventionnel. Le segment unité est d'habitude un groupement d'atomes, comme  $\text{CH}_2$  ou une molécule, comme  $\text{CH}_4$ , auquel on associe les grandeurs  $V_0^*$  et  $A_0$ , estimés tenant compte de la géométrie de la particule.

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

Ainsi le rapport

$$r_i = v_i^* / v_0^* \quad 2.2.3$$

définit le volume relatif ou le nombre de segments d'une molécule  $i$ .

Le rapport entre le nombre total de segments dans un système et  $N$  définit le nombre (moyen) de segments par molécule,  $r$ , ou le volume relatif du mélange.

$$r = \sum_i r_i x_i = V^* / V_0^* \quad 2.2.4$$

où

$$V^* = \sum_i x_i V_i^* \quad 2.2.5$$

est le volume molaire « rigide » du mélange.

La fraction du volume,  $\phi_i$ , du constituant  $i$  est définie par la relation

$$\phi_i = r_i x_i / r \quad 2.2.6$$

le rapport

$$q_i = A_i / A_0 \quad 2.2.7$$

définit la surface relative totale du constituant  $i$ .

La surface totale de  $N_i$  molécules de type  $i$  est donc :

$$A_i N_i = A_0 q_i N_i \quad 2.2.8$$

et la surface totale de l'ensemble des molécules est :

$$\sum_i A_i N_i = A_0 \sum_i q_i N_i \quad 2.2.9$$

La surface relative (moyenne) d'une molécule du système ou la surface relative du système,  $q$ , est

$$q = \sum_i A_i N_i / A_0 N = \sum_i q_i x_i \quad 2.2.10$$

La fraction de surface,  $\xi_i$ , du constituant  $i$  est par définition

$$\xi_i = q_i x_i / q \quad 2.2.11$$

Nous considérons que la surface de chaque type de molécules,  $i$ , est composée de différents types de surface,  $s$ , chaque type étant caractérisé par un potentiel d'interaction propre.

Exprimons l'aire relative de la surface de type  $s$  sur une molécule de type  $i$ ,  $q_{si}$ , par la relation

$$q_{si} = q_i \alpha_{si} \quad 2.2.12$$

où  $\alpha_{si}$  est la fraction de surface de type  $s$  sur une molécule de type  $i$ .

La surface relative de type  $s$  du système est donc :

$$q_s = q\alpha_s \quad 2.2.13$$

où

$$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i \quad 2.2.14$$

est la fraction de surface de la surface de type  $s$  dans le système.

Notons que:

$$\sum_i \alpha_{si} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_s \alpha_s = 1 \quad 2.2.15$$

Supposons que les molécules du système sont en contact sur toute l'étendue de leurs surfaces. Par conséquent la surface totale de contact est la moitié de la surface totale des molécules.

La surface relative de contact est donc :

$$\frac{1}{2}q = \frac{1}{2} \sum_i q_i x_i \quad 2.2.16$$

Notons par  $(ss)$  les contacts entre surfaces de même type et par  $(st)$  les contacts entre surfaces de types différents et soient

$$A_{ss} = A_o q_{ss} \quad ; \quad A_{st} = A_o q_{st} \quad 2.2.17$$

les surfaces molaires de contact respectives et

$$q_{ss} = A_{ss} / A_o \quad ; \quad q_{st} = A_{st} / A_o \quad 2.2.18$$

les valeurs relatives correspondantes.

Les surfaces de contact dépendent bien sûr des positions relatives des molécules (configuration), mais en vertu de la conservation des surfaces de contact, on aura dans chaque configuration

$$2q_{ss} + \sum_t q_{st} = q\alpha_s \quad 2.2.19$$

Notons par  $\epsilon_{ss}$  et  $\epsilon_{st}$ , les énergies molaires d'interaction entre deux surfaces d'aires  $A_o$  et de types, respectivement,  $(ss)$  et  $(st)$ .

Les énergies molaires par unités de surface sont donc égales à :  $\epsilon_{ss}/A_o$  et  $\epsilon_{st}/A_o$ .

L'énergie configurationnelle molaire du système,  $U$ , divisée par  $RT$  est

$$U / RT = \sum_s q_{ss} (\epsilon_{ss} / RT) + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t q_{st} (\epsilon_{st} / RT) \quad 2.2.20$$

où la somme double est étendue à tous les contacts  $(st)$ , avec  $s \neq t$ .

En substituant les surfaces  $q_{ss}$  dans l'équation (2.2.20) par les valeurs déduites des équations (2.2.18) et (2.2.19) on obtient :

$$U / RT = \frac{1}{2} q (\epsilon / RT) \quad 2.2.21$$

où

$$\epsilon / RT = \sum_s \alpha_s (\epsilon_{ss} / RT) + \sum_s \sum_t (q_{st} / q) (\Delta \epsilon_{st} / RT) \quad 2.2.22$$

est l'énergie configurationnelle molaire (moyenne) par segment du mélange et

$$\Delta \epsilon_{st} = \epsilon_{st} - (\epsilon_{ss} + \epsilon_{tt}) / 2 \quad 2.2.23$$

sont les énergies d'interéchange .

Dans le cas particulier des molécules homogènes , couvertes d'un seul type de surface,  $s$ , les énergies d'interéchange sont nulles ,  $\Delta \epsilon_{st} = 0$  ; l'énergie configurationnelle molaire ,  $U^*$ , est donnée par :

$$U^* / RT = \frac{1}{2} q (\epsilon^* / RT) \quad 2.2.24$$

avec

$$\epsilon^* / RT = \sum_s \alpha_s (\epsilon_{ss} / RT) \quad 2.2.25$$

D'après le modèle du réseau rigide, la fonction de partition molaire,  $\Omega$ , à l'état d'équilibre est donnée par :

$$\Omega = g \exp\{-U / RT\} \quad 2.2.26$$

où  $g$  est le facteur combinatoire molaire ( le nombre de configurations pour une énergie  $U$  donnée).

Il faut noter que le volume n'intervient pas dans cette expression, comme, si tous les changements se produisaient à volume constant (système 'rigide').

Les propriétés du système de composition donnée et à une température donnée dépendront des valeurs des surfaces relatives de contact  $q_{st}$ . On les obtient en minimisant  $\Omega$  par rapport aux variables  $q_{st}$ .

Le résultat dépend de la forme adoptée pour le facteur combinatoire  $g$ .

Nous utiliserons l'expression de  $g$ , obtenue à partir de la théorie du réseau, suivant la procédure de Guggenheim.

Pour une énergie configurationnelle,  $U$ , donnée, le nombre de configurations est égal à :

$$g = h \frac{(zq / 2)!}{\prod_s (zq_{ss})! \prod_{st} (zq_{st} / 2)!} \quad 2.2.27$$

Le paramètre  $z$  est interprété d'habitude comme un "nombre de coordination" du pseudo réseau.

Il représente plutôt le nombre d'orientations énergiquement les plus favorables entre les surfaces moléculaires. Ce n'est en fait qu'une manière fort simplifiée de tenir compte de la variation de l'énergie d'interaction en fonction de l'orientation réciproque des surfaces moléculaires.

La valeur de  $z$  est d'autant plus petite que les interactions sont plus "orientées" , c'est à dire les molécules (ou les groupements moléculaires ) plus polaires . Quand les interactions ne dépendent pas, ou dépendent très peu des orientations, la valeur de  $z$  est grande . La limite  $z \rightarrow \infty$  représente le cas où les contacts s'établissent de façon tout à fait aléatoire, ce que l'on appelle l'approximation zéro de la théorie.

Cet état est réalisé forcément quand toutes les molécules sont homogènes. On se sert de cette condition pour déterminer le facteur  $h$ .

L'énergie configurationnelle,  $U$ , étant donnée par les équations (2.2.24) et (2.2.25), la fonction de partition s'écrit :

$$\begin{aligned} \ln \Omega^* &= \ln h + (zq / 2) \ln(zq / 2) \\ &- \sum_s (zq_{ss}^*) \ln(zq_{ss}^*) - \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (zq_{st}^* / 2) \ln(zq_{st}^* / 2) - \frac{1}{2} q \sum_s \alpha_s (\epsilon_{ss} / RT) \end{aligned} \quad 2.2.28$$

En minimisant  $\ln \Omega^*$  par rapport aux variables  $q_{st}^*$ , tenant compte du fait que  $\partial q_{ss} / \partial q_{st} = -1/2$ , en vertu de l'équation (2.2.19), on obtient facilement que :

$$q_{ss}^* = \frac{1}{2} q \alpha_s^2 \quad \text{et} \quad q_{st}^* = q \alpha_s \alpha_t \quad 2.2.29$$

Ainsi :

$$g^* = h \frac{(zq/2)!}{\prod_s (zq_{ss}^*)! \prod_{st} (zq_{st}^*/2)!} \quad 2.2.30$$

où  $g^*$  est le facteur combinatoire d'un système de molécules homogènes différant seulement par leurs formes ou tailles. Le mélange de telles molécules s'effectue sans variation d'énergie. Par conséquent nous avons adopté pour  $g^*$  l'expression déduite par Flory et Huggins [25] pour les solutions athermiques de polymères.

Nous écrivons donc, d'une manière générale :

$$g = g^* \frac{\prod_s (zq_{ss}^*)! \prod_{st} (zq_{st}^*/2)!}{\prod_s (zq_{ss})! \prod_{st} (zq_{st}/2)!} \quad 2.2.31$$

Dans le cas où les  $\Delta \varepsilon_{ST} \neq 0$ , les surfaces réelles de contact sont différentes de celles données par les équations (2.2.29). Par minimisation de  $\ln \Omega$  dans le cas général, qu'on appelle l'approximation quasi-chimique, on trouve que les surfaces de contact  $q_{ss}$  et  $q_{st}$  sont donnée par un système d'équations.

$$X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s \quad 2.2.32$$

où

$$q_{ss} = \frac{1}{2} q_s X_s^2 \quad ; \quad q_{st} = q X_s X_t \eta_{st} \quad 2.2.33$$

et

$$\eta_{st} = \exp\{-\Delta \varepsilon_{st} / zRT\} \quad 2.2.34$$

Il est facile à démontrer que pour  $\Delta \varepsilon_{ST} = 0$  ou  $z \rightarrow \infty$  (approximation zéro),  $\eta_{st} = 1$  et

$$X_s^* = \alpha_s \quad 2.2.35$$

en accord avec les équations (2.2.29).

En substituant  $q_{ss}$  et  $q_{st}$  eqs. (2.2.33), et  $q$ , éq. (2.2.19), dans l'expression de  $\varepsilon$ , éq. (2.2.22), nous obtenons:

$$\varepsilon / RT = \sum_s \alpha_s (\varepsilon_{ss} / RT) + \sum_s \sum_t X_s X_t \eta_{st} (\Delta \varepsilon_{st} / RT) \quad 2.2.36$$

Dans l'approximation zéro, tenant compte des relations (2.2.29), l'énergie configurationnelle molaire par segment est :

$$\varepsilon^* / RT = \sum_s \alpha_s (\varepsilon_{ss} / RT) + \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t (\Delta \varepsilon_{st} / RT) \quad 2.2.37$$

Pour les constituants purs,  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_i^*$  sont données respectivement par

$$\varepsilon_i / RT = \sum_s \alpha_{si} (\varepsilon_{ss} / RT) + \sum_s \sum_t X_{si} X_{ti} \eta_{st} (\Delta \varepsilon_{st} / RT) \quad 2.2.38$$

où  $X_{si}$  est la solution du système d'équations (3.2.32) pour  $x_i = 1$  et

$$\varepsilon_i^* / RT = \sum_s \alpha_{si} (\varepsilon_{ss} / RT) + \sum_s \sum_t \alpha_{si} \alpha_{ti} (\Delta \varepsilon_{st} / RT) \quad 2.2.39$$

## II-2-2 :Energie libre, entropie et énergie, molaires configurationnelles, grandeurs partielles molaires :

L'énergie libre configurationnelle molaire, F, est liée d'une manière générale à la fonction de partition molaire  $\Omega$  par la relation :

$$- F / RT = \ln \Omega \quad 2.2.40$$

L'entropie configurationnelle molaire, S, s'obtient en dérivant F par rapport à T, à volume et composition, constants.

$$S = -(\partial F / \partial T)_{V, N_i} \quad 2.2.41$$

donc

$$S / R = \ln \Omega + T(\partial \ln \Omega / \partial T)_{V, N_i} \quad 2.2.42$$

L'énergie configurationnelle molaire, U, est donnée par

$$U / RT = (F / RT) + (S / R) \quad 2.2.43$$

ou

$$U / RT = T(\partial \ln \Omega / \partial T)_{V, N_i} \quad 2.2.44$$

Les grandeurs partielles molaires s'obtiennent en dérivant la grandeur molaire correspondante du système formé par rapport à  $N_i$ , à T, V et  $N_j$  ( $j \neq i$ ) constants. Par exemple, l'énergie libre configurationnelle partielle molaire,  $\bar{F}_i$ , est

$$\begin{aligned} \bar{F}_i / RT &= \left[ \frac{\partial (NF / RT)}{\partial N_i} \right]_{V, T, N_{j \neq i}} \quad 2.2.45 \\ &= - \left( \frac{\partial \ln \Omega^N}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_{j \neq i}} \end{aligned}$$

Considérons donc l'équation (2.2.26) avec g et U/RT donnés par les équations (2.2.31), (2.2.21) et (2.2.22). Après avoir appliqué la formule de Stirling à  $\ln g$ , nous dérivons  $\ln \Omega$  par rapport à T pour  $N_i$  et  $q_{st}$  constants. Les valeurs d'équilibre des variables  $q_{st}$  étant obtenues par la minimisation de  $\ln \Omega$ , les dérivées partielles de  $\ln \Omega$  par rapport à  $q_{st}$  sont nulles, on peut donc considérer les  $q_{st}$  comme constants. En supposant que les  $\varepsilon_{ss}$  et  $\varepsilon_{st}$  sont indépendantes de T, on trouve que l'énergie configurationnelle molaire par segment,  $\varepsilon$ , est bien la valeur donnée par l'équation (2.2.22) ou, plus particulièrement par l'une des équations (2.2.36), (2.2.39).

Ecrivons d'une manière générale

$$\bar{F}_i / RT = \left( \bar{F}_{comb, i}^* / RT \right) + \left( \bar{F}_{res, i} / RT \right) \quad 2.2.46$$

où

$$\begin{aligned} \bar{F}_{comb, i}^* / RT &= -(\partial \ln g_i^* / \partial N_i)_{N_{j \neq i}} \quad 2.2.47 \\ &= -\bar{S}_{comb, i}^* / R \end{aligned}$$

représente le terme d'énergie libre (ou d'entropie) combinatoire.

$$\bar{F}_{res, i} / RT = (\bar{F}_{int, i} / RT) + (\bar{F}_{or, i} / RT) \quad 2.2.47 \text{ bis}$$

le terme d'énergie libre résiduelle.

$$\bar{F}_{int,i} / RT = \bar{U}_i / RT \quad 2.2.48$$

Le terme d'énergie libre interactionnelle, où  $\bar{U}_i$  est l'énergie configurationnelle partielle molaire, et

$$\bar{F}_{or,i} / RT = -\bar{S}_{or,i} / R \quad 2.2.49$$

Le terme d'énergie libre orientationnelle, où  $\bar{S}_{or,i}$  est l'entropie orientationnelle partielle molaire.

La dérivation de  $\ln \Omega^N$  par rapport à  $N_i$ , à T et  $q_{st}$  constants, nous donne :

$$\bar{F}_{res,i} / RT = q_i \sum_s \alpha_{si} \left[ z \ln(X_s / \alpha_s) + \frac{1}{2} (\epsilon_{ss} / RT) \right] \quad 2.2.50$$

L'énergie,  $\bar{U}_i$ , et l'entropie orientationnelle,  $\bar{S}_{or,i}$ , partielles molaires, s'obtiennent à partir des équations (2.2.46), (2.2.50) en dérivant par rapport à T en tenant compte de la dérivée  $(\partial X_s / \partial T)$ . Les formules sont plus simples dans l'approximation zéro.

Pour un constituant pur, i,

$$F_i / RT = (F_{comb,i}^* / RT) + (F_{res,i} / RT) \quad 2.2.51$$

où

$$\begin{aligned} F_{comb,i}^* / RT &= -\ln g_i^* \\ &= -S_{comb,i}^* / R \end{aligned} \quad 2.2.52$$

représente le terme d'énergie libre (ou d'entropie) combinatoire

$$F_{res,i} / RT = (F_{int,i} / RT) + (F_{or,i} / RT) \quad 2.2.52 \text{ bis}$$

Le terme d'énergie libre résiduelle

$$\begin{aligned} F_{int,i} / RT &= U_i / RT \\ &= \frac{1}{2} q_i (\epsilon_i / RT) \end{aligned} \quad 2.2.53$$

avec  $\epsilon_i / RT$  donné par l'équation (2.2.38), le terme d'énergie libre interactionnelle

$$\text{et } F_{or,i} / RT = -S_{or,i} / R$$

$$= z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln(X_{si} / \alpha_{si}) - \frac{1}{2} q_i \sum_s \sum_t X_{si} X_{ti} \eta_{st} (\Delta \epsilon_{st} / RT) \quad 2.2.54$$

Le terme d'énergie libre (ou d'entropie) orientationnelle. Observons que :

$$F_{res,i} / RT = q_i \sum_s \alpha_{si} \left[ z \ln(X_{si} / \alpha_{si}) + \frac{1}{2} (\epsilon_{ss} / RT) \right] \quad 2.2.55$$

L'énergie libre configurationnelle molaire du système, F, qui s'obtient de ces relations est également la somme de deux termes :

$$F / RT = (F_{comb}^* / RT) + (F_{res} / RT) \quad 2.2.56$$

où

$$F_{comb}^* / RT = -(S_{comb}^* / R) = -\ln g^* \quad 2.2.57$$

est le terme combinatoire et

$$F_{res} / RT = (F_{int} / RT) + (F_{or} / RT) \quad 2.2.58$$

le terme résiduel.

$$F_{int} / RT = U / RT \quad 2.2.59$$

avec  $U/RT$  donné par les équations (2.2.21) et (2.2.22), le terme interactionnel, et

$$\begin{aligned}
F_{or} / RT &= -S_{or} / R \\
&= z \sum_i q_i x_i \sum_s \alpha_{si} \ln( X_{si} / \alpha_{si} ) - \frac{1}{2} \sum_i q_i x_i \sum_s \sum_t X_{si} X_{ti} \eta_{st} ( \Delta \epsilon_{st} / RT ) \quad 2.2.60
\end{aligned}$$

le terme orientationnel.

$$\text{Observons que :} \quad F_{res} / RT = \sum_i q_i x_i \sum_s \alpha_{si} \left[ z \ln( X_{si} / \alpha_{si} ) + \frac{1}{2} \epsilon_{ss} / RT \right] \quad 2.2.61$$

### II-2-3 Energie libre, entropie et énergie molaires d'excès.

Une fonction thermodynamique d'excès d'un système donné est par définition la différence entre la fonction thermodynamique réelle de ce système et la fonction thermodynamique du même système à l'état idéal.

Les fonctions thermodynamiques d'excès d'un mélange liquide sont définies, dans ce travail, par rapport au mélange idéal des constituants liquides purs, à la même température et la même pression que le mélange réel.

Ainsi, l'énergie libre d'excès partielle molaire du constituant i.  $\bar{F}_i^E$  est donnée par la relation :

$$\bar{F}_i^E / RT = ( \bar{F}_i / RT ) - ( F_i / RT ) \quad 2.2.62$$

Nous pouvons l'écrire sous la forme d'une somme de deux termes

$$\bar{F}_i^E / RT = ( \bar{F}_{comb,i}^{*E} / RT ) + ( \bar{F}_{res,i}^E / RT ) \quad 2.2.63$$

En utilisant le facteur combinatoire,  $g^*$ , de Flory et Huggins, le terme combinatoire,  $\bar{F}_{comb,i}^{*E} / RT$ , sera

$$\begin{aligned}
\bar{F}_{comb,i}^{*E} / RT &= -\bar{S}_{comb,i}^{*E} \\
&= \ln(\phi_i / x_i) - (\phi_i / x_i) + 1 \quad 2.2.64
\end{aligned}$$

où  $\bar{S}_{comb,i}^{*E}$  est l'entropie partielle molaire combinatoire d'excès.

$$\begin{aligned}
\text{Le terme résiduel} \quad \bar{F}_{res,i}^E / RT &= ( \bar{F}_{int,i}^E / RT ) + ( \bar{F}_{or,i}^E / RT ) \\
&= ( \bar{U}_i^E / RT ) - ( \bar{S}_{or,i}^E / R ) \quad 2.2.65
\end{aligned}$$

où  $\bar{U}_i^E$  est l'énergie et  $\bar{S}_{or,i}^E$  l'entropie orientationnelle, partielles molaires d'excès, s'obtient en faisant la différence entre l'équation (2.2.50) et l'équation (2.2.55)

$$\bar{F}_{res,i}^E / RT = z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \quad 2.2.66$$

Par conséquent, l'énergie libre molaire d'excès,  $F^E$ , est aussi la somme de deux termes

$$F^E / RT = ( F_{comb}^{*E} / RT ) + ( F_{res}^E / RT ) \quad 2.2.67$$

$$\begin{aligned}
\text{où} \quad ( F_{comb}^{*E} / RT ) &= -S_{comb}^{*E} / R \\
&= \sum_i x_i \ln( \phi_i / x_i ) \quad 2.2.68
\end{aligned}$$

est le terme combinatoire,  $S_{comb}^{*E}$  étant l'entropie molaire combinatoire d'excès.

$$\begin{aligned}
\text{Le terme} \quad F_{res}^E / RT &= ( F_{int}^E / RT ) + ( F_{or}^E / RT ) \\
&= ( U^E / RT ) - ( S_{or}^E / R ) \quad 2.2.69
\end{aligned}$$

où  $S_{or}^E$  est l'entropie orientationnelle molaire d'excès, est donnée par :

$$F_{res}^E / RT = z \sum_i q_i x_i \left( \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \right) \quad 2.2.70$$

L'énergie molaire d'excès,  $U^E$ , définie par :

$$U^E / RT = (U / RT) - \sum_i x_i (U_i / RT) \quad 2.2.71$$

s'obtient facilement à partir des équations (3.2.21), (3.2.36) et (3.2.38)

$$U^E / RT = \frac{1}{2} q \sum_s \sum_t (X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti}) \eta_{st} (\Delta \epsilon_{st} / RT) \quad 2.2.72$$

On en déduit facilement l'entropie molaire d'excès

$$S^E / R = (S_{comb}^{*E} / R) + (S_{or}^E / R). \quad 2.2.73$$

où  $S_{comb}^{*E} / R$  est donnée par l'équation (2.2.68) et  $S_{or}^E / R$  par la différence des équations (2.2.72) et (2.2.70).

#### II-2-4- Energie libre et entropie d'interéchange :

Dans l'exposé précédent de la théorie, les énergies d'interéchange,  $\Delta \epsilon_{st}$ , ont été considérées comme des constantes. Il suffirait donc d'ajuster pour chaque contact (st), la valeur de  $\Delta \epsilon_{st}$  pour calculer aussi bien  $F^E$  que  $U^E$ . L'expérience montre qu'en général, ceci n'est pas possible. La valeur de  $\Delta \epsilon_{st}$  ajustée sur  $F^E$  diffère de celle ajustée sur  $U^E$ . En effet, le modèle ne tenant compte de l'anisotropie des potentiels d'interaction que d'une manière assez arbitraire, ignore toutes les configurations possibles entre les surfaces considérées comme homogènes. On pourrait considérer un plus grand nombre de types de surfaces, mais ceci introduirait un nombre excessif de paramètres, pratiquement indéterminables, et qui de surcroît ne résoudrait pas le problème à cause du caractère très approximatif du traitement quasi-chimique.

En suivant donc l'approche préconisée par Guggenheim, il nous a semblé préférable de regarder les paramètres d'interéchange,  $\Delta \epsilon_{st}$ , comme fonction de température, plus exactement comme des énergies libres d'interéchange.

Afin de préserver la cohérence thermodynamique, reprenons la fonction de partition, éq. (2.2.26) et remplaçons l'expression de  $U / RT$ , éq. (2.2.21) et (2.2.22), par une relation semblable, dans laquelle les  $\epsilon_{ss}$  et  $\Delta \epsilon_{st}$  sont traité comme des énergies libres,  $\omega_{ss}$  et  $\Delta \omega_{st}$ , fonction de la température T.

On définit ainsi l'énergie libre molaire interactionnelle,  $F_{int}$ , différente de celle donnée par

$$F_{int} / RT = \frac{1}{2} q (\omega / RT) \quad 2.2.74$$

où

$$(\omega / RT) = \sum_s \alpha_{ss} (\omega_{ss} / RT) + \sum_s \sum_t (q_{st} / q) (\Delta \omega_{st} / RT) \quad 2.2.75$$

est l'énergie libre configurationnelle molaire (moyenne) par segment du mélange. On obtient donc une nouvelle fonction de partition

$$\Omega = g \exp\{F_{int} / RT\} \quad 2.2.76$$

Les conditions de l'équilibre quasi-chimique s'expriment par les même équations (2.2.32), (3.2.33), mais avec

$$\eta_{st} = \exp\{-\Delta \omega_{st} / zRT\} \quad 2.2.77$$

L'énergie configurationnelle,  $U$ , calculée avec l'équation (2.2.44) à partir de l'équation (2.2.73) est identique à celle donnée par les équations (2.2.21) et (2.2.22) à condition qu'on définisse les énergies  $\varepsilon_{st}$  et  $\Delta\varepsilon_{st}$  par :

$$\varepsilon_{ss} / RT = -T \frac{\partial(\omega_{ss} / RT)}{\partial T} \quad 2.2.78$$

et

$$(\Delta\varepsilon_{st} / RT) = -T \frac{\partial(\Delta\omega_{st} / RT)}{\partial T} \quad 2.2.79$$

Notons encore qu'on peut définir les entropies d'interaction,  $\sigma_{ss}$ , ainsi que les entropies d'interéchange,  $\Delta\sigma_{st}$ , par les relations

$$\sigma_{ss} / R = (\varepsilon_{ss} / RT) - (\omega_{ss} / RT) \quad 2.2.80$$

et

$$\Delta\sigma_{st} / R = (\Delta\varepsilon_{st} / RT) - (\Delta\omega_{st} / RT) \quad 2.2.81$$

L'équation (2.2.76) peut donc s'écrire sous la forme :

$$\Omega = g \exp\{U / RT\} \exp\{-S_{int} / R\} \quad 2.2.82$$

où  $S_{int}$  est l'entropie molaire interactionnelle

$$S_{int} / R = \frac{1}{2} q(\sigma / R) \quad 2.2.83$$

$$(\sigma / R) = \sum_s \alpha_s (\sigma_{ss} / R) + \sum_s \sum_t (q_{st} / q) (\Delta\sigma_{st} / R) \quad 2.2.84$$

L'entropie molaire interactionnelle (moyenne) par segment du mélange.  
Toutes les formules précédentes concernant l'énergie restent valables et en particulier l'équation (2.2.72). Par contre, dans les expressions de l'énergie libre ou de l'entropie, il faut ajouter le terme d'entropie interactionnelle. Ainsi, les équations (2.2.48), (2.2.53), (2.2.65), (2.2.69) et (2.2.73) s'écrivent

$$\bar{F}_{res,i} / RT = (\bar{U}_i / RT) - (\bar{S}_{or,i} / R) - (\bar{S}_{int,i} / R) \quad 2.2.85$$

$$F_{res,i} / RT = (U_i / RT) - (S_{or,i} / R) - (S_{int,i} / R) \quad 2.2.86$$

$$\bar{F}_{res,i}^E / RT = (\bar{U}_i^E / RT) - (\bar{S}_{or,i}^E / R) - (\bar{S}_{int,i}^E / R) \quad 2.2.87$$

$$F_{res}^E / RT = (U^E / RT) - (S_{or}^E / R) - (S_{int}^E / R) \quad 2.2.88$$

$$S^E / R = (S_{comb}^{*E} / R) + (S_{or}^E / R) + (S_{int}^E / R) \quad 2.2.89$$

Tandis que dans les équations (2.2.50), (2.2.54), (2.2.55), il faut seulement remplacer  $\varepsilon_{ss}$  par  $\omega_{ss}$ . Les formules essentielles, c'est à dire les équations (2.2.62), (2.2.64), et (2.2.66), (2.2.67) - (2.2.68) et (2.2.70), restent inchangées, à condition que les  $X_s$  soient calculés avec  $\eta_{st}$  donnés par l'équation (2.2.77).

## II-2-5. Application aux mélanges réels

Les mesures expérimentales permettent d'accéder plus directement aux enthalpies libres molaires d'excès,  $G^E$ , et partielles molaires d'excès,  $\bar{G}_i^E$ , et aux enthalpies molaires d'excès,  $H^E$ , dans les processus de mélange à pression constante.

Les variations du volume molaire d'excès  $V^E$ , lors du mélange, étant en général très faibles ( ne dépassant pas  $10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), pour une pression,  $P$ , basse de l'ordre de la pression atmosphérique ( $10^5 \text{ Pa}$ ), le produit  $PV^E$  de l'ordre de  $1 \text{ J mol}^{-1}$  maximum, pratiquement négligeable. Nous pouvons donc utiliser les formules de  $F^E$  et  $\bar{F}_i^E$  pour exprimer  $G^E$  et  $\bar{G}_i^E$  et les formules de  $U^E$  pour exprimer  $H^E$ . nous remplaçons simplement  $\Delta \omega_{st} / RT$  par  $g_{st} / RT$  et  $\Delta \epsilon_{st} / RT$  par  $h_{st} / RT$ , où  $g_{st}$  et  $h_{st}$  sont, respectivement, l'enthalpie libre et l'enthalpie d'interéchange.

Les formules donnant les fonctions d'excès seront les suivantes :

$$\bar{G}_i^E / RT = \ln(\phi_i / x_i) - (\phi_i / x_i) + 1 + zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln( X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s ) \quad 2.2.90$$

$$G^E / RT = \sum_i x_i [ \ln(\phi_i / x_i) + zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln( X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s ) ] \quad 2.2.91$$

$$H^E / RT = \frac{1}{2} ( \sum_i q_i x_i ) \sum_s \sum_t ( X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti} ) \eta_{st} ( h_{st} / RT ) \quad 2.2.92$$

où 
$$\eta_{st} = \exp\{- g_{st} / zRT\} \quad 2.2.92 \text{ bis}$$

$X_s, X_t, X_{si}$  et  $X_{ti}$  étant les solutions du système d'équations (2.2.32). L'expérience montre que non seulement le paramètre  $g_{st}$ , mais aussi  $h_{st}$ , dépendent de la température. Nous définissons donc une capacité calorifique d'interéchange,  $C_{pst}$ .

$$C_{pst} = dh_{st} / dT \quad 2.2.93$$

Soit  $T_0$  une température de référence (d'habitude  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ) et  $g_{st}^0, h_{st}^0$ , et  $C_{pst}^0$ , les valeurs des paramètres d'interéchange à  $T_0$ .

Supposons que  $C_{pst}$  ne dépend pas de la température, ayant une valeur constante,  $C_{pst}^0$ . Alors nous pouvons écrire :

$$g_{st}(T) / RT = ( g_{st}^0 / RT_0 ) + ( h_{st}^0 / RT_0 ) [ ( T_0 / T ) - 1 ] \\ + ( C_{pst}^0 / R ) [ \ln( T_0 / T ) - ( T_0 / T ) + 1 ] \quad 2.2.94$$

il en résulte :

$$h_{st}(T) / RT = ( h_{st}^0 / RT_0 ) ( T_0 / T ) - C_{pst}^0 [ ( T_0 / T ) - 1 ] \quad 2.2.95$$

La capacité calorifique molaire d'excès,  $C_p^E$ , s'obtient en dérivant  $H^E$  éq.(2.2.92), par rapport à  $T$ . l'expression est assez compliquée, car elle fait intervenir aussi les dérivés  $dX_s/dT$ .

Il est plus simple de calculer  $H^E$  à différentes températures  $T$  et d'en déduire ensuite  $C_p^E$ . Dans l'approximation zéro,  $C_p^E$  peut être écrit d'une manière explicite ; éq. (2.2.104).

## II-2.6. Approximation zéro :

Comme nous l'avons déjà mentionné, les formules dans l'approximation zéro résultent des équations dans l'approximation quasi-chimique en prenant la limite  $z \rightarrow \infty$ .

Dans le cas le plus général où l'on tient compte de l'entropie interactionnelle , l'équation (2.2.82) s'écrit

$$\Omega^* = g^* \exp\{U^* / RT\} \exp\{-S^*_{int} / R\} \quad 2.2.96$$

où  $U^*$  est donnée par l'équation (2.2.24) avec (2.2.37) et  $S^*_{int}$  est donnée par une équation semblable

$$S^*_{int} / R = \frac{1}{2} q(\sigma^* / R) \quad 2.2.97$$

avec

$$\sigma^* / R = \sum_s \alpha_s (\sigma_{ss} / R) + \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t (\Delta \sigma_{st} / R) \quad 2.2.98$$

Dans toutes les formules précédentes éqs. (2.2.49), (2.2.54), (2.2.60), (2.2.65), (2.2.69), (2.2.73), (2.2.85)-(2.2.89) , c'est le terme orientationnel qui s'annule dans l'approximation zéro. Reprenons seulement les formules essentielles donnant les fonctions d'excès.

Dans la limite  $z \rightarrow \infty$ , on obtient ainsi :

$$\bar{G}_k^{*E} / RT = \ln(\phi_k / x_k) - (\phi_k / x_k) + 1 + 2q_k(1 - \xi_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j)(g_{ij} / RT) \quad 2.2.99$$

$$G^{*E} / RT = \sum_t x_t \ln(\phi_t / x_t) + \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (g_{ij} / RT) \quad 2.2.100$$

$$H^{*E} / RT = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (h_{ij} / RT) \quad 2.2.101$$

où

$$g_{ij} / RT = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(g_{st} / RT) \quad 2.2.102$$

et

$$h_{ij} / RT = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(h_{st} / RT) \quad 2.2.103$$

Les capacités calorifiques molaires d'excès  $C_p^E$ , s'expriment par des relations tout à fait analogues

$$C_p^{*E} / R = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (C_{pij} / R) \quad 2.2.104$$

où

$$C_{pij} / R = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(C_{pst} / R) \quad 2.2.105$$

En considérant que  $C_{pst}$  est indépendant de  $T$ ,  $C_{pst} = C_{pst}^o$  la variation avec  $T$  de tous les autres paramètres  $g_{st}$  et  $h_{st}$  est donnée par les équations (2.2.94) et (2.2.95).

### II-3 : Théorie de Flory :

#### II-3-1 : Modèle de mélange liquide , fonction de partition :

Considérons, comme précédemment (chapitre.2.2), un mélange formé de  $N_i$  moles de molécules de types  $i=(i=1,2,...)$ . Définissons également un segment et associations à ce segment, à chaque constituant  $i$ , ainsi qu'au mélange, les volumes molaires,  $V_o^*, V_i^*$  et  $V^*$  que nous appelons à présent, volumes molaires propres, rigides ou caractéristiques. Les grandeurs  $r_i, r$  et  $\phi_i$  ont la signification connue (chapitre.2.2).

En dehors des volumes caractéristiques, nous prendrons maintenant en considération les volumes molaires réels des constituants purs,  $V_i$  ainsi que le volume molaire réel,  $V$ , du mélange. Nous définissons le volume molaire réel d'un segment de constituant pur  $i$ ,  $V_{oi}$  et du mélange  $V_o$  par des relations analogues à celles précédentes, éqs, (2.2.3) et (2.2.4), à savoir :

$$r_i = V_i / V_{oi} \quad 2.3.1$$

et

$$r = V / V_o \quad 2.3.2$$

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

Les rapports :

$$\tilde{V}_i = \frac{V_{oi}}{V_o^*} = \frac{V_i}{V_i^*} \quad 2.3.3$$

et

$$\tilde{V} = \frac{V_o}{V_o^*} = \frac{V}{V^*} \quad 2.3.4$$

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

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

La fonction de partition a été construite en se référant au cas des systèmes unidimensionnels, formés de particules identiques, rigides de longueur  $L^*$  et disposant d'un espace  $L$ . la théorie exacte conduit à une fonction de partition molaire de type Tonks[26]

$$\Omega = (L - L^*) \exp\{-U / RT\} \quad 2.3.5$$

où  $U$  est l'énergie configurationnelle molaire.

Il est impossible de construire une théorie aussi exacte et simple pour un système tridimensionnel. Par analogie à l'équation (2.3.5), on a simplement admis que la fonction de partition molaire du constituant  $i$  pur aurait la forme :

$$\Omega_i = g_i^* \left[ \gamma (V_{oi}^{1/3} - V_{oi}^{*1/3})^3 \right]^{r_i c_i} \exp\{-U_i / RT\} \quad 2.3.6$$

L'expression (2.3.6) est identique à celle proposée par Prigogine et Coll. (Prigogine et al., 1953; Prigogine, 1957) [27] pour le modèle cellulaire des liquides. La quantité  $\gamma (V_{oi}^{1/3} - V_{oi}^{*1/3})^3$  est l'équivalent de  $L-L^*$ ,  $\gamma$  étant un simple facteur géométrique. Elle représente l'espace libre moyen par segment et par dimension.

On suppose que chaque segment du constituant  $i$  dispose dans chacune des trois dimensions d'un nombre moyen  $C_i$  de degrés de liberté intermoléculaires par mole. Le nombre de segments, donc

du volume  $V_0^*$ , est choisi de telle manière que le nombre de degrés de liberté intermoléculaires par molécule,  $C_i / N$  ne dépasse pas l'unité. On tient ainsi compte, d'une manière fort simplifiée, du nombre de configurations dues au volume libre. Comme le reconnaissent les auteurs, on ne peut attacher aux grandeurs  $C_i$  qu'une signification semi quantitative.

Le nombre de configurations des molécules, sans tenir compte du volume libre, est représenté par le facteur combinatoire  $g_i^*$  le même que dans l'approximation zéro, de la théorie du réseau rigide, (chapitre.2.2).

L'équation (2.3.6) peut se généraliser facilement pour le cas des mélanges. La fonction de partition molaire s'écrit :

$$\Omega = g^* \left[ \mathcal{W}_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3 \right]^{rc} \exp\{-U / RT\} \quad 2.3.7$$

avec 
$$rC = \sum_i r_i C_i x_i \quad 2.3.8$$

et 
$$C = \sum_i C_i \phi_i \quad 2.3.9$$

$x_i, r$ , et  $\phi_i$  ont les significations connues, éqs. (2.2.2), (2.2.4) et (2.2.6).

La deuxième particularité de la théorie de Flory concerne l'expression de  $U$  dans le facteur exponentiel. Nous vérifierons par la suite (chapitre2.3.5) l'énergie configurationnelle molaire du système.

D'après Flory,  $U$  est inversement proportionnelle au volume  $V$ .  
Ce que nous écrirons sous la forme:

$$\begin{aligned} U / U^* &= V^* / V \\ &= \tilde{V}^{-1} \end{aligned} \quad 2.3.10$$

La quantité  $U^*$  dans l'équation (2.3.10), est l'énergie caractéristique molaire du système que nous identifions à l'énergie configurationnelle molaire du réseau rigide, dans l'approximation zéro, éqs. (2.2.24) et (2.2.37).

Dans l'exponentielle de l'équation (2.3.7), nous mettrons donc

$$U / RT = (U^* / RT) \tilde{V}^{-1} \quad 2.3.11$$

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

$$-U^* / RT^* = rC \quad 2.3.12$$

et une température réduite  $\tilde{T}$  par la relation :

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad 2.3.13$$

pour exprimer  $\Omega$ , éq. (2.3.7), entièrement en fonction des variables réduites,  $\tilde{V}$  et  $\tilde{T}$

$$\Omega = g^* \left[ \mathcal{W}_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3 \right]^{rc} \exp\{rC \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1}\} \quad 2.3.14$$

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

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

En particulier

$$U_i / RT = (U_i^* / RT) \tilde{V}_i^{-1} \quad 2.3.15$$

et 
$$-U_i^* / RT_i^* = r_i C_i \quad 2.3.16$$

où  $U_i^*$  est donnée par les équations (2.2.21) et (2.2.39) .

II-3-2 : Equation d'état :

A partir de la fonction de partition réduite ,éq. (2.3.14), nous pouvons déduire une équation d'état réduite , ayant la même forme pour un mélange et un constituant pur. En effet , on sait que la pression ,  $P$ , est donnée par :

$$\begin{aligned} PV / RT &= -V \left[ \partial ( F / RT ) / \partial V \right]_{T, N_i} \\ &= V (\partial \ln \Omega / \partial V)_{T, N_i} \end{aligned} \quad 2.3.17$$

où  $F$  est l'énergie libre configurationnelle molaire , éq. (2.2.40)

En vertu de l'équation (2.3.4) et

$$PV / RT = \tilde{V} (\partial \ln \Omega / \partial \tilde{V})_{T, N_i} \quad 2.3.18$$

Pour arriver à une équation d'état réduite , nous définissons encore une pression caractéristique  $P^*$ , comme le rapport entre l'énergie configurationnelle caractéristique ,  $-U^*$ , éq. (2.3.12) et le volume caractéristique,  $V^*$ , soit

$$\begin{aligned} P^* V^* / RT^* &= -U^* / RT^* \\ &= rC \end{aligned} \quad 2.3.19$$

et pour le constituant pur  $i$ ,

$$\begin{aligned} P_i^* V_i^* / RT_i^* &= -U_i^* / RT_i^* \\ &= r_i C_i \end{aligned} \quad 2.3.20$$

avec :

$$\tilde{P} = P / P^* \quad 2.3.21$$

Comme définition de la pression réduite nous pouvons écrire l'équation (2.3.18) sous une forme entièrement réduite :

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{rC} (\partial \ln \Omega / \partial \tilde{V})_{\tilde{T}, N_i} \quad 2.3.22$$

l'équation (2.3.14) donne :

$$\ln \Omega = \ln g^* + rC \left[ \ln(\gamma W_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) + \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1} \right] \quad 2.3.23$$

et un calcul élémentaire conduit à :

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{V}} \left( \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V} \tilde{T}} \right) \quad 2.3.24$$

pour une pression nulle,  $P=0$  , l'équation d'état réduite s'écrit donc sous la forme

$$\tilde{T} = (\tilde{V}^{1/3} - 1) \tilde{V}^{-4/3} \quad 2.3.25$$

### II-3.3 : Paramètres caractéristiques des constituants purs :

Nous avons vu dans le chapitre(2.3) qu'il suffit de connaître trois paramètres caractéristiques indépendants, parmi  $P^*$ ,  $V^*$ ,  $T^*$ ,  $rC$  et  $U^*$ , n'importe quel ensemble exceptés les ensembles  $(P^*, V^*, U^*)$  et  $(T^*, rC, U^*)$ , pour calculer les deux autres.

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

Les grandeurs expérimentales utilisées sont:

a/ le volume molaire,  $V$

$$b/ \text{ le coefficient d'expansion thermique, } \alpha, \text{ défini par : } \alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_p \quad 2.3.26$$

$$c/ \text{ le coefficient de pression thermique, } \gamma, \text{ défini par : } \gamma = (\partial P / \partial T)_V \quad 2.3.27$$

$$d/ \text{ le coefficient de compressibilité isotherme, } \beta, \text{ défini par : } \beta = -V^{-1}(\partial V / \partial P)_T \quad 2.3.28$$

$$\text{lié à } \alpha \text{ et } \gamma \text{ par la relation : } \quad \beta = \alpha / \gamma \quad 2.3.29$$

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

En substituant dans l'équation (2.3.25) les grandeurs réduites,  $\tilde{V}$  et  $\tilde{T}$ , par les expressions qui les définissent, éqs. (2.3.4) et (2.3.13), et en calculant la dérivée  $(\partial V / \partial T)_p$  on trouve facilement une relation entre  $\tilde{V}$  et  $\alpha$ .

$$\tilde{V}^{1/3} = 1 + \alpha T / [3(\alpha T + 1)] \quad 2.3.30$$

d'où l'on peut déduire la valeur de  $V^*$ , équation.(2.3.4), en connaissant le volume molaire,  $V$ , et de  $T^*$ , éq.(2.3.23) et (2.3.13).

De la même manière, en calculant la dérivée  $(\partial P / \partial T)_V$  à partir de l'équation (2.3.24), on trouve:

$$P^* = \gamma T \tilde{V}^2 \quad 2.3.31$$

Enfin, l'équation (2.3.10), représente elle-même une relation entre le paramètre caractéristique  $U^*$  et l'énergie de cohésion,  $U$ .

#### II-3-4 : Paramètres caractéristiques des mélanges :

En vertu d'une des hypothèses de base du modèle, le volume molaire caractéristique du mélange,  $V^*$ , est additif par rapport aux volumes  $V_i^*$  des constituants purs, équation (2.2.5).

En substituant dans l'équation (2.2.24), les énergies  $u^*$  et  $u_i^*$  par les relations (2.3.19) et (2.3.20), nous obtenons une relation entre la pression caractéristique du mélange,  $P^*$ , les paramètres caractéristiques des constituants purs et les énergies d'interéchange,  $\Delta \epsilon_{st}$

$$P^* V^* / RT = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} x_i - (U^{*E} / RT) \quad 2.3.32$$

Observons, enfin, que d'après les équations (2.3.8), (2.3.19) et (2.3.20)

$$P^* V^* / RT^* = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \quad 2.3.33$$

et, par conséquent :

$$\tilde{T} = \frac{\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*)}{\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} x_i - (U^{*E} / RT)} \quad 2.3.34$$

ce qui nous permet de calculer  $T^*$ , éq. (2.3.13).

En utilisant cette valeur de  $\tilde{T}$  dans l'équation (2.3.25), nous pouvons déterminer le volume réduit  $\tilde{V}$ , du mélange. A partir de cette valeur, on peut calculer les fonctions thermodynamiques du mélange.

### II-3-5 :Energie libre , entropie et énergie, molaires configurationnelles .Grandeurs partielles molaires.

En substituant le produit  $rC$  dans l'équation (2.2.23) par sa valeur donnée par l'équation (2.3.19), nous écrivons l'énergie libre molaire configurationnelle, équation. (2.2.40) sous la forme, équation. (2.2.56).

$$F / RT = ( F_{comb}^* / RT ) + ( F_{res} / RT ) \quad 2.3.35$$

où

$$F_{res} / RT = - \left( P^* V^* / RT^* \right) \left[ \ln( \gamma \mathcal{W}_0^* ) + 3 \ln( \tilde{V}^{1/3} - 1 ) \right] + ( U^* / RT ) \tilde{V}^{-1} \quad 2.3.36$$

$F_{comb}^* / RT$  est le terme d'énergie libre combinatoire, le même que dans le modèle du réseau rigide, éq. (2.2.57) et  $F_{res} / RT$  est le terme résiduel.

En dérivant par rapport à  $T$ , éq.(2.2.44), nous obtenons l'énergie molaire configurationnelle,  $U$ .

On trouve que  $U$  est bien donnée par l'équation (2.3.11), à condition que  $( \partial \ln \Omega / \partial \tilde{V} )_{T, Ni} = 0$ , c'est à dire à  $P = 0$ , éq. (2.3.22), et que  $U^*$  soit évidemment indépendant de  $T$ .

Les énergie libres partielles molaires,  $\bar{F}_i$ , peuvent être obtenues en appliquant la relation (2.2.45) à  $\ln \Omega^N$ , avec  $\Omega$  donnée par l'éq. (2.3.14). la dérivation peut se faire à  $\tilde{V}$  constant, mais les formules obtenues, ne sont alors strictement valables qu'à  $P = 0$ .

$$\bar{F}_i / RT = ( \bar{F}_{comb,i}^* / RT ) + ( \bar{F}_{res,i} / RT ) \quad 2.3.37$$

le terme combinatoire,  $\bar{F}_{comb,i}^*$ , est le même que dans le modèle rigide, éq. (2.2.47).

Pour le terme résiduel on trouve :

$$\bar{F}_{res,i} / RT = - P_i^* V_i^* / RT_i^* \left[ \ln( \gamma \mathcal{W}_0^* ) + 3 \ln( \tilde{V}^{1/3} - 1 ) \right] + ( \bar{U}_i^* / RT ) \tilde{V}^{-1} \quad 2.3.38$$

où  $\bar{U}_i^*$  est donnée par l'équation (2.2.21) .

Pour le constituant pur i

$$F_i / RT = ( F_{comb,i}^* / RT ) + ( F_{res,i} / RT ) \quad 2.3.39$$

où  $F_{comb,i} / RT$  est donnée par l'éq. (2.2.52) et

$$F_{res,i} / RT = - ( P_i^* V_i^* / RT_i^* ) \left[ \ln( \gamma \mathcal{W}_0^* ) + 3 \ln( \tilde{V}_i^{1/3} - 1 ) \right] + ( U_i^* / RT ) \tilde{V}_i^{-1} \quad 2.3.40$$

$U_i^*$  est donnée par l'éq. (3.2.21)

Nous pouvons décomposer  $\bar{F}_{res,i}$  et  $F_{res,i}$  en deux termes

$$\bar{F}_{res,i} / RT = ( \bar{U}_i / RT ) - ( \bar{S}_{res,i} / R ) \quad 2.3.41$$

$$F_{res,i} / RT = ( U_i / RT ) - ( S_{res,i} / R ) \quad 2.3.42$$

l'énergie partielle molaire,  $\bar{U}_i$ , est obtenue en dérivant  $\bar{F}_{res,i}$ , équation. (3.3.38), par rapport à  $T$ .

$$\bar{U}_i / RT = (\bar{U}_i^* / RT) \tilde{V}^{-1} + \left[ (\bar{U}_i^* / RT) - (T^* / T_i^*) (U_i^* / RT) \right] \tilde{V}^{-1} \alpha T \quad 2.3.43$$

avec  $\alpha T$  donnée par l'équation (2.3.30).

Pour le constituant pur  $i$  :

$$U_i / RT = (U_i^* / RT) \tilde{V}_i^{-1} \quad 2.3.44$$

en accord avec l'équation (2.3.11).

L'entropie résiduelle partielle molaire du constituant  $i$ ,  $\bar{S}_{res,i}$  et son entropie molaire à l'état pur,  $S_{res,i}$ , résultent des relations précédentes.

$$\bar{S}_{resi} / R = (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ \ln(\mathcal{W}_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) \right] + \left[ (\bar{U}_i^* / RT) - (T^* / T_i^*) (U_i^* / RT) \right] \tilde{V}^{-1} \alpha T \quad 2.2.45$$

$$S_{res,i} / R = (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ \ln(\mathcal{W}_0^*) + 3 \ln(\tilde{V}_i^{1/3} - 1) \right] \quad 2.2.46$$

### II-3-6 : Energie libre , entropie et énergie, molaires d'excès :

L'énergie libre partielle molaire d'excès ,  $\bar{F}_i^E$ , définie par l'équation (2.2.62), s'obtient à partir des équations (2.3.37) et (2.3.39).

Le terme combinatoire est le même que dans le modèle rigide, équation. (3.2.54).

Pour le terme résiduel on trouve :

$$\bar{F}_{res,i}^E / RT = (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ 3 \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} + \tilde{T}_i^{-1} (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \right] + (\bar{U}_i^{*E} / RT) \tilde{V}^{-1} \quad 2.3.47$$

Nous pouvons ainsi écrire le terme résiduel de l'énergie libre molaire d'excès,  $F_{res}^E$  :

$$F_{res,i}^E / RT = (U^E / RT) - (S_{res}^E / R) \quad 2.3.48$$

$$\text{où } U^E / RT = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{T}_i^{-1} + U^{*E} / RT \tilde{V}^{-1} \quad 2.3.49$$

représente l'énergie molaire d'excès ,  $U^E$ , et

$$S_{res}^E / R = - \sum 3 (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \quad 2.3.50$$

l'entropie molaire résiduelle d'excès .

L'énergie et l'entropie résiduelle, partielles molaires d'excès  $\bar{U}_i^E$  et  $\bar{S}_{res,i}^E$ , résultent des équations (2.3.43) - (2.3.45).

$$\bar{U}_i^E / RT = (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{T}_i^{-1} + (\tilde{T}^{-1} - \tilde{T}_i^{-1}) \tilde{V}^{-1} \alpha T \right] + U_i^{*E} / RT \tilde{V}^{-1} (1 + \alpha T) \quad 2.3.51$$

$$\bar{S}_{resi}^E / R = (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ 3 \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} + (\tilde{T}^{-1} - \tilde{T}_i^{-1}) \tilde{V}^{-1} \alpha T \right] + (\bar{U}_i^{*E} / RT) \tilde{V}^{-1} (1 + \alpha T) \quad 2.3.52$$

### II-3-7 : Volume molaire d'excès :

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

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \quad 2.3.53$$

$$\tilde{V}^E = \tilde{V} - \sum_i \phi_i \tilde{V}_i \quad 2.3.54$$

En vertu des équations (3.3.3) et (3.3.4), on aura

$$V^E = (\tilde{V} - \sum_i \phi_i \tilde{V}_i) \sum_i V_i x_i \quad 2.3.55$$

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

### II-3-8 : Energie libre et entropie d'interéchange

La théorie, telle qu'elle a été exposée, ne nécessite pour son application qu'un seul paramètre d'interéchange  $\Delta \epsilon_{st}$  par contact (st). Tous les autres paramètres, et en particulier les paramètres caractéristiques, sont calculables à partir des propriétés des substances pures. Comme pour le modèle rigide, un seul paramètre par contact s'avère insuffisant pour reproduire simultanément  $F^E$  et  $U^E$ . Par ailleurs, le calcul de  $V^E$  réclame également un paramètre énergétique spécialement ajusté sur  $V^E$ .

Contrairement au modèle du réseau rigide, l'application classique de la théorie de Flory, ne permet pas de regarder les énergies  $\epsilon_{ss}$  et  $\Delta \epsilon_{st}$ , comme des énergies libres,  $\omega_{ss}$  et  $\Delta \omega_{st}$ , fonctions de  $T$ . En effet, dans ce cas, d'autres paramètres caractéristiques, plus particulièrement  $T_i^*$  et  $P_i^*$  des constituants purs, devraient être traités comme fonctions de la température. En fait, ceci ne serait pas contraire à l'expérience, qui montre que les paramètres caractéristiques des substances pures ne sont pas des constantes, contrairement à ce que l'on postule dans la théorie de Flory, éqs. (2.3.24) et (2.3.25) n'est pas strictement valable. C'est la raison principale pour laquelle la théorie de Flory s'applique à une température donnée, avec des paramètres ajustés pour cette température.

Néanmoins, nous avons vérifié une extension simple de la théorie, proposé par Flory, lui-même, suivant la démarche de Guggenheim (Chapitre.2.2), en considérant, à côté des énergies  $\Delta \epsilon_{st}$  les entropies d'interéchange,  $\Delta \sigma_{st}$ . Evidemment, avec ces deux quantités on peut définir une énergie libre d'interéchange,  $\Delta \omega_{st}$  éq.(2.2.81), mais, dans cette extension simple, les  $\Delta \omega_{st}$ , n'affectent ni l'équation d'état, ni l'énergie ou le volume d'excès.

En effet, on introduit dans la fonction de partition, éq.(3.3.7), un facteur  $\exp\{S_{int}^*/R\}$  ce qui donne :

$$\Omega = g^* \left[ \mathcal{W}_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3 \right]^{rC} \exp\{-U/RT\} \exp\{S_{int}^*/R\} \quad 2.3.56$$

ou  $S_{int}^*$  est une entropie interactionnelle caractéristique indépendante de  $V$  (contrairement à l'énergie configurationnelle,  $U$ ) et de  $T$ , et qui dépend de la composition de la même manière que  $S_{int}^*$  du modèle rigide dans l'approximation zéro (voir chapitre 2.2).

Par conséquent, les dérivées de  $\ln \Omega$  par rapport à  $V$  et  $T$  restent inchangées, en d'autres termes, l'équation d'état, donc les valeurs de  $\tilde{V}$ ,  $\tilde{T}$ , et  $\tilde{P}$  restent les mêmes. En particulier,  $U$  maintient sa signification d'énergie molaire configurationnelle, et  $U^E$  et  $V^E$  ne sont pas affectés.

La seule contribution apportée par  $S_{int}^*$  aux fonctions d'excès, se trouve dans les entropies et les énergie libres d'excès, molaires ou partielles molaires. On ajoute à ces grandeurs un terme identique à celui donné par les équations (2.2.87) et (2.2.89). Les paramètres  $\Delta \mathcal{E}_{st}$  et  $\Delta \mathcal{S}_{st}$ , étant ajustables, on peut ainsi reproduire l'énergie, avec  $\Delta \mathcal{E}_{st}$ , et l'énergie libre, avec  $\Delta \mathcal{E}_{st}$  et  $\Delta \mathcal{S}_{st}$ .

Le produit des exponentielles dans l'expression de  $\Omega$ , éq.(2.3.56), peut s'écrire sous la forme.

$$\exp\{-U/RT\} \exp\{S_{int}^*/R\} = \exp\{-(U^* - TS_{int}^* \tilde{V})/RT \tilde{V}^{-1}\} \quad 2.3.57$$

Au niveau des paramètres d'interéchange, on est conduit à considérer les quantités

$$(\Delta \mathcal{E}_{st}/RT) - T(\Delta \mathcal{S}_{st}/R) \tilde{V} \quad 2.3.58$$

qui ne représentent pas, évidemment, des énergies libres d'interéchange.

### II-3-9 : Application aux mélanges réels :

Notons par  $u_{st}$  et  $s_{st}$  les quantités  $\Delta \mathcal{E}_{st}$  et  $\Delta \mathcal{S}_{st}$  et rappelons les formules essentielles donnant les fonctions d'excès.

$$\begin{aligned} \overline{G}_k^E / RT &= \ln(\phi_k / x_k) - (\phi_k / x_k) + 1 \\ &+ (P_k^* V_k^* / RT_k^*) \left[ 3 \ln \frac{\tilde{V}_k^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} + \tilde{T}_k^{-1} (\tilde{V}_k^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \right] \\ &+ 2q_k \left( 1 - \xi_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \right) \left[ (u_{ij} / RT) - T(s_{ij} / R) \tilde{V} \right] \tilde{V}^{-1} \end{aligned} \quad 2.3.59$$

$$\begin{aligned} G^E / RT &= \sum_i x_i \ln(\phi_i / x_i) + \sum_i 3(P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \\ &+ \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{T}_i^{-1} \\ &+ \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left[ (u_{ij} / RT) - T(s_{ij} / R) \tilde{V} \right] \tilde{V}^{-1} \end{aligned} \quad 2.3.60$$

$$H^E / RT = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{T}_i^{-1} + \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (u_{ij} / RT) \tilde{V}^{-1} \quad 2.3.61$$

$$\text{où} \quad u_{ij} / RT = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(u_{st} / RT) \quad 2.3.62$$

$$s_{ij} / R = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(s_{st} / R) \quad 2.3.63$$

$$\text{et} \quad V^E = \sum_i V_i^* x_i (\tilde{V} - \sum_i \phi_i \tilde{V}_i) \quad 2.3.64$$

En connaissant les énergies d'interéchange  $u_{st}$ , on calcule d'abord

$$U^{*E} / RT = \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (u_{ij} / RT) \quad 2.3.65$$

où  $u_{ij}$  est donné par l'équation (2.3.62) et ensuite  $\tilde{V}$  du mélange, à partir des équations (2.3.25) et (2.3.34), c'est-à-dire de l'équation :

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1) \tilde{V}^{-3/4} = \frac{\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i}{\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} x_i - (U^{*E} / RT)} \quad 2.3.66$$

et  $H^E$  et  $V^E$  avec les équations (2.3.61) et (2.3.64).

Connaissant aussi les entropies d'interéchange,  $s_{st}$ , on peut également calculer  $\bar{G}_i^E$  et  $G^E$  avec les équations (2.3.59) et (2.3.60).

Si les énergies d'interéchange  $u_{st}$  ne sont pas connues (ou toutes connues), on peut les ajuster soit sur  $H^E$ , soit sur  $V^E$ , chaque fois par l'intermédiaire du volume réduit,  $\tilde{V}$  du mélange, éq. (2.3.66). L'ajustement des entropies d'interéchange se fait ensuite sur la valeur de  $G^E$ .

L'expérience montre (chapitre 6) [ 2 ] , que les énergies d'interéchange  $u_{st}$  dépendent de la propriété,  $H^E$  ou  $V^E$ , choisie pour l'ajustement.

Les valeurs des entropies d'interéchange,  $s_{st}$ , ajustées sur  $G^E$ , en dépendent également. En plus, la représentation de  $G^E$ , nécessite la connaissance des  $u_{st}$ .

En limitant l'utilisation de la théorie de Flory, au seul but de prévision d'une propriété donnée, avec un ensemble de paramètres constants, dans une série homologue, nous l'avons appliquée d'une manière un peu différente.

En négligeant les paramètres entropiques,  $s_{st}$ , dans les équations (2.3.60) et (2.3.63), nous avons ajusté des paramètres  $u_{st}$  séparément sur chacune des propriétés  $G^E$ ,  $H^E$  et  $V^E$  et nous avons vérifié la constance de ces paramètres pour plusieurs classes de mélanges (chapitre 6) [ 2 ] .

Il n'y a pas de différence entre les deux manières d'application de la théorie de Flory en ce qui concerne  $H^E$  et  $V^E$ .

En fonction de la grandeur choisie, on obtient un paramètre  $u_{st}$  et un volume réduit  $\tilde{V}$ . Pour les distinguer, nous les noterons  $u_{st}^H$  et  $\tilde{V}^H$ , quand l'ajustement a été fait sur  $H^E$  et  $u_{st}^V$  et  $\tilde{V}^V$ , quand l'ajustement a été fait sur  $V^E$ .

La différence apparait lors de l'ajustement sur  $G^E$ . Dans l'approche de Flory, on ajuste les paramètres entropiques,  $s_{st}^G$ , sur  $G^E$ , connaissant  $u_{st}^H$  et  $\tilde{V}^H$ . Dans l'approche modifiée, on ajuste directement sur  $G^E$ , les paramètres  $u_{st}^G$ , auxquels correspond le volume réduit  $\tilde{V}^G$ . Entre ces paramètres, il existe une relation simple :

$$u_{st}^G = u_{st}^H - T s_{st}^G \tilde{V}^H \quad 2.3.67$$

Le problème consiste donc à voir lequel des deux paramètres,  $u_{st}^G$  ou  $s_{st}^G$ , est plus constant dans une série homologue, le paramètre  $u_{st}^H$  étant le même. L'approche qui donne un paramètre d'interéchange plus constant serait préférable dans les applications à but prévisionnel.

Notons, enfin, que l'équation (2.3.68) permet aussi de calculer la capacité calorifique molaire d'excès,  $c_p^E$ , en dérivant  $H^E$  par rapport à  $T$ . Dans l'application rigoureuse de la théorie de Flory, les énergies d'interéchange,  $u_{st}$ , sont indépendantes de  $T$ , sinon tous les paramètres caractéristiques en dépendraient aussi. Le calcul montre que l'expression de  $c_p^E$ , obtenue dans l'hypothèse que  $c_{pst} = du_{st}/dT = 0$ , est loin de donner la valeur expérimentale de  $c_p^E$ . Pour pouvoir quand même faire une comparaison avec le modèle rigide, nous avons dérivé  $H^E$  par rapport à  $T$ , en supposant que  $c_{pst} \neq 0$ , tout en négligeant la variation des autres paramètres.

La valeur de  $c_{pst}$  a été ajustée sur  $c_p^E$ , en prenant comme  $\tilde{V}$ , la valeur  $\tilde{V}^H$ , calculée à partir de  $u_{st}^H$

On obtient ainsi

$$c_p^E/R = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \left[ \left( \frac{4}{3} \tilde{V}^{-1/3} - 1 \right)^{-1} - \left( \frac{4}{3} \tilde{V}_i^{-1/3} - 1 \right)^{-1} \right] + \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_j \xi_j \xi_j (c_{pij} / R) \tilde{V}^{-1} \quad 2.3.68$$

$$\text{où } c_{pij} / R = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(c_{pst} / R) \quad 2.3.69$$

## II-4 : Théorie de Chao :

### II-4-1 : Modèle de mélange liquide, fonction de partition :

Comme dans la théorie de Flory (Chapitre.2.3.) , nous considérons un mélange de  $N_i$  moles de molécules de types  $i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ). Nous définissons également un segment auquel nous associons un volume molaire propre ou caractéristique,  $V_o^*$ . De la même manière nous attribuons au constituant  $i$  et au mélange, les volumes molaires propres ou caractéristiques,  $V_i^*$  et  $V_o^*$ . Les grandeurs  $r_i$  et  $\Phi_i$  ont la signification connue (Chapitre 2.2)

Les quantités  $V_i$ ,  $V$ , et  $V_o$  déjà définies dans le chapitre (2.3.) restent essentiellement les mêmes et sont reliées par les équations (2.3.1) et (2.3.2). les volumes réduits des constituants purs et du mélange sont définis par les relations (2.3.3) et (2.3.4).

Dans la théorie développée par Chao et Coll. (1977), on suppose que chaque segment d'une molécule, assimilé à une sphère rigide, occupe une cellule, à laquelle nous associons, un volume molaire,  $V_{oi}$  dans le constituant pur  $i$ , et  $V_o$  dans le mélange. Nous identifions ces quantités respectivement au volume molaire réel du segment dans le constituant pur  $i$  et dans le mélange définis dans le chapitre (2.3.). Le segment dispose d'un volume libre,  $V_{oi} - V_o^*$  dans le constituant pur  $i$  et  $V_o - V_o^*$  dans le mélange. Nous considérons ainsi une fonction de partition cellulaire molaire,  $\Psi_i$  pour le segment du constituant pur  $i$ , qui est l'équivalent de la quantité  $\gamma(V_{oi}^{1/3} - V_o^{*1/3})^3$  dans la théorie de Flory (Chapitre 2.3).

Cette fonction de partition est dérivée de l'équation d'état des sphères rigides de Carnahan- Starling (1969), qui est de la forme :

$$\frac{PV_{oi}}{RT} = \frac{1 + \eta' + \eta'^2 - \eta'^3}{(1 - \eta')^3} \quad 2.4.1$$

où 
$$\eta' = \frac{1}{\tilde{V}_i} = \frac{V_o^*}{V_{oi}}$$

avec  $V_o^* = \frac{\pi}{6} N_A d^3$  et  $\tilde{V}_i$  donné par la relation (2.3.3),  $d$ , étant le diamètre de la sphère rigide.

En substituant  $\eta'$  par sa valeur dans l'équation (2.4.1), nous obtenons :

$$P = \left( \frac{RT}{V_{oi}} \right) \frac{\tilde{V}_i^3 + \tilde{V}_i^2 + \tilde{V}_i - 1}{(\tilde{V}_i - 1)^3} \quad 2.4.2$$

L'équation d'état est reliée à la fonction de partition configurationnelle,  $\Psi_i$  par :

$$P = RT \left( \frac{\partial \ln \Psi_i}{\partial V_{oi}} \right)_T \quad 2.4.3$$

Sachant que: 
$$V_{oi} \left( \frac{\partial \ln \Psi_i}{\partial V_{oi}} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln \Psi_i}{\partial \ln \tilde{V}_i} \right)_T \quad 2.4.4$$

nous aurons ainsi :

$$\psi_i = \tilde{V}_i \exp\left\{-\frac{4\tilde{V}_i - 3}{(\tilde{V}_i - 1)^2}\right\} \quad 2.4.5$$

On associe à chaque segment du constituant pur  $i$ , un nombre  $C_i$  degrés de liberté intermoléculaires par mole. Les cellules sont supposées homogènes, donc toutes les fonctions de partition  $\Psi_i$  dans un liquide donné sont égales,  $C_i$  est la seule variable caractéristique du segment. Comme dans la théorie de Flory, dans les calculs nous considérons le produit  $r_i C_i$

Nous pouvons alors définir la fonction de partition molaire du constituant  $i$  pur sous la forme :

$$\Omega_i = g_i^* \left[ \tilde{V}_i \exp\left\{-\frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2}\right\} \right]^{r_i C_i} \exp\{-U_i / RT\} \quad 2.4.6$$

où  $r_i$  est le nombre de segments dans le constituant pur  $i$ ,  $g_i^*$  a la signification connue (Chapitre 2.3).

L'équation (2.4.6) peut se généraliser facilement pour le cas des mélanges. La fonction de partition molaire du mélange s'écrit :

$$\Omega = g^* \left[ \tilde{V} \exp\left\{-\frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2}\right\} \right]^{rC} \exp\{-U / RT\} \quad 2.4.7$$

où  $rC$  et  $C$  sont définis par les équations (2.3.8) et (2.3.9).

A pression nulle,  $U$  représente l'énergie configurationnelle molaire du système (voir Chapitre 2.4.5).

D'après Chao,  $U$  s'écrit sous la forme :

$$U = \frac{U^*}{\tilde{V}} \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}}\right) \quad 2.4.8$$

ou encore :

$$U / U^* = \frac{1}{\tilde{V}} \exp\left(\frac{k}{\tilde{V}}\right) = \frac{V^*}{V} \exp\left(\frac{kV^*}{V}\right) \quad 2.4.9$$

Dans cette équation, nous retrouvons la forme  $\tilde{V}^{-1}$  utilisée par Flory (Chapitre.2.3), la fonction exponentielle utilisée en plus a été ajustée sur les données des pressions internes des liquides, et a été choisie après une comparaison des résultats calculés avec ceux obtenus avec d'autres fonctions. Signalons que la valeur de la constante  $k$  obtenue lors de l'ajustement vaut 0,7.

Par conséquent la forme de l'énergie dispersive est donnée par l'équation (2.4.9), où la quantité  $U^*$  est l'énergie caractéristique molaire du système que nous identifions à l'énergie configurationnelle molaire du réseau rigide, dans l'approximation zéro, eqs. (2.2.24) et (2.2.27).

En définissant une température caractéristique,  $T^*$ , et une température réduite,  $\tilde{T}$ , comme dans la théorie de Flory, eqs.(2.3.12) et (2.3.13), nous pouvons exprimer  $\Omega$  eq. (2.4.10), entièrement en fonction des variables réduites  $\tilde{V}$  et  $\tilde{T}$ .

$$\Omega = g^* \left[ \tilde{V} \exp \left\{ - \frac{(4\tilde{V}-3)}{(\tilde{V}-1)^2} \right\} \right]^{rC} \exp \left\{ \frac{rC}{\tilde{V}\tilde{T}} \exp(k/\tilde{V}) \right\} \quad 2.4.10$$

Notons que les équations (2.4.9) et (2.4.10.), s'appliquent aussi bien au mélange qu'au constituant pur  $i$ .

#### II-4-2: Equation d'état :

Comme dans la théorie de Flory (Chapitre.2.3.2), à partir de la fonction de partition réduite, éq.(2.4.10), nous pouvons déduire une équation d'état réduite, éq.(2.4.10) de la même forme pour un mélange et pour un constituant pur. En utilisant les mêmes définitions de la pression caractéristique  $P^*$ , et de la pression réduite  $\tilde{P}$ , données par les équations (2.3.19), (2.3.20) et (2.3.21), nous pouvons écrire l'équation d'état sous une forme entièrement réduite éq.(2.3.22).

Ainsi l'équation (2.4.10) donne

$$\ln \Omega = \ln g^* + rC \left[ \ln \tilde{V} - \frac{(4\tilde{V}-3)}{(\tilde{V}-1)^2} + \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1} \exp(k/\tilde{V}) \right] \quad 2.4.11$$

Et un calcul élémentaire conduit à :

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{V}} \left[ 1 + \tilde{V} \frac{(4\tilde{V}-2)}{(\tilde{V}-1)^3} - \frac{(1+k/\tilde{V})}{\tilde{V}\tilde{T}} \exp(k/\tilde{V}) \right] \quad 2.4.12$$

Pour une pression nulle,  $P=0$ , l'équation d'état s'écrit :

$$\tilde{T} = \frac{(\tilde{V}-1)^3 (1+k/\tilde{V}) \exp(k/\tilde{V})}{\tilde{V}(\tilde{V}^3 + \tilde{V}^2 + \tilde{V} - 1)} \quad 2.4.13$$

#### II-4-3 : Paramètres caractéristiques des constituants purs :

Comme dans la théorie de Flory (Chapitre.2.3), il suffit de connaître trois paramètres caractéristiques indépendants parmi  $P_i^*$ ,  $V_i^*$ ,  $T_i^*$ ,  $r_i C_i$  et  $U_i^*$  n'importe quel ensemble exceptés les ensembles  $(P_i^*, V_i^*, U_i^*)$  et  $(T_i^*, r_i C_i, U_i^*)$ , pour calculer les deux autres.

Les grandeurs expérimentales nécessaires pour le calcul des paramètres caractéristiques  $V_i^*$ ,  $T_i^*$  et  $P_i^*$  sont le volume molaire,  $V_i$  et l'énergie molaire de cohésion  $U$ , qu'on identifie à l'énergie configurationnelle et qu'on calcule à partir de l'enthalpie molaire de vaporisation  $H_v$ .

a/Volume molaire caractéristique  $V_i^*$  :

En admettant que le volume molaire caractéristique du segment  $V_o^*$  soit égal au volume molaire absolu de ce dernier calculé par la méthode de Bondi (1968) (voir Chapitre.2.2.) ; ce qui est d'ailleurs proche de la réalité puisque le segment est assimilé à une sphère rigide.

Par extension nous pouvons donc calculer aisément le volume molaire caractéristique du constituant  $i$ ,  $V_i^*$  comme dans le modèle du réseau rigide (Chapitre 2.2). Par conséquent le « volume libre », qui caractérise le degré de dilatation du constituant pur  $i$  liquide par rapport à l'empilement le plus « compact » possible qui serait sa forme rigide, est parfaitement défini. Donc contrairement à la théorie de Flory, le coefficient d'expansion thermique n'est pas nécessaire pour le calcul du volume caractéristique,  $V_i^*$ .

b/ Température caractéristique  $T_i^*$  :

Connaissant la valeur expérimentale du volume molaire,  $V_i$  nous pouvons calculer les grandeurs réduites  $\tilde{V}$  et  $\tilde{T}$  par les expressions qui les définissent eqs.(2.3.3) et (2.4.13) affectées d'un indice  $i$ , caractérisant le constituant pur. La température caractéristique,  $T_i^*$  se déduit alors de la relation (2.3.13).

c/ Pression caractéristique  $P_i^*$

Comme dans la théorie de Flory, la pression caractéristique peut se calculer soit à partir de  $U$  en utilisant les équations (2.3.20) et (2.4.9), soit à partir du coefficient de pression thermique  $\gamma$ , défini par l'équation (2.3.27). En calculant la dérivée  $(\partial P / \partial T)_v$  à partir de l'équation (2.4.12), on trouve

$$P^* = \gamma T^* \tilde{V} \left[ 1 + \frac{\tilde{V}(4\tilde{V} - 2)}{(\tilde{V} - 1)^3} \right]^{-1} \quad 2.4.14$$

#### II-4-4 : Paramètres caractéristiques des mélanges :

Les hypothèses de base du modèle relatives à l'additivité des volumes caractéristiques,  $V_i^*$  des constituants purs, restent essentiellement les mêmes que celles de la théorie de Flory (Chapitre 2.3). Ainsi le volume caractéristique du mélange est donné par l'équation (2.2.5).

La pression caractéristique,  $P^*$  et la température réduite,  $\tilde{T}$  du mélange en fonction des quantités caractéristiques et réduites des constituants purs,  $i$  ainsi que les énergies d'interchanges  $\Delta \epsilon_{st}$  sont données par les équations (2.3.32), (2.3.33) et (2.3.34), et permettent de calculer,  $T^*$ , du mélange, par l'équation (2.3.13).

De la même manière que dans la théorie de Flory, en utilisant la valeur de  $\tilde{T}$  donnée par l'équation (2.3.34) dans l'équation (2.4.13), nous pouvons déterminer le volume réduit  $\tilde{V}$ , du mélange. A partir de cette valeur nous pouvons calculer les fonctions thermodynamiques du mélange.

#### II-4-5 : Energie libre, entropie et énergie, molaires configurationnelles. Grandeurs partielles molaires.

En substituant le produit  $r C$  dans l'équation (2.4.11) par sa valeur donnée par l'équation (2.3.19), nous écrivons l'énergie libre molaire configurationnelle, eq.(2.2.40) sous la forme, eq.(2.2.56).

$$F / RT = (F_{comb}^* / RT) + (F_{res} / RT) \quad 2.4.15$$

où

$$F_{res} / RT = -(P^* V^* / RT^*) \left[ \ln \tilde{V} - \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} \right] + (U^* / RT) \tilde{V}^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \quad 2.4.16$$

$F_{comb}^* / RT$  est défini par l'équation (2.2.57) ;  $F_{res} / RT$  est le terme résiduel.

L'énergie configurationnelle,  $U$ , est obtenue en dérivant par rapport à  $T$ , éq.(2.2.44), l'équation (2.4.11) à condition que  $(\partial \ln \Omega / \partial \tilde{V})_{T, N_i} = 0$ , c'est à dire à  $P = 0$ , éq.(2.3.22) et que  $U^*$  soit indépendant de  $T$ . On trouve bien l'équation(2.4.8).

Les énergies libres partielles molaires  $\bar{F}_i$  et l'énergie libre molaire,  $F_i$ , du constituant  $i$  pur sont obtenues de la même manière que dans la théorie de Flory (Chapitre.2.3).

Ainsi nous aurons :

$$\bar{F}_i / RT = (\bar{F}_{comb,i}^* / RT) + (\bar{F}_{res,i} / RT) \quad 2.4.17$$

où  $\bar{F}_{comb,i}^* / RT$  est donné par l'équation (2.2.47).

Pour le terme résiduel.  $\bar{F}_{res,i} / RT$ , on trouve :

$$\bar{F}_{res,i} / RT = -(P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ \ln \tilde{V} - \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} \right] + (\bar{U}_i^* / RT) \tilde{V}^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \quad 2.4.18$$

où  $\bar{U}_i^*$  est donnée par l'équation (2.2.21), et

$$F_i / RT = (F_{comb}^* / RT) + (F_{res,i} / RT) \quad 2.4.19$$

où  $F_{comb}^* / RT$  est donnée par l'équation (2.2.52) et

$$F_{res,i} / RT = -(P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ \ln \tilde{V}_i - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right] + (U_i^* / RT) \tilde{V}_i^{-1} \exp\{k / \tilde{V}_i\} \quad 2.4.20$$

où  $U_i^*$  est données par l'équation (2.2.21). Comme dans la théorie de Flory,  $\bar{U}_i^*$  est obtenue en dérivant par rapport à  $T$ , l'expression de  $\bar{F}_{res,i}$  éq (2.4.18).

Connaissant ainsi  $\bar{F}_{res,i}$  et  $\bar{U}_i$  on peut déduire l'entropie résiduelle partielle molaire à l'aide de l'équation (2.3.41).

L'entropie résiduelle molaire du constituant,  $i$  pur  $S_{res,i}$  peut être également calculée à partir de l'équation (2.4.20) et de l'équation (2.4.9), (appliquée au constituant,  $i$  pur) à l'aide de relation (2.3.42).

#### II-4-6 : Energie libre, entropie et énergie, molaires d'excès :

Comme dans la théorie du réseau rigide, l'énergie libre partielle molaire d'excès,  $\bar{F}_i^E$ , définie par l'équation (2.2.62), s'obtient à partir des équations (2.4.17) et (2.4.19).

Le terme combinatoire est défini par l'équation (2.2.54).

Le terme résiduel obtenu s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{F}_{res,i}^E / RT = & (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \left[ \ln \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}} + \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} + \tilde{T}_i^{-1} \left( (\tilde{V}_i)^{-1} \exp\{k / \tilde{V}_i\} - (\tilde{V})^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \right) \right] \\ & + (\bar{U}_i^{*E} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \end{aligned} \quad 2.4.21$$

Nous pouvons également écrire le terme de l'énergie libre moléculaire d'excès,  $F_{res}^E$ .

$$F_{res}^E / RT = (U^E / RT) - (S_{res}^E / R) \quad 2.4.22$$

où

$$U^E / RT = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \left[ (\tilde{V}_i)^{-1} \exp\{k / \tilde{V}_i\} - (\tilde{V})^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \right] \tilde{V}_i^{-1} + (U^{*E} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \quad 2.4.23$$

représente l'expression de l'énergie molaire d'excès,  $U^E$ , et

$$S_{res}^E / R = -\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \left[ \ln \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}} + \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right] \quad 2.4.24$$

l'expression de l'entropie molaire résiduelle d'excès.

L'énergie et l'entropie résiduelle, partielles molaires d'excès  $\bar{U}_i^E$  et  $\bar{S}_{res,i}^E$  s'obtiennent de la même manière que dans la théorie de Flory.

#### II-4-7 : Volume molaire d'excès :

Le volume molaire d'excès  $V^E$ , et le volume réduit d'excès  $\tilde{V}^E$ , sont définis par les équations(2.3.53),(2.3.54) et (2.3.55). Il suffit de déterminer  $\tilde{V}$  pour calculer  $V^E$  éq.( 2.3.55).

#### II-4-8 : Energie libre et entropie d'interéchange :

Comme dans le modèle de Flory, la théorie de Chao ne nécessite pour son application, qu'un seul paramètre d'interéchange,  $\Delta\mathcal{E}_{st}$ , par contact (st) ; tous les autres paramètres et en particulier les paramètres caractéristiques sont calculables à partir des propriétés des substances pures. Pour reproduire les grandeurs  $F^E$ ,  $U^E$  et  $V^E$  il est nécessaire d'ajuster un paramètre d'interéchange, par contact (st) et pour chaque propriété. D'autres part les énergies  $\mathcal{E}_{ss}$  et  $\Delta\mathcal{E}_{et}$  ne peuvent pas être considérées comme des énergies libres  $\omega_{ss}$  et  $\Delta\omega_{st}$  fonction de T. Comme nous l'avons signalé dans le chapitre (2.3.8) il serait intéressant de traiter la théorie de Chao avec l'introduction de paramètres fonctions de T, notamment la température et la pression caractéristiques  $T^*$  et  $P^*$ . Chao a proposé une expression empirique représentant la variation du volume caractéristique,  $V^*$  avec la température, ce qui nous paraît discutable. Nous pensons qu'il serait plus logique d'améliorer l'équation d'état.

Nous pouvons également considérer des énergies d'interéchange  $\Delta\sigma_{st}$  comme dans le chapitre (2.3.8), ce qui nous amène à introduire dans la fonction de partition éq.( 2.4.7 ) un facteur  $\exp \left\{ S_{int}^* / R \right\}$ , nous aurons alors :

$$\Omega = g^* \left[ \tilde{V} \exp \left\{ - \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} \right\} \right]^{rC} \exp \{ -U / RT \} \exp \{ S_{int}^* / R \} \quad 2.4.25$$

où  $S_{int}^*$  a la signification donnée dans dans la chapitre (2.3.8).

Les conditions de dérivation de  $Ln\Omega$  restent essentiellement les mêmes que celles exposées dans le chapitre (2.3).

Ainsi au niveau des paramètres d'interéchange, nous considérons les quantités

$$(\Delta \varepsilon_{st} / RT) - T(\Delta \sigma_{st} / R) \tilde{V} / \exp(k / \tilde{V}) \quad 2.4.26$$

qui comme dans la théorie de Flory ne représentent pas des énergies d'interéchange.

#### II-4-9: Application aux mélanges réels:

En notant par  $u_{st}$  et  $s_{ti}$  les quantités  $\Delta \varepsilon_{et}$  et  $\Delta \sigma_{st}$ , les fonctions d'excès

$$\begin{aligned} \text{s'écrivent : } \bar{G}_k^E / RT &= \ln(\phi_k / x_k) - (\phi_k / x_k) + 1 \\ &+ (P_k^* V_k^* / RT_k^*) \left[ \ln \frac{\tilde{V}_k}{\tilde{V}} + \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_k - 3)}{(\tilde{V}_k - 1)^2} + \tilde{T}_k^{-1} \left\{ (\tilde{V}_k)^{-1} \exp\{k / \tilde{V}_k\} - (\tilde{V})^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \right\} \right] \\ &+ 2q_k(1 - \xi_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j) \left[ (u_{ij} / RT) - T(s_{ij} / R) \tilde{V} / \exp(k / \tilde{V}) \right] \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \quad 2.4.27 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G^E / RT &= \sum_i x_i \ln(\phi_i / x_i) + \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \left[ \ln \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}} + \frac{(4\tilde{V} - 3)}{(\tilde{V} - 1)^2} - \frac{(4\tilde{V}_i - 3)}{(\tilde{V}_i - 1)^2} \right] \\ &+ \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \left[ (\tilde{V}_i)^{-1} \exp\{k / \tilde{V}_i\} - (\tilde{V})^{-1} \exp\{k / \tilde{V}\} \right] \tilde{T}_i^{-1} \\ &+ \frac{1}{2} (\sum_i q_i x_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left[ (u_{ij} / RT) - T(s_{ij} / R) \tilde{V} / \exp(k / \tilde{V}) \right] \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \quad 2.4.28 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H^E / RT &= \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i \left[ (\tilde{V}_i)^{-1} \exp(k / \tilde{V}_i) - (\tilde{V})^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \right] \tilde{T}_i^{-1} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i q_i x_i \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (u_{ij} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \quad 2.4.29 \end{aligned}$$

où  $u_{ij} / RT$  et  $S_{ij} / R$  sont liés respectivement à  $u_{st} / RT$  et  $s_{st} / R$  par les équations (2.3.62) et (2.3.63) ;

$V^E$  est donné par l'équation (2.3.64)

Les énergies d'interéchanges  $u_{st}$  nous servent d'abord à calculer  $U^{*E}$ , à l'aide de l'équation (2.3.65) où  $u_{ij}$  est donnée par l'équation (2.3.62), et ensuite  $\tilde{V}$  du mélange, à partir des équations (2.3.34) et (2.4.13), c'est-à-dire de l'équation :

$$\frac{(\tilde{V}-1)^3(1+k/\tilde{V})\exp(k/\tilde{V})}{\tilde{V}(\tilde{V}^3+\tilde{V}^2+\tilde{V}-1)} = \frac{\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) x_i}{\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} x_i - (U^{*E} / RT)}$$

Nous pouvons ensuite calculer  $H^E$  et  $V^E$  à l'aide des équations (2.3.64).

Comme dans la théorie de Flory si les entropies d'interéchanges  $s_{st}$  sont connues, on peut également calculer  $\bar{G}_i^E$ , et  $G^E$  à l'aide des équations (2.4.27) et (2.4.28)

Si les énergies d'interéchanges  $u_{st}$  sont connues partiellement ou ne sont pas du tout connues, on peut les ajuster soit sur  $H^E$ , soit sur  $V^E$ , chaque fois par l'intermédiaire du volume réduit,  $\tilde{V}$  du mélange éq.(2.4.30). L'ajustement des entropies d'interéchange se fait ensuite sur la valeur de  $G^E$ . D'autre part les remarques que nous avons faites dans le chapitre (2.3.9) restent valables. Les énergies d'interéchanges  $u_{st}$  dépendent de la propriété  $H^E$  ou  $V^E$ , choisie pour l'ajustement, il en est de même pour  $s_{st}$ , de plus le calcul de  $G^E$  nécessite la connaissance de  $u_{st}$ .

### III-1: Application de la théorie du réseau rigide dans l'approximation zéro pour le calcul de l'enthalpie molaire d'excès des systèmes étudiés :

#### III-1-1 : Introduction :

L'application de la théorie du réseau rigide nécessite la connaissance des paramètres géométriques  $r_i$ ,  $q_i$  et  $\alpha_{si}$  ainsi que le paramètre thermodynamique  $h_{st}/RT$

#### III-1-2 : Paramètres géométriques :

Les volumes  $r_i$  et les surfaces  $q_i$  relatifs des molécules se calculent à partir des volumes,  $r_G$  et des surfaces  $q_G$  des groupements fonctionnels,  $G$ , les  $r_G$  et  $q_G$  sont obtenus à l'aide des valeurs molaires absolues,  $V_G$  et  $A_G$  estimées par Bondi [34-35] en 1968 à partir des rayons de Van Der Waals des atomes. Les valeurs molaires absolues sont rapportées au volume molaire absolu,  $V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et à la surface molaire absolue,  $A_{CH_4} = 2.90 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , du méthane.

$$r_G = V/V_{CH_4} \text{ et } q_G = A_G/A_{CH_4}$$

Les fractions  $\alpha_{si}$ , d'une surface de type  $s$  sur une surface de type  $i$  est donnée par la relation :  $\alpha_{si} = q_{si}/q_i$

#### III-1-3 : Paramètres thermodynamiques :

Les produits utilisés dans nos mélanges sont tous constitués

de molécules homogènes, présentant chacune, donc, un seul type de surface.

n.octane :	a – aliphatique	( $\text{CH}_3-$ . $-\text{CH}_2-$ )
cyclohexane	b - cyclohexanique	( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . $\text{C}_6\text{H}_{11}-$ )
benzène :	c - benzénique	( $\text{C}_6\text{H}_6$ . $\text{C}_6\text{H}_5-$ )
$\text{CCl}_4$ :	d – tétrachlorure de carbone	( $\text{CCl}_4$ )

Dans les systèmes étudiés nous rencontrons six types de contact :

##### a/ Contact aliphatique-cyclique (ab)

Le paramètre  $h_{ab}/RT$  a été ajusté dans la littérature sur les mélanges cyclohexane+alcanes normaux [2.28.29.31] avec une contribution totalement dispersive.

##### b/ Contact aliphatique-aromatique (ac)

Le paramètre  $h_{ac}/RT$  a été ajusté dans la littérature sur les systèmes benzène + alcanes normaux [2.30.31.32.33.37] avec une contribution totalement dispersive.

##### c/ Contact aliphatique-tétrachlorure de carbone (ad)

Le paramètre  $h_{ad}/RT$  a été ajusté dans la littérature sur les systèmes tétrachlorure de carbone + alcanes normaux [2] avec une contribution totalement dispersive.

##### d/ Contact aromatique- cyclique (bc)

Le paramètre  $h_{bc}/RT$  a été ajusté dans la littérature sur  $h^E$  à  $x_1 = 0.5$  du système cyclohexane+ benzène [2]avec seulement la contribution dispersive.

##### e/ Contact cyclique- tétrachlorure de carbone (bd)

Le paramètre  $h_{bd}/RT$  a été ajusté sur nos mesures de  $h^E$  à  $x_1 = 0.5$  du système cyclohexane+ tétrachlorure de carbone.

##### f / Contact aromatique-tétrachlorure de carbone (cd)

Le paramètre  $h_{cd}/RT$  été ajusté sur nos mesures de  $h^E$  à  $x_1 = 0.5$  du système benzène+ tétrachlorure de carbone.

Les molécules étant homogènes, les  $\alpha_{si}$  sont tous égaux à 1 et les  $h_{ij}/RT$  seront égaux aux  $h_{st}/RT$ .

Les paramètres géométriques sont consignés dans le tableau 22 et les paramètres thermodynamiques d'interéchange dans le tableau 23.

### III-1-4 Calcul de l'enthalpie molaire d'excès $h^E$

Dans l'approximation zéro l'enthalpie molaire d'excès est donnée par l'équation (2.2.101) laquelle prend la forme :

$$h^E / RT = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} h_{12} / RT, \text{ pour un mélange binaire et :}$$

$$h^E / RT = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (h_{12}/RT) + q_1 q_3 \frac{x_1 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (h_{13}/RT) \\ + q_2 q_3 \frac{x_2 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} h_{23} / RT, \text{ pour un mélange ternaire.}$$

avec  $h_{IJ} / RT = h_{st} / RT$ , sachant que les  $\alpha_{si}$  sont tous égaux à l'unité (molécules homogènes).

III-2 : Application des théories de Flory et de Chao pour le calcul de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès des mélanges étudiés :

III-2-1 : Paramètres caractéristiques :

Les théories de Flory et de Chao font intervenir, en plus des paramètres géométriques, des paramètres thermodynamiques tels que les volumes molaires  $V_i^*$  les pressions  $P_i^*$  et les températures,  $T_i^*$ , caractéristiques. Ces paramètres caractéristiques,  $V_i^*$ ,  $P_i^*$ , et  $T_i^*$  sont déduits à partir de certaines propriétés thermodynamiques mesurables, à savoir, les volumes molaires,  $V_i$ , les coefficients d'expansion thermique,  $\alpha_i$ , les coefficients de compressibilité isothermes,  $\beta_i$  et les coefficients de pression thermiques,  $\gamma_i$ .

### III-2-2: Paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques d'interéchange  $u_{st}^h / RT$  sont pris dans la littérature [2] exceptés ceux des systèmes Benzène+CCl<sub>4</sub> et Cyclohexane +CCl<sub>4</sub> qui sont ajustés sur nos mesures de  $h^E$  à  $x_1 = 0.5$

Les paramètres thermodynamiques d'interéchange  $u_{st}^v / RT$  sont tous ajustés sur nos mesures de  $v^E$  à  $x_1 = 0.5$

Les coefficients d'interéchange  $u_{st}^h / RT$  et  $u_{st}^v / RT$  sont consignés dans le tableau 24, les paramètres thermodynamiques caractéristiques des constituants purs  $i$  à 298.15 K dans le tableau 25 et les valeurs à  $T = 298.15$  K des volumes molaires  $V$ , des coefficients d'expansion thermique,  $\alpha$ , des coefficients de pression thermique,  $\gamma$  et des coefficients de compressibilité isotherme,  $\beta$ , calculés à partir de  $\alpha$  et  $\gamma$  à l'aide de l'équation (2.2.4) dans le tableau 26.

TABLEAU 22  
Paramètres géométriques des constituants purs  $i$

Constituants $i$	$r_i$	$q_i$	$\alpha_{si}$
n.Octane	5.1822	4.2552	1.0000
<b>Cyclohexane</b>	3.5187	2.5966	1.0000
<b>Benzène</b>	2.8248	2.0724	1.0000
CCl <sub>4</sub>	3.0023	2.4966	1.0000

TABLEAU 23

Paramètres thermodynamiques d'interéchange  $h_{st} / RT$  utilisés dans l'application de la théorie du réseau rigide

Contacts	ab	ac	ad	bc	bd	cd
$h_{st}/RT$	0.129	0.560	0.190	0.560	0.101	0.088

TABLEAU 24

Coefficients d'interéchange  $u_{st}^h / RT$  et  $u_{st}^v / RT$  à  $T = 298.15$  K

Mélanges	FLORY		CHAO	
	$u_{st}^h / RT$	$u_{st}^v / RT$	$u_{st}^h / RT$	$u_{st}^v / RT$
Cyclohexane + n.Octane	0.122	0.182	0.099	0.179
Cyclohexane + Benzène	0.529	0.544	0.442	0.321
Cyclohexane + $CCl_4$	0.098	0.118	0.077	-0.011
n.Octane + Benzène	0.529	0.411	0.442	0.324
n.Octane + $CCl_4$	0.180	0.141	0.146	0.043
Benzène + $CCl_4$	0.085	0.022	0.070	0.048

TABLEAU 25

Paramètres thermodynamiques caractéristiques des constituants purs à 298.15 K dans les équations d'état de Flory ( F ) et de Chao ( C ) .

Constituants	$V^* (10^{-6} m^3 . mol^{-1})$	$T^* ( K )$	$P^* ( 10^6 Pa )$	Théorie
Cyclohexane	84.26	4720	530	F
	60.24 <sup>(a)</sup>	5014	621	C
n.Octane	127.71	4825	434	F
	88.72 <sup>(a)</sup>	4771	553	C
Benzène	69.21	4709	628	F
	48.36 <sup>(a)</sup>	4741	821	C
$CCl_4$	75.09	4698	569	F
	51.40 <sup>(a)</sup>	4523	760	C

(a) : volumes molaires absolus de Bondi[35]

**TABLEAU 26**

Valeurs à T = 298.15 K des volumes molaires V, des coefficients d'expansion thermique,  $\alpha$ , des coefficients de pression thermique,  $\gamma$  et des coefficients de compressibilité isotherme,  $\beta$ , calculés à partir de  $\alpha$  et  $\gamma$  à l'aide de l'équation (3.2.4).

Constituants	V(10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	$\beta$ (10 <sup>-9</sup> Pa <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (10 <sup>6</sup> Pa.K <sup>-1</sup> )
Cyclohexane	108.75 <sup>(b)</sup>	1.2170 <sup>(b)</sup>	1.1407	1.0669 <sup>(b)</sup>
n.Octane	165.55 <sup>(a)</sup>	1.1650 <sup>(a)</sup>	1.3119	0.888 <sup>(a)</sup>
Benzène	89.40 <sup>(b)</sup>	1.2230 <sup>(b)</sup>	0.9683	1.2630 <sup>(b)</sup>
CCl <sub>4</sub>	97.08 <sup>(b)</sup>	1.2290 <sup>(b)</sup>	1.0760	1.1422 <sup>(b)</sup>

(a): données obtenues par interpolation avec m (nombre d'atomes de carbone dans l'alcane à partir des données dans la référence ( Orwoll and Flory, ( 1967 ) [38-39]

(b) : Abe et Flory (1965). [40]

### III-2-3 : Calcul de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès dans la théorie de Flory

**III-2-3-a : Enthalpie molaire d'excès :** l'enthalpie molaire d'excès dans la théorie de Flory est donnée par la relation (2.3.61). Pour un mélange binaire l'équation devient :

$h^E/RT =$

$$\left[ x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) (\tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{I}_1^{-1} + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) (\tilde{V}_2^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{I}_2^{-1} + q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} (u_{st} / RT) \tilde{V}^{-1} \right]$$

avec le volume réduit  $\tilde{V}$  donné par la résolution de l'équation (2.3.66)

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1) \tilde{V}^{-4/3} = \frac{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*)}{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) \tilde{I}_1^{-1} + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) \tilde{I}_2^{-1} - u^{*E} / RT}$$

où  $(u^{*E} / RT) = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} (u_{st} / RT)$

Pour un mélange ternaire l'équation (2.3.61) devient :

$h^E/RT =$

$$\begin{aligned} & x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) (\tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{I}_1^{-1} + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) (\tilde{V}_2^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{I}_2^{-1} + x_3 (P_3^* V_3^* / RT_3^*) (\tilde{V}_3^{-1} - \tilde{V}^{-1}) \tilde{I}_3^{-1} \\ & + q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{12} / RT) \tilde{V}^{-1} + q_1 q_3 \frac{x_1 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{13} / RT) \tilde{V}^{-1} \\ & + q_2 q_3 \frac{x_2 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{23} / RT) \tilde{V}^{-1} \end{aligned}$$

avec  $u_{ij} = u_{st}$  et le volume réduit,  $\tilde{V}$ , du mélange est donné par la résolution de l'équation (2.3.66) qui a pour expression dans le cas d'un mélange ternaire :

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} = \frac{x(P_1^*V_1^*/RT_1^*) + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*) + x_3(P_3^*V_3^*/RT_3^*)}{x_1(P_1^*V_1^*/RT_1^*)\tilde{f}_1^{-1} + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*)\tilde{f}_2^{-1} + x_3(P_3^*V_3^*/RT_3^*)\tilde{f}_3^{-1} - (u^{*E}/RT)}$$

avec  $(u^{*E}/RT) =$

$$q_1q_2 \frac{x_1x_2}{q_1x_1 + q_2x_2 + q_3x_3} (u_{12}/RT) + q_1q_3 \frac{x_1x_3}{q_1x_1 + q_2x_2 + q_3x_3} (u_{13}/RT) + q_2q_3 \frac{x_2x_3}{q_1x_1 + q_2x_2 + q_3x_3} (u_{23}/RT)$$

et  $u_{ij}/RT = u_{st}/RT$  (constituants à molécules homogènes).

### III-2-3-b : Volume molaire d'excès :

Le volume molaire d'excès dans la théorie de Flory est donné par l'équation (2.3.64). Pour un mélange binaire l'équation prend la forme :

$$V^E = (x_1V_1^* + x_2V_2^*)[\tilde{V} - (\phi_1\tilde{V}_1 + \phi_2\tilde{V}_2)] \quad \text{où} \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{l=1}^{i=2} x_l r_l} \quad \text{et le volume réduit } \tilde{V}$$

est obtenu en résolvant l'équation (2.3.66)

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} = \frac{x_1(P_1^*V_1^*/RT_1^*) + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*)}{x_1(P_1^*V_1^*/RT_1^*)\tilde{f}_1^{-1} + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*)\tilde{f}_2^{-1} - u^{*E}/RT}$$

$$\text{où} \quad (u^{*E}/RT) = q_1q_2 \frac{x_1x_2}{q_1x_1 + q_2x_2} (u_{12}/RT) \quad \text{et}$$

$u_{12}/RT = u_{st}/RT$  (constituants à molécules homogènes)

Pour un mélange ternaire l'équation (2.3.64) donne :

$$V^E = (x_1V_1^* + x_2V_2^* + x_3V_3^*)[\tilde{V} - (\phi_1\tilde{V}_1 + \phi_2\tilde{V}_2 + \phi_3\tilde{V}_3)] \quad \text{où} : \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{l=1}^{i=3} x_l r_l}$$

et le volume réduit, du mélange est donné par la résolution de l'équation (2.3.66) qui a pour expression dans le cas d'un mélange ternaire :

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} = \frac{x_1(P_1^*V_1^*/RT_1^*) + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*) + x_3(P_3^*V_3^*/RT_3^*)}{x_1(P_1^*V_1^*/RT_1^*)\tilde{f}_1^{-1} + x_2(P_2^*V_2^*/RT_2^*)\tilde{f}_2^{-1} + x_3(P_3^*V_3^*/RT_3^*)\tilde{f}_3^{-1} - (u^{*E}/RT)}$$

avec :

$u^{*E}/RT$

$$q_1q_2 \frac{x_1x_2}{q_1x_1 + q_2x_2 + q_3x_3} (u_{12}/RT) + q_1q_3 \frac{x_1x_3}{q_1x_1 + q_2x_2 + q_3x_3} (u_{13}/RT) + q_2q_3 \frac{x_2x_3}{q_1x_1 + q_2x_2 + q_3x_3} (u_{23}/RT)$$

et  $u_{ij}/RT = u_{st}/RT$  (constituants à molécules homogènes).

### III-2-4 : Calcul de l'enthalpie et du volume, molaires d'excès dans la théorie de Chao :

#### III-2-4-a: Enthalpie molaire d'excès :

L'enthalpie molaire d'excès dans la théorie de Chao est donnée par l'équation (2.4.29). Cette équation devient dans le cas d'un mélange binaire :

$$\begin{aligned}
h^E/RT = & x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) [\tilde{V}_1^{-1} \exp(k / \tilde{V}_1) - \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})] \tilde{I}_1^{-1} \\
& + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) [\tilde{V}_2^{-1} \exp(k / \tilde{V}_2) - \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})] \tilde{I}_2^{-1} \\
& + q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} (u_{12} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})
\end{aligned}$$

avec  $u_{12} / RT = u_{st} / RT$  (constituants à molécules homogènes).

$k$  étant la constante figurant dans l'équation (2.3.9) et a pour valeur 0,7, valeur obtenue en ajustant la partie exponentielle de l'équation sus citée. Le volume réduit  $\tilde{V}$ , du mélange est donné par la résolution de l'équation (2.4.30) qui a pour expression dans le cas d'un mélange binaire :

$$\frac{(\tilde{V} - 1)^3 (1 + k / \tilde{V}) \exp(k / \tilde{V})}{\tilde{V} (\tilde{V}^3 + \tilde{V}^2 + \tilde{V} - 1)} = \frac{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*)}{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) \tilde{I}_1^{-1} + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) \tilde{I}_2^{-1} - u^{*E} / RT}$$

où  $(u^{*E} / RT) = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} (u_{12} / RT)$  et

$u_{12} / RT = u_{st} / RT$  (constituants à molécules homogènes)

Pour un mélange ternaire l'équation (2.4.29) donne :

$$\begin{aligned}
h^E/RT = & x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) [\tilde{V}_1^{-1} \exp(k / \tilde{V}_1) - \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})] \tilde{I}_1^{-1} \\
& + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) [\tilde{V}_2^{-1} \exp(k / \tilde{V}_2) - \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})] \tilde{I}_2^{-1} \\
& + x_3 (P_3^* V_3^* / RT_3^*) [\tilde{V}_3^{-1} \exp(k / \tilde{V}_3) - \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})] \tilde{I}_3^{-1} \\
& + q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{12} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \\
& + q_1 q_3 \frac{x_1 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{13} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \\
& + q_2 q_3 \frac{x_2 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{23} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V})
\end{aligned}$$

avec  $u_{ij} / RT = u_{st} / RT$  (constituants à molécules homogènes)

et le volume réduit,  $\tilde{V}$ , du mélange est donné par la résolution de l'équation (2.4.30) qui a pour expression dans le cas d'un mélange ternaire

$$\frac{(\tilde{V} - 1)^3 (1 + k / \tilde{V}) \exp(k / \tilde{V})}{\tilde{V} (\tilde{V}^3 + \tilde{V}^2 + \tilde{V} - 1)} = \frac{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) + x_3 (P_3^* V_3^* / RT_3^*)}{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) \tilde{I}_1^{-1} + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) \tilde{I}_2^{-1} + x_3 (P_3^* V_3^* / RT_3^*) \tilde{I}_3^{-1} - (u^{*E} / RT)}$$

$$\begin{aligned} \text{où } (u^{*E} / RT) = & q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{12} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \\ & + q_1 q_3 \frac{x_1 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{13} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \\ & + q_2 q_3 \frac{x_2 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{23} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \end{aligned}$$

avec  $u_{ij} / RT = u_{st} / RT$  (constituants à molécules homogènes)

### III-2-4-b : Volume molaire d'excès :

Le volume molaire d'excès dans la théorie de Chao est donné par la même équation (2.3.64), utilisée dans la théorie de Flory ; la différence réside dans l'expression du volume réduit. Pour un mélange binaire l'équation est :

$$V^E = (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) [\tilde{V} - (\phi_1 \tilde{V}_1 + \phi_2 \tilde{V}_2)] \text{ où } \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^2 x_i r_i} \text{ et le volume réduit } \tilde{V} \text{ est donné par la}$$

résolution de l'équation (2.4.30) qui a pour expression dans le cas d'un mélange binaire :

$$\frac{(\tilde{V} - 1)^3 (1 + k / \tilde{V}) \exp(k / \tilde{V})}{\tilde{V} (\tilde{V}^3 + \tilde{V}^2 + \tilde{V} - 1)} = \frac{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*)}{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) \tilde{r}_1^{-1} + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) \tilde{r}_2^{-1} - u^{*E} / RT}$$

$$\text{où } (u^{*E} / RT) = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} (u_{12} / RT) \text{ et } u_{12} / RT = u_{st} / RT \text{ (constituants à molécules homogènes)}$$

Pour un mélange ternaire le volume molaire d'excès est :

$$V^E = (x_1 V_1^* + x_2 V_2^* + x_3 V_3^*) [\tilde{V} - (\phi_1 \tilde{V}_1 + \phi_2 \tilde{V}_2 + \phi_3 \tilde{V}_3)] \text{ où : } \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^3 x_i r_i} \text{ et le volume réduit}$$

$\tilde{V}$ , du mélange est donné par la résolution de l'équation (2.4.30) qui a pour expression dans le cas d'un mélange ternaire :

$$\frac{(\tilde{V} - 1)^3 (1 + k / \tilde{V}) \exp(k / \tilde{V})}{\tilde{V} (\tilde{V}^3 + \tilde{V}^2 + \tilde{V} - 1)} = \frac{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) + x_3 (P_3^* V_3^* / RT_3^*)}{x_1 (P_1^* V_1^* / RT_1^*) \tilde{r}_1^{-1} + x_2 (P_2^* V_2^* / RT_2^*) \tilde{r}_2^{-1} + x_3 (P_3^* V_3^* / RT_3^*) \tilde{r}_3^{-1} - (u^{*E} / RT)}$$

$$\begin{aligned} \text{où } (u^{*E} / RT) = & + q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{12} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \\ & + q_1 q_3 \frac{x_1 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{13} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \\ & + q_2 q_3 \frac{x_2 x_3}{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3} (u_{23} / RT) \tilde{V}^{-1} \exp(k / \tilde{V}) \end{aligned}$$

avec  $u_{ij} / RT = u_{st} / RT$  (constituants à molécules homogènes).

### **III-3:Résultats théoriques :**

#### **III-3-1 : Enthalpie molaire d'excès**

Les résultats de l'application des théories de Flory, de Chao et du réseau rigide dans l'approximation zéro sont reportés dans les tableaux ( 27 à 36 ) et représentés sur les figures (32 à 41 ).

#### **III-3-2 : Volume molaire d'excès**

Les résultats de l'application des théories de Flory et de Chao dans l'approximation zéro sont reportés dans les tableaux ( 37 à 46 ) et représentés sur les figures (42 à 51).

#### **III-4 : Conclusion :**

Les résultats obtenus montrent que les théories de Flory, de Chao et du réseau rigide dans l'approximation zéro décrivent de façon remarquable les enthalpies et volumes, molaires d'excès des mélanges constitués de substances organiques apolaires faisant l'objet de notre étude, toutefois nous avons constaté quelques petits écarts par rapport à l'expérience dans le système binaire Cyclohexane+ n.Octane notamment dans le calcul du volume molaire d'excès et dans les systèmes ternaires dans lesquels figure le cyclohexane en présence du n.octane. Ceci est sans doute dû à des erreurs expérimentales.

**TABLEAU 27**  
**Cyclohexane (1) + n.Octane (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$h_{R,R}^E$ (J/mol)	$h_{FLORY}^E$ (J/mol)	$h_{CHAO}^E$ (J/mol)
0,00	0,0	0,0	0,0
0,05	40,0	32,8	41,6
0,10	77,8	75,5	78,4
0,15	112,4	110,1	112,4
0,20	144,1	141,6	143,4
0,25	172,5	169,9	171,2
0,30	197,5	194,7	195,8
0,35	218,7	216,0	216,5
0,40	236,1	233,5	233,5
0,45	249,2	246,6	246,4
0,50	257,8	255,2	254,7
0,55	261,6	259,1	258,4
0,60	260,1	257,9	256,7
0,65	253,0	250,8	249,8
0,70	239,8	237,7	236,7
0,75	220,0	218,2	217,1
0,80	193,1	191,4	190,4
0,85	158,3	157,0	155,9
0,90	115,1	114,0	113,2
0,95	62,5	61,8	61,1
1,00	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 28**  
**Cyclohexane (1) + Benzène (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$h_{R,R}^E$ (J/mol)	$h_{FLORY}^E$ (J/mol)	$h_{CHAO}^E$ (J/mol)
0,00	0,0	0,0	0,0
0,05	169,1	168,6	169,5
0,10	316,4	315,8	317,5
0,15	442,8	442,1	444,6
0,20	549,0	548,1	551,5
0,25	635,7	634,8	638,9
0,30	703,6	702,8	707,2
0,35	753,3	752,6	757,7
0,40	785,6	784,7	790,4
0,45	801,0	800,1	806,2
0,50	800,0	798,9	805,4
0,55	783,2	782,2	788,7
0,60	751,1	750,0	756,9
0,65	704,3	703,1	710,0
0,70	643,1	641,9	648,4
0,75	568,1	566,8	573,1
0,80	479,7	478,5	484,1
0,85	378,3	377,0	381,6
0,90	264,3	263,1	266,6
0,95	138,0	137,2	138,9
1,00	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 29**  
**Cyclohexane (1) + CCl<sub>4</sub> (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$h_{R,R}^E$ (J/mol)	$h_{FLORY}^E$ (J/mol)	$h_{CHAO}^E$ (J/mol)
0,00	0,0	0,0	0,0
0,05	30,8	30,7	30,4
0,10	58,3	58,9	58,2
0,15	82,4	83,5	82,7
0,20	103,2	104,8	104,0
0,25	120,7	122,5	122,0
0,30	134,9	137,1	236,5
0,35	145,9	148,3	148,0
0,40	153,6	156,2	155,9
0,45	158,1	160,7	160,6
0,50	159,3	162,1	162,1
0,55	157,4	160,1	160,5
0,60	152,4	154,8	155,6
0,65	144,1	146,5	147,3
0,70	132,8	134,9	135,7
0,75	118,3	120,1	121,1
0,80	100,8	102,3	103,0
0,85	80,2	81,2	81,9
0,90	56,5	56,9	57,3
0,95	29,7	29,7	29,8
1,00	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 30**  
**n.Octane (1) + Benzène (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$h_{R,R}^E$ (J/mol)	$h_{FLORY}^E$ (J/mol)	$h_{CHAO}^E$ (J/mol)
0,00	0,0	0,0	0,0
0,05	266,5	265,8	266,6
0,10	481,0	479,8	481,5
0,15	650,4	648,7	651,1
0,20	780,7	778,5	781,8
0,25	876,7	874,2	878,0
0,30	942,6	939,6	944,2
0,35	981,9	978,5	983,3
0,40	997,5	993,7	999,3
0,45	991,9	987,9	993,9
0,50	967,3	963,0	969,6
0,55	925,7	921,0	927,9
0,60	868,7	864,0	871,1
0,65	797,7	793,0	800,3
0,70	714,0	709,3	716,5
0,75	618,8	614,2	621,3
0,80	512,9	508,6	515,4
0,85	397,4	393,5	400,0
0,90	272,9	269,6	275,4
0,95	140,2	137,6	142,5
1,00	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 31**  
**n.Octane (1) + CCl<sub>4</sub> (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$h_{R,R}^E$ (J/mol)	$h_{FLORY}^E$ (J/mol)	$h_{CHAO}^E$ (J/mol)
0,00	0,0	0,0	0,0
0,05	92,0	93,1	88,8
0,10	168,5	167,5	163,6
0,15	231,1	230,1	225,2
0,20	281,1	279,8	274,0
0,25	319,5	318,0	312,0
0,30	347,5	345,9	339,7
0,35	365,8	364,0	357,9
0,40	375,3	373,3	367,6
0,45	376,6	374,5	369,0
0,50	370,5	368,3	363,5
0,55	357,5	355,0	350,9
0,60	338,1	335,5	332,3
0,65	312,8	310,1	307,6
0,70	281,9	279,3	277,9
0,75	145,9	243,3	242,8
0,80	205,1	202,6	202,8
0,85	159,8	157,3	158,5
0,90	110,4	108,2	110,4
0,95	57,0	54,8	57,8
1,00	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 32**  
**Benzène (1) + CCl<sub>4</sub> (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$h_{R,R}^E$ (J/mol)	$h_{FLORY}^E$ (J/mol)	$h_{CHAO}^E$ (J/mol)
0,00	0,0	0,0	0,0
0,05	21,7	21,4	21,2
0,10	41,4	41,6	41,1
0,15	59,1	59,6	59,3
0,20	74,9	75,7	75,5
0,25	88,5	89,6	89,3
0,30	100,0	101,3	101,3
0,35	109,4	110,8	110,8
0,40	116,4	118,0	118,0
0,45	121,2	122,9	122,7
0,50	123,5	125,3	125,3
0,55	123,4	125,2	125,4
0,60	120,8	122,6	122,6
0,65	115,6	117,4	117,5
0,70	107,8	109,4	109,5
0,75	97,1	98,6	98,6
0,80	83,7	85,0	84,9
0,85	67,4	68,4	68,4
0,90	48,0	48,7	48,6
0,95	25,6	25,8	25,6
1,00	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 33**  
**Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + Benzène (3) ( T = 298,15 K )**

X <sub>3</sub>	h <sup>E</sup> ( J/mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,2500			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 1,0000			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 2,9997		
	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO
0,00	144,1	141,6	143,4	257,8	255,2	254,7	220,0	218,2	217,1
0,05	273,1	270,0	273,0	376,8	373,8	374,7	340,5	338,5	339,0
0,10	394,2	390,6	394,6	487,0	483,9	486,0	451,2	449,0	450,7
0,15	506,8	502,7	507,6	587,9	584,6	587,5	551,5	549,2	552,3
0,20	610,1	606,0	611,2	679,0	675,5	679,5	641,1	638,7	642,6
0,25	703,4	699,1	704,8	759,5	756,0	760,2	719,2	716,9	721,4
0,30	786,0	781,7	787,4	828,7	825,4	829,9	785,4	783,2	788,1
0,35	856,9	852,7	858,7	885,9	882,7	887,6	839,0	836,8	842,0
0,40	915,0	910,8	916,9	930,3	927,3	932,2	879,3	877,3	882,4
0,45	959,3	955,3	961,2	960,8	958,1	962,9	905,6	903,8	908,9
0,50	988,4	984,7	990,2	976,6	974,0	978,9	917,2	915,4	920,6
0,55	1000,9	997,5	1002,6	976,4	974,0	978,7	913,2	911,6	916,6
0,60	995,2	992,1	996,9	959,0	956,7	961,1	892,6	891,2	895,7
0,65	969,4	966,7	971,2	923,1	921,1	925,3	854,6	853,3	857,6
0,70	921,4	918,9	922,8	867,2	865,3	869,2	798,1	796,8	800,7
0,75	848,7	846,5	850,2	789,5	787,8	791,1	722,0	720,7	724,4
0,80	748,6	746,8	749,8	688,1	686,7	689,5	625,0	623,9	626,9
0,85	617,8	616,3	618,8	561,0	559,8	562,3	505,8	504,9	507,4
0,90	452,5	451,3	453,1	405,8	404,9	406,7	363,0	362,3	364,0
0,95	248,3	247,6	248,3	219,8	219,2	220,1	194,9	194,5	195,1
1,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 34**  
**Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3) ( T = 298,15 K )**

X <sub>3</sub>	h <sup>E</sup> ( J/mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,25000			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 1,0000			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 3,0007		
	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO
0.00	144.1	141.6	143.4	527.8	255.2	254.7	220.0	218.2	217.1
0.05	186.0	183.4	184.5	282.9	280.2	279.4	240.3	238.2	237.2
0.10	224.4	221.5	222.2	305.0	302.2	301.0	257.8	255.4	254.5
0.15	259.3	256.4	256.2	324.0	321.0	319.6	272.5	269.9	268.8
0.20	290.3	287.4	286.6	339.7	336.7	334.9	284.2	281.4	280.2
0.25	317.3	314.3	312.7	352.0	348.9	346.7	293.0	290.0	288.6
0.30	340.0	337.1	334.9	360.8	357.6	355.1	298.6	295.6	293.8
0.35	358.1	355.4	352.2	365.8	362.8	359.9	301.1	297.9	296.1
0.40	371.4	368.5	364.9	367.0	364.0	360.7	300.3	297.1	295.1
0.45	379.5	376.8	372.6	364.1	361.1	357.6	296.2	292.9	290.8
0.50	382.1	379.8	374.8	357.0	354.2	350.2	288.6	285.4	283.1
0.55	378.7	376.4	371.3	345.4	342.7	338.5	277.5	274.3	272.0
0.60	369.1	366.9	361.5	329.2	326.5	322.3	262.7	259.7	257.0
0.65	352.7	350.7	345.0	308.1	305.6	301.4	244.2	241.3	238.7
0.70	329.0	327.2	321.7	281.8	279.6	275.3	221.8	219.2	216.4
0.75	297.6	295.8	290.4	250.1	248.1	244.2	195.5	193.0	190.6
0.80	257.8	256.3	251.3	212.7	210.9	207.2	165.1	162.8	160.7
0.85	208.8	207.6	203.2	169.4	167.8	164.8	130.4	128.6	126.7
0.90	150.1	149.2	145.9	119.7	118.4	116.1	91.5	90.0	88.4
0.95	80.8	79.9	77.9	63.4	62.4	61.0	48.0	47.0	45.9
1.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**TABLEAU 35**  
**Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) ( T = 298,15 K )**

X <sub>3</sub>	h <sup>E</sup> ( J/mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,3334			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 1,0000			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 4,0003		
	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO
0,00	635,7	634,8	638,9	800,0	798,9	805,4	479,7	478,5	484,1
0,05	596,0	596,5	599,8	747,4	746,9	752,6	462,6	461,3	466,4
0,10	557,3	558,8	561,7	696,2	696,3	701,2	444,9	443,4	447,9
0,15	519,5	522,0	524,4	694,4	647,0	651,0	426,4	425,0	428,8
0,20	482,6	485,7	487,9	598,0	598,9	602,4	407,2	405,8	409,0
0,25	446,5	450,4	452,2	550,9	552,2	554,5	387,2	385,8	388,5
0,30	411,4	415,7	417,0	505,2	506,8	509,1	366,5	365,0	367,3
0,35	377,0	381,7	382,8	460,9	462,6	464,5	345,1	343,6	345,4
0,40	343,5	348,6	349,4	417,8	419,8	421,2	323,0	321,5	322,8
0,45	310,7	315,9	316,6	376,1	378,1	379,2	300,1	298,6	299,6
0,50	278,8	284,2	284,5	335,7	337,8	338,3	276,4	275,0	275,6
0,55	247,7	252,9	253,1	296,5	298,6	298,9	252,1	250,6	251,0
0,60	217,3	222,3	22,3	258,7	260,6	260,6	227,0	225,6	225,6
0,65	187,6	192,3	192,2	222,1	223,9	223,9	201,2	199,8	199,6
0,70	158,7	162,9	162,8	186,7	188,4	188,1	174,6	173,4	173,0
0,75	130,5	134,3	133,9	152,6	154,1	153,7	147,4	145,1	145,7
0,80	103,1	106,1	105,7	119,7	120,8	120,4	119,6	118,3	117,6
0,85	76,3	78,6	78,3	88,0	88,7	88,3	90,6	89,6	89,1
0,90	50,2	51,5	51,3	57,5	57,8	57,2	61,1	60,2	59,5
0,95	24,8	25,2	24,8	28,1	27,9	27,7	30,9	30,2	29,8
1,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 36**  
**n.Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) ( T = 298,15 K )**

X <sub>3</sub>	h <sup>E</sup> ( J/mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> =0,3333			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 1,0000			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 4,0004		
	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO	R.R.	FLORY	CHAO
0,00	876,7	874,2	877,9	967,3	963,0	969,6	512,9	508,6	515,4
0,05	830,3	829,1	831,9	928,4	925,0	930,0	524,4	520,5	526,2
0,10	784,2	784,2	786,3	888,6	886,1	889,8	533,3	529,7	534,0
0,15	738,4	739,4	740,8	848,0	846,3	848,8	539,4	536,2	539,0
0,20	692,8	694,7	695,5	806,5	805,5	807,2	542,5	539,7	541,5
0,25	647,4	650,2	650,4	764,2	764,0	764,4	542,5	539,9	540,4
0,30	602,4	605,7	605,3	721,0	721,2	720,9	539,2	537,0	536,4
0,35	557,5	561,5	560,7	676,8	677,6	676,3	532,4	530	528,8
0,40	513,0	517,5	516,0	631,7	633,0	630,9	521,9	520,4	517,9
0,45	468,7	473,6	471,7	585,5	587,2	584,5	507,5	506,2	502,9
0,50	424,7	429,7	427,7	538,3	540,3	537,0	488,9	487,9	483,7
0,55	381,0	386,1	383,9	490,1	492,1	488,8	465,8	465,1	460,5
0,60	337,5	342,4	340,3	440,7	442,8	439,1	438,0	437,4	432,4
0,65	294,4	299,0	296,9	390,1	392,4	388,6	405,2	404,8	399,5
0,70	251,4	255,8	253,5	338,4	340,6	336,6	366,9	366,7	361,4
0,75	208,8	212,7	210,7	285,4	287,2	283,7	322,9	322,8	317,7
0,80	166,5	169,8	167,8	231,1	232,8	229,4	272,7	272,6	267,7
0,85	124,4	126,9	125,3	175,5	176,8	173,8	215,8	215,5	211,5
0,90	82,7	84,3	83,0	118,5	119,2	117,1	151,8	151,5	148,3
0,95	41,2	41,7	41,0	60,0	60,1	58,8	80,1	79,6	77,8
1,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

**TABLEAU 37**  
**Cyclohexane (1) + n.Octane (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$v_{cal}^E (cm^3 / mol)$	$v_{FLORY}^E (cm^3 / mol)$	$v_{CHAO}^E (cm^3 / mol)$
0,00	0,0000	0,0000	0,0000
0,05	0,0604	0,0582	0,0704
0,10	0,1155	0,1179	0,1292
0,15	0,1659	0,1735	0,1830
0,20	0,2117	0,2234	0,2312
0,25	0,2531	0,2667	0,2741
0,30	0,2902	0,3050	0,3100
0,35	0,3229	0,3367	0,3405
0,40	0,3508	0,3618	0,3638
0,45	0,3734	0,3797	0,3811
0,50	0,3902	0,3900	0,3900
0,55	0,4005	0,3931	0,3917
0,60	0,4033	0,3879	0,3852
0,65	0,3977	0,3743	0,3701
0,70	0,3823	0,3515	0,3466
0,75	0,3558	0,3188	0,3140
0,80	0,3168	0,2769	0,2716
0,85	0,2636	0,2242	0,2195
0,90	0,1944	0,1600	0,1564
0,95	0,1072	0,0851	0,0824
1,00	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 38**  
**Cyclohexane (1) + Benzène (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$v_{cal}^E (cm^3 / mol)$	$v_{FLORY}^E (cm^3 / mol)$	$v_{CHAO}^E (cm^3 / mol)$
0,00	0,0000	0,0000	0,0000
0,05	0,1174	0,1255	0,1246
0,10	0,2252	0,2391	0,2369
0,15	0,3225	0,3390	0,3366
0,20	0,4087	0,4259	0,4228
0,25	0,4829	0,4988	0,4957
0,30	0,5447	0,5581	0,5554
0,35	0,5935	0,6041	0,6010
0,40	0,6289	0,6360	0,6338
0,45	0,6506	0,6542	0,6527
0,50	0,6585	0,6585	0,6586
0,55	0,6524	0,6496	0,6508
0,60	0,6324	0,6269	0,6301
0,65	0,5984	0,5910	0,5959
0,70	0,5508	0,5425	0,5482
0,75	0,4897	0,4814	0,4882
0,80	0,4156	0,4076	0,4152
0,85	0,3290	0,3227	0,3293
0,90	0,2304	0,2253	0,2309
0,95	0,1205	0,1171	0,1203
1,00	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 39****Cyclohexane (1) + CCl<sub>4</sub> (2) ( T = 298,15 K )**

$X_1$	$v_{cal}^E (cm^3 / mol)$	$v_{FLORY}^E (cm^3 / mol)$	$v_{CHAO}^E (cm^3 / mol)$
0,00	0,0000	0,0000	0,0000
0,05	0,0310	0,0293	0,0288
0,10	0,0590	0,0572	0,0569
0,15	0,0840	0,0842	0,0814
0,20	0,1057	0,1035	0,1029
0,25	0,1240	0,1216	0,1211
0,30	0,1389	0,1370	0,1351
0,35	0,1503	0,1484	0,1476
0,40	0,1581	0,1567	0,1560
0,45	0,1625	0,1620	0,1605
0,50	0,1633	0,1637	0,1627
0,55	0,1606	0,1625	0,1610
0,60	0,1545	0,1574	0,1567
0,65	0,1451	0,1494	0,1485
0,70	0,1325	0,1377	0,1366
0,75	0,1169	0,1224	0,1218
0,80	0,0984	0,1045	0,1041
0,85	0,0772	0,0828	0,0825
0,90	0,0536	0,0578	0,0575
0,95	0,0277	0,0293	0,0295
1,00	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 40****n.Octane (1) + Benzène (2)  
( T = 298,15 K )**

$X_1$	$v_{cal}^E (cm^3 / mol)$	$v_{FLORY}^E (cm^3 / mol)$	$v_{CHAO}^E (cm^3 / mol)$
0,00	0,0000	0,0000	0,0000
0,05	0,1729	0,1715	0,1644
0,10	0,3207	0,3165	0,3068
0,15	0,4447	0,4399	0,4280
0,20	0,5461	0,5408	0,5286
0,25	0,6262	0,6207	0,6090
0,30	0,6861	0,6817	0,6708
0,35	0,7272	0,7236	0,7145
0,40	0,7504	0,7477	0,7415
0,45	0,7568	0,7556	0,7521
0,50	0,7476	0,7473	0,7476
0,55	0,7238	0,7251	0,7284
0,60	0,6862	0,6891	0,6949
0,65	0,6360	0,6399	0,6484
0,70	0,5739	0,5785	0,5895
0,75	0,5009	0,5058	0,5191
0,80	0,4178	0,4220	0,4368
0,85	0,3254	0,3287	0,3446
0,90	0,2245	0,2259	0,2415
0,95	0,1158	0,1137	0,1279
1,00	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 41**  
**n.Octane (1) + CCl<sub>4</sub> (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$v_{cal}^E (cm^3 / mol)$	$v_{FLORY}^E (cm^3 / mol)$	$v_{CHAO}^E (cm^3 / mol)$
0,00	0,0000	0,0000	0,0000
0,05	0,0551	0,0732	0,0705
0,10	0,1130	0,1378	0,1339
0,15	0,1692	0,1926	0,1876
0,20	0,2202	0,2384	0,2331
0,25	0,2637	0,2749	0,2698
0,30	0,2980	0,3028	0,2976
0,35	0,3225	0,3230	0,3185
0,40	0,3370	0,3349	0,3320
0,45	0,3418	0,3395	0,3377
0,50	0,3377	0,3372	0,3373
0,55	0,3257	0,3280	0,3296
0,60	0,3070	0,3129	0,3159
0,65	0,2828	0,2910	0,2967
0,70	0,2540	0,2636	0,2709
0,75	0,2215	0,2311	0,2393
0,80	0,1858	0,1927	0,2038
0,85	0,1468	0,1497	0,1605
0,90	0,1039	0,1017	0,1140
0,95	0,0557	0,0494	0,0627
1,00	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 42**  
**Benzène (1) + CCl<sub>4</sub> (2)**  
**( T = 298,15 K )**

$X_1$	$v_{cal}^E (cm^3 / mol)$	$v_{FLORY}^E (cm^3 / mol)$	$v_{CHAO}^E (cm^3 / mol)$
0,00	0,0000	0,0000	0,0000
0,05	0,0025	0,0022	0,0020
0,10	0,0053	0,0062	0,0059
0,15	0,0082	0,0095	0,0087
0,20	0,0110	0,0123	0,0121
0,25	0,0137	0,0148	0,0146
0,30	0,0161	0,0173	0,0170
0,35	0,0181	0,0187	0,0188
0,40	0,0197	0,0202	0,0199
0,45	0,0208	0,0208	0,0210
0,50	0,0213	0,0214	0,0212
0,55	0,0214	0,0215	0,0215
0,60	0,0208	0,0208	0,0211
0,65	0,0197	0,0199	0,0201
0,70	0,0180	0,0183	0,0188
0,75	0,0159	0,0168	0,0168
0,80	0,0133	0,0141	0,0145
0,85	0,0103	0,0116	0,0114
0,90	0,0070	0,0078	0,0079
0,95	0,0036	0,0042	0,0035
1,00	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 43**  
**Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + Benzène (3) ( T = 298,15 K )**

X <sub>3</sub>	v <sup>E</sup> ( cm <sup>3</sup> /mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,2500			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,9999			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 2,9997		
	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO
0,00	0,2117	0,2234	0,2312	0,3902	0,3900	0,3899	0,3558	0,3189	0,3140
0,05	0,3105	0,3246	0,3348	0,4824	0,4768	0,4798	0,4520	0,4108	0,4091
0,10	0,4016	0,4180	0,4296	0,5635	0,5547	0,5596	0,5362	0,4926	0,4942
0,15	0,4844	0,5020	0,5153	0,6335	0,6239	0,6298	0,6082	0,5651	0,5688
0,20	0,5584	0,5773	0,5890	0,6925	0,6836	0,6901	0,6682	0,6277	0,6319
0,25	0,6231	0,6422	0,6534	0,7404	0,7330	0,7393	0,7163	0,6799	0,6841
0,30	0,6777	0,6969	0,7065	0,7772	0,7728	0,7781	0,7523	0,7215	0,7251
0,35	0,7218	0,7411	0,7475	0,8027	0,8015	0,8056	0,7764	0,7521	0,7542
0,40	0,7546	0,7729	0,7779	0,8168	0,8196	0,8213	0,7884	0,7710	0,7717
0,45	0,7755	0,7930	0,7950	0,8193	0,8254	0,8254	0,7886	0,7779	0,7774
0,50	0,7838	0,8004	0,7989	0,8100	0,8195	0,8178	0,7768	0,7729	0,7709
0,55	0,7787	0,7938	0,7895	0,7887	0,8007	0,7973	0,7530	0,7548	0,7517
0,60	0,7596	0,7728	0,7669	0,7552	0,7695	0,7635	0,7173	0,7248	0,7198
0,65	0,7256	0,7370	0,7290	0,7090	0,7247	0,7179	0,6696	0,6814	0,6758
0,70	0,6759	0,6852	0,6750	0,6499	0,6657	0,6574	0,6100	0,6248	0,6189
0,75	0,6097	0,6170	0,6062	0,5774	0,5925	0,5841	0,5384	0,5546	0,5488
0,80	0,5262	0,5312	0,5204	0,4913	0,5046	0,4963	0,4548	0,4708	0,4653
0,85	0,4244	0,4245	0,4175	0,3909	0,4017	0,3943	0,3591	0,3736	0,3687
0,90	0,3034	0,3044	0,2968	0,2760	0,2833	0,2776	0,2515	0,2635	0,2586
0,95	0,1622	0,1626	0,1576	0,1458	0,1495	0,1461	0,1318	0,1382	0,1356
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 44**  
**Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3) ( T = 298.15 K )**

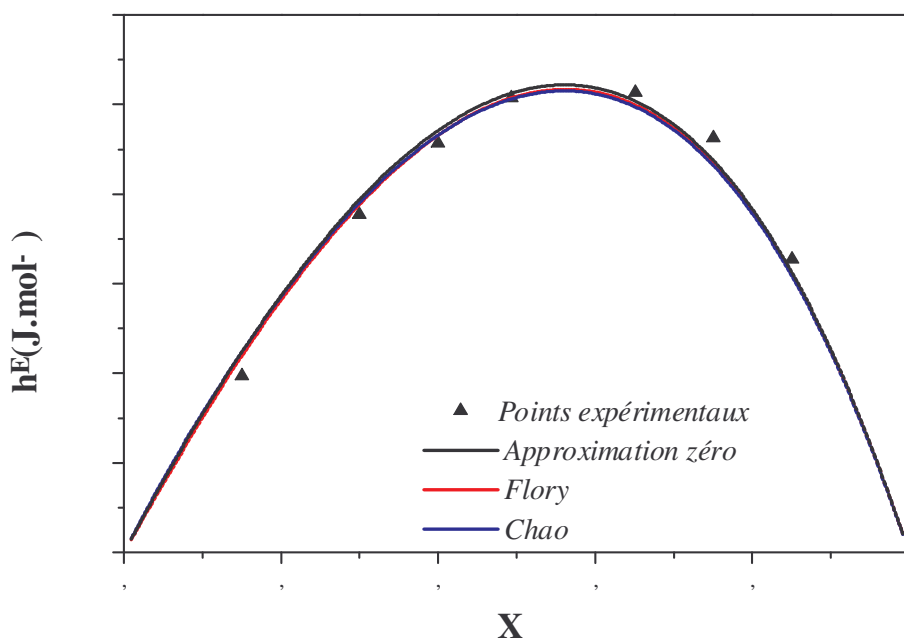
X <sub>3</sub>	v <sup>E</sup> ( cm <sup>3</sup> /mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,2499			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 1,0000			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 3,0000		
	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO
0,00	0,2116	0,2232	0,2310	0,3902	0,3899	0,3901	0,3558	0,3188	0,3140
0,05	0,2437	0,2564	0,2645	0,4026	0,4012	0,4011	0,3582	0,3284	0,3242
0,10	0,2747	0,2859	0,2937	0,4135	0,4089	0,4093	0,3602	0,3351	0,3317
0,15	0,3038	0,3113	0,3187	0,4221	0,4140	0,4143	0,3613	0,3394	0,3363
0,20	0,3300	0,3330	0,3392	0,4280	0,4164	0,4165	0,3611	0,3416	0,3396
0,25	0,3525	0,3507	0,3563	0,4308	0,4157	0,4149	0,3592	0,3407	0,3378
0,30	0,3707	0,3643	0,3682	0,4301	0,4120	0,4111	0,3552	0,3374	0,3346
0,35	0,3838	0,3735	0,3764	0,4256	0,4048	0,4041	0,3487	0,3317	0,3283
0,40	0,3914	0,3777	0,3794	0,4169	0,3951	0,3937	0,3395	0,3226	0,3202
0,45	0,3931	0,37776	0,3773	0,4041	0,3820	0,3797	0,3275	0,3115	0,3086
0,50	0,3885	0,3725	0,3711	0,3869	0,3655	0,3626	0,3124	0,2974	0,2942
0,55	0,3774	0,3620	0,3592	0,3653	0,3455	0,3425	0,2942	0,2803	0,2773
0,60	0,3598	0,3458	0,3430	0,3393	0,3215	0,3181	0,2728	0,2602	0,2578
0,65	0,3356	0,3246	0,3206	0,3091	0,2948	0,2908	0,2482	0,2379	0,2353
0,70	0,3048	0,2967	0,2928	0,2748	0,2641	0,2599	0,2205	0,2121	0,2099
0,75	0,2677	0,2635	0,2592	0,2366	0,2293	0,2258	0,1899	0,1839	0,1814
0,80	0,2245	0,2241	0,2197	0,1948	0,1910	0,1876	0,1564	0,1526	0,1506
0,85	0,1757	0,1780	0,1733	0,1497	0,1491	0,1460	0,1204	0,1182	0,1164
0,90	0,1215	0,1252	0,1213	0,1019	0,1025	0,1007	0,0821	0,0813	0,0801
0,95	0,0628	0,0654	0,0633	0,0518	0,0523	0,0512	0,0418	0,0412	0,0402
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 45**  
**Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) ( T = 298.15 K )**

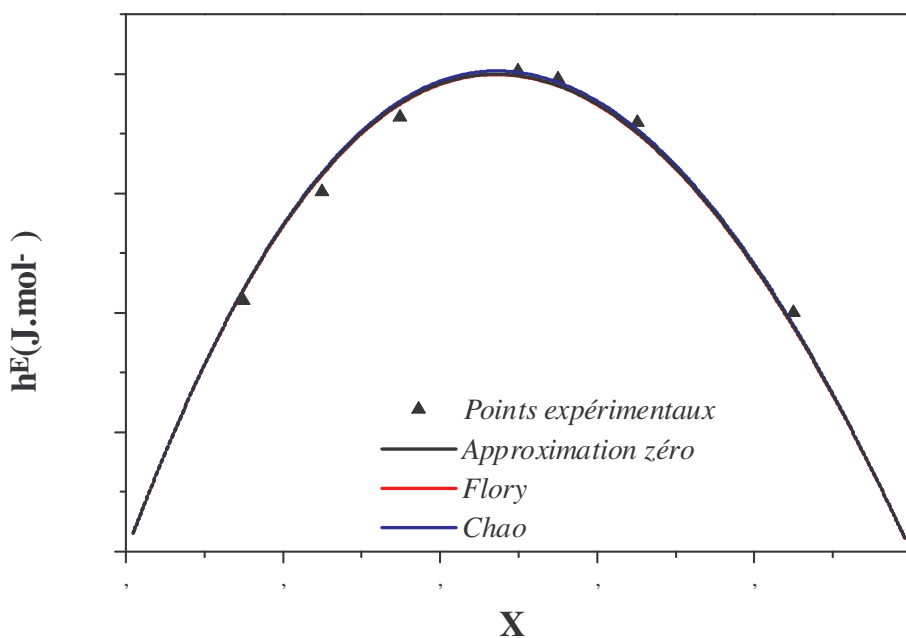
X <sub>3</sub>	v <sup>E</sup> ( cm <sup>3</sup> /mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,3333			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,9999			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 3,9999		
	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO
0,00	0,4829	0,4988	0,4956	0,6585	0,6585	0,6588	0,4156	0,4076	0,4152
0,05	0,4455	0,4592	0,4577	0,6109	0,6104	0,6112	0,4007	0,3941	0,4004
0,10	0,4096	0,4214	0,4214	0,5647	0,5637	0,5656	0,3852	0,3793	0,3851
0,15	0,3751	0,3851	0,3860	0,5201	0,5186	0,5213	0,3691	0,3637	0,3688
0,20	0,3421	0,3511	0,3521	0,4770	0,4756	0,4789	0,3524	0,3478	0,3520
0,25	0,3106	0,3178	0,3199	0,4355	0,4346	0,4374	0,3350	0,3309	0,3348
0,30	0,2803	0,2866	0,2890	0,3955	0,3947	0,3981	0,3170	0,3133	0,3169
0,35	0,2515	0,2569	0,2594	0,3570	0,3568	0,3601	0,2984	0,2951	0,2981
0,40	0,2240	0,2289	0,2314	0,3201	0,3201	0,3234	0,2791	0,2767	0,2782
0,45	0,1978	0,2022	0,2046	0,2848	0,2851	0,2882	0,2591	0,2568	0,2586
0,50	0,1729	0,1767	0,1790	0,2511	0,2518	0,2545	0,2385	0,2368	0,2382
0,55	0,1494	0,1528	0,1549	0,2190	0,2203	0,2225	0,2173	0,2159	0,2170
0,60	0,1272	0,1303	0,1321	0,1884	0,1898	0,1917	0,1954	0,1938	0,1951
0,65	0,1063	0,1093	0,1106	0,1594	0,1608	0,1626	0,1729	0,1719	0,1720
0,70	0,0868	0,0894	0,0906	0,1320	0,1332	0,1345	0,1499	0,1491	0,1489
0,75	0,0687	0,0711	0,0714	0,1051	0,1076	0,1080	0,1262	0,1253	0,1257
0,80	0,0520	0,0538	0,0543	0,0818	0,0830	0,0832	0,1020	0,1012	0,1013
0,85	0,0367	0,0380	0,0383	0,0590	0,0596	0,0598	0,0772	0,0762	0,0762
0,90	0,0229	0,0232	0,0230	0,0378	0,0379	0,0378	0,0519	0,0506	0,0507
0,95	0,0107	0,0098	0,0098	0,0181	0,0170	0,0170	0,0262	0,0247	0,0243
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**TABLEAU 46**  
**n.Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) ( T = 298,15 K )**

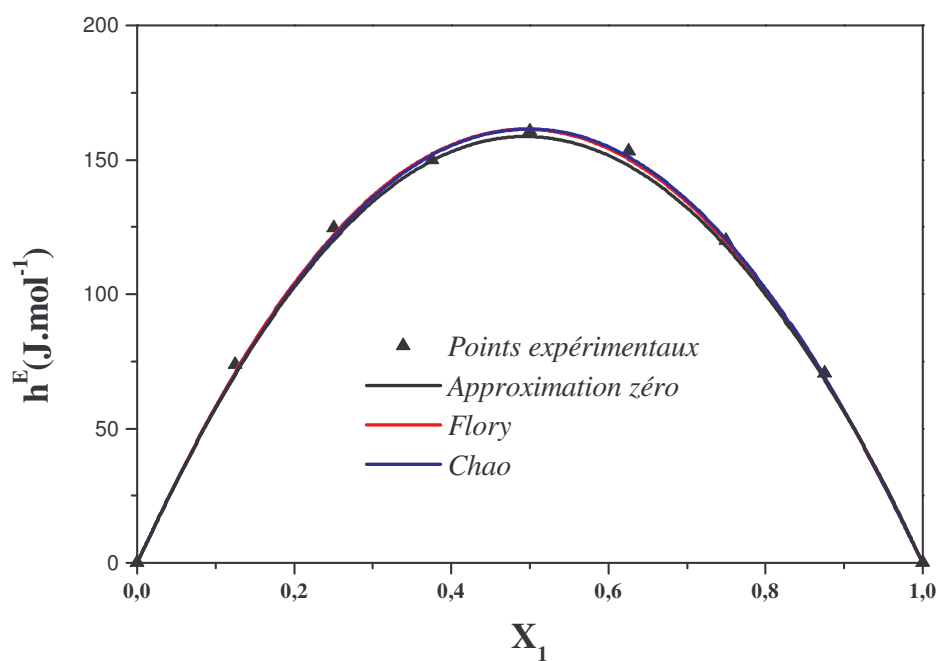
X <sub>3</sub>	v <sup>E</sup> ( cm <sup>3</sup> /mol )								
	X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,3334			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 0,9996			X <sub>1</sub> /X <sub>2</sub> = 3,9706		
	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO	Calculé	FLORY	CHAO
0,00	0,6262	0,6208	0,6090	0,7477	0,7479	0,7476	0,4198	0,4247	0,4392
0,05	0,5879	0,5822	0,5712	0,7154	0,7141	0,7128	0,4278	0,4364	0,4489
0,10	0,5505	0,5444	0,5345	0,6831	0,6806	0,6786	0,4356	0,4456	0,4565
0,15	0,5139	0,5070	0,4977	0,6506	0,6465	0,6433	0,4426	0,4511	0,4607
0,20	0,4780	0,4714	0,4627	0,6176	0,6119	0,6081	0,4478	0,4550	0,4618
0,25	0,4428	0,4362	0,4276	0,5840	0,5766	0,5723	0,4507	0,4550	0,4602
0,30	0,4081	0,4015	0,3939	0,5496	0,5411	0,5363	0,4505	0,4514	4549
0,35	0,3740	0,3677	0,3606	0,5143	0,5052	0,4999	0,4469	0,4454	0,4470
0,40	0,3403	0,3345	0,3277	0,4780	0,4694	0,4635	0,4393	0,4353	0,4357
0,45	0,3072	0,3020	0,2958	0,4409	0,4327	0,4269	0,4274	0,4221	0,4207
0,50	0,2747	0,2706	0,2649	0,4027	0,3953	0,3892	0,4110	0,4045	0,4026
0,55	0,2427	0,2397	0,2347	0,3637	0,3577	0,3516	0,3898	0,3839	0,3803
0,60	0,2114	0,2096	0,2053	0,3238	0,3198	0,3141	0,3638	0,3587	0,3542
0,65	0,1808	0,1804	0,1768	0,2833	0,2817	0,2760	0,3330	0,3297	0,3249
0,70	0,1511	0,1520	0,1486	0,2422	0,2423	0,2373	0,2974	0,2967	0,2912
0,75	0,1124	0,1248	0,1217	0,2009	0,2028	0,1981	0,2573	0,2591	0,2535
0,80	0,0949	0,0977	0,0953	0,1596	0,1630	0,1592	0,2128	0,2166	0,2114
0,85	0,0687	0,0718	0,0698	0,1184	0,1228	0,1194	0,1644	0,1694	0,1652
0,90	0,0440	0,0465	0,0444	0,0779	0,0816	0,0789	0,1124	0,1173	0,1136
0,95	0,0210	0,0219	0,0209	0,0383	0,0402	0,0384	0,0574	0,0602	0,0586
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000



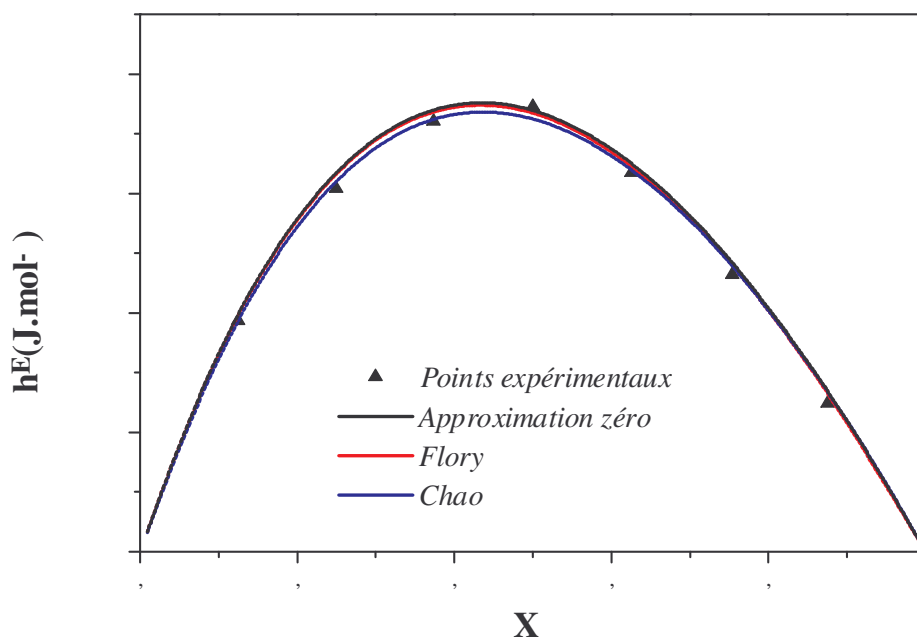
**Figure 32 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + n.Octane (2) à T=298.15 K



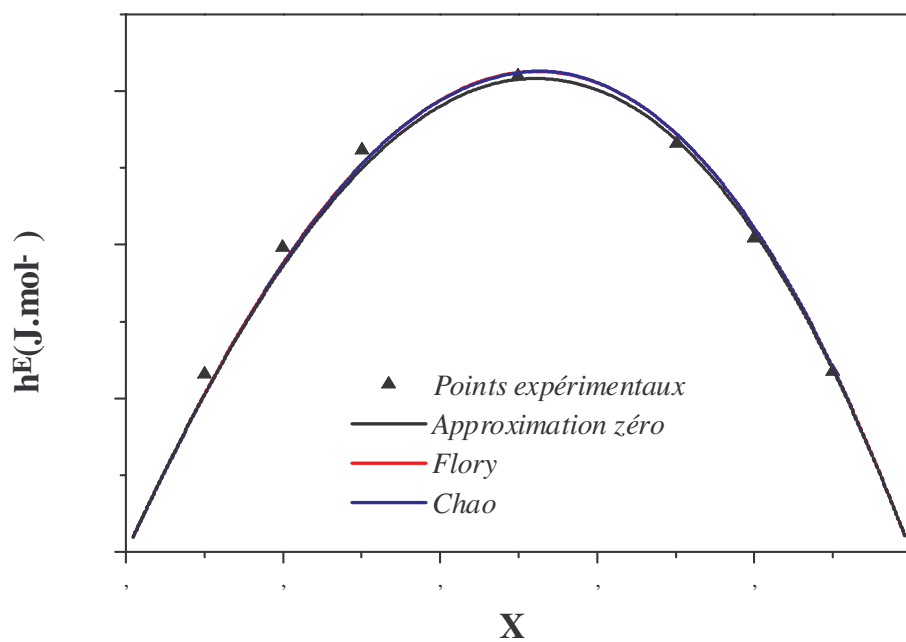
**Figure 33 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + Benzène (2) à T=298.15 K



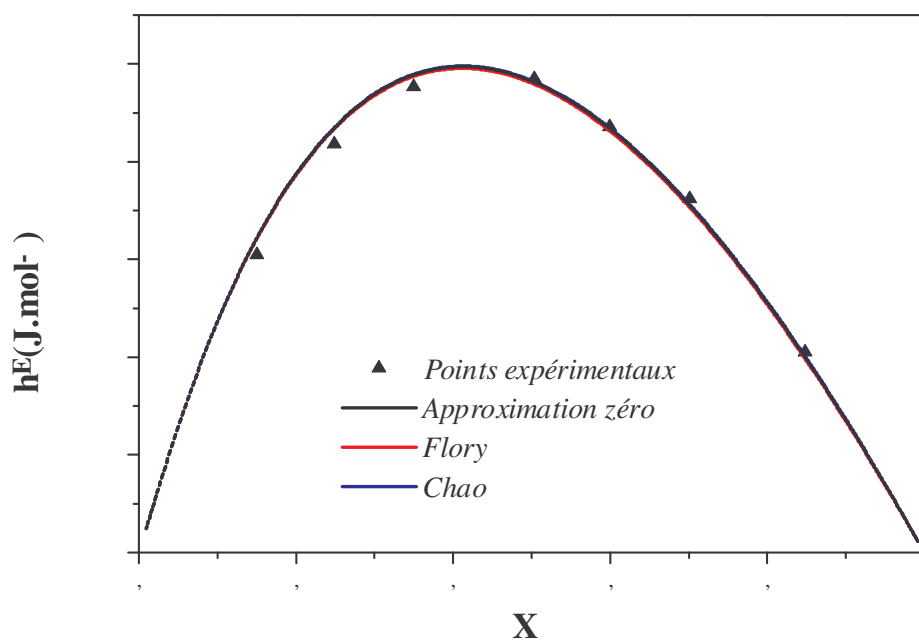
**Figure 34 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + CCl<sub>4</sub> (2) à T=298.15 K



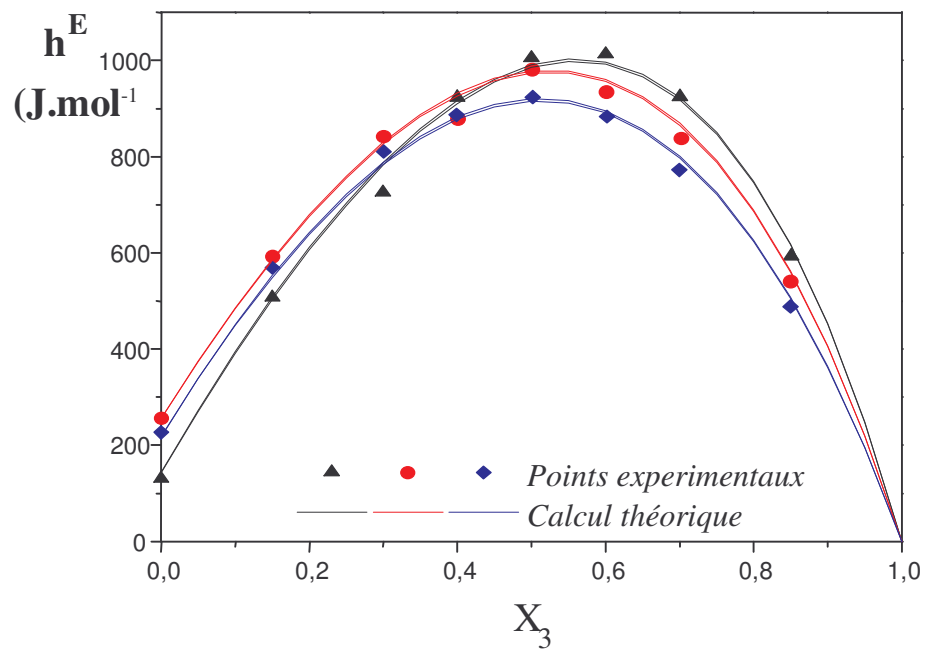
**Figure 35:** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire n-Octane (1) + CCl<sub>4</sub> (2) à T=298.15 K



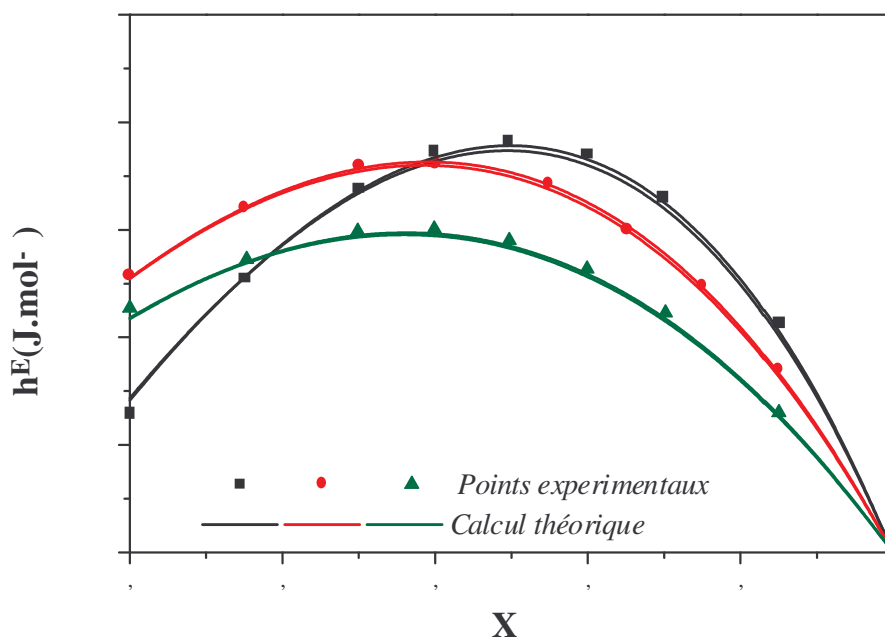
**Figure 36 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire Benzène (1) +  $\text{CCl}_4$  (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



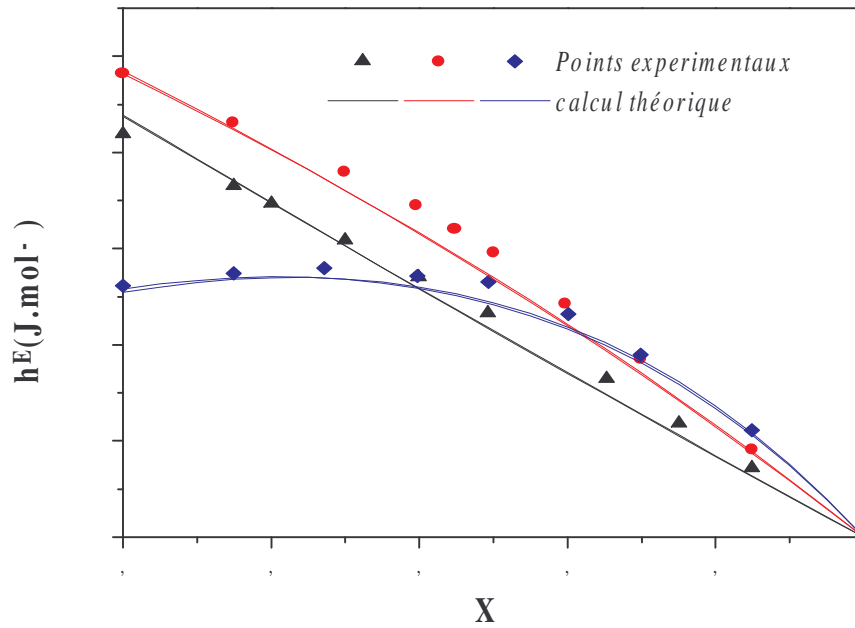
**Figure 37 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire n-Octane (1) + Benzène (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



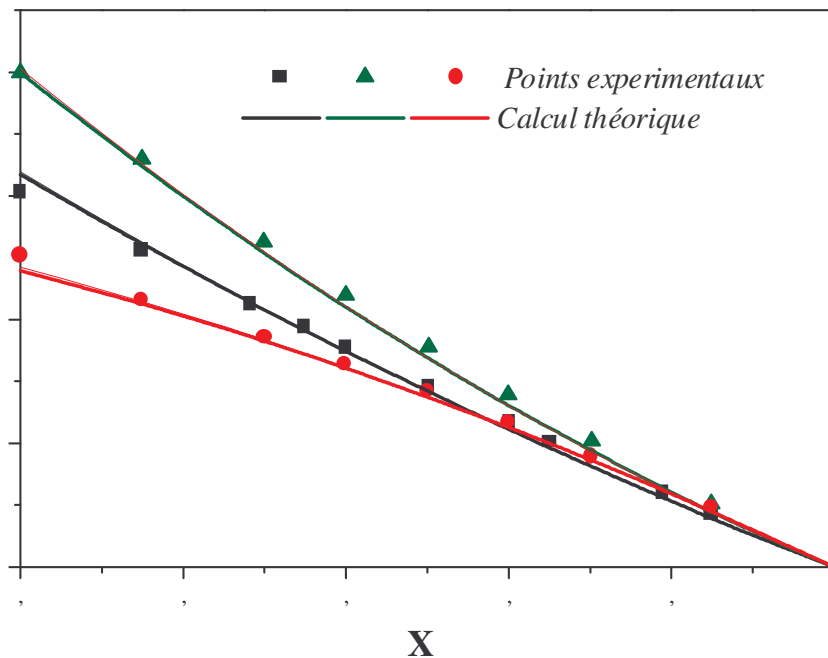
**Figure 38 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système ternaire Cyclohexane (1) + n-Octane (2) + Benzène (3) à T = 298.15 K  
**1 :**  $X_1/X_2=0.2500$  ; **2 :**  $X_1/X_2=1.0000$  ; ; **3 :**  $X_1/X_2=2.9997$



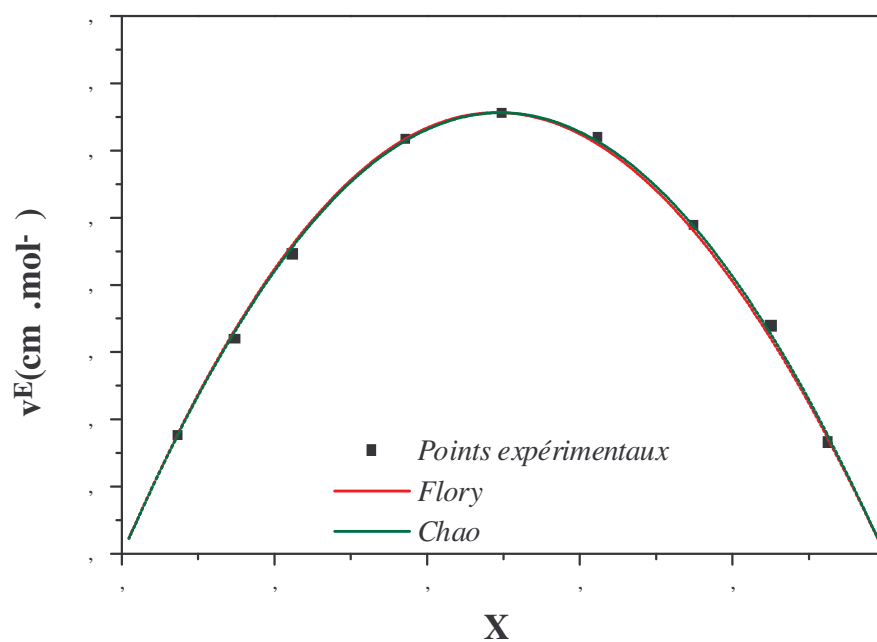
**Figure 39 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système ternaire Cyclohexane (1)+ n-Octane (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 298.15 K  
**1 :**  $X_1/ X_2=0.2500$  ; **2 :**  $X_1/ X_2=1.0000$  ; **3 :**  $X_1/ X_2=3.0007$



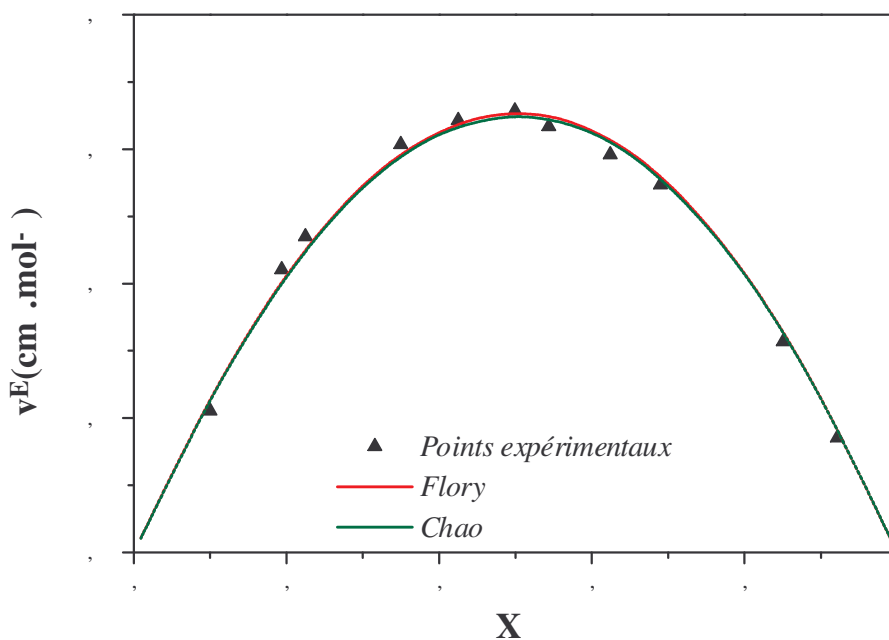
**Figure 40 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système ternaire  
 n.Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 298.15 K  
 1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0.3333 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=1.0000 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=4.0004



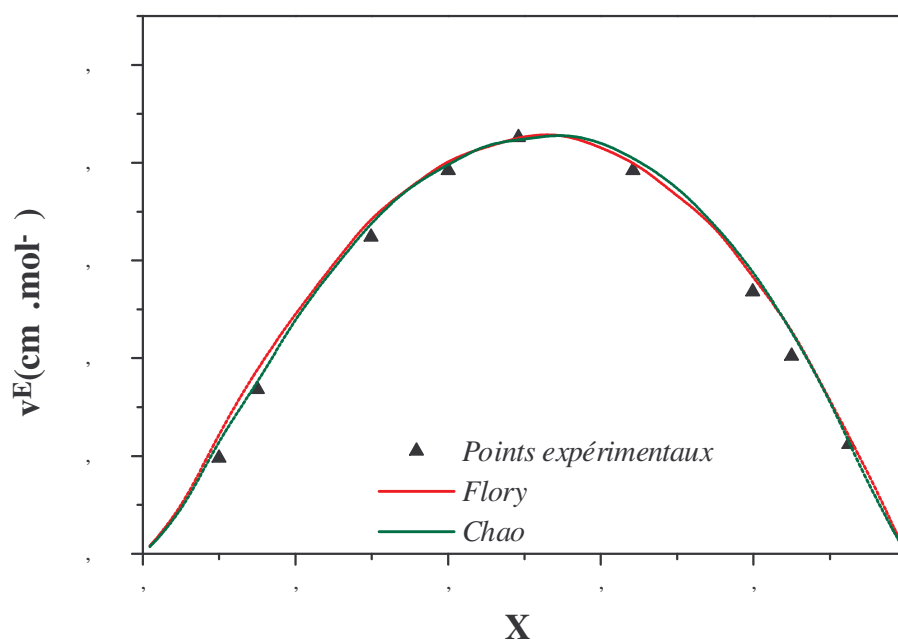
**Figure 41 :** Calcul prévisionnel de l'enthalpie molaire d'excès du système ternaire  
 Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 298.15 K  
 1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0.3334 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=1.0000 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=4.0003



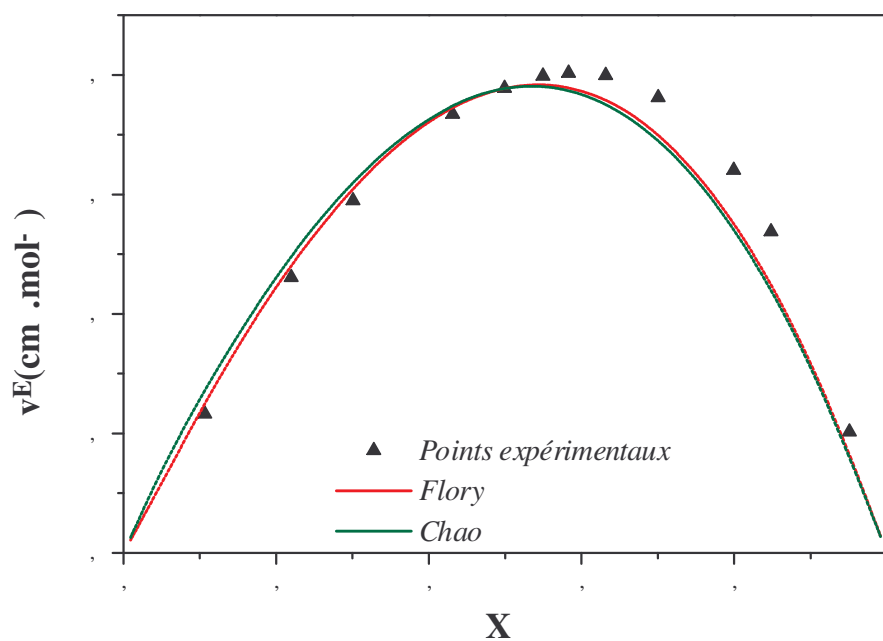
**Figure 42 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système binaire Benzène (1) +  $\text{CCl}_4$  (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



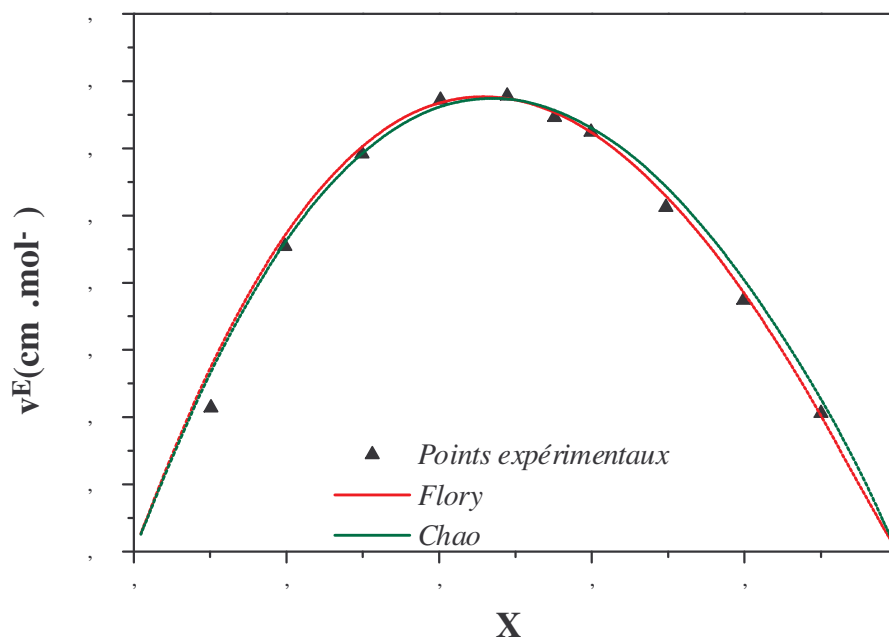
**Figure 43 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + Benzène (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



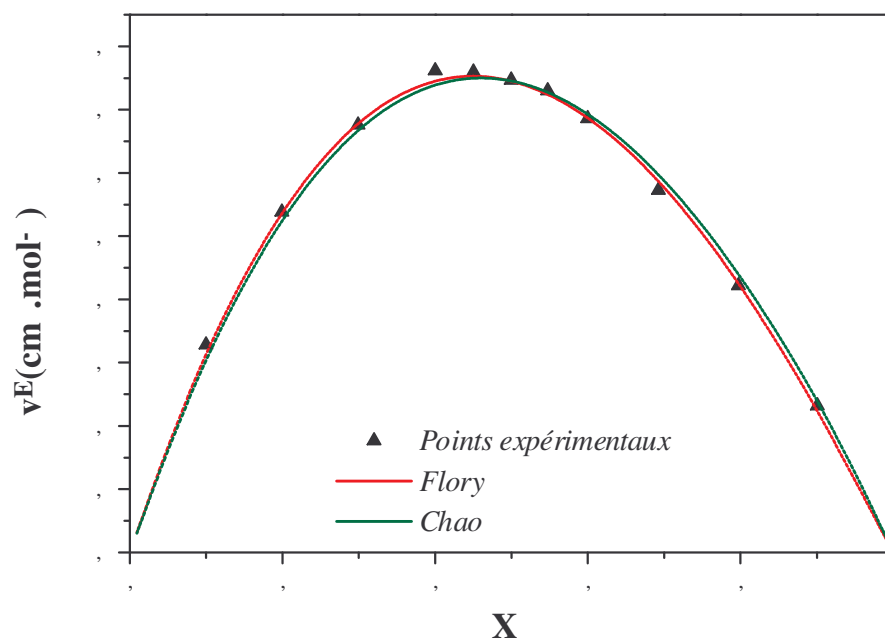
**Figure 44 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) +  $\text{CCl}_4$  (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



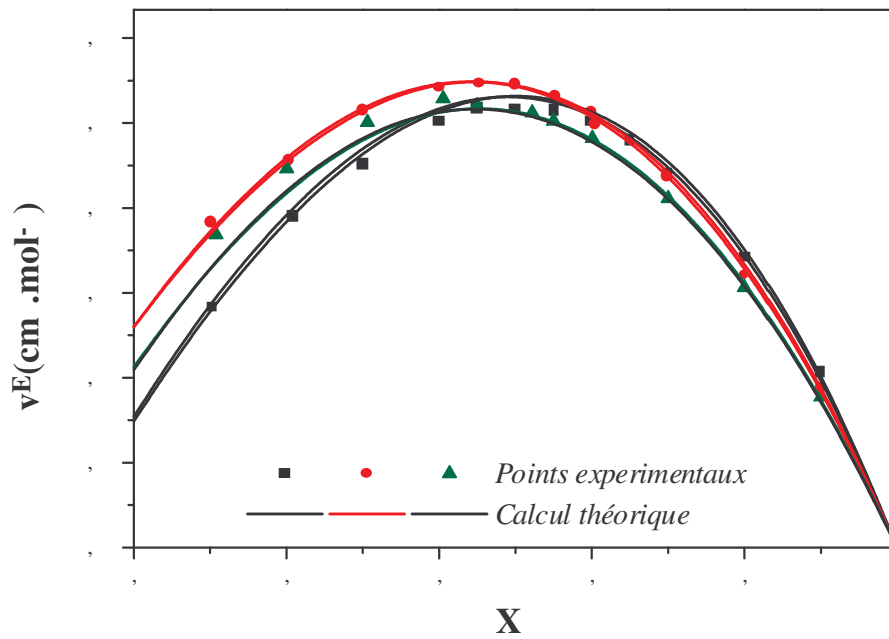
**Figure 45 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + n.Octane (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



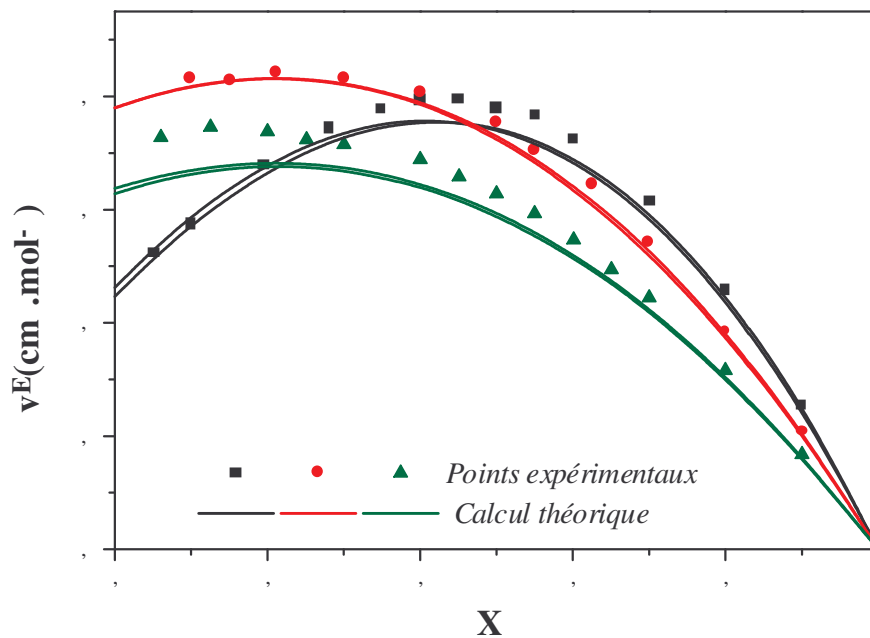
**Figure 46 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système binaire n.Octane (1) + Benzène (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



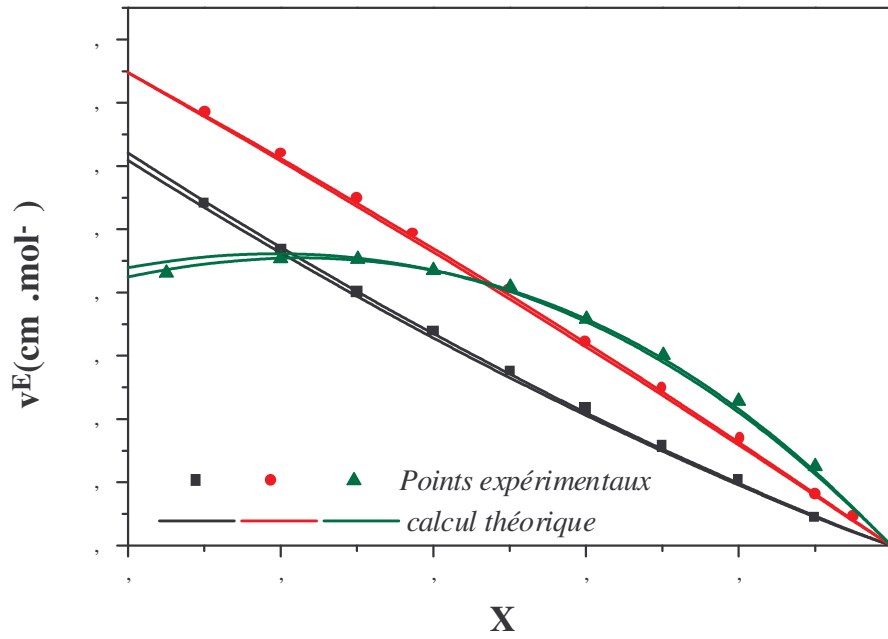
**Figure 47 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système binaire n.Octane (1) +  $\text{CCl}_4$ (2) à  $T=298.15 \text{ K}$



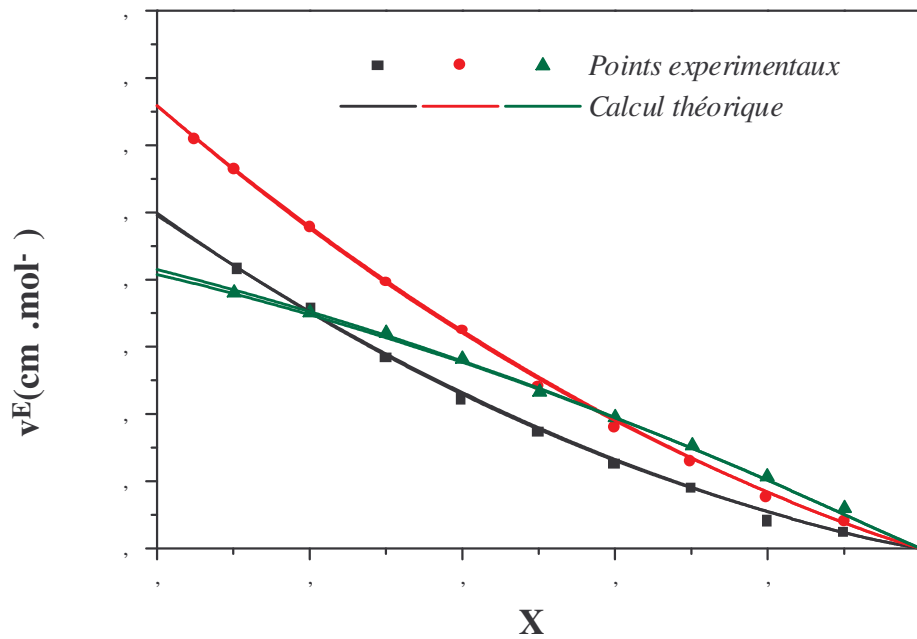
**Figure 48 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système ternaire Cyclohexane (1) + n.Octane (2) + Benzène (3) à  $T = 298.15 \text{ K}$   
**1 :**  $X_1/X_2=0.25000$  ; **2 :**  $X_1/X_2=0.9999$  ; **3 :**  $X_1/X_2=2.9997$



**Figure 49 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système ternaire Cyclohexane (1) + n.Octane (2) +  $\text{CCL}_4$  (3) à  $T = 298.15 \text{ K}$   
**1 :**  $X_1/X_2=0.2499$  ; **2 :**  $X_1/X_2=1.0000$  ; **3 :**  $X_1/X_2=3.0000$



**Figure 50 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système ternaire  
 n.Octane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T = 298.15 K  
 1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0.3334 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0.9996 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=3.9706



**Figure 51 :** Calcul prévisionnel du volume molaire d'excès du système ternaire  
 Cyclohexane (1) + Benzène (2) + CCl<sub>4</sub> (3) à T=298.15 K  
 1 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0.3333 ; 2 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=0.9999 ; 3 : X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub>=3.9999

## CONCLUSION GENERALE

La détermination expérimentale des enthalpies et des volumes, molaires d'excès des systèmes ternaires et des binaires correspondants montre que ces deux propriétés sont toutes positives et présentent une similitude dans leur variation .

Sur le plan théorique, nous remarquons que les trois théories ont donné des résultats tout à fait semblables dans la prévision de l'enthalpie molaire d'excès ce qui montre que la contribution du volume libre introduite par Flory puis Chao est sans effet sensible sur la détermination de l'enthalpie molaire d'excès de ces mélanges. Les résultats de l'application de ces trois théories concordent bien avec ceux obtenus expérimentalement. L'application des théories de Flory et de Chao au calcul prévisionnel du volume molaire d'excès a donné des résultats en bon accord avec l'expérience. Nous avons toutefois enregistré quelques petits écarts, ceci est sans doute dû à des erreurs expérimentales.

L'application des trois modèles donne d'excellents résultats sur les propriétés thermodynamiques des mélanges de composés organiques non polaires.

Ces théories ont été traitées dans la même version contribution de groupes. Il serait intéressant d'étendre l'application de ces modèles à des mélanges polaires, ce qui impliquerait la version quasi-chimique de Flory. C'est l'un des objectifs de la suite de notre travail.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.V. Kehiaian , J.P.E.Grolier et G.C.Benson, Journal de Chimie Physique ,1978 ,75 , n°11-12
- [ 2 ] A. Ait Kaci , Thèse d'état , U.C.B. Lyon I ,1982
- [ 3 ] D. Patterson , Pur Appl. Chem. , 1976 , 47 , 305
- [ 4 ] D. Patterson and M. Barbe , J.Phys.Chem., 1976 , 80 ,2435-2436
- [ 5 ] D. Patterson and G. Delmas , Disc. Faraday Soc., 1970 , 49 , 98
- [ 6 ] D. Patterson and D.M. Bardin , Trans Faraday Soc., 1970 , 66 ,
- [ 7 ] E. Wilhelm , A. Inglese ,J.P.E. Grolier and H.V. Kehiaian , Ber Bunsenges Phys.Chem. , 1978 , 82 , 384
- [ 8 ] E. Calvet , M. Prat , Récent progrès en microcalorimétrie , Dunod 1968
- [ 9 ] O. Redlich and A. Kister , Ind.Eng.Chem. 40 (1948) 345
- [10] R.L.Arenosa , C. Menduñ a , G. Tardajos and M. Diaz Peñ a , J. Chem. Thermodynamics 1979 , 11 , 159 -166
- [11] K.N. Marsh , Department of Physical and Inorganic Chemistry , University of New England , Australia , Int. Data Series [A] , 1973 , 2
- [12] K.N. Marsh , Department of Physical and Inorganic Chemistry , University of New England , Australia , Int. Data Series [A] , 1973 , 43
- [13] M. Diaz Peñ a and C. Menduñ a , J. Chem. Thermodynamics 1974 , 6 , 387-393
- [14] K.N. Marsh , Department of Physical and Inorganic Chemistry , University of New England , Australia , Int. Data Series [A] , 1973 , 3
- [15] K.N. Marsh , Department of Physical and Inorganic Chemistry , University of New England , Australia , Int. Data Series [A] , 1973 , 5
- [16] J.R. Goates ,J.B. Ott and R.B. Grigg , J. Chem. Thermodynamics 1979 , 11 , 497-506
- [17] M. Diaz Peñ a y J. Nuñ ez Delcado , An. Quim. , 70 , 679 (1974).
- [18] P.J. Flory , R.A. Orwoll and A. Vrij , J.Am. Chem. Sc. ,1964 , 86 , 3507-3514
- [19] P.J. Flory , J.Am. Chem. Soc. ,1965 , 87 , 1833-1838
- [20] P.J. Flory , and R.A. Orwoll , J.Am. Chem. Sc. ,1967 , 89 , 814
- [21] P.J. Flory , Disc. Faraday Soc. , 10 ,7
- [22] E.A. Guggenheim , Mixtures , Oxford University Press, London, 1952
- [23] J.A. Barker , J. Chem.Phys. 1952 , 20 , 1526-1532
- [24] J.A. Barker and F. Smith , J. Chem.Phys. 1954 , 22 , 375
- [25] M.L. Huggins , J. Physi.Chem. 1942 .46 , 151
- [26] L. Tonks , Phys. Rev. , 1936 ,50 , 955
- [27] I. Prigogine , Molecular Theory of Solutions , Nord Holland Publ. Co.,Amsterdam , 1957
- [28] R. Hani ,Thèse de Magister , USTHB , Alger , 1993
- [29] B.F. Belaribi , Thèse d'état , USTHB , Alger , 1996
- [30] A. Farajzadeh , Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle , U D' AIX Marseille II , 1978
- [31] H.V. Kehiaian , J.P.E. Grolier et G.C. Benson , J.chim. Phys. , 1978 ,75 , 1031-1048
- [32] O. Dahmani , Thèse de Magister , USTHB , Alger , 1985
- [33] O. Dahmani , A. Ait Kaci and J. Jose , Journal of Thermal Analysis , 1994 , vol.41,846
- [34] A. Bondi , J. Chem.Phys. 1952 ,68 , 441
- [35] A. Bondi , Physical Properties of Molecular Crystals , Liquids and Glasses , J. Wiley , New York , 1968
- [36] H.T. Britch Wiss and Z.Th. , Mersburg , 1975 , 17 , 24
- [37] H.V. Kehiaian , J.P.E. Grolier et G.C. Benson , 4<sup>ème</sup> Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique (IUPAC) , Montpellier , 1975
- [38] R.A. Orwoll and P.J. Flory , J. Amer. Chem. Soc. , 1967 , 89 , 6814 -6829
- [39] A. Abe and P.J. Flory , J. Amer. Chem. Soc. , 1967 , 87 , 1838-1846

## SYMBOLES ET INDICES

### SYMBOLES :

- A** : aire dans l'expression de la quantité de chaleur développée dans la cellule de mesure du calorimètre.  
surface molaire.
- A<sub>0</sub>** : surface molaire du segment unité
- A<sub>i</sub>** : paramètres de lissage pour enthalpie et volume molaires d'excès.
- B** : paramètres de lissage pour enthalpie et volume molaires d'excès.
- C** : concentration; nombre de degrés de liberté externes intramoléculaires par segment.
- C<sub>p</sub>** : capacité calorifique molaire.
- d** : densité; diamètre de la sphère rigide dans la théorie de CHAO.
- F** : **énergie libre configurationnelle**
- G** : enthalpie libre configurationnelle
- g** : facteur combinatoire molaire.  
enthalpie libre d'interéchange.
- H** : enthalpie molaire.
- h** : enthalpie d'interéchange; facteur dans l'expression du nombre de configurations d'après GUGGENHEIM
- h<sup>E</sup>** : enthalpie molaire d'excès.
- I** : intensité du courant.
- K** : constante d'étalonnage du calorimètre.
- K** : constante égale à 0.7, utilisée dans la théorie de Chao.
- L** : longueur du segment unité.
- M** : masse molaire.
- m** : masse.  
Nombre d'atomes de carbone de l'alcane .n
- N** : Nombre :de molécules , de points, de mesures.
- N<sub>A</sub>** : Nombre d'AVOGADRO.
- P** : pression totale.
- $\tilde{P}$**  : pression réduite.
- Q** : quantité de chaleur développée dans la cellule de mesure du calorimètre.
- q** : surface relative
- R** : constante des gaz parfaits; résistance électrique.
- R.R.** : réseau rigide
- r** : volume relatif ou nombre de segments.
- S** : entropie configurationnelle molaire.
- $\bar{S}$**  : entropie configurationnelle partielle molaire.
- s** : entropie d'interéchange.
- T** : température.
- $\tilde{T}$**  : température réduite.
- t** : temps.
- U** : différence de potentiel, énergie configurationnelle molaire.
- u** : énergie d'interéchange.
- V** : volume molaire.

**$V_0$** : volume molaire du segment unité.  
 **$\tilde{V}$**  : volume réduit.  
 **$W$**  : puissance calorifique développée dans la cellule de mesure du calorimètre.  
 **$X$**  : solution du système d'équation quasichimique.  
 **$x$**  : fraction molaire.  
 **$Z$**  : constante dans l'équation des volumes molaires de RACKETT.  
 **$z$**  : nombre de coordination.  
 **$\alpha$**  : fraction de surface d'un type de surface.  
   Coefficient d'expansion thermique.  
 **$\beta$**  : coefficient de compressibilité isotherme.  
 **$\gamma$**  : coefficient de pression thermique.  
   Facteur géométrique dans la théorie de FLORY.  
 **$\Delta$**  : grandeur d'interéchange.  
 **$\varepsilon$**  : énergie molaire d'interaction par segment unité.  
 **$\eta$**  : facteur exponentiel dans la théorie du réseau rigide.  
 **$\Theta$**  : température dans l'équation fondamentale du calorimètre.  
 **$\xi$**  : fraction de surface.  
 **$\mu$**  : capacité calorifique dans l'équation du calorimètre.  
 **$\sigma$**  : entropie d'interéchange.  
 écart type dans les équations de lissage des enthalpie et volume molaires d'excès.  
 **$\phi$**  : fraction volumique.  
 **$\psi$**  : fonction de partition cellulaire molaire.  
 **$\Omega$**  : énergie libre d'interéchange.  
 **$\Omega$**  : fonction de partition molaire.

#### INDICES INFÉRIEURS :

**cal** : calculé  
**comb** : terme combinatoire  
**et** : étalonnage  
**exp** : expérimental  
**i,j** : types de constituant.  
**int** : interactionnel  
**or** : orientationnel  
**res** : terme résiduel  
**ss,st** : types de contact  
**s,t** : types de surface

#### INDICES SUPÉRIEURS

**\*** : grandeurs dans l'approximation zéro.  
 Grandeur caractéristiques ou "rigide".  
**c** : relatif aux grandeurs configurationnelles.  
**E** : relatif aux grandeurs d'excès.  
**G** : relatif à l'enthalpie libre molaire.  
**H** : relatif à l'enthalpie molaire.  
**V** : relatif au volume molaire.