

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA
TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE ALGER**

Faculté de Chimie

T H E S E

Présentée par

M^{me} Ouahiba TAFAT - IGOUDJILENE

Pour l'obtention du grade de

Docteur d'Etat Es-Sciences

SPECIALITE CHIMIE-PHYSIQUE

Thème:

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE
COMPOSES ORGANIQUES POLYFUNCTIONNELS**

Soutenue publiquement le 24 Avril 2003 devant le jury composé de :

Messieurs:

M.H.	GUERMOUCHE	Professeur, USTHB	Alger	Président
A.	AIT-KACI	Professeur, USTHB	-	Directeur de Thèse
Z.	KESSAISSIA	Professeur, USTHB	-	Examineur
M.	NAIT-ACHOUR	Maître de conférence, USTHB		Examineur
M.	ROGALSKI	Professeur, Université	Metz	Examineur
J.	JOSE	Professeur, Université	Lyon	Examineur
Melle L.	NEGADI	Maître de conférence, Univ/	Tlemcen	Examineur

A la mémoire de :

Mon père

Mes grands parents

Mes beaux parents

Mon beau frère Tahar

A mon mari Idir

A mes enfants Anis et Lydia

A ma mère

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

REMERCIEMENTS

Une partie de ce travail est le résultat d'une collaboration entre le laboratoire de thermodynamique et de modélisation moléculaire de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (Alger) dirigé par Monsieur le Professeur A. AIT-KACI et le laboratoire de chimie analytique de l'Université Claude Bernard (Lyon France), sous la Direction de Monsieur le Professeur J. JOSE.

Je remercie Monsieur Le Professeur A. AIT-KACI pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, à la confiance qu'il m'a constamment témoignée tout au long de ces années de travail. Qu'il puisse trouver ici l'expression de ma sincère gratitude et je l'en remercie encore une fois en l'assurant de mon profond respect.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Le Professeur J. JOSE pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé dans son laboratoire durant nos différents séjours, pour son aide à la réalisation de toute la partie expérimentale sur les équilibres liquide-vapeur ; et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant à participer à ce Jury de thèse .

Mes vifs remerciements pour Monsieur M. H. GUERMOUCHE Professeur à l'USTHB d'Alger pour l'intérêt qu'il porte à notre travail et pour l'honneur qu'il nous a fait en l'examinant et en acceptant de présider ce Jury.

Que Monsieur M. ROGALSKI, Professeur à l'Université de Metz, trouve ici l'expression de notre considération pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et nos remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce Jury.

Comme je remercie vivement Monsieur Z. KESSAÏSSIA ,Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il nous fait, en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur M. NAIT-ACHOUR , Professeur à l'USTHB pour l'honneur et le plaisir qu'il nous fait en s'associant à ce Jury de thèse.

Je tiens aussi, tout particulièrement , à exprimer ma profonde reconnaissance à Melle L . NEGADI, Maître de Conférence à l'Université de Tlemcen qui m'a gratifiée de son aide précieuse . Je la remercie d'avoir accepté de juger ce travail en faisant partie de ce Jury de thèse.

Mes remerciements les plus sincères à tous les membres du laboratoire de Chimie Analytique de l'Université Claude Bernard (Lyon I), pour l'accueil chaleureux qu'il m'ont toujours réservé durant mes stages .

Que tous mes collègues de Laboratoire trouvent ici l'expression de mes remerciements certains.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous ceux qui ont participé à l'aboutissement de ce travail.

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE COMPOSES ORGANIQUES POLYFUNCTIONNELS

*Ce travail a fait l'objet de deux communications internationales aux congrès
AFCAT (Tunisie 2001, France 2002) et des publications suivantes :*

*O. Igoudjilene, A. Ait-Kaci, M. Rogalski ; ELDATA, Int. Electron
J. Phys.Chem.Data 1999,5,173-177*

*O. Igoudjilene, A. Ait-Kaci, J. Jose ; ELDATA, Int. Electron J. Phys.
Chem.Data 1999,5,135-142*

*O. Igoudjilene, A. Ait-Kaci, J. Jose ; ELDATA, Int. Electron J. Phys.
Chem.Data 1999,5,165-171*

*O.Tafat Igoudjilene , A. Ait-Kaci et M. Rogalski ; Journal of thermal
Analysis and calorimetry vol. 68 (2002) 887-892*

*O.Tafat Igoudjilene , A. Ait-Kaci , J. Jose et M. Rogalski ; Journal of
Thermal Analysis and calorimetry ref. JTAC 130.07/02 acceptée*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1 : PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 INTRODUCTION

1.2 PRODUITS UTILISES

1.3 DETERMINATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

1.3.1 Technique de mesure d'une pression de vapeur

1.3.2 Appareillage et principe de mesure

1.3.3 Résultats expérimentaux

1.4 DETERMINATION DES ENTHALPIES MOLAIRES D'EXCES

1.4.1 principe de la mesure

1.4.2 Appareillage

1.4.3 Résultats expérimentaux

1.5 DISCUSSION CONCLUSION

CHAPITRE 2 : PARTIE THEORIQUE

2.1 INTRODUCTION

2.2 APPLICATION DU MODELE DISQUAC

2.2.1 Equations du modèle

2.2.2 Paramètres géométriques

2.2.3 Paramètres d'interéchange et calcul prévisionnel des grandeurs d'excès

2.3 APPLICATION DU MODELE UNIFAC Modifié (Dortmund)

2.3.1 Equations du modèle

2.3.2 Paramètres géométriques et d'interaction

2.3.3 Calcul prévisionnel des grandeurs d'excès

2.4 DISCUSSION CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Un intérêt considérable est accordé à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions par l'industrie chimique. Cette étude nécessite la connaissance de données expérimentales sur les équilibres entre phases et les chaleurs de mélange de systèmes binaires. La connaissance des grandeurs thermodynamiques d'excès des mélanges de liquides non-électrolytiques apporte un puissant moyen d'approche et d'étude des forces inter-moléculaires, de leur intensité et de leur nature, qui sont en effet l'une des principales causes avec la taille et la forme des molécules de l'existence de telles grandeurs d'excès.

Le présent mémoire s'insère dans l'étude de classes de mélanges de composés organiques polyfonctionnels, contenant des cétones cycliques et linéaires mélangés à des composés chlorés tels que α , ω dichloroalcanes, 1,1,1 et 1,1,2 trichloroethane, 1,1,2,2 tétrachloroethanes et le pentachloroethane.

Les polychloroalcanes sont largement utilisés dans l'industrie chimique comme solvants (nettoyage à sec, dégraissage des métaux, diluants de peinture etc...) ou comme intermédiaires dans la fabrication du chlorure de polyvinyle, des chlorofluorocarbones (CFC) de mousse de polyuréthane. Une réglementation concernant leur emploi et les normes de rejet est très sévère.

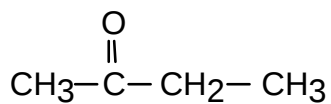
Le but principal de notre travail est d'apporter une contribution à la connaissance des propriétés thermodynamiques des solutions de chloroalcanes et de cétones.

La première partie consiste en la détermination expérimentale des tensions de vapeur et des chaleurs de mélange de systèmes binaires. Ces deux grandeurs thermodynamiques sont respectivement mesurées par la méthode statique en utilisant un isoténiscope et par calorimétrie en utilisant un calorimètre à flux type C80 SETARAM . Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur sont établis pour la plupart des systèmes dans l'intervalle de température (263,15 K – 343,15 K) et à plusieurs compositions. Les enthalpies molaires d'excès sont déterminées à 303,15 K et dans tout l'intervalle de composition.

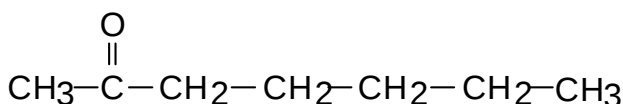
La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'application et à la vérification de modèles thermodynamiques pour la prévision des grandeurs d'excès. Ainsi nous utilisons les modèles DISQUAC et UNIFAC Modifié (Dortmund) basés tous les deux sur la méthode des contributions de groupements fonctionnels. Les effets de proximité de groupes pourront être mis en évidence.

MOLECULES ETUDIÉES

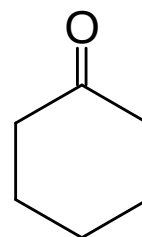
CÉTONES



Butan-2-one

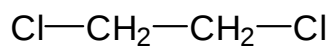


Heptan-2-one



Cyclohexanone

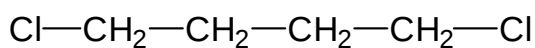
Chloroalcanes symétriques



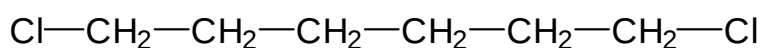
1,2- Dichloroethane



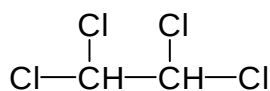
1,3- Dichloropropane



1,4- Dichlorobutane

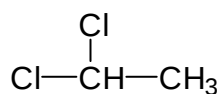


1,6 Dichlorohexane

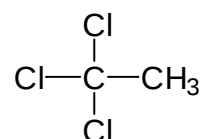


1,1,2,2- Tétrachloroethane

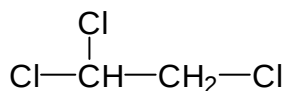
Chloroalcanes asymétriques



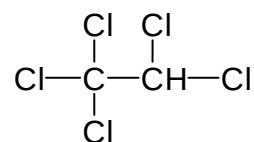
1,1- Dichloroethane



1,1,1- Trichloroethane



1,1,2- Trichloroethane



Pentachloroethane

CHAPITRE 1

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1 : PARTIE EXPERIMENTALE

1.1 INTRODUCTION

1.2 PRODUITS UTILISES

1.3 DETERMINATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

1.3.1 Technique de mesure d'une pression de vapeur

1.3.2 Appareillage et principe de mesure

1.3.3 Résultats expérimentaux

1.4 DETERMINATION DES ENTHALPIES MOLAIRES D'EXCES

1.4.1 principe de la mesure

1.4.2 Appareillage

1.4.3 Résultats expérimentaux

1.5 DISCUSSION CONCLUSION

1.1 INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à la détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur et des chaleurs de mélange de systèmes binaires formés de cétones et de polychloroalcane. Les résultats obtenus nous serviront dans le chapitre suivant à vérifier l'application de modèles thermodynamiques sur des systèmes présentant de fortes interactions.

1.2 PRODUITS UTILISES :

Les composés utilisés dans cette étude sont des produits du commerce. Ils ont été distillés sur une colonne à 40 plateaux en présence de sodium. Le contrôle de la pureté de ces composés, est réalisé par analyse chromatographique. On a aussi comparé les pressions de vapeur de certains composés mesurées dans le présent travail, aux données de la littérature. Pour ces composés, nous donnons dans le tableau 1.1 l'origine et la pureté, dans le tableau 1.2, certaines constantes physico-chimiques [34-39].

1.3 DETERMINATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR :

1.3.1 Technique de mesure d'une pression de vapeur :

Deux techniques sont généralement utilisées pour l'étude des équilibres liquide-vapeur :

- La technique dynamique (ébulliométrie) permet de mesurer la pression totale et la composition lorsqu'une phase liquide en équilibre avec sa phase vapeur est en circulation ; Mais pour un mélange de composés dont les volatilités sont très différentes, l'équilibre est très difficilement atteint.
- La technique statique dans laquelle la circulation du fluide est supprimée. Avec cette technique, seule la pression de la vapeur en équilibre avec le liquide, de composition connue, est mesurée. La composition de la phase vapeur est déduite au moyen de méthodes de calcul. Dans ce travail, nous avons opté pour la méthode statique. Pour cela nous avons utilisé un isoténisque permettant de déterminer les pressions de vapeur des corps purs et des mélanges binaires liquides. L'avantage de cette méthode est sa précision puisque le système est à l'équilibre thermodynamique lorsque la mesure est faite.

1.3.2 Appareillage et principe de mesure :

Le dispositif a été réalisé par Blondel [20-21] pour la mesure des masses molaires des coupes pétrolières ; Il a subi des modifications assez importantes. C'est ainsi que la gamme de mesure du capteur de pression a été élargie. Le capteur de pression (MKS) supporte au maximum des différences de pression de 100 mm Hg. Pour augmenter cette gamme de pression, il suffit d'appliquer une contre-pression dans sa partie de référence en procédant à une entrée d'air, un deuxième capteur différentiel (Rozemount) est placé pour mesurer la contre-pression.

L'appareil statique utilisé est donné sur la figure (I). Il comporte : un dispositif de mesure et un système de dégazage figure (II). Ce dernier comporte une ampoule de dégazage en verre et un réfrigérant pour la condensation des vapeurs afin de limiter la perte en produit lorsque l'on effectue des purges. Le liquide est ensuite introduit dans la cellule de mesure parfaitement vidée d'air.

Cette cellule en acier inoxydable est plongée dans un bain thermorégulé. Elle est munie :

- d'un agitateur en fer, entraîné par un aimant placé à l'extérieur de la cellule.
- d'un thermocouple, fixé au bas de la cellule, afin de mesurer la température au sein de la phase condensée.
- de deux canalisations, l'une de transfert de produit dégazé vers la cellule, l'autre de transfert de la vapeur jusqu'au capteur de pression MKS.
- d'un bouchon de vidange.

La température d'équilibre est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan, étalonné au moyen d'un thermomètre à résistance de platine connecté à un pont de Muller de haute précision. Les incertitudes δP et δT , respectivement sur la pression P , exprimée en Pascals et la température T exprimée en Kelvin, sont telles que :

$$0.02P \text{ (} 0.5 < P < 670 \text{)} ; 0.01P \text{ (} 670 < P < 1330 \text{)} ;$$

$$0.003P \text{ (} 1330 < P < 40000 \text{)} \text{ et } 0.02 \text{ K}$$

- Mesure de la pression de vapeur :

Le mode opératoire dépend du domaine de pression de vapeur considéré.

Si $0 < P < 100 \text{ mm Hg}$

La tension de vapeur du système étudié est appliquée du côté P_{m1} (mesure) du capteur MKS, le côté Pr_1 (référence) est soumis à un pompage permanent, la tension de vapeur saturante P^s est donnée par : $P^s = (P_{m1} - Pr_1) \approx P_{m1}$ Pr_1 de l'ordre de 10^{-4} est négligeable

Si $100 \text{ mm Hg} < P < 760 \text{ mm Hg}$

La tension de vapeur est toujours appliquée du côté P_{m1} du capteur MKS. Le Pr_1 est maintenant soumis à une contre pression qui permet de ramener le capteur de pression MKS dans sa gamme ($0 - 100 \text{ mm Hg}$). Cette contre pression est également appliquée au côté « mesure » Pr_1 du capteur Rozemount. Le côté référence Pr_2 est soumis à un pompage primaire de l'ordre de 10^{-3} mmHg . La tension de vapeur saturante P^s est obtenue en additionnant l'indication des deux capteurs, soit :

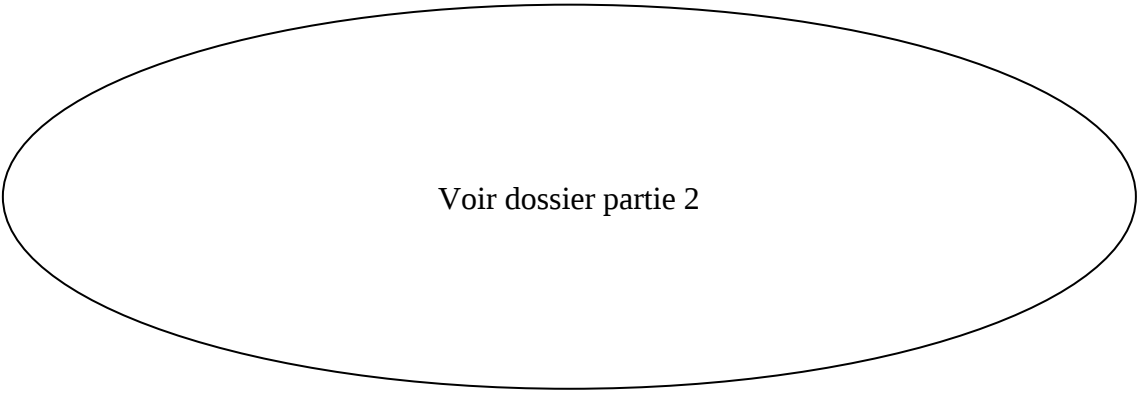
$$P^s = (P_{m1} - Pr_1) + (Pr_1 - Pr_2) = P(\text{MKS}) + Pr_1 \quad (\text{On néglige } Pr_2 \text{ devant } Pr_1)$$

Lorsque la dernière mesure est effectuée, on refroidit la cellule de mesure en la plaçant dans un bac à glace afin de récupérer par condensation les vapeurs. Ainsi la composition du liquide étudié n'est pas faussée et sera déterminée par analyse chromatographique en phase gazeuse avec des conditions opératoires bien spécifiques.

Le calcul de la composition en phase liquide se fait à l'aide de la relation :

$$(X_1/ X_2)_{ap} = [(X_1/ X_2)_{av} \cdot (S_1/ S_2)_{ap}] / (S_1/ S_2)_{av}$$

où S_i représente la surface du pic chromatographique du composé i ($i=1,2$) avant ou après les mesures des tensions de vapeur. Cette relation suppose une réponse linéaire lors de l'analyse chromatographique.



Voir dossier partie 2

1.3.3 Résultats expérimentaux :

Nous avons déterminé, les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires suivants :

Butan-2-one + (*1,1-dichloroethane* ; *1,2-dichloroethane* ; *1,1,1-trichloroethane* ; *1,1,2-trichloroethane* ; *1,1,2,2-tétrachloroethane* ; *pentachloroethane*).

Heptan-2-one + (*1,2-dichloroethane* ; *1,1,1-trichloroethane* ; *1,1,2-trichloroethane* ; *1,1,2,2-tétrachloroethane* ; *pentachloroethane* ; *1,3-dichloropropane* ; *1,4-dichlorobutane* ; *1,6-dichlorohexane*).

Cyclohexanone + (*1,2-dichloroethane* ; *1,1,1-trichloroethane* ; *1,1,2-trichloroethane* ; *1,1,2,2-tétrachloroethane*).

a – Pressions de vapeur des corps purs:

Des pressions de vapeur expérimentales des constituants purs ont été lissées par la méthode des moindres carrés itératives à l'équation d'Antoine.

$$\text{Log}_{10} P = A - B / (t + C) \quad \begin{array}{l} P \text{ en mm Hg} \\ t \text{ en } ^\circ\text{C} \end{array} \quad (1.1)$$

Les valeurs des paramètres A, B, C ainsi que l'écart sont définis par la relation :

$$\delta P / P(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} 100 \left[\frac{P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{calc}}}{P_{i,\text{exp}}} \right] \quad (1.2)$$

où N représente le nombre de mesures, sont indiquées dans le tableau 1.5.

les valeurs expérimentales et calculées, des pressions de vapeur des corps purs sont réunis dans le tableau 1.4.

b – Pressions de vapeur des mélanges binaires :

Les pressions de vapeur expérimentales des mélanges binaires ont été également lissées par l'équation d'Antoine (1.1) et ramenées à des températures rondes par interpolation linéaire. Ces données expérimentales ont été corrélées par la suite en utilisant la méthode de Barker [22] en exprimant l'enthalpie libre d'excès à l'aide de l'équation de type Redlich-Kister [13]

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \sum_{i=1}^{i=n} A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (1.3)$$

Les paramètres A_i de l'équation (1.3) ont été déterminés par régression en minimisant la fonction objective suivante :

$$S = \sum_{i=1}^n (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2$$

Leurs valeurs sont consignées dans les tableaux 1.24 à 1.41. L'imperfection de la phase vapeur et la variation des enthalpies libres molaires des corps purs liquides avec la pression ont été prises en compte en termes de seconds coefficients de Viriel et de volumes molaires dans la plupart des systèmes . Ces coefficients et ces volumes ont été

estimés, respectivement, par la méthode de Isonopoulos [40-41] en utilisant les données prises de la littérature [35-39], leurs valeurs sont réunies dans le tableau 1.3.

La composition de la phase vapeur et la pression de vapeur totale ont été calculées à chaque température pour tous les mélanges étudiés, en utilisant les équations :

$$y_i = (P_i^o x_i / P) \exp[g_i^E - (B_{ii} - v_i^o)(P - P_i^o) / RT] \quad (1.4)$$

$$P = \sum_{i=1}^2 (P_i^o x_i) \exp[g_i^E - (B_{ii} - v_i^o)(P - P_i^o) / RT] \quad (1.5)$$

$$\text{où } P_i^o = P \quad (\text{pour } x_i = 1)$$

$$g_1^E / RT = x_2^2 \left[a_1 + \sum_{i=2}^n a_i [(2i-1)x_i - x_2] (x_1 - x_2)^{i-2} \right] \quad (1.6)$$

$$g_2^E / RT = x_1^2 \left[a_1 + \sum_{i=2}^n a_i [x_1 - (2i-1)x_2] (x_1 - x_2)^{i-2} \right] \quad (1.7)$$

Les résultats obtenus, expérimentalement et par calcul, pour tous les systèmes binaires étudiés, ont été réunis dans les tableaux 1.6 à 1.23

Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des systèmes étudiés ainsi que la variation des enthalpies libres d'excès en fonction des compositions sont représentés respectivement sur les figures (1.1) à (1.18) et (1.19) à (1.36) .

Tableau 1.1 :
Produits utilisés

Constituant	Formule semi-développée	origine	Pureté (%)
butan-2-one	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	Prolabo	99.5
heptan-2-one	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Aldrich	98
cyclohexanone		Aldrich	99
1,1-dichloroethane	CHCl_2CH_3	Prolabo	>99.5
1,2-dichloroethane	$\text{CH}_2\text{Cl CH}_2\text{Cl}$	Prolabo	>99.5
1,1,2-trichloroethane	$\text{CHCl}_2 \text{CH}_2\text{Cl}$	Fluka	>99.5
1,1,1-trichloroethane	$\text{CCl}_3 \text{CH}_3$	Fluka	>99.5
1,1,2,2-tétrachloroethane	$\text{CHCl}_2 \text{CHCl}_2$	Aldrich	>99.5
pentachloroethane	$\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$	Fluka	>99.5
1,4-dichlorobutane	$\text{CH}_2\text{Cl} (\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Aldrich	99
1,6-dichlorohexane	$\text{CH}_2\text{Cl} (\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Cl}$	Aldrich	98
1,3-dichloropropane	$\text{CH}_2\text{Cl CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Aldrich	98

Tableau 1.2 :
Masse molaire M , température de fusion T_f , température d'ébullition normale T_{eb} , température critique T_c , pression critique P_c , moment dipolaire μ et facteur ascantrique ω des composés purs [34-39] et [24].

Constituant	$M/\text{g.mol}^{-1}$	T_f/K	T_{eb}/K	T_c/K	P_c/Bar	μ/D	ω
Butan-2-one	72.120	186.80	352.75	536.78	42.07	3.30	0.3188
Cyclohexanone	98.146	242.00	428.80	629.00	39.00	3.10	0.4518
1,1-dichloroethane	98.970	176.15	331.50	523.00	50.70	2.00	0.2400
1,2-dichloroethane	98.970	237.60	356.75	561.00	54.00	1.80	0.2780
1,1,2-trichloroethane	133.410	236.65	386.92	606.00	51.40	1.40	0.2840
1,1,1-trichloroethane	133.410	242.75	347.25	545.00	43.00	1.70	0.2170
Pentachloroethane	202.290	244.50	435.15	646.00	34.80	1.00	0.3547
Heptan-2-one	114.19	238.00	424.20	611.50	3.436	-	-
1,3-dichloropropane	112,99	173,60	394,00	-	-	-	-
1,4-dichlorobutane	127,1	235,85	427,05	-	-	2.22	-
1,6-dichlorohexane	155,07	-	477,15	-	-	-	-
1,1,2,2-tétrachloro-	167.850	237.15	419.35	661.00	58.40	1.50	0.2998

Tableau 1.3 :

Volumes molaires liquides V_i^0 et seconds coefficients molaires du viriel , B_{ii} des constituants purs

T/K	$\frac{(V_i^0 - B_{ii})}{\text{Cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$		$\frac{(V_i^0 - B_{ii})}{\text{Cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$		$\frac{(V_i^0 - B_{ii})}{\text{Cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	
	butan-2-one		cyclohexanone		1,1-dichloroethane	
263.15	86.45	5699	100.70	15504	81.10	1952
273.15	87.46	4725	101.65	12517	82.08	1693
283.15	88.52	3967	102.62	10250	83.10	1488
293.15	89.62	3370	103.62	8505	84.16	1322
298.15	90.19	3119	104.14	7784	84.71	1251
303.15	90.76	2894	104.66	7144	85.27	1187
313.15	91.96	2509	105.73	6069	86.43	1074
323.15	93.21	2196	106.83	5210	87.65	979
333.15	94.52	1937	107.97	4515	88.93	897
343.15	95.90	1722	109.16	3948	90.27	827
	1,2-dichloroethane		1,1,2-trichloroethane		1,1,1-trichloroethane	
263.15	76.37	2795	90.00	4634	96.10	2668
273.15	77.22	2372	90.86	3846	97.31	2301
283.15	78.10	2044	91.75	3247	98.52	2012
293.15	79.00	1786	92.66	2783	99.73	1781
298.15	79.46	1676	93.13	2590	100.33	1683
303.15	79.93	1578	93.60	2417	100.93	1593
313.15	80.88	1409	94.58	2125	102.14	1438
323.15	81.86	1268	95.59	1888	103.35	1308
333.15	82.86	1151	96.64	1692	104.56	1197
343.15	83.89	1051	97.72	1529	105.77	1102
	1,1,2,2-tétrachloroethane		pentachloroethane			
263.15	102.57	7433	117.26	11903		
273.15	103.43	6008	118.29	9642		
283.15	104.31	4942	119.35	7948		
293.15	105.21	4132	120.44	6657		
298.15	105.68	3800	120.99	6126		
303.15	106.15	3507	121.56	5657		
313.15	107.11	3017	122.72	4872		
323.15	108.10	2627	123.92	4246		
333.15	109.12	2312	125.15	3739		
343.15	110.17	2056	126.42	3325		

Tableau 1.4 :**Tensions de vapeur expérimentales P_{exp} des constituants purs liquides.****Lissage par l'équation d'Antoine .**

$t_{\text{exp}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{exp}} (\text{K})$	$P_{\text{exp}} (\text{mm Hg})$	$P_{\text{exp}} (\text{KPa})$	$\delta P/P(\%)$
<i>Heptan-2-one</i>				
- 9.46	263.69	0.3003	0.040	- 0.43
0.50	273.20	0.6735	0.089	1.29
10.22	283.37	1.4333	0.191	- 0.45
10.25	283.40	1.4363	0.191	- 0.42
20.16	293.31	2.8747	0.383	0.11
20.19	294.34	2.8688	0.383	- 0.26
25.17	298.32	3.9746	0.530	- 0.16
25.25	298.40	3.9845	0.531	- 0.38
30.13	303.28	5.4472	0.726	0.34
30.13	303.28	5.4423	0.726	0.25
40.14	313.29	9.8024	1.307	0.14
40.14	313.29	9.7827	1.304	- 0.06
40.14	313.29	9.7946	1.306	0.06
60.07	333.22	27.9021	3.720	0.03
60.10	333.25	27.9317	3.724	0.03
70.05	343.20	44.6057	5.947	- 0.02
70.08	343.23	44.7141	5.961	0.12
80.02	353.17	69.1128	9.214	0.03
80.02	353.17	69.0834	9.210	- 0.01
80.02	353.17	68.9655	9.194	- 0.18
<i>Cyclohexanone</i>				
- 9.27	263.88	0.3668	0.049	0.32
0.50	273.65	0.7822	0.104	0.10
0.50	273.65	0.7792	0.104	- 0.28
10.28	283.43	1.5684	0.209	- 0.27
20.24	293.39	3.0233	0.403	- 0.39
25.15	298.30	4.1190	0.549	- 0.02
25.17	298.32	4.1240	0.550	- 0.05
30.13	303.28	5.5599	0.741	0.13
30.13	303.28	5.5560	0.740	0.05
30.13	303.28	5.5540	0.740	0.02
40.07	313.22	9.7709	1.302	0.22
40.07	313.22	9.7670	1.302	0.18
40.07	313.22	9.7680	1.302	0.19
50.02	323.17	16.4565	2.194	0.11
50.02	323.17	16.4368	2.191	- 0.23
59.96	333.11	26.8557	3.580	0.07
59.98	333.13	26.8558	3.580	- 0.04
59.98	333.13	26.8952	3.585	0.11
59.98	333.13	26.9150	3.588	0.18
69.87	343.02	42.3467	5.645	0.07
69.90	343.05	42.3862	5.651	0.06
69.90	343.05	42.4158	5.655	0.13
69.92	343.07	42.4454	5.660	0.10
79.80	352.95	64.7517	8.633	- 0.17

79.80	352.95	64.6436	8.618	- 0.34
-------	--------	---------	-------	--------

Chapitre 1 : Etude expérimentale - 16 -

butan-2-one

- 9.59	263.56	13.4202	1.789	- 0.03
- 9.59	263.56	13.4102	1.788	- 0.10
0.25	273.40	24.5565	3.274	0.03
0.25	273.40	24.5762	3.277	0.11
10.17	283.32	42.8894	5.718	0.05
10.17	283.32	42.8992	5.719	0.07
20.12	293.27	71.6264	9.549	- 0.06
20.12	293.27	71.5675	9.542	- 0.15
20.12	293.27	71.5577	9.540	- 0.16
25.12	298.27	91.4709	12.195	0.10
25.12	298.27	91.4657	12.194	0.10
25.12	298.27	91.4507	12.192	0.09
30.12	303.27	115.4575	15.393	0.09
30.12	303.27	115.3984	15.385	0.04
30.12	303.27	115.4082	15.386	0.05
40.09	313.24	178.8481	23.844	- 0.03
40.09	313.24	178.8673	23.847	- 0.02
50.06	323.21	268.5907	35.809	- 0.04
50.06	323.21	268.5855	35.808	- 0.04
50.06	323.21	268.6949	35.814	- 0.03
60.06	333.21	391.7083	52.223	- 0.23
60.06	333.21	391.7721	52.232	- 0.22
70.05	343.20	561.2158	74.822	0.39

1,2-dichloroethane

-9.54	263.61	11.6248	1.550	0.05
0.25	273.40	21.2531	2.833	0.11
10.14	283.29	37.0660	4.941	- 0.16
20.12	293.27	62.1968	8.292	- 0.19
25.10	298.25	79.2808	10.570	- 0.26
30.12	303.27	100.7197	13.428	0.16
40.07	313.22	156.5116	20.866	0.21
50.06	323.21	235.8675	31.446	0.20
60.04	333.19	344.7958	45.969	0.09
70.05	343.20	490.8490	65.441	- 0.24

1,1-dichloroethane

- 9.67	263.48	41.4883	5.531	0.10
0.22	273.37	70.9097	9.453	- 0.20
10.17	283.32	116.6608	15.553	- 0.04
15.13	288.28	147.2599	19.633	0.01
15.13	288.28	147.2505	19.632	- 0.01
20.07	293.22	184.0491	24.537	0.13
20.12	293.27	184.2660	24.567	0.03
30.07	303.22	280.8376	37.442	0.10
30.10	303.25	280.8427	37.442	0.01
35.09	308.24	342.4780	45.660	- 0.03
35.09	308.24	342.4878	45.661	- 0.03
40.05	313.20	414.5999	55.275	0.05
40.07	313.22	414.5277	55.266	- 0.05
40.09	313.24	414.9703	55.325	- 0.04
50.04	323.19	595.1405	79.345	- 0.03
50.06	323.21	595.4318	79.384	- 0.07

55.03	328.18	706.5325	94.197	0.008
-------	--------	----------	--------	-------

Chapitre 1 : Etude expérimentale - 17 -

1,1,1-trichloroethane

-9.67	263.48	20.8194	2.775	0.23
0.17	273.32	36.4636	4.861	- 0.26
10.06	283.21	61.2434	8.165	- 0.39
20.07	293.22	99.8490	13.312	0.30
25.05	298.20	124.8916	16.651	0.16
30.05	313.20	155.0559	20.650	0.11
40.09	313.24	233.6115	31.145	0.01
50.09	323.24	340.6484	45.416	- 0.09
60.06	333.21	483.7281	64.540	- 0.08
70.05	343.20	671.4360	89.497	0.02

1,1,2-trichloroethane

-9.46	263.69	2.4854	0.331	- 0.08
0.30	273.45	4.9410	0.659	0.11
10.14	283.29	9.3127	1.241	0.14
20.10	293.25	16.7419	2.232	- 0.08
25.10	298.25	22.0910	2.945	- 0.18
30.10	303.25	28.8795	3.850	- 0.07
40.05	313.20	47.7802	6.370	0.14
50.04	323.19	76.0530	10.139	- 0.06
60.01	333.16	117.3684	15.676	0.18
69.98	343.13	175.5482	23.405	- 0.11

1,1,2,2-tétrachloroethane

-9.67	263.48	0.4321	0.057	0.24
0.22	273.37	0.9549	0.127	0.19
0.22	273.37	0.9530	0.127	- 0.46
10.14	283.29	1.9650	0.261	- 0.34
20.12	293.27	3.8371	0.511	- 0.46
25.15	298.30	5.2713	0.702	- 0.41
30.05	303.20	7.1237	0.950	0.06
30.05	303.20	7.1217	0.949	0.03
30.07	303.22	7.1296	0.950	0.00
40.05	313.20	12.5909	1.678	- 0.03
40.05	313.20	12.6008	1.680	0.05
49.97	323.12	21.3122	2.841	0.19
49.97	323.12	21.3319	2.844	0.28
59.92	333.07	34.7256	4.629	0.19
59.94	333.09	34.7849	4.638	0.25
69.89	343.04	54.8804	7.316	0.41
79.95	353.10	83.7035	11.159	- 0.24
79.95	353.10	83.9012	11.157	- 0.26
79.95	353.10	83.7329	11.163	- 0.20
89.89	363.04	124.5606	16.607	- 0.08
89.89	363.04	124.5456	16.605	- 0.09
89.91	363.06	124.7327	16.630	- 0.03

Pentachloroethane

-9.64	263.51	0.3360	0.044	0.12
0.17	273.32	0.7190	0.095	0.14
0.22	273.37	0.7199	0.095	- 0.12
10.06	283.21	1.4511	0.193	- 0.12
10.09	283.24	1.4531	0.193	- 0.16
10.09	283.24	1.4550	0.194	- 0.02
20.07	293.22	2.8006	0.373	- 0.01
25.10	298.25	3.8222	0.509	0.03
25.10	298.25	3.8202	0.509	- 0.02
30.10	303.25	5.1486	0.686	0.13
30.14	303.29	5.1516	0.686	- 0.10
40.07	313.22	9.0061	1.200	0.04
40.09	313.24	9.0150	1.202	0.01
50.06	323.21	15.1576	2.020	- 0.05
60.04	333.19	24.6354	3.284	0.03
69.98	343.13	38.7839	5.170	0.24
79.93	353.08	59.1297	7.883	- 0.11
89.91	363.06	87.8460	11.711	- 0.12
89.91	363.06	87.8221	11.708	- 0.15

1,3-dichlopropane

0.29	273.44	3.4651	0.461	0.11
0.32	273.47	3.4671	0.462	- 0.02
10.17	283.32	6.7050	0.893	- 0.25
20.11	293.26	12.3838	1.651	0.07
20.14	293.29	12.3937	1.652	0.01
20.19	293.34	12.4232	1.656	- 0.05
25.10	298.25	16.4959	2.199	0.04
25.12	298.27	16.5254	2.203	0.08
25.15	298.30	16.5352	2.205	0.01
30.08	303.23	21.7262	2.897	0.08
30.11	303.26	21.7361	2.897	- 0.01
30.13	303.28	21.7853	2.904	0.09
40.07	313.22	36.4439	4.858	- 0.01
40.07	313.22	36.4340	4.857	- 0.04
40.09	313.24	36.4735	4.862	- 0.05
50.05	323.20	58.7069	7.826	- 0.17
60.05	333.20	91.7852	12.237	0.09
70.01	343.16	138.3376	18.443	0.02
70.01	343.16	138.3179	18.440	0.01
70.01	343.16	138.3821	18.449	0.05
70.03	343.18	138.3821	18.449	- 0.04
70.03	343.18	138.4174	18.454	- 0.02

1,4-dichlorobutane

-9.49	263.66	0.3687	0.049	0.29
0.27	273.42	0.7772	0.104	- 0.06
10.17	283.32	1.5655	0.209	- 0.23
10.20	283.35	1.5714	0.210	- 0.03
20.14	293.29	3.0181	0.402	0.17
20.14	293.29	3.0072	0.401	- 0.19
20.14	293.29	3.0052	0.401	- 0.25
25.15	298.30	4.0982	0.546	- 0.21
25.22	298.37	4.1210	0.549	- 0.11
30.13	303.28	5.5233	0.736	- 0.04
30.18	303.33	5.5351	0.738	- 0.11
40.09	313.24	9.7108	1.294	0.22
40.12	313.27	9.7305	1.297	0.29
50.07	323.22	16.4171	2.189	0.29
50.07	323.22	16.3974	2.186	0.17
60.07	333.22	26.8163	3.575	0.28
60.07	333.22	26.7768	3.569	0.13
70.05	343.20	42.2382	5.631	- 0.14
70.10	343.25	42.3171	5.642	- 0.15
80.02	353.17	64.7812	8.637	- 0.31
70.03	343.18	138.4174	18.454	- 0.02

1,6-dichlorohexane

-9.11	264.04	0.0309	0.004	0.51
0.47	273.62	0.0628	0.008	0.85
10.20	283.35	0.1275	0.017	1.40
20.24	293.39	0.2666	0.036	0.61
25.17	298.32	0.3677	0.049	- 0.90
25.17	298.32	0.3697	0.049	- 0.36
30.13	303.28	0.5133	0.068	- 0.62
40.04	313.19	0.9766	0.130	- 0.22
49.95	323.10	1.8269	0.244	1.23
49.98	323.13	1.8230	0.243	0.87
59.89	333.04	3.2842	0.437	1.13
59.89	333.04	3.2930	0.439	1.40
69.76	342.91	5.7190	0.762	0.63
69.76	342.91	5.7260	0.763	0.75
69.78	342.93	5.6824	0.758	0.14
69.78	342.93	5.6963	0.759	0.10
69.78	342.93	5.7101	0.761	0.35
79.64	352.79	9.5561	1.274	- 0.84
79.64	352.79	9.5786	1.277	0.96

Tableau 1.5 :**Paramètres de lissage A, B, C, des résultats expérimentaux par l'équation d'Antoine.**

Constituant	A σ (A)	B σ (B)	C σ (C)	Ecart relatif moyen en %	intervalle de température
Butan-2-one	7.118956 0.015236	1287.870 7.581	224.55393 0.72845	0.09	(- 9.59°C à 70.05°C)
Heptan-2-one	7.304628 0.033595	1621.495 16.918	216.67403 1.30280	0.210	(-9.46°C à 80.02°C)
Cyclohexanone	7.503419 0.019001	1789.797 10.198	234.67472 0.75894	0.15	(- 9.27°C à 79.80°C)
1,1-dichloroethane	6.950590 0.012835	1149.006 6.384	225.11702 0.68784	0.05	(- 9.67°C à 55.05°C)
1,2-dichloroethane	7.106581 0.031547	1304.720 15.886	225.49774 1.52199	0.16	(- 9.54°C à 70.05°C)
1,1,2-trichloroethane	7.240372 0.022043	1468.897 11.035	224.06077 0.93364	0.11	(- 9.46°C à 69.980°C)
1,1,1-trichloroethane	6.799928 0.035278	1150.393 17.329	219.50135 1.83615	0.16	(- 9.67°C à 70.050°C)
1,1,2,2- Tétrachloro -ethane	7.268263 0.016963	1597.219 8.722	218.90283 0.69440	0.19	(- 9.67°C A 89.91°C)
Pentachloroethane	7.358160 0.010010	1745.474 5.387	232.49806 0.41155	0.09	(- 9.64°C à 89.91°C)
1,3-dichloropropane	7.013197 0.009923	1373.055 4.911	211.79795 0.43996	0.059	(0.29°C à 70.03°C)
1,4-dichlorobutane	7.656102 0.025344	1882.891 13.909	242.20967 1.00829	0.183	(-9.49°C à 80.02°C)
1,6-dichlorohexane	12.383713 0.369307	5606.381 331.679	412.33761 13.24363	0.715	(-9.11°C à 79.64°C)

Tableau 1.6 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E

butan-2-one (1) + 1,2-dichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 263.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.503	0.00	0.7399	1.0000	0
0.1526	0.1316	1.458	-0.60	0.7399	0.9999	-107
0.3035	0.2850	1.446	0.79	0.7737	0.9799	-201
0.4479	0.4611	1.427	-0.21	0.8450	0.9285	-255
0.5033	0.5325	1.434	-0.33	0.8737	0.9007	-262
0.6019	0.6567	1.473	0.14	0.9213	0.8437	-256
0.7559	0.8238	1.503	0.07	0.9753	0.7487	-196
0.8932	0.9345	1.667	0.03	0.9968	0.6778	-97
1.0000	1.0000	1.743	0.00	1.0000	0.6451	0
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.786	0.00	0.7286	1.0000	0
0.1526	0.1328	2.709	-0.39	0.7346	0.9980	-111
0.3035	0.2890	2.681	0.50	0.7882	0.9763	-202
0.4479	0.4646	2.663	-0.10	0.8582	0.9270	-251
0.5033	0.5349	2.679	-0.21	0.8854	0.9012	-257
0.6019	0.6566	2.746	0.04	0.9293	0.8488	-248
0.7559	0.8211	2.904	0.06	0.9782	0.7625	-188
0.8932	0.9324	3.082	0.04	0.9972	0.6984	-93
1.0000	1.0000	3.226	0.00	1.0000	0.6691	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.912	0.00	0.7243	1.0000	0
0.1526	0.1341	4.778	-0.24	0.7440	0.9967	-113
0.3035	0.2922	4.721	0.29	0.8014	0.9742	-201
0.4479	0.4670	4.714	-0.03	0.8695	0.9270	-246
0.5033	0.5364	4.745	-0.11	0.8951	0.9029	-251
0.6019	0.6561	4.856	-0.02	0.9360	0.8545	-241
0.7559	0.8185	5.126	0.04	0.9805	0.7754	-181
0.8932	0.9306	5.424	0.05	0.9975	0.7169	-89
1.0000	1.0000	5.664	0.00	1.0000	0.6904	0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	8.258	0.00	0.7251	1.0000	0
0.1526	0.1354	8.048	-0.13	0.7542	0.9958	-114
0.3035	0.2948	7.947	0.14	0.8134	0.9731	-199
0.4479	0.4687	7.965	0.02	0.8793	0.9282	-241
0.5033	0.5371	8.020	-0.05	0.9034	0.9057	-245
0.6019	0.6550	8.198	-0.06	0.9415	0.8607	-234
0.7559	0.8160	8.634	0.02	0.9823	0.7876	-175
0.8932	0.9289	9.114	0.06	0.9978	0.7336	-86
1.0000	1.0000	9.499	0.00	1.0000	0.7091	0

$T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	10.543	0.00	0.7271	1.0000	0
0.1526	0.1360	10.284	- 0.09	0.7595	0.9955	- 114
0.3035	0.2960	10.154	0.09	0.8190	0.9730	- 198
0.4479	0.4693	10.192	0.04	0.8836	0.9292	- 238
0.5033	0.5373	10.264	- 0.03	0.9071	0.9074	- 241
0.6019	0.6544	10.484	- 0.07	0.9439	0.8639	- 231
0.7559	0.8148	11.031	0.01	0.9831	0.7935	- 172
0.8932	0.9281	11.630	0.06	0.9979	0.7414	- 84
1.0000	1.0000	12.111	0.00	1.0000	0.7175	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	13.332	0.00	0.7300	1.0000	0
0.1526	0.1367	13.015	- 0.06	0.7649	0.9954	- 113
0.3035	0.2970	12.854	0.04	0.8244	0.9730	- 196
0.4479	0.4697	12.916	0.05	0.8877	0.9304	- 235
0.5033	0.5373	13.008	- 0.01	0.9105	0.9092	- 238
0.6019	0.6537	13.281	- 0.08	0.9460	0.8673	- 227
0.7559	0.8136	3.958	0.01	0.9837	0.7992	- 169
0.8932	0.9274	14.700	0.07	0.9979	0.7487	- 83
1.0000	1.0000	15.295	0.00	1.0000	0.7254	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	20.761	0.00	0.7381	1.0000	0
0.1526	0.1389	20.303	- 0.02	0.7762	0.9952	- 111
0.3035	0.2988	20.065	- 0.01	0.8347	0.9735	- 191
0.4479	0.4702	20.196	0.07	0.8950	0.9333	- 229
0.5033	0.5370	20.340	0.01	0.9164	0.9135	- 231
0.6019	0.6520	20.746	- 0.08	0.9497	0.8742	- 220
0.7559	0.8112	21.756	- 0.01	0.9848	0.8103	- 164
0.8932	0.9259	22.867	0.07	0.9980	0.7624	- 80
1.0000	1.0000	23.756	0.00	1.0000	0.7397	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	31.305	0.00	0.7488	1.0000	0
0.1526	0.1395	30.669	- 0.00	0.7878	0.9952	- 109
0.3035	0.3003	30.344	- 0.03	0.8443	0.9746	- 187
0.4479	0.4709	30.570	0.07	0.9014	0.9368	- 222
0.5033	0.5362	30.784	0.02	0.9215	0.9182	- 214
0.6019	0.6502	31.374	- 0.08	0.9527	0.8813	- 220
0.7559	0.8088	32.827	- 0.02	0.9855	0.8210	- 159
0.8932	0.9246	34.443	0.07	0.9981	0.7749	- 78
1.0000	1.0000	35.734	0.00	1.0000	0.7521	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	45.867	0.00	0.7615	1.0000	0.0
0.1526	0.1408	45.012	- 0.01	0.7996	0.9954	- 106
0.3035	0.3015	44.603	- 0.03	0.8534	0.9761	- 180
0.4479	0.4699	44.946	0.06	0.9070	0.9407	- 215
0.5033	0.5352	45.251	0.02	0.9259	0.9233	- 217
0.6019	0.6481	46.089	- 0.06	0.9551	0.8886	- 207
0.7559	0.8065	48.114	- 0.03	0.9860	0.8312	- 155
0.8932	0.9234	50.402	0.08	0.9981	0.7864	- 76

1.0000	1.0000	52.231	0.00	1.0000	0.7629	0
<i>Chapitre 1 : Etude expérimentale - 23 -</i>						

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	65.487	0.00	0.7760	1.0000	0
0.1526	0.1422	64.376	- 0.02	0.8116	0.9958	- 101
0.3035	0.3025	63.905	- 0.00	0.8619	0.9779	- 173
0.4479	0.4693	64.382	0.05	0.9120	0.9450	- 207
0.5033	0.5340	64.798	0.00	0.9297	0.9287	- 210
0.6019	0.6460	65.963	- 0.04	0.9570	0.8960	- 200
0.7559	0.8042	68.708	- 0.04	0.9864	0.8411	- 150
0.8932	0.9222	71.869	0.09	0.9981	0.7970	- 75
1.0000	1.0000	74.402	0.00	1.0000	0.7723	0

Tableau 1.7 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

butan-2-one (1) + 1,1-dichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 263.15 K</i>						
0.0000	0.0000	5.422	0.00	0.5612	1.0000	0
0.1753	0.0458	4.595	0.03	0.6846	0.9810	- 180
0.3239	0.1152	3.872	- 0.08	0.7870	0.9366	- 267
0.4551	0.2098	3.291	0.11	0.8665	0.8810	- 294
0.5326	0.2833	2.980	0.11	0.9058	0.8437	- 289
0.6159	0.3778	2.670	- 0.31	0.9404	0.8022	- 268
0.7814	0.6111	2.202	0.26	0.9843	0.7229	- 182
0.9162	0.8403	1.895	- 0.17	0.9983	0.6696	- 77
1.0000	1.0000	1.743	0.00	1.0000	0.6451	0
<i>T = 273.15 K</i>						
0.0000	0.0000	9.364	0.00	0.5982	1.0000	0
0.1753	0.0505	7.997	0.06	0.7074	0.9837	- 169
0.3239	0.1239	6.798	- 0.09	0.8016	0.9436	- 252
0.4551	0.2217	5.837	0.14	0.8761	0.8917	- 279
0.5326	0.2966	5.312	0.02	0.9131	0.8564	- 275
0.6159	0.3916	4.802	- 0.20	0.9457	0.8169	- 255
0.7814	0.6222	4.010	0.20	0.9864	0.7422	- 172
0.9162	0.8449	3.490	- 0.14	0.9987	0.6945	- 72
1.0000	1.0000	3.226	0.00	1.0000	0.6752	0
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	15.436	0.00	0.6316	1.0000	0
0.1753	0.0551	13.271	0.05	0.7284	0.9859	- 158
0.3239	0.1324	11.380	- 0.10	0.8151	0.9496	- 238
0.4551	0.2331	9.863	0.16	0.8847	0.9012	- 265
0.5326	0.3090	9.018	- 0.05	0.9196	0.8679	- 261
0.6159	0.4045	8.216	- 0.13	0.9502	0.8305	- 242
0.7814	0.6323	6.941	0.15	0.9881	0.7599	- 163
0.9162	0.8493	6.102	- 0.11	0.9989	0.7167	- 68
1.0000	1.0000	5.664	0.00	1.0000	0.7012	0

T = 293.15 K

0.0000	0.0000	24.429	0.00	0.6752	1.0000	0.0
0.1753	0.0596	21.131	- 0.10	0.7461	0.9893	- 147
0.3239	0.1405	18.268	- 0.17	0.8265	0.9557	- 225
0.4551	0.2452	15.971	0.27	0.8962	0.9076	- 250
0.5326	0.3233	14.669	0.02	0.9314	0.8742	- 245
0.6159	0.4200	13.456	- 0.03	0.9616	0.8375	- 225
0.7814	0.6430	11.488	- 0.24	0.9949	0.7761	- 145
0.9262	0.8671	10.188	0.28	1.0004	0.7560	- 49
1.0000	1.0000	9.499	0.00	1.0000	0.7671	0

T = 298.15 K

0.0000	0.0000	30.312	0.00	0.6750	1.0000	0
0.1753	0.0621	26.294	0.02	0.7569	0.9884	- 145
0.3239	0.1449	22.821	- 0.09	0.8337	0.9570	- 220
0.4551	0.2493	20.033	0.21	0.8964	0.9137	- 245
0.5326	0.3265	18.440	- 0.12	0.9279	0.8834	- 242
0.6159	0.4222	16.968	- 0.07	0.9557	0.8491	- 225
0.7814	0.6460	14.557	0.10	0.9897	0.7842	- 152
0.9162	0.8555	12.964	- 0.07	0.9992	0.7455	- 63
1.0000	1.0000	12.111	0.00	1.0000	0.7334	0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	37.295	0.00	0.6877	1.0000	0
0.1753	0.0644	32.438	0.00	0.7657	0.9891	- 141
0.3239	0.1490	28.262	- 0.09	0.8395	0.9591	- 214
0.4551	0.2546	24.908	0.22	0.9000	0.9175	- 239
0.5326	0.3328	22.975	- 0.14	0.9304	0.8882	- 237
0.6159	0.4277	21.203	- 0.06	0.9572	0.8549	- 220
0.7814	0.6502	18.277	0.09	0.9901	0.7917	- 148
0.9162	0.8575	16.338	- 0.06	0.9992	0.7541	- 62
1.0000	1.0000	15.295	0.00	1.0000	0.7424	0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	55.149	0.00	0.7107	1.0000	0
0.1753	0.0690	48.207	- 0.03	0.7824	0.9902	- 133
0.3239	0.1578	42.313	- 0.07	0.8507	0.9628	- 203
0.4551	0.2648	37.573	0.25	0.9068	0.9244	- 228
0.5326	0.3428	34.797	- 0.17	0.9351	0.8971	- 225
0.6159	0.4382	32.284	- 0.05	0.9600	0.8659	- 210
0.7814	0.6581	28.077	0.07	0.9907	0.8062	- 142
0.9162	0.8614	25.278	- 0.04	0.9992	0.7699	- 59
1.0000	1.0000	23.756	0.00	1.0000	0.7582	0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	79.262	0.00	0.7305	1.0000	0
0.1753	0.0736	69.600	- 0.08	0.7979	0.9910	- 126
0.3239	0.1651	61.524	- 0.05	0.8614	0.9659	- 193
0.4551	0.2746	55.017	0.28	0.9132	0.9306	- 216
0.5326	0.3530	51.145	- 0.18	0.9393	0.9054	- 215
0.6159	0.4481	47.676	- 0.06	0.9623	0.8763	- 200
0.7814	0.6651	41.808	0.06	0.9909	0.8198	- 136
0.9162	0.8650	37.877	- 0.02	0.9992	0.7841	- 57

Tableau 1.8 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

butan-2-one (1) + 1,1,2-dichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 263.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.319	0.00	0.3520	1.0000	0
0.1464	0.3099	0.385	-0.04	0.4698	0.9781	-283
0.3185	0.6317	0.534	0.16	0.6086	0.9043	-496
0.4321	0.7790	0.677	-0.28	0.7039	0.8284	-566
0.5402	0.8732	0.856	0.12	0.7945	0.7387	-577
0.6044	0.9120	0.976	0.12	0.8454	0.6798	-556
0.7864	0.9741	1.344	-0.21	0.9579	0.5117	-387
0.9108	0.9925	1.593	0.25	0.9940	0.4174	-182
1.0000	1.0000	1.743	0.00	1.0000	0.3703	0
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.645	0.00	0.3848	1.0000	0
0.1464	0.3025	0.774	-0.03	0.4983	0.9802	-270
0.3185	0.6175	1.050	0.13	0.6330	0.9116	-474
0.4321	0.7654	1.311	-0.24	0.7243	0.8284	-541
0.5402	0.8622	1.633	0.12	0.8097	0.7563	-55
0.6044	0.9049	1.847	0.09	0.8570	0.7009	-531
0.7864	0.9702	2.508	-0.18	0.9607	0.5407	-370
0.9108	0.9912	2.951	0.22	0.9942	0.4474	-175
1.0000	1.0000	3.226	0.00	1.0000	0.3981	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.229	0.00	0.4161	1.0000	0
0.1464	0.2959	1.464	-0.02	0.5259	0.9820	-258
0.3185	0.6044	1.949	0.11	0.6562	0.9181	-453
0.4321	0.7524	2.400	-0.21	0.7435	0.8517	-516
0.5402	0.8514	2.951	0.12	0.8238	0.7728	-526
0.6044	0.8938	3.313	0.06	0.8679	0.7207	-507
0.7864	0.9662	4.426	-0.16	0.9635	0.5683	-353
0.9108	0.9899	5.190	0.20	0.9945	0.4770	-167
1.0000	1.0000	5.664	0.00	1.0000	0.4266	0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.222	0.00	0.4459	1.0000	0.0
0.1464	0.2898	2.627	-0.02	0.5528	0.9834	-246.4
0.3185	0.5922	3.440	0.09	0.6785	0.9241	-432.2
0.4321	0.7399	4.186	-0.18	0.7615	0.8621	-492.4
0.5402	0.8408	5.083	0.13	0.8370	0.7883	-501.0
0.6044	0.8848	5.668	0.02	0.8780	0.7394	-482.8
0.7864	0.9620	7.472	-0.13	0.9663	0.5946	-336.4
0.9108	0.9884	8.716	0.19	0.9949	0.5060	-159.4
1.0000	1.0000	9.499	0.00	1.0000	0.4557	0.0

$T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.935	0.00	0.4602	1.0000	0
0.1464	0.2870	3.458	-0.02	0.5660	0.984	-241
0.3185	0.5864	4.494	0.08	0.6894	0.9268	-422
0.4321	0.7338	5.437	-0.16	0.7702	0.8670	-481
0.5402	0.8355	6.565	0.13	0.8432	0.7957	-489
0.6044	0.8803	7.296	0.00	0.8828	0.7483	-471
0.7864	0.9599	9.558	-0.12	0.9676	0.6074	-328
0.9108	0.9876	11.121	0.19	0.9951	0.5203	-156
1.0000	1.0000	12.111	0.00	1.0000	0.4705	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	3.834	0.00	0.4741	1.0000	0
0.1464	0.2843	4.504	-0.01	0.5791	0.9846	-235
0.3185	0.5808	5.810	0.07	0.7000	0.9295	-412
0.4321	0.7379	6.990	-0.15	0.7786	0.8718	-469
0.5402	0.8303	8.394	0.14	0.8492	0.8029	-477
0.6044	0.8758	9.300	0.02	0.8874	0.7571	-459
0.7864	0.9578	12.110	-0.11	0.9690	0.6199	-320
0.9108	0.9868	14.055	0.18	0.9953	0.5345	-152
1.0000	1.00000	15.295	0.00	1.0000	0.4854	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	6.347	0.00	0.5009	1.0000	0
0.1464	0.2792	7.414	-0.01	0.6047	0.9855	-224
0.3185	0.5701	9.435	0.05	0.7207	0.9344	-392
0.4321	0.7163	11.248	-0.12	0.7947	0.8810	-446
0.5402	0.8200	13.353	0.15	0.8607	0.8169	-453
0.6044	0.8668	14.704	-0.05	0.8962	0.7739	-437
0.7864	0.9533	18.930	-0.09	0.9716	0.6441	-304
0.9108	0.9852	21.866	0.18	0.9957	0.5623	-144
1.0000	1.00000	23.756	0.00	1.0000	0.5153	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	10.128	0.00	0.5263	1.0000	0
0.1464	0.2748	11.767	-0.00	0.6298	0.9863	-214
0.3185	0.5601	14.793	0.03	0.7407	0.9390	-372
0.4321	0.7052	17.447	-0.10	0.8100	0.8898	-423
0.5402	0.8098	20.542	0.17	0.8714	0.8303	-430
0.6044	0.8579	22.493	-0.09	0.9043	0.7901	-414
0.7864	0.9489	28.654	-0.08	0.9741	0.6673	-288
0.9108	0.9835	32.946	0.17	0.9962	0.5896	-136
1.0000	1.0000	35.734	0.00	1.0000	0.5456	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	15.639	0.00	0.5503	1.0000	0
0.1464	0.2701	18.080	0.00	0.6543	0.9869	-203
0.3185	0.5505	22.478	0.01	0.7600	0.9433	-352
0.4321	0.6943	26.279	-0.08	0.8245	0.8981	-400
0.5402	0.7998	30.669	0.19	0.8814	0.8431	-406
0.6044	0.8490	33.404	-0.12	0.9119	0.8055	-391
0.7864	0.9443	42.138	-0.06	0.9765	0.6895	-272

0.9108	0.9817	48.236	0.17	0.9966	0.6162	- 128
1.0000	1.0000	52.232	0.00	1.0000	0.5759	0

Chapitre 1 : Etude expérimentale - 27 -

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	23.446	0.00	0.5730	1.0000	0
0.1464	0.2660	26.981	0.01	0.6784	0.9874	- 193
0.3185	0.5416	33.205	- 0.01	0.7786	0.9473	- 333
0.4321	0.6838	38.505	- 0.06	0.8382	0.9061	- 377
0.5402	0.7898	44.572	0.21	0.8908	0.8554	- 383
0.6044	0.8402	48.306	- 0.16	0.9190	0.8204	- 369
0.7864	0.9397	60.379	- 0.05	0.9788	0.7109	- 256
0.9108	0.9799	68.828	0.17	0.9971	0.6421	- 120
1.0000	1.0000	74.403	0.00	1.0000	0.6063	0

Tableau 1.9 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

butan-2-one (1) + 1,1,1-trichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$

T = 263.15 K

0.0000	0.0000	2.715	0.00	1.0700	1.0000	0
0.0986	0.0710	2.629	- 0.13	1.0848	0.9995	17
0.2594	0.1939	2.410	- 0.05	1.0706	1.0030	44
0.3176	0.2398	2.459	0.27	1.0606	1.0068	51
0.5228	0.4124	2.260	- 0.53	1.0270	1.0308	62
0.5910	0.4763	2.216	0.45	1.0188	1.0412	60
0.7485	0.6436	2.041	- 0.07	1.0064	1.0669	46
0.9016	0.8435	1.866	0.00	1.0010	1.0942	21
1.0000	1.0000	1.744	0.00	1.0000	1.1166	0

T = 273.15 K

0.0000	0.0000	4.830	0.00	1.0660	1.0000	0
0.0986	0.0735	4.691	- 0.10	1.0821	0.9994	16
0.2594	0.2012	2.472	- 0.07	1.0752	1.0014	45
0.3176	0.2487	4.418	0.29	1.0669	1.0045	54
0.5228	0.4237	4.091	- 0.58	1.0321	1.0297	69
0.5910	0.4868	4.030	0.52	1.0220	1.0425	68
0.7485	0.6506	3.734	- 0.09	1.0059	1.0761	52
0.9016	0.8476	3.434	0.01	1.0004	1.1029	23
1.0000	1.0000	3.226	0.00	1.0000	1.1079	0

T = 283.15 K

0.0000	0.0000	8.171	0.00	1.0733	1.0000	0
0.0986	0.0761	7.961	- 0.09	1.0821	0.9996	18
0.2594	0.2076	7.636	- 0.08	1.0783	1.0008	48
0.3176	0.2569	7.547	0.29	1.0716	1.0034	57
0.5228	0.4343	7.042	- 0.60	1.0368	1.0289	76
0.5910	0.4967	6.961	0.54	1.0250	1.0437	76
0.7485	0.6572	6.488	- 0.10	1.0055	1.0849	58
0.9016	0.8514	6.001	0.02	0.9997	1.1113	24
1.0000	1.0000	5.665	0.00	1.0000	1.0980	0

$T = 293.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	13.230	0.00	1.0890	1.0000	0
0.0986	0.0788	12.934	-0.08	1.0840	1.0002	20
0.2594	0.2141	12.464	-0.08	1.0801	1.0012	51
0.3176	0.2645	12.339	0.28	1.0750	1.0031	61
0.5228	0.4443	11.598	-0.60	1.0410	1.0283	84
0.5910	0.5061	11.493	0.54	1.0279	1.0449	83
0.7485	0.6634	10.777	-0.10	1.0050	1.0933	64
0.9016	0.8548	10.016	0.01	0.9990	1.1194	25
1.0000	1.0000	9.499	0.00	1.0000	1.0878	0

 $T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	16.583	0.00	1.0993	1.0000	0
0.0986	0.0801	16.246	-0.08	1.0856	1.0002	21
0.2594	0.2171	15.692	-0.08	1.0805	1.0016	53
0.3176	0.2681	15.546	0.27	1.0763	1.0032	63
0.5228	0.4491	14.664	-0.59	1.0430	1.0281	87
0.5910	0.5106	14.546	0.52	1.0292	1.0454	87
0.7485	0.6664	13.680	-0.09	1.0048	1.0972	68
0.9016	0.8565	12.742	0.01	0.9986	1.1232	25
1.0000	1.0000	12.111	0.00	1.0000	1.0828	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	20.609	0.00	1.1109	1.0000	0
0.0986	0.0815	20.222	-0.08	1.0875	1.0009	23
0.2594	0.2199	19.577	-0.08	1.0808	1.0021	55
0.3176	0.2715	19.409	0.27	1.0772	1.0035	66
0.5228	0.4537	18.371	-0.57	1.0448	1.0279	91
0.5910	0.5119	18.239	0.51	1.0305	1.0459	91
0.7485	0.6693	17.204	-0.08	1.1010	1.0972	70
0.9016	0.8581	16.057	0.01	0.9983	1.1269	26
1.0000	1.0000	15.295	0.00	1.0000	1.0778	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	31.027	0.00	1.1372	1.0000	0
0.0986	0.0842	30.557	-0.08	1.0920	1.0017	27
0.2594	0.2252	29.719	-0.06	1.0808	1.0035	59
0.3176	0.2780	29.501	0.25	1.0786	1.0043	70
0.5228	0.4625	28.109	-0.54	1.0481	1.0277	98
0.5910	0.5233	27.945	0.45	1.0329	1.0469	99
0.7485	0.6749	26.511	-0.05	1.1042	1.1081	75
0.9016	0.8611	24.838	0.01	0.9977	1.1339	27
1.0000	1.0000	23.756	0.00	1.0000	1.0684	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	45.314	0.00	1.1665	1.0000	0
0.0986	0.0869	44.796	-0.09	1.0974	1.0026	31
0.2594	0.2302	43.765	-0.04	1.0803	1.0052	64
0.3176	0.2840	43.491	0.23	1.0792	1.0056	75
0.5228	0.4707	41.703	-0.49	1.0509	1.0277	105
0.5910	0.5311	41.497	0.38	1.0349	1.0478	106
0.7485	0.6802	39.588	-0.01	1.0039	1.1143	81

0.9016	0.8640	37.219	0.02	0.9971	1.1402	28
1.0000	1.0000	35.734	0.00	1.0000	1.0598	0

Chapitre 1 : Etude expérimentale - 29 -

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	64.410	0.00	1.1973	1.0000	0
0.0986	0.0895	63.914	− 0.10	1.0034	1.0035	35
0.2594	0.2348	62.722	− 0.02	1.0794	1.0071	70
0.3176	0.2896	62.387	0.21	1.0792	1.0072	81
0.5228	0.4783	60.186	− 0.44	1.0532	1.0279	112
0.5910	0.5385	59.919	0.30	1.0366	1.0487	113
0.7485	0.6853	57.475	0.03	1.0036	1.1198	86
0.9016	0.8667	54.203	− 0.04	0.9966	1.1458	29
1.0000	1.0000	52.232	0.00	1.0000	1.0523	0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	89.356	0.00	1.2287	1.0000	0
0.0986	0.0922	89.001	− 0.11	1.1097	1.0044	40
0.2594	0.2392	87.722	0.01	1.0783	1.0091	75
0.3176	0.2947	87.325	0.19	1.0788	1.0089	86
0.5228	0.4854	84.732	− 0.38	1.0550	1.0283	118
0.5910	0.5453	84.377	0.21	1.0380	1.0496	120
0.7485	0.6902	81.360	0.08	1.0034	1.1244	91
0.9016	0.8693	76.945	− 0.06	0.9962	1.1505	30
1.0000	1.0000	74.402	0.00	1.0000	1.0460	0

Tableau 1.10 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

butan-2-one (1) + 1,1,2,2- tétrachloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$

T = 263.15 K

0.0000	0.0000	0.056	0.00	0.1746	1.0000	0
0.1588	0.6107	0.117	− 0.01	0.2586	0.9661	− 534
0.2896	0.8379	0.215	0.06	0.3585	0.8779	− 852
0.4250	0.9407	0.393	− 0.33	0.5024	0.7267	− 1042
0.4926	0.9653	0.523	0.48	0.5873	0.6365	− 1075
0.5917	0.9847	0.747	− 0.26	0.7171	0.5024	− 1045
0.7604	0.9965	1.203	0.09	0.9048	0.3104	− 780
0.9112	0.9994	1.570	0.00	0.9887	0.1996	− 336
1.0000	1.0000	1.743	0.00	1.0000	0.1577	0

T = 273.15 K

0.0000	0.0000	0.125	0.00	0.1907	1.0000	0
0.1588	0.5914	0.248	− 0.01	0.2885	0.9651	− 516
0.2896	0.8234	0.444	0.07	0.3932	0.8818	− 817
0.4250	0.9318	0.780	− 0.34	0.5345	0.7426	− 993
0.4926	0.9588	1.020	0.45	0.6155	0.6589	− 1024
0.5917	0.9810	1.426	− 0.20	0.7374	0.5318	− 995
0.7604	0.9954	2.243	0.02	0.9121	0.3423	− 742
0.9112	0.9991	2.911	0.00	0.9898	0.2279	− 319

1.0000	1.0000	3.226	0.00	1.0000	0.1845	0
--------	--------	-------	------	--------	--------	---

Chapitre 1 : Etude expérimentale - 30 -

T = 283.15 K

0.0000	0.0000	0.260	0.00	0.2118	1.0000	0
0.1588	0.5741	0.497	- 0.01	0.3198	0.9657	- 495
0.2896	0.8089	0.860	0.08	0.4274	0.8876	- 779
0.4250	0.9223	1.460	- 0.34	0.5653	0.7591	- 944
0.4926	0.9518	1.879	0.43	0.6423	0.6813	- 972
0.5917	0.9769	2.578	- 0.17	0.7566	0.5610	- 944
0.7604	0.9941	3.969	- 0.01	0.9188	0.3750	- 705
0.9112	0.9988	5.119	0.10	0.9907	0.2577	- 304
1.0000	1.0000	5.664	0.00	1.0000	0.2127	0

T = 293.15 K

0.0000	0.0000	0.510	0.00	0.2387	1.0000	0
0.1588	0.5584	0.940	- 0.01	0.3524	0.9677	- 471
0.2896	0.7944	1.580	0.08	0.4610	0.8951	- 739
0.4250	0.9125	2.597	- 0.32	0.5948	0.7762	- 893
0.4926	0.9444	3.293	0.40	0.6677	0.7037	- 920
0.5917	0.9723	4.440	- 0.15	0.7748	0.5900	- 893
0.7604	0.9925	6.703	- 0.02	0.9249	0.4084	- 668
0.9112	0.9985	8.592	0.11	0.9914	0.2891	- 288
1.0000	1.0000	9.499	0.00	1.0000	0.2423	0

T = 298.15 K

0.0000	0.0000	0.699	0.00	0.2546	1.0000	0
0.1588	0.5511	1.270	- 0.01	0.3692	0.9691	- 458
0.2896	0.7870	2.102	0.07	0.4774	0.8994	- 718
0.4250	0.9074	3.405	- 0.31	0.6090	0.7850	- 868
0.4926	0.9404	4.287	0.39	0.6800	0.7149	- 893
0.5917	0.9698	5.733	- 0.14	0.7835	0.6044	- 868
0.7604	0.9916	8.575	- 0.02	0.9278	0.4253	- 649
0.9983	10.958	0.100	0.9917	0.3053	- 280	0.9112
1.0000	1.0000	12.111	0.00	1.0000	0.2575	0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	0.947	0.00	0.2724	1.0000	0
0.1588	0.5441	1.696	- 0.01	0.3863	0.9708	- 444
0.2896	0.7797	2.765	0.07	0.4937	0.9040	- 696
0.4250	0.9022	4.417	- 0.30	0.6228	0.7939	- 842
0.4926	0.9364	5.523	0.38	0.6919	0.7261	- 867
0.5917	0.9673	7.329	- 0.14	0.7919	0.6187	- 842
0.7604	0.9907	10.866	- 0.01	0.9306	0.4425	- 630
0.9112	0.9980	13.841	0.09	0.9920	0.3218	- 272
1.0000	1.0000	15.295	0.00	1.0000	0.2731	0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	1.675	0.00	0.3143	1.0000	0
0.1588	0.5309	2.931	- 0.01	0.4213	0.9749	- 413
0.2896	0.7649	4.639	0.06	0.5255	0.9142	- 651
0.4250	0.8916	7.216	- 0.27	0.6496	0.8120	- 789
0.4926	0.9280	8.912	0.35	0.7148	0.7487	- 813
0.5917	0.9618	11.651	- 0.15	0.8081	0.6474	- 790
0.7604	0.9886	16.987	0.01	0.9359	0.4772	- 593

0.9112	0.9975	21.501	0.05	0.9925	0.3559	– 257
1.0000	1.0000	23.756	0.00	1.0000	0.3050	0

Chapitre 1 : Etude expérimentale - 31 -

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	2.841	0.00	0.3661	1.0000	0
0.1588	0.5188	4.872	– 0.01	0.4575	0.9799	– 379
0.2896	0.7500	7.495	0.05	0.5563	0.9256	– 604
0.4250	0.8805	11.377	– 0.23	0.6750	0.8307	– 735
0.4926	0.9192	13.890	0.32	0.7366	0.7713	– 759
0.5917	0.9560	17.911	– 0.16	0.8235	0.6759	– 739
0.7604	0.9863	25.709	0.04	0.9408	0.5125	– 555
0.9112	0.9969	32.336	0.01	0.9930	0.3612	– 241
1.0000	1.0000	35.734	0.00	1.0000	0.3379	0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	4.638	0.00	0.4301	1.0000	0
0.1588	0.5074	7.824	– 0.01	0.4949	0.9858	– 343
0.2896	0.7349	11.708	0.03	0.5860	0.9380	– 555
0.4250	0.8690	17.373	– 0.19	0.6991	0.8498	– 681
0.4926	0.9100	20.987	0.30	0.7572	0.7941	– 703
0.5917	0.9496	26.718	– 0.18	0.8380	0.7043	– 686
0.7604	0.9836	37.798	0.08	0.9453	0.5482	– 517
0.9112	0.9962	47.246	– 0.08	0.9933	0.4276	– 226
1.0000	1.0000	52.232	0.00	1.0000	0.3717	0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	7.322	0.00	0.5091	1.0000	0
0.1588	0.4968	12.179	– 0.00	0.5333	0.9924	– 303
0.2896	0.7197	17.742	0.02	0.6145	0.9514	– 503
0.4250	0.8571	25.780	– 0.15	0.7219	0.8694	– 625
0.4926	0.9003	30.837	0.27	0.7768	0.8170	– 648
0.5917	0.9429	38.793	– 0.21	0.8517	0.7326	– 633
0.7604	0.9807	54.143	0.13	0.9494	0.5845	– 480
0.9112	0.9954	67.262	– 0.15	0.9936	0.4650	– 211
1.0000	1.0000	74.402	0.00	1.0000	0.4061	0

Tableau 1.11 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

butan-2-one (1) + pentachloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$

T = 263.15 K

0.0000	0.0000	0.043	0.00	1.1864	1.0000	0
0.1290	0.7887	0.185	– 0.02	0.6521	1.0320	– 61
0.2733	0.9010	0.331	0.11	0.6285	1.0352	– 223
0.4518	0.9634	0.608	– 0.38	0.7486	0.9332	– 369
0.5140	0.9747	0.727	– 0.88	0.8003	0.8766	– 391
0.5483	0.9794	0.821	1.71	0.8294	0.8419	– 395
0.7128	0.9931	1.184	– 0.99	0.9574	0.6587	– 330
0.8435	0.9975	1.498	0.75	1.0094	0.5524	– 186

1.0000	1.0000	1.743	0.00	1.0000	0.7289	0
--------	--------	-------	------	--------	--------	---

Chapitre 1 : Etude expérimentale - 32 -

T = 273.15 K

0.0000	0.0000	0.094	0.00	1.5012	1.0000	0
0.1290	0.7729	0.378	- 0.02	0.7057	1.0400	- 25
0.2733	0.8907	0.660	0.11	0.6700	1.0463	- 174
0.4518	0.9577	1.175	- 0.44	0.7787	0.9579	- 310
0.5140	0.9699	1.392	- 0.46	0.8215	0.9111	- 332
0.5483	0.9752	1.548	1.26	0.8456	0.8818	- 338
0.7128	0.9913	2.203	- 0.84	0.9598	0.7084	- 291
0.8435	0.9968	2.779	0.64	1.0125	0.5924	- 162
1.0000	1.0000	3 226	0.00	1.0000	0.8431	0

T = 283.15 K

0.0000	0.00000	0.1929	0.00	1.7947	1.0000	0
0.1290	0.75714	0.7246	- 0.02	0.7574	1.0455	7
0.2733	0.88009	1.2391	0.10	0.7091	1.0551	- 129
0.4518	0.95163	2.1445	- 0.48	0.8062	0.9793	- 256
0.5140	0.96480	2.5208	- 0.17	0.8413	0.9409	- 279
0.5483	0.97064	2.7679	0.94	0.8612	0.9163	- 286
0.7128	0.98921	3.8900	- 0.73	0.9630	0.7542	- 254
0.8435	0.99602	4.8900	0.57	1.0150	0.6322	- 139
1.0000	1.00000	5.6642	0.00	1.0000	0.9491	0

T = 293.15 K

0.0000	0.0000	0.372	0.00	2.0492	1.0000	0
0.1290	0.7415	1.318	- 0.02	0.8070	1.0492	35
0.2733	0.8692	2.207	0.10	0.7461	1.0620	- 89
0.4518	0.9452	3.725	- 0.50	0.8313	0.9977	- 207
0.5140	0.9594	4.346	- 0.04	0.8599	0.9666	- 229
0.5483	0.9658	4.727	0.72	0.8762	0.9462	- 238
0.7128	0.9869	6.562	- 0.66	0.9668	0.7960	- 218
0.8435	0.9951	8.214	0.51	1.0168	0.6719	- 118
1.0000	1.0000	9.499	0.00	1.0000	1.0448	0

T = 298.15 K

0.0000	0.0000	0.507	0.00	2.1581	1.0000	0
0.1290	0.7337	1.745	- 0.02	0.8310	1.0504	47
0.2733	0.8637	2.895	0.10	0.7637	1.0647	- 70
0.4518	0.9418	4.827	- 0.51	0.8431	1.0059	- 183
0.5140	0.9565	5.613	0.12	0.8687	0.9781	- 206.
0.5483	0.9632	6.082	0.63	0.8835	0.9595	- 215
0.7128	0.9857	8.391	- 0.63	0.9688	0.8154	- 201
0.8435	0.9946	10.480	0.49	1.0175	0.6916	- 107
1.0000	1.0000	12.111	0.00	1.0000	1.0884	0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	0.682	0.00	2.2537	1.0000	0
0.1290	0.7260	2.287	- 0.02	0.8546	1.0513	59
0.2733	0.8581	3.756	0.10	0.7809	1.0671	- 51
0.4518	0.9384	6.191	- 0.52	0.8543	1.0135	- 161
0.5140	0.9536	7.176	0.18	0.8773	0.9886	- 184
0.5483	0.9606	7.751	0.57	0.8907	0.9718	- 193
0.7128	0.9844	10.630	- 0.61	0.9710	0.8340	- 184

0.8435	0.9941	13.244	0.48	1.0181	0.7113	– 96
1.0000	1.0000	15.295	0.00	1.0000	1.1290	0

Chapitre 1 : Etude expérimentale – 33 –

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	1.196	0.00	2.4038	1.0000	0
0.1290	0.7106	3.805	– 0.02	0.9001	1.0521	80
0.2733	0.8468	6.136	0.10	0.8137	1.0709	– 17
0.4518	0.9313	9.899	– 0.53	0.8755	1.0271	– 118
0.5140	0.9476	11.405	0.26	0.8938	1.0074	– 141
0.5483	0.9551	12.256	0.48	0.9046	0.9937	– 151
0.7128	0.9816	16.612	– 0.58	0.9755	0.8687	– 151
0.8435	0.9929	20.593	0.45	1.0190	0.7503	– 76
1.0000	1.0000	23.756	0.00	1.0000	1.2013	0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	2.016	0.00	2.5003	1.0000	0
0.1290	0.6953	6.099	– 0.02	0.9436	1.0519	99
0.2733	0.8352	9.668	0.10	0.8445	1.0736	15
0.4518	0.9238	15.290	– 0.53	0.8949	1.0387	– 79
0.5140	0.9412	17.521	0.29	0.9093	1.0233	– 101
0.5483	0.9494	18.761	0.45	0.9181	1.0122	– 111
0.7128	0.9787	25.143	– 0.56	0.9802	0.9000	– 120
0.8435	0.9916	31.003	0.44	1.0195	0.7891	– 56
1.0000	1.0000	35.734	0.00	1.0000	1.2618	0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	3 230	0.00	2.5474	1.0000	0
0.1290	0.6801	9.457	– 0.02	0.9852	1.0508	114
0.2733	0.8234	14.749	0.10	0.8736	1.0753	15
0.4518	0.9160	22.896	– 0.53	0.9129	1.0487	– 42
0.5140	0.9346	26.112	0.28	0.9240	1.0368	– 64
0.5483	0.9434	27.894	0.46	0.9311	1.0278	– 74
0.7128	0.9754	36.976	– 0.56	0.9851	0.9285	– 89
0.8435	0.9901	45.347	0.44	1.0197	0.8275	– 37
1.0000	1.0000	52.232	0.00	1.0000	1.3109	0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	5.165	0.00	2.5515	1.0000	0
0.1290	0.6650	14.233	– 0.02	1.0249	1.0491	128
0.2733	0.8114	21.857	0.10	0.9010	1.0763	71
0.4518	0.9078	33.350	– 0.53	0.9294	1.0571	– 8
0.5140	0.9277	37.867	0.24	0.9380	1.0481	– 29
0.5483	0.9371	40.399	0.50	0.9437	1.0409	– 39
0.7128	0.9720	52.992	– 0.57	0.9902	0.9542	– 59
0.8435	0.9884	64.632	0.44	1.0197	0.8655	– 18
1.0000	1.0000	74.402	0.00	1.0000	1.3491	0

Tableau 1.12 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

Heptan-2-one (1) + 1,2-dichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 263.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.503	0.00	0.4749	1.0000	0
0.1004	0.0018	1.340	0.18	0.6183	0.9871	- 131
0.3194	0.0104	0.955	0.11	0.8134	0.9232	- 263
0.5303	0.0299	0.616	- 0.64	0.9097	0.8511	- 276
0.6212	0.0462	0.490	0.81	0.9405	0.8135	- 255
0.7500	0.0903	0.310	- 0.32	0.9751	0.7519	- 198
0.9129	0.2839	0.123	0.05	0.9977	0.6730	- 80
1.0000	1.0000	0.038	0.00	1.0000	0.6433	0
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.790	0.00	0.4935	1.0000	0
0.1004	0.0022	2.496	0.39	0.6248	0.9883	- 131
0.3194	0.0129	1.782	0.01	0.8127	0.9262	- 269
0.5303	0.0368	1.153	- 0.56	0.9113	0.8523	- 282
0.6212	0.0566	0.920	0.77	0.9420	0.8149	- 260
0.7500	0.1092	0.589	- 0.33	0.9754	0.7552	- 202
0.9129	0.3282	0.245	0.06	0.9975	0.6774	- 82
1.0000	1.0000	0.088	0.00	1.0000	0.6439	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.912	0.00	0.5075	1.0000	0
0.1004	0.0027	4.406	0.52	0.6308	0.9892	- 132
0.3194	0.0156	3.150	- 0.06	0.8141	0.9283	- 274
0.5303	0.0444	2.052	- 0.49	0.9133	0.8540	- 288
0.6212	0.0678	1.644	0.74	0.9433	0.8173	- 265
0.7500	0.1290	1.067	- 0.34	0.9756	0.7595	- 206
0.9129	0.3707	0.464	0.07	0.9973	0.6821	- 84
1.0000	1.0000	0.189	0.00	1.0000	0.6447	0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	8.258	0.00	0.5173	1.0000	0
0.1004	0.0033	7.421	0.60	0.6361	0.9897	- 133
0.3194	0.0186	5.318	- 0.11	0.8169	0.9297	- 278
0.5303	0.0525	3.489	- 0.44	0.9154	0.8561	- 292
0.6212	0.0797	2.809	0.71	0.9447	0.8204	- 269
0.7500	0.1494	1.850	- 0.34	0.9757	0.7645	- 209
0.9129	0.4109	0.840	0.07	0.9972	0.6871	- 86
1.0000	1.0000	0.379	0.00	1.0000	0.6463	0

$T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	10.543	0.00	0.5207	1.0000	0
0.1004	0.0036	9.480	0.62	0.6386	0.9898	- 135
0.3194	0.0202	6.803	- 0.12	0.8188	0.9301	- 281
0.5303	0.0567	4.481	- 0.42	0.9166	0.8572	- 294
0.6212	0.0858	3.617	0.69	0.9453	0.8221	- 271
0.7500	0.1596	2.399	- 0.34	0.9758	0.7671	- 210
0.9129	0.4299	1.112	0.07	0.9971	0.6898	- 89
1.0000	1.0000	0.525	0.00	1.0000	0.6475	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	13.333	0.00	0.5231	1.0000	0
0.1004	0.0039	11.994	0.63	0.6408	0.9898	- 136
0.3194	0.0218	8.619	- 0.13	0.8209	0.9304	- 283
0.5303	0.0611	5.701	- 0.41	0.9179	0.8583	- 296
0.6212	0.0921	4.614	0.68	0.9460	0.8238	- 272
0.7500	0.1700	3.081	- 0.34	0.9759	0.7698	- 211
0.9129	0.4482	1.459	0.07	0.9970	0.6925	- 88
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	0.6491	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	20.761	0.00	0.5252	1.0000	0
0.1004	0.0045	18.687	0.63	0.6447	0.9897	- 139
0.3194	0.0253	13.469	- 0.14	0.8258	0.9305	- 287
0.5303	0.0701	8.988	- 0.38	0.9206	0.8603	- 298
0.6212	0.1049	7.316	0.66	0.9476	0.8272	- 274
0.7500	0.1907	4.955	- 0.33	0.9763	0.7751	- 213
0.9129	0.4826	2.444	0.08	0.9970	0.6986	- 89
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.6541	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	31.305	0.00	0.5239	1.0000	0
0.1004	0.0052	28.183	0.61	0.6478	0.9894	- 143
0.3194	0.0291	20.377	- 0.14	0.8315	0.9300	- 291
0.5303	0.0794	13.723	- 0.36	0.9236	0.8622	- 300
0.6212	0.1180	11.239	0.64	0.9495	0.8305	- 276
0.7500	0.2114	7.719	- 0.33	0.9771	0.7802	- 214
0.9129	0.5138	3.961	0.08	0.9971	0.7055	- 89
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	0.6617	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	45.867	0.00	0.5195	1.0000	0
0.1004	0.0059	41.282	0.57	0.6502	0.9889	- 148
0.3194	0.0331	29.949	- 0.13	0.8378	0.9290	- 296
0.5303	0.0892	20.360	- 0.36	0.9270	0.8638	- 302
0.6212	0.1314	16.778	0.62	0.9518	0.8336	- 276
0.7500	0.2319	11.685	- 0.32	0.9782	0.7852	- 213
0.9129	0.5420	6.229	0.08	0.9973	0.7135	- 88
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	0.6728	0

$T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	65.487	0.00	0.5123	1.0000	0
0.1004	0.0066	58.910	0.52	0.6518	0.9881	- 153
0.3194	0.0373	42.886	- 0.12	0.8447	0.9275	- 300
0.5303	0.0992	29.435	- 0.36	0.9309	0.8651	- 303
0.6212	0.1450	24.412	0.61	0.9545	0.8362	- 276
0.7500	0.2522	17.236	- 0.32	0.9799	0.7897	- 212
0.9129	0.5672	9.535	0.08	0.9977	0.7228	- 87
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	0.6880	0

 $T = 353.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	91.345	0.00	0.5027	1.0000	0
0.1004	0.0074	82.110	0.47	0.6528	0.9872	- 160
0.3194	0.0417	59.986	- 0.10	0.8521	0.9256	- 305
0.5303	0.1094	41.570	- 0.37	0.9352	0.8660	- 303
0.6212	0.1588	34.698	0.61	0.9578	0.8384	- 275
0.7500	0.2722	24.829	- 0.32	0.9822	0.7937	- 209
0.9129	0.5896	14.236	0.08	0.9983	0.7335	- 84
1.0000	1.0000	9.204	0.00	1.0000	0.7081	0

Tableau 1.13 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

heptan-2-one (1) + 1,3-dichloropropane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P\text{ (%)}$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.452	0.00	3.8454	1.0000	0
0.1540	0.0279	0.434	0.49	0.8849	1.0981	137
0.2980	0.0530	0.379	- 0.28	0.7643	1.1336	18
0.3959	0.0884	0.325	- 0.34	0.8246	1.0879	- 58
0.5042	0.1455	0.272	0.62	0.8829	1.0300	- 109
0.6135	0.2157	0.225	- 0.29	0.8972	1.0112	- 141
0.8410	0.5188	0.133	0.02	0.9254	0.8869	- 192
1.0000	1.0000	0.088	0.00	1.0000	0.2688	0
$T = 283.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.886	0.00	2.7453	1.0000	0
0.1540	0.0300	0.830	- 0.15	0.8593	1.0765	92
0.2980	0.0597	0.730	0.31	0.7729	1.1006	- 22
0.3959	0.0982	0.628	- 0.34	0.8274	1.0609	- 93
0.5042	0.1591	0.528	0.18	0.8808	1.0088	- 140
0.6135	0.2362	0.441	- 0.24	0.8994	0.9838	- 168
0.8410	0.5538	0.268	0.00	0.9356	0.8500	- 193
1.0000	1.0000	0.189	0.00	1.0000	0.3095	0

$T = 293.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.639	0.00	2.1281	1.0000	0
0.1540	0.0324	1.510	- 0.57	0.8428	1.0603	57
0.2980	0.0664	1.336	0.71	0.7809	1.0765	- 53
0.3959	0.1077	1.152	- 0.34	0.8303	1.0415	- 120
0.5042	0.1722	0.975	- 0.12	0.8798	0.9940	- 165
0.6135	0.2553	0.822	0.13	0.9016	0.9646	- 189
0.8410	0.5833	0.515	- 0.02	0.9438	0.8245	- 193
1.0000	1.0000	0.378	0.00	1.0000	0.3468	0

 $T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.186	0.00	1.9234	1.0000	0
0.1540	0.0336	2.003	- 0.71	0.8374	1.0539	42
0.2980	0.0697	1.776	0.85	0.7848	1.0671	- 66
0.3959	0.1124	1.534	- 0.34	0.8320	1.0341	- 130
0.5042	0.1785	1.301	- 0.23	0.8798	0.9884	- 174
0.6135	0.2644	1.102	0.19	0.9028	0.9575	- 197
0.8410	0.5961	0.701	- 0.02	0.9473	0.8154	- 193
1.0000	1.0000	0.524	0.00	1.0000	0.3646	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.881	0.00	1.7651	1.0000	0
0.1540	0.0348	2.626	- 0.82	0.8336	1.0484	30
0.2980	0.0730	2.334	0.95	0.7888	1.0592	- 76
0.3959	0.1170	2.020	- 0.34	0.8339	1.0279	- 139
0.5042	0.1848	1.720	- 0.31	0.8802	0.9840	- 182
0.6135	0.2732	1.462	0.24	0.9042	0.9516	- 204
0.8410	0.6078	0.944	- 0.03	0.9505	0.8085	- 193
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	0.3819	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	4.843	0.00	1.5474	1.0000	0
0.1540	0.0374	4.385	- 0.93	0.8302	1.040	12
0.2980	0.0795	3.910	1.08	0.7969	1.0473	- 92
0.3959	0.1260	3.400	- 0.33	0.8386	1.0188	- 152
0.5042	0.1970	2.911	- 0.42	0.8824	0.9776	- 194
0.6135	0.2900	2.495	0.31	0.9080	0.9434	- 213
0.8410	0.6281	1.657	- 0.04	0.9562	0.8010	- 190
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.4163	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	7.823	0.00	1.4193	1.0000	0
0.1540	0.0401	7.064	- 0.95	0.8317	1.040	1
0.2980	0.0859	6.314	1.10	0.8054	1.0394	- 101
0.3959	0.1349	5.517	- 0.33	0.8445	1.0131	- 159
0.5042	0.2090	4.755	- 0.45	0.8865	0.9739	- 198
0.6135	0.3060	4.103	0.33	0.9131	0.9386	- 216
0.8410	0.6446	2.801	- 0.04	0.9612	0.8006	- 184
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	0.4515	0

$T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	12.200	0.00	1.3508	1.0000	0
0.1540	0.0430	11.016	- 0.89	0.8370	1.0305	- 5
0.2980	0.0921	9.865	1.05	0.8144	1.0347	- 103
0.3959	0.1437	8.694	- 0.31	0.8517	1.0100	- 159
0.5042	0.2209	7.516	- 0.43	0.8926	0.9722	- 197
0.6135	0.3214	6.527	0.32	0.9197	0.9365	- 213
0.8410	0.6581	4.573	- 0.04	0.9659	0.8067	- 175
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	0.4891	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	18.434	0.00	1.3248	1.0000	0
0.1540	0.0460	16.685	- 0.78	0.8456	1.0287	- 5
0.2980	0.0983	14.961	0.94	0.8238	1.0327	- 100
0.3959	0.1524	13.217	- 0.30	0.8602	1.0089	- 155
0.5042	0.2327	11.534	- 0.37	0.9006	0.9718	- 191
0.6135	0.3361	10.076	0.28	0.9278	0.9365	- 204
0.8410	0.6688	7.238	- 0.04	0.9704	0.8184	- 163
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	0.5307	0

 $T = 353.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	27.077	0.00	1.3314	1.0000	0
0.1540	0.0490	24.616	- 0.62	0.8568	1.0282	- 1
0.2980	0.1043	22.086	0.77	0.8337	1.0326	- 93
0.3959	0.1610	19.625	- 0.28	0.8697	1.0093	- 146
0.5042	0.2445	17.233	- 0.27	0.9104	0.9724	- 180
0.6135	0.3505	15.136	0.22	0.9375	0.9374	- 190
0.8410	0.6774	11.137	- 0.03	0.9749	0.8351	- 147
1.0000	1.0000	9.204	0.00	1.0000	0.5774	0

Tableau 1.14 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

heptan-2-one (1) + 1,4-dichlorobutane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.207	0.00	0.9774	1.0000	0
0.1777	0.1409	0.201	0.23	0.8400	1.0108	- 52
0.3468	0.2961	0.191	- 0.37	0.8650	0.9974	- 123
0.4883	0.4617	0.186	0.18	0.9303	0.9457	- 150
0.6464	0.6576	0.187	0.36	0.9958	0.8658	- 126
0.7964	0.8146	0.186	- 0.90	1.0163	0.8263	- 61
0.9202	0.9224	0.191	0.88	1.0057	0.8909	- 9
1.0000	1.0000	0.189	0.00	1.0000	1.0387	0

$T = 293.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.398	0.00	0.9751	1.0000	0
0.1777	0.1485	0.389	0.18	0.8565	1.0092	- 49
0.3468	0.3077	0.374	- 0.31	0.8783	0.9977	- 114
0.4883	0.4701	0.368	0.16	0.9331	0.9546	- 140
0.6464	0.6596	0.368	0.30	0.9879	0.8863	- 123
0.7964	0.8162	0.370	- 0.74	1.0081	0.8446	- 68
0.9202	0.9263	0.380	0.73	1.0034	0.8757	- 18
1.0000	1.0000	0.379	0.00	1.0000	0.9617	0

 $T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.543	0.00	0.9703	1.0000	0
0.1777	0.1521	0.531	0.16	0.8652	1.0081	- 47
0.3468	0.3128	0.513	- 0.27	0.8846	0.9980	- 109
0.4883	0.4735	0.506	0.13	0.9343	0.9589	- 136
0.6464	0.6606	0.507	0.28	0.9851	0.8948	- 121
0.7964	0.8171	0.511	- 0.67	1.0055	0.8518	- 70
0.9202	0.9277	0.526	0.67	1.0028	0.8721	- 21
1.0000	1.0000	0.525	0.00	1.0000	0.9412	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.731	0.00	0.9631	1.0000	0
0.1777	0.1556	0.718	0.13	0.8743	1.0070	- 46
0.3468	0.3175	0.697	- 0.23	0.8906	0.9984	- 104
0.4883	0.4765	0.689	0.10	0.9353	0.9632	- 131
0.6464	0.6616	0.691	0.27	0.9831	0.9025	- 119
0.7964	0.8180	0.697	- 0.62	1.0038	0.8577	- 71
0.9202	0.9288	0.717	0.61	1.0024	0.8707	- 22
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	0.9305	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.285	0.00	0.9415	1.0000	0
0.1777	0.1623	1.268	0.08	0.8940	1.0042	- 43
0.3468	0.3255	1.243	- 0.13	0.9020	0.9996	- 94
0.4883	0.4809	1.232	0.01	0.9368	0.9720	- 121
0.6464	0.6635	1.240	0.27	0.9804	0.9154	- 115
0.7964	0.8202	1.254	- 0.52	1.0026	0.8661	- 71
0.9202	0.9302	1.290	0.50	1.0024	0.8735	- 23
1.0000	1.0000	1.294	0.00	1.0000	0.9340	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.175	0.00	0.9114	1.0000	0
0.1777	0.1689	2.153	0.03	0.9159	1.0008	- 40
0.3468	0.3322	2.129	- 0.02	0.9129	1.0011	- 83
0.4883	0.4837	2.112	- 0.10	0.9376	0.9811	- 111
0.6464	0.6652	2.132	0.29	0.9795	0.9255	- 110
0.7964	0.8225	2.162	- 0.45	1.0040	0.8704	- 67
0.9202	0.9309	2.225	0.41	1.0032	0.8825	- 19
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	0.9660	0

$T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	3.553	0.00	0.8746	1.0000	0
0.1777	0.1753	3.531	- 0.02	0.9399	0.9969	- 38
0.3468	0.3377	3.518	0.11	0.9234	1.0029	- 71
0.4883	0.4851	3.490	- 0.23	0.9377	0.9906	- 100
0.6464	0.6667	3.531	0.33	0.9797	0.9336	- 104
0.7964	0.8250	3.589	- 0.40	1.0074	0.8713	- 62
0.9202	0.9309	3.692	0.33	1.0047	0.8963	- 12
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	1.0232	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	5.625	0.00	0.8333	1.0000	0
0.1777	0.1815	5.605	- 0.07	0.9657	0.9925	- 35
0.3468	0.3422	5.627	0.24	0.9337	1.0049	- 59
0.4883	0.4853	5.575	- 0.37	0.9372	1.0004	- 90
0.6464	0.6680	5.651	0.38	0.9810	0.9400	- 98
0.7964	0.8277	5.758	- 0.37	1.0123	0.8695	- 53
0.9202	0.9305	5.923	0.27	1.0067	0.9140	- 3
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	1.1042	0

 $T = 353.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	8.656	0.00	0.7893	1.0000	0
0.1777	0.1876	8.645	- 0.12	0.9931	0.9878	- 33
0.3468	0.3460	8.740	0.39	0.9437	1.0069	- 46
0.4883	0.4847	8.639	- 0.52	0.9364	1.0104	- 79
0.6464	0.6690	8.779	0.44	0.9829	0.9449	- 92
0.7964	0.8303	8.959	- 0.36	1.0186	0.8656	- 43
0.9202	0.9297	9.213	0.22	1.0092	0.9351	9
1.0000	1.0000	9.204	0.00	1.0000	1.2085	0

Tableau 1.15 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

heptan-2-one (1) + 1,6-dichlorohexane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.017	0.00	1.0253	1.0000	0
0.1777	0.7086	0.049	0.60	1.0215	1.0004	10
0.3168	0.8384	0.072	- 0.66	1.0172	1.0018	16
0.4866	0.9131	0.101	- 1.24	1.0113	1.0058	20
0.6422	0.9516	0.131	2.00	1.0062	1.0125	21
0.9149	0.9914	0.178	2.01	1.0004	1.0342	8
1.0000	1.0000	0.189	0.00	1.0000	1.0442	0

$T = 293.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.035	0.00	1.0394	1.0000	0
0.1777	0.7059	0.098	0.71	1.0210	1.0017	12
0.3168	0.8357	0.144	- 1.01	1.0115	1.0047	17
0.4866	0.9113	0.202	- 0.70	1.0044	1.0093	17
0.6422	0.9508	0.261	1.70	1.0013	1.0134	14
0.9149	0.9914	0.354	1.31	1.0000	1.0169	3
1.0000	1.0000	0.379	0.00	1.0000	1.0164	0

 $T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.049	0.00	1.0413	1.0000	0
0.1777	0.7026	0.136	0.72	1.0201	1.0019	13
0.3168	0.8334	0.199	- 1.08	1.0097	1.0052	16
0.4866	0.9099	0.280	- 0.51	1.0027	1.0098	16
0.6422	0.9501	0.360	1.54	1.0001	1.0131	12
0.9149	0.9913	0.490	1.08	0.9999	1.0123	2
1.0000	1.0000	0.525	0.00	1.0000	1.0094	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.068	0.00	1.0398	1.0000	0
0.1777	0.6980	0.188	0.71	1.0187	1.0019	12
0.3168	0.8303	0.273	- 1.10	1.0085	1.0051	16
0.4866	0.9082	0.384	- 0.37	1.0019	1.0095	15
0.6422	0.9491	0.492	1.39	0.9996	1.0123	10
0.9149	0.9912	0.669	0.91	0.9998	1.0099	2
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	1.0061	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.130	0.00	1.0272	1.0000	0
0.1777	0.6853	0.343	0.62	1.0139	1.0012	9
0.3168	0.8224	0.497	- 1.00	1.0072	1.0034	12
0.4866	0.9038	0.697	- 0.20	1.0024	1.0065	12
0.6422	0.9466	0.888	1.07	1.0005	1.0090	9
0.9149	0.9907	1.205	0.73	1.0000	1.0100	2
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	1.0088	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.241	0.00	1.0018	1.0000	0
0.1777	0.6682	0.600	0.45	1.0058	0.9997	2
0.3168	0.8122	0.871	- 0.71	1.0065	0.9995	5
0.4866	0.8982	1.215	- 0.16	1.0053	1.0003	7
0.6422	0.9433	1.538	0.75	1.0033	1.0030	9
0.9149	0.9899	2.081	0.73	1.0003	1.0147	4
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	1.0209	0

$T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.436	0.00	0.9641	1.0000	0
0.1777	0.6468	1.014	0.21	0.9934	0.9973	- 9
0.3168	0.7996	1.472	- 0.27	1.0053	0.9936	- 8
0.4866	0.8915	2.038	- 0.22	1.0098	0.9909	1
0.6422	0.9393	2.564	0.40	1.0078	0.9938	8
0.9149	0.9890	3.461	0.86	1.0007	1.0221	7
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	1.0398	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.768	0.00	0.9140	1.0000	0
0.1777	0.6211	1.655	- 0.11	0.9759	0.9941	- 26
0.3168	0.7848	2.409	0.31	1.0028	0.9855	- 26
0.4866	0.8838	3.305	- 0.36	1.0152	0.9780	- 11
0.6422	0.9348	4.133	0.04	1.0135	0.9808	5
0.9149	0.9878	5.564	1.10	1.0014	1.0303	11
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	1.0634	0

 $T = 353.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.322	0.00	0.8520	1.0000	0
0.1777	0.5913	2.620	- 0.51	0.9521	0.9900	- 50
0.3168	0.7676	3.831	1.03	0.9981	0.9752	- 52
0.4866	0.8751	5.197	- 0.56	1.0212	0.9613	- 30
0.6422	0.9297	6.463	- 0.36	1.0202	0.9635	- 1
0.9149	0.9864	8.678	1.41	1.0021	1.0377	15
1.0000	1.0000	9.204	0.00	1.0000	1.0900	0

Tableau 1.16 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

heptan-2-one (1) + 1,1,2-trichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.645	0.00	0.7038	1.0000	0
0.1688	0.0147	0.540	- 1.40	0.5401	1.0059	- 225
0.2552	0.0280	0.492	1.79	0.6002	0.9772	- 334
0.3880	0.0640	0.377	- 0.87	0.7107	0.9020	- 444
0.6254	0.2349	0.217	0.47	0.9201	0.6853	- 439
0.7509	0.4392	0.154	- 0.43	1.0254	0.5405	- 305
0.8450	0.6126	0.128	0.19	1.0507	0.4959	- 152
1.0000	1.0000	0.088	0.00	1.0000	1.3058	0

$T = 283.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.229	0.00	0.7059	1.0000	0
0.1688	0.0170	1.032	- 1.30	0.5563	1.0056	- 222
0.2552	0.0319	0.942	1.68	0.6121	0.9796	- 331
0.3880	0.0715	0.730	- 0.82	0.7180	0.9080	- 441
0.6254	0.2516	0.433	0.45	0.9175	0.7004	- 440
0.7509	0.4546	0.315	- 0.41	1.0134	0.5632	- 313
0.8450	0.6280	0.264	0.18	1.0387	0.5153	- 166
1.0000	1.0000	0.189	0.00	1.0000	1.1076	0

 $T = 293.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.222	0.00	0.7092	1.0000	0
0.1688	0.0194	1.870	- 1.21	0.5729	1.0052	- 218
0.2552	0.0359	1.711	1.56	0.6251	0.9814	- 326
0.3880	0.0792	1.338	- 0.77	0.7269	0.9133	- 437
0.6254	0.2674	0.816	0.42	0.9166	0.7150	- 439
0.7509	0.4688	0.607	- 0.39	1.0045	0.5850	- 317
0.8450	0.6415	0.514	0.17	1.0295	0.5347	- 176
1.0000	1.0000	0.379	0.00	1.0000	0.9795	0

 $T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.935	0.00	0.7112	1.0000	0
0.1688	0.0206	2.474	- 1.16	0.5812	1.0049	- 217
0.2552	0.0379	2.265	1.50	0.6319	0.9820	- 323
0.3880	0.0831	1.780	- 0.74	0.7318	0.9157	- 434
0.6254	0.2749	1.099	0.41	0.9168	0.7222	- 437
0.7509	0.4755	0.827	- 0.38	1.0010	0.5956	- 318
0.8450	0.6476	0.704	0.17	1.0257	0.5444	- 180
1.0000	1.0000	0.525	0.00	1.0000	0.9341	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	3.834	0.00	0.7133	1.0000	0
0.1688	0.0218	3.236	- 1.11	0.5895	1.0046	- 215
0.2552	0.0401	2.965	1.44	0.6390	0.9825	- 321
0.3880	0.0870	2.342	- 0.71	0.7370	0.9179	- 430
0.6254	0.2823	1.465	0.40	0.9173	0.7292	- 434
0.7509	0.4819	1.113	- 0.37	0.9981	0.6059	- 318
0.8450	0.6533	0.951	0.16	1.0255	0.5541	- 183
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	0.8983	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	6.347	0.00	0.7180	1.0000	0
0.1688	0.0244	5.373	- 1.02	0.6061	1.0039	- 211
0.2552	0.0444	4.929	1.32	0.6538	0.9832	- 315
0.3880	0.0950	3.931	- 0.66	0.7483	0.9219	- 422
0.6254	0.2965	2.520	0.38	0.9192	0.7428	- 427
0.7509	0.4942	1.949	- 0.35	0.9939	0.6257	- 315
0.8450	0.6637	1.680	0.15	1.0175	0.5733	- 186
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.8504	0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	10.128	0.00	0.7231	1.0000	0
0.1688	0.0271	8.599	- 0.93	0.6226	1.0030	- 208
0.2552	0.0489	7.894	1.21	0.6692	0.9833	- 309
0.3880	0.1031	6.355	- 0.61	0.7605	0.9251	- 413
0.6254	0.3100	4.171	0.35	0.9221	0.7560	- 417
0.7509	0.5058	3.279	- 0.33	0.9916	0.6445	- 310
0.8450	0.6731	2.849	0.14	1.0143	0.5922	- 186
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	0.8276	0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	15.639	0.00	0.7284	1.0000	0
0.1688	0.0298	13.314	- 0.84	0.6387	1.0021	- 204
0.2552	0.0536	12.231	1.10	0.6852	0.9829	- 302
0.3880	0.1113	9.936	- 0.56	0.7737	0.9277	- 403
0.6254	0.3228	6.670	0.33	0.9260	0.7686	- 406
0.7509	0.5167	5.321	- 0.31	0.9909	0.6622	- 303
0.8450	0.6817	4.657	0.13	1.0125	0.6108	- 182
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	0.8249	0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	23.446	0.00	0.7340	1.0000	0
0.1688	0.0325	20.013	- 0.75	0.6544	1.0010	- 201
0.2552	0.0583	18.395	0.99	0.7016	0.9821	- 296
0.3880	0.1197	15.075	- 0.51	0.7876	0.9296	- 391
0.6254	0.3350	10.340	0.28	0.9306	0.7806	- 393
0.7509	0.5271	8.359	- 0.31	0.9916	0.6788	- 293
0.8450	0.6895	7.369	0.12	1.0120	0.6288	- 176
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	0.8395	0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	34.225	0.00	0.7397	1.0000	0
0.1688	0.0353	29.289	- 0.67	0.6696	0.9999	- 199
0.2552	0.0632	26.931	0.89	0.7182	0.9809	- 290
0.3880	0.1281	22.259	- 0.46	0.8021	0.9308	- 380
0.6254	0.3466	15.584	0.27	0.9357	0.7921	- 378
0.7509	0.5371	12.752	- 0.26	0.9935	0.6943	- 281
0.8450	0.6967	11.317	0.11	1.0127	0.6463	- 167
1.0000	1.0000	9.204	0.00	1.0000	0.8703	0

Tableau 1.17 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

heptan-2-one (1) + 1,1,1-trichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.829	0.00	0.4592	1.0000	0
0.1819	0.0034	3.862	1.06	0.8008	0.9641	-159
0.2865	0.0064	3.267	-1.04	0.8371	0.9516	-196
0.4077	0.0116	2.698	-0.02	0.8694	0.9323	-223
0.5508	0.0224	2.000	1.01	0.9119	0.8922	-231
0.6587	0.0366	1.467	-0.92	0.9306	0.8654	-219
0.8113	0.0839	0.813	0.32	0.9494	0.8146	-183
0.9311	0.2843	0.285	-0.08	0.9851	0.6128	-108
1.0000	1.0000	0.088	0.00	1.0000	0.3813	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	8.171	0.00	0.5354	1.0000	0
0.1819	0.0042	6.561	0.63	0.8010	0.9711	-151
0.2865	0.0082	5.562	-0.87	0.8488	0.9545	-188
0.4077	0.0148	4.613	0.53	0.8842	0.9341	-213
0.5508	0.0278	3.420	-0.08	0.9139	0.9065	-220
0.6587	0.0445	2.589	-0.09	0.9267	0.8876	-213
0.8113	0.1029	1.416	0.06	0.9498	0.8229	-184
0.9311	0.3329	0.521	-0.02	0.9867	0.6175	-107
1.0000	1.0000	0.189	0.00	1.0000	0.4070	0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	13.230	0.00	0.6044	1.0000	0
0.1819	0.0052	10.662	0.33	0.8044	0.9767	-143
0.2865	0.0102	9.062	-0.74	0.8601	0.9573	-181
0.4077	0.0186	7.544	0.90	0.8975	0.9363	-202
0.5508	0.0339	5.602	-0.82	0.9174	0.9182	-209
0.6587	0.0535	4.341	0.49	0.9258	0.9053	-206
0.8113	0.1234	2.366	-0.13	0.9517	0.8317	-182
0.9311	0.3782	0.922	0.03	0.9883	0.6286	-104
1.0000	1.0000	0.379	0.00	1.0000	0.4377	0
$T = 298.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	16.588	0.00	0.6359	1.0000	0
0.1819	0.0058	13.392	0.22	0.8070	0.9790	-139
0.2865	0.0114	11.396	-0.69	0.8657	0.9585	-177
0.4077	0.0206	9.503	1.04	0.9037	0.9375	-197
0.5508	0.0372	7.069	-1.08	0.9197	0.9232	-203
0.6587	0.0584	5.527	0.71	0.9265	0.9126	-202
0.8113	0.1343	3.017	-0.20	0.9532	0.8360	-180
0.9311	0.3992	1.212	0.05	0.9891	0.6366	-102
1.0000	1.0000	0.525	0.00	1.0000	0.4562	0

$T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	20.609	0.00	0.6653	1.0000	0
0.1819	0.0064	16.668	0.13	0.8101	0.9810	- 136
0.2865	0.0126	14.201	- 0.64	0.8714	0.9597	- 173
0.4077	0.0228	11.860	1.14	0.9096	0.9388	- 191
0.5508	0.0407	8.839	- 1.29	0.9223	0.9277	- 197
0.6587	0.0636	6.965	0.88	0.9278	0.9189	- 197
0.8113	0.1455	3.815	- 0.25	0.9552	0.8401	- 176
0.9311	0.4190	1.581	0.07	0.9900	0.6464	- 99
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	0.4773	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	31.027	0.00	0.7180	1.0000	0
0.1819	0.0077	25.176	0.00	0.8176	0.9843	- 129
0.2865	0.0151	21.500	- 0.56	0.8826	0.9618	- 165
0.4077	0.0273	18.009	1.26	0.9211	0.9412	- 180
0.5508	0.0484	13.484	- 1.57	0.9286	0.9351	- 184
0.6587	0.0748	10.750	1.12	0.9324	0.9286	- 185
0.8113	0.1689	5.953	- 0.34	0.9605	0.8476	- 166
0.9311	0.4545	2.634	0.09	0.9920	0.6716	- 90
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.5305	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	45.314	0.00	0.7631	1.0000	0
0.1819	0.0091	36.889	- 0.08	0.8263	0.9867	- 122
0.2865	0.0180	31.569	- 0.50	0.8940	0.9636	- 157
0.4077	0.0325	26.512	1.29	0.9322	0.9434	- 169
0.5508	0.0568	19.962	- 1.68	0.9361	0.9406	- 171
0.6587	0.0873	16.036	1.23	0.9396	0.9346	- 172
0.8113	0.1937	9.021	- 0.38	0.9680	0.8537	- 151
0.9311	0.4845	4.275	0.11	0.9945	0.7052	- 78
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	0.6037	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	64.410	0.00	0.8013	1.0000	0
0.1819	0.0107	52.595	- 0.11	0.8357	0.9885	- 116
0.2865	0.0212	45.103	- 0.44	0.9056	0.9648	- 149
0.4077	0.0380	37.967	1.26	0.9431	0.9453	- 158
0.5508	0.0659	28.768	- 1.68	0.9449	0.9370	- 157
0.6587	0.1011	23.207	1.25	0.9492	0.9370	- 156
0.8113	0.2199	13.313	- 0.40	0.9777	0.8577	- 130
0.9311	0.5090	6.771	0.12	0.9976	0.7483	- 61
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	0.7056	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	89.357	0.00	0.8334	1.0000	0
0.1819	0.0125	73.177	- 0.12	0.8453	0.9897	- 111
0.2865	0.0247	62.878	- 0.39	0.9172	0.9656	- 141
0.4077	0.0440	53.040	1.17	0.9539	0.9468	- 147
0.5508	0.0759	40.469	- 1.59	0.9550	0.9465	- 142
0.6587	0.1163	32.691	1.19	0.9614	0.9359	- 138
0.8113	0.2475	19.180	- 0.39	0.9899	0.8592	- 105
0.9311	0.5283	10.483	0.12	1.0013	0.8023	- 40
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	0.8492	0

Tableau 1.18 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

Heptan-2-one (1) + 1,1,2,2-tétrachloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.125	0.00	0.4806	1.0000	0
0.1161	0.0274	0.116	- 0.11	0.3099	1.0208	- 268
0.3013	0.1074	0.093	0.01	0.3761	0.9528	- 746
0.5012	0.4085	0.070	0.22	0.6426	0.6607	- 973
0.5977	0.6168	0.067	- 0.48	0.7892	0.5146	- 928
0.7261	0.8247	0.073	0.58	0.9341	0.3720	- 728
0.8791	0.9464	0.081	- 0.52	0.9980	0.2907	- 343
1.0000	1.0000	0.088	0.00	1.0000	0.2924	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.260	0.00	0.4099	1.0000	0
0.1161	0.0304	0.239	- 0.11	0.3317	1.0093	- 282
0.3013	0.1188	0.195	0.03	0.4071	0.9447	- 731
0.5012	0.4035	0.151	0.14	0.6415	0.6913	- 957
0.5977	0.6032	0.145	- 0.33	0.7747	0.5493	- 927
0.7261	0.8173	0.155	0.39	0.9186	0.3949	- 744
0.8791	0.9474	0.174	- 0.36	0.9947	0.2914	- 362
1.0000	1.0000	0.189	0.00	1.0000	0.2809	0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.510	0.00	0.3670	1.0000	0
0.1161	0.0333	0.466	- 0.06	0.3536	1.0005	- 293
0.3013	0.1301	0.384	0.01	0.4381	0.9384	- 714
0.5012	0.4024	0.306	0.12	0.6471	0.7171	- 936
0.5977	0.5940	0.293	- 0.24	0.7696	0.5803	- 915
0.7261	0.8108	0.310	0.27	0.9105	0.4184	- 748
0.8791	0.9471	0.348	- 0.24	0.9931	0.2994	- 370
1.0000	1.0000	0.379	0.00	1.0000	0.2829	0
$T = 298.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.699	0.00	0.3528	1.0000	0
0.1161	0.0348	0.638	- 0.03	0.3646	0.9970	- 297
0.3013	0.1357	0.529	- 0.01	0.4537	0.9357	- 706
0.5012	0.4032	0.426	0.12	0.6522	0.7282	- 923
0.5977	0.5909	0.408	- 0.22	0.7700	0.5945	- 906
0.7261	0.8077	0.430	0.23	0.9087	0.4305	- 745
0.8791	0.9466	0.483	- 0.19	0.9927	0.3058	- 371
1.0000	1.0000	0.525	0.00	1.0000	0.2879	0

$T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.947	0.00	0.3424	1.0000	0
0.1161	0.0363	0.863	0.01	0.3755	0.9940	- 300
0.3013	0.1412	0.718	- 0.03	0.4692	0.9333	- 696
0.5012	0.4047	0.586	0.13	0.6586	0.7381	- 909
0.5977	0.5887	0.562	- 0.21	0.7721	0.6078	- 895
0.7261	0.8048	0.589	0.19	0.9082	0.4428	- 739
0.8791	0.9458	0.661	- 0.15	0.9925	0.3139	- 370
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	0.2951	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.675	0.00	0.3306	1.0000	0
0.1161	0.0391	1.526	0.08	0.3968	0.9895	- 304
0.3013	0.1521	1.281	- 0.09	0.5002	0.9292	- 677
0.5012	0.4100	1.071	0.17	0.6753	0.7547	- 878
0.5977	0.5867	1.028	- 0.21	0.7809	0.6318	- 866
0.7261	0.7993	1.072	0.13	0.9103	0.4682	- 719
0.8791	0.9434	1.197	- 0.08	0.9926	0.3345	- 362
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.3154	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.841	0.00	0.3291	1.0000	0
0.1161	0.0419	2.590	0.16	0.4173	0.9866	- 305
0.3013	0.1628	2.191	- 0.15	0.5308	0.9257	- 658
0.5012	0.4179	1.871	0.23	0.6968	0.7669	- 842
0.5977	0.5874	1.803	- 0.23	0.7952	0.6524	- 830
0.7261	0.7949	1.873	0.10	0.9159	0.4948	- 689
0.8791	0.9402	2.074	- 0.02	0.9932	0.3612	- 347
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	0.3427	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	4.638	0.00	0.3364	1.0000	0
0.1161	0.0444	4.237	0.21	0.4366	0.9853	- 303
0.3013	0.1730	3.610	- 0.20	0.5607	0.9229	- 638
0.5012	0.4280	3.144	0.29	0.7226	0.7749	- 803
0.5977	0.5906	3.045	- 0.27	0.8142	0.6697	- 787
0.7261	0.7893	3.154	0.09	0.9243	0.5225	- 651
0.8791	0.9361	3.459	0.01	0.9938	0.3941	- 327
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	0.3758	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	7.322	0.00	0.3523	1.0000	0
0.1161	0.0468	6.707	0.24	0.4541	0.9855	- 298
0.3013	0.1828	5.749	- 0.24	0.5893	0.9205	- 620
0.5012	0.4403	5.101	0.36	0.7525	0.7789	- 762
0.5977	0.5959	4.967	- 0.33	0.8374	0.6836	- 739
0.7261	0.7846	5.138	0.09	0.9348	0.5513	- 605
0.8791	0.9311	5.572	0.02	0.9945	0.4334	- 302
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	0.4137	0

$T = 353.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	11.209	0.00	0.3774	1.0000	0
0.1161	0.0488	10.305	0.24	0.4697	0.9870	- 292
0.3013	0.1919	8.881	- 0.25	0.6163	0.9186	- 602
0.5012	0.4542	8.016	0.41	0.7862	0.7792	- 719
0.5977	0.6030	7.854	- 0.39	0.8644	0.6941	- 687
0.7261	0.7801	8.123	0.12	0.9470	0.5810	- 553
0.8791	0.9253	8.701	0.01	0.9950	0.4795	- 274
1.0000	1.0000	9.204	0.00	1.0000	0.4552	0

Tableau 1.19 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

Heptan-2-one (1) + pentachloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P\text{ (%)}$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15\text{ K}$						
0.0000	0.00000	0.095	0.00	0.3128	1.0000	0
0.1520	0.07078	0.084	0.35	0.4409	0.9692	- 343
0.4524	0.49471	0.072	- 1.87	0.9024	0.7113	- 529
0.5022	0.57953	0.076	2.55	0.9721	0.6646	- 494
0.6076	0.72493	0.079	- 0.78	1.0733	0.5889	- 374
1.0000	1.00000	0.088	0.00	1.0000	1.3986	0
$T = 283.15\text{ K}$						
0.0000	0.00000	0.193	0.00	0.3241	1.0000	0
0.1520	0.08133	0.172	0.27	0.4872	0.9661	- 326
0.4524	0.49589	0.153	- 1.68	0.9051	0.7445	- 486
0.5022	0.57302	0.163	2.29	0.9592	0.7061	- 457
0.6076	0.70965	0.166	- 0.68	1.0360	0.6427	- 357
1.0000	1.00000	0.189	0.00	1.0000	1.0835	0
$T = 293.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.372	0.00	0.3331	1.0000	0
0.1520	0.0912	0.335	0.22	0.5293	0.9633	- 313
0.4524	0.4982	0.309	- 1.52	0.9107	0.7720	- 448
0.5022	0.5690	0.325	2.06	0.9521	0.74131	- 423
0.6076	0.6976	0.331	- 0.61	1.0095	0.6902	- 340
1.0000	1.0000	0.379	0.00	1.0000	0.8940	0
$T = 298.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.506	0.00	0.3372	1.0000	0
0.1520	0.0958	0.458	0.19	0.5488	0.9621	- 307
0.4524	0.4998	0.428	- 1.44	0.9144	0.7837	- 431
0.5022	0.5679	0.450	1.96	0.9506	0.7566	- 407
0.6076	0.6928	0.458	- 0.58	0.9997	0.7113	- 331
1.0000	1.0000	0.525	0.00	1.0000	0.8305	0

$T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.682	0.00	0.3414	1.0000	0
0.1520	0.1002	0.619	0.17	0.5670	0.9611	- 302
0.4524	0.5016	0.587	- 1.37	0.9187	0.7942	- 414
0.5022	0.5672	0.615	1.86	0.9502	0.7703	- 392
0.6076	0.6889	0.625	- 0.55	0.9921	0.7307	- 322
1.0000	1.0000	0.718	0.00	1.0000	0.7824	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.196	0.00	0.3503	1.0000	0
0.1520	0.1083	1.093	0.14	0.6001	0.9596	- 293
0.4524	0.5059	1.062	- 1.23	0.9288	0.8117	- 384
0.5022	0.5675	1.110	1.68	0.9526	0.7932	- 363
0.6076	0.6832	1.126	- 0.49	0.9826	0.7638	- 303
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.7231	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.015	0.00	0.3609	1.0000	0.0
0.1520	0.1153	1.854	0.12	0.6287	0.9588	- 285
0.4524	0.5108	1.841	- 1.11	0.9405	0.8251	- 357
0.5022	0.5695	1.918	1.52	0.9588	0.8107	- 337
0.6076	0.6805	1.946	- 0.45	0.9799	0.7896	- 282
1.0000	1.0000	2.234	0.00	1.0000	0.7021	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	3.278	0.00	0.3739	1.0000	0
0.1520	0.1213	3.036	0.10	0.6530	0.9589	- 278
0.4524	0.5161	3.066	- 1.00	0.9534	0.8348	- 333
0.5022	0.5728	3.189	1.37	0.9681	0.8233	- 313
0.6076	0.6803	3.240	- 0.41	0.9829	0.8083	- 260
1.0000	1.0000	3.706	0.00	1.0000	0.7116	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	5.163	0.00	0.3898	1.0000	0.0
0.1520	0.1263	4.813	0.08	0.6733	0.9598	- 270
0.4524	0.5217	4.930	- 0.90	0.9669	0.8416	- 312
0.5022	0.5773	5.120	1.24	0.9797	0.8317	- 291
0.6076	0.6823	5.215	- 0.37	0.9906	0.8208	- 237
1.0000	1.0000	5.933	0.00	1.0000	0.7479	0

 $T = 353.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	7.898	0.00	0.4089	1.0000	0
0.1520	0.1304	7.410	0.07	0.6902	0.9613	- 263
0.4524	0.5274	7.681	- 0.81	0.9809	0.8461	- 294
0.5022	0.5826	7.968	1.11	0.9931	0.8366	- 270
0.6076	0.6860	8.142	- 0.34	1.0022	0.8278	- 213
1.0000	1.0000	9.204	0.00	1.0000	0.8094	0

Tableau 1.20 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

cyclohexanone (1) + 1,2- dichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 263.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.503	0.00	0.3599	1.0000	0
0.1322	0.0027	1.274	- 0.09	0.5591	0.9751	- 216
0.2995	0.0095	0.985	0.09	0.6781	0.9260	- 372
0.4848	0.0282	0.649	- 0.18	0.8206	0.8166	- 438
0.5318	0.0369	0.570	0.14	0.8581	0.7797	- 433
0.7090	0.0988	0.317	0.02	0.9590	0.6536	- 336
0.7737	0.1410	0.246	- 0.03	0.9757	0.6223	- 277
0.8917	0.3034	0.134	0.01	0.9916	0.5739	- 148
1.0000	1.0000	0.046	0.00	1.0000	0.4780	0
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.790	0.00	0.3859	1.0000	0
0.1322	0.0033	2.370	- 0.07	0.5779	0.9768	- 211
0.2995	0.0115	1.837	0.07	0.6961	0.9294	- 363
0.4848	0.0332	1.225	- 0.11	0.8322	0.8263	- 426
0.5318	0.0431	1.079	0.07	0.8679	0.7912	- 420
0.7090	0.1131	0.610	0.04	0.9658	0.6673	- 323
0.7737	0.1602	0.477	- 0.04	0.9823	0.6360	- 264
0.8917	0.3314	0.269	0.01	0.9953	0.5969	- 137
1.0000	1.0000	0.100	0.00	1.0000	0.5393	0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.912	0.00	0.4106	1.0000	0
0.1322	0.0039	4.181	- 0.06	0.5961	0.9784	- 206
0.2995	0.0136	3.251	0.06	0.7128	0.9327	- 354
0.4848	0.0385	2.192	- 0.07	0.8428	0.8354	- 414
0.5318	0.0498	1.936	0.02	0.8767	0.8020	- 409
0.7090	0.1278	1.113	0.05	0.9713	0.6810	- 312
0.7737	0.1794	0.877	- 0.05	0.9873	0.6502	- 253
0.8917	0.3586	0.511	0.01	0.9979	0.6185	- 127
1.0000	1.0000	0.206	0.00	1.0000	0.5924	0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	8.258	0.00	0.4339	1.0000	0
0.1322	0.0047	7.043	- 0.06	0.6137	0.9797	- 201
0.2995	0.0160	5.494	0.05	0.7281	0.9360	- 345
0.4848	0.0443	3.743	- 0.04	0.8525	0.8437	- 402
0.5318	0.0569	3.316	0.00	0.8848	0.8119	- 397
0.7090	0.1428	1.939	0.06	0.9756	0.6946	- 301
0.7737	0.1987	1.541	- 0.05	0.9909	0.6646	- 243
0.8917	0.3852	0.924	0.01	0.9997	0.6386	- 119
1.0000	1.0000	0.399	0.00	1.0000	0.6361	0

$T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	10.543	0.00	0.4450	1.0000	0
0.1322	0.0051	9.000	- 0.05	0.6222	0.9803	- 198
0.2995	0.0173	7.033	0.05	0.7352	0.9375	- 340
0.4848	0.0474	4.812	- 0.03	0.8570	0.8477	- 397
0.5318	0.0607	4.272	- 0.01	0.8885	0.8166	- 391
0.7090	0.1505	2.520	0.07	0.9773	0.7013	- 296
0.7737	0.2083	2.011	- 0.06	0.9922	0.6718	- 238
0.8917	0.3981	1.222	0.01	1.0003	0.6482	- 116
1.0000	1.0000	0.544	0.00	1.0000	0.6541	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	13.332	0.00	0.4557	1.0000	0
0.1322	0.0055	11.390	- 0.05	0.6305	0.9809	- 196
0.2995	0.0186	8.916	0.05	0.7420	0.9391	- 336
0.4848	0.0505	6.130	- 0.03	0.8613	0.8515	- 391
0.5318	0.0645	5.450	- 0.01	0.8921	0.8211	- 386
0.7090	0.1581	3.243	0.07	0.9788	0.7080	- 292
0.7737	0.2179	2.600	- 0.06	0.9933	0.6790	- 234
0.8917	0.4109	1.599	0.01	1.0008	0.6573	- 113
1.0000	1.0000	0.735	0.00	1.0000	0.6696	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	20.761	0.00	0.4759	1.0000	0
0.1322	0.0064	17.764	- 0.05	0.6466	0.9820	- 191
0.2995	0.0214	13.955	0.05	0.7547	0.9422	- 328
0.4848	0.0571	9.677	- 0.03	0.8692	0.8586	- 381
0.5318	0.0725	8.634	- 0.01	0.8986	0.8296	- 376
0.7090	0.1736	5.227	0.07	0.9811	0.7210	- 283
0.7737	0.2369	4.227	- 0.06	0.9947	0.6934	- 227
0.8917	0.4357	2.661	0.01	1.0012	0.6746	- 108
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.6929	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	31.306	0.00	0.4946	1.0000	0
0.1322	0.0074	26.825	- 0.05	0.6618	0.9829	- 187
0.2995	0.0244	21.148	0.05	0.7662	0.9451	- 321
0.4848	0.0641	14.782	- 0.04	0.8764	0.8652	- 372
0.5318	0.0809	13.235	0.00	0.9045	0.8374	- 367
0.7090	0.1892	8.152	0.06	0.9825	0.7338	- 276
0.7737	0.2554	6.648	- 0.05	0.9952	0.7077	- 220
0.8917	0.4598	4.274	0.01	1.0010	0.6904	- 105
1.0000	1.0000	2.194	0.00	1.0000	0.7063	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	45.867	0.00	0.5118	1.0000	0
0.1322	0.0085	39.353	- 0.05	0.6764	0.9837	- 183
0.2995	0.0276	31.138	0.05	0.7765	0.9480	- 314
0.4848	0.0715	21.925	- 0.06	0.8828	0.8713	- 364
0.5318	0.0898	19.699	0.03	0.9098	0.8446	- 358
0.7090	0.2048	12.342	0.05	0.9833	0.7463	- 269
0.7737	0.2739	10.152	- 0.04	0.9948	0.7220	- 215
0.8917	0.4829	6.651	0.01	1.0004	0.7048	- 104
1.0000	1.0000	3.585	0.00	1.0000	0.7106	0

$T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	65.487	0.00	0.5276	1.0000	0
0.1322	0.0097	56.252	-0.05	0.6902	0.9844	-179
0.2995	0.0311	44.670	0.05	0.7856	0.9508	-307
0.4848	0.0791	31.671	-0.09	0.8886	0.8769	-357
0.5318	0.0989	28.554	0.05	0.9145	0.8512	-351
0.7090	0.2204	18.192	0.03	0.9834	0.7585	-263
0.7737	0.2920	15.092	-0.03	0.9938	0.7361	-212
0.8917	0.5052	10.061	0.01	0.9993	0.7180	-104
1.0000	1.0000	5.673	0.00	1.0000	0.7066	0

 $T = 353.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	91.345	0.00	0.5421	1.0000	0
0.1322	0.0110	78.549	-0.04	0.7034	0.9850	-175
0.2995	0.0347	62.600	0.05	0.7938	0.9536	-301
0.4848	0.0872	44.670	-0.11	0.8938	0.8820	-350
0.5318	0.1085	40.412	0.09	0.9147	0.8572	-344
0.7090	0.2360	26.171	0.01	0.9829	0.7703	-259
0.7737	0.3095	21.894	-0.01	0.9922	0.7502	-209
0.8917	0.5266	14.829	0.00	0.9979	0.7300	-106
1.0000	1.0000	8.720	0.00	1.0000	0.6954	0

Tableau 1.21 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

cyclohexanone (1) + 1,1,2,2-tétrachloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.260	0.00	0.0498	1.0000	0
0.1535	0.0432	0.207	0.36	0.2816	0.8950	-679
0.2391	0.0958	0.185	-0.24	0.3604	0.8447	-877
0.4940	0.3933	0.140	-0.14	0.5443	0.6478	-1225
0.6162	0.6933	0.141	1.24	0.7584	0.4256	-1173
0.6482	0.7653	0.142	-1.24	0.8249	0.3684	-1121
0.8444	0.9614	0.195	0.34	1.0750	0.1853	-474
1.0000	1.0000	0.206	0.00	1.0000	0.7584	0
$T = 293.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.510	0.00	0.0704	1.0000	0
0.1535	0.0429	0.414	0.56	0.2880	0.9117	-656
0.2391	0.0949	0.368	-0.43	0.3671	0.8607	-862
0.4940	0.4092	0.281	0.02	0.5844	0.6439	-1190
0.6162	0.6922	0.282	0.74	0.7895	0.4406	-1122
0.6482	0.7588	0.287	-0.84	0.8492	0.3887	-1069
0.8444	0.9538	0.376	0.29	1.0614	0.2183	-454
1.0000	1.0000	0.399	0.00	1.0000	0.6933	0

$T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.699	0.00	0.0816	1.0000	0
0.1535	0.0431	0.572	0.62	0.2932	0.9187	- 645
0.2391	0.0951	0.508	- 0.49	0.3725	0.8678	- 853
0.4940	0.4152	0.391	0.08	0.6022	0.6447	- 1172
0.6162	0.6908	0.392	0.58	0.8026	0.4490	- 1098
0.6482	0.7553	0.399	- 0.72	0.8592	0.3994	- 1044
0.8444	0.9501	0.512	0.27	1.0560	0.2346	- 445
1.0000	1.0000	0.544	0.00	1.0000	0.6724	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	0.947	0.00	0.0933	1.0000	0
0.1535	0.0436	0.780	0.66	0.2997	0.9247	- 633
0.2391	0.0957	0.692	- 0.52	0.3791	0.8743	- 842
0.4940	0.4199	0.535	0.12	0.6185	0.6473	- 1153
0.6162	0.6888	0.537	0.47	0.8140	0.4582	- 1075
0.6482	0.7516	0.546	- 0.63	0.8680	0.4103	- 1021
0.8444	0.9465	0.691	0.26	1.0514	0.2504	- 436
1.0000	1.0000	0.735	0.00	1.0000	0.6583	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.675	0.00	0.1168	1.0000	0
0.1535	0.0454	1.397	0.69	0.3172	0.9342	- 609
0.2391	0.0981	1.243	- 0.56	0.3964	0.8856	- 817
0.4940	0.4258	0.971	0.15	0.6462	0.6576	- 1114
0.6162	0.6835	0.975	0.39	0.8324	0.4785	- 1031
0.6482	0.7436	0.989	- 0.58	0.8819	0.4333	- 978
0.8444	0.9399	1.218	0.26	1.0446	0.2804	- 419
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.6486	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.841	0.00	0.1391	1.0000	0
0.1535	0.0483	2.392	0.69	0.3406	0.9405	- 584
0.2391	0.1021	2.140	- 0.56	0.4190	0.8948	- 786
0.4940	0.4274	1.693	0.15	0.6675	0.6742	- 1073
0.6162	0.6764	1.695	0.45	0.8451	0.5015	- 991
0.6482	0.7349	1.712	- 0.64	0.8913	0.4576	- 939
0.8444	0.9343	2.069	0.26	1.0409	0.3073	- 402
1.0000	1.0000	2.194	0.00	1.0000	0.6621	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	4.638	0.00	0.1581	1.0000	0
0.1535	0.0522	3.933	0.66	0.3704	0.9438	- 558
0.2391	0.1076	3.545	- 0.54	0.4472	0.9021	- 750
0.4940	0.4251	2.843	0.11	0.6827	0.6966	- 1029
0.6162	0.6677	2.836	0.63	0.8527	0.5269	- 953
0.6482	0.7258	2.846	- 0.80	0.8970	0.4829	- 905
0.8444	0.9297	3.396	0.28	1.0400	0.3305	- 385
1.0000	1.0000	3.585	0.00	1.0000	0.6990	0

$T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	7.322	0.00	0.1721	1.0000	0
0.1535	0.0571	6.241	0.61	0.4069	0.9444	- 532
0.2391	0.1145	5.672	- 0.50	0.4810	0.9074	- 710
0.4940	0.4197	4.617	0.05	0.6921	0.7244	- 984
0.6162	0.6577	4.583	0.90	0.8559	0.5545	- 919
0.6482	0.7163	4.564	- 1.02	0.8995	0.5091	- 874
0.8444	0.9262	5.402	0.30	1.0417	0.3494	- 368
1.0000	1.0000	5.674	0.00	1.0000	0.7612	0

Tableau 1.22 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} , écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

cyclohexanone (1) + 1,1,1-trichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 263.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.715	0.00	0.7174	1.0000	0
0.1710	0.0032	2.199	- 0.91	0.8990	0.9836	- 70
0.2706	0.0060	1.938	- 0.09	0.9307	0.9744	- 84
0.3975	0.0109	1.610	0.82	0.9454	0.9670	- 93
0.5352	0.0194	1.224	0.07	0.9612	0.9526	- 96
0.6549	0.0331	0.887	- 0.87	0.9801	0.9254	- 87
0.7852	0.0654	0.554	0.58	0.9970	0.8857	- 62
0.9440	0.2468	0.176	- 0.12	1.0008	0.8748	- 15
1.0000	1.0000	0.046	0.00	1.0000	0.9044	0
$T = 273.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.829	0.00	0.7463	1.0000	0
0.1710	0.0040	3.922	- 0.87	0.9117	0.9852	- 64
0.2706	0.0075	3.462	- 0.08	0.9433	0.9761	- 76
0.3975	0.0136	2.867	0.54	0.9581	0.9687	- 82
0.5352	0.0239	2.201	0.18	0.9703	0.9578	- 82
0.6549	0.0401	1.610	- 0.81	0.9840	0.9380	- 74
0.7852	0.0776	1.022	0.52	0.9967	0.9077	- 53
0.9440	0.2831	0.335	- 0.11	1.0004	0.8929	- 13
1.0000	1.0000	0.100	0.00	1.0000	0.9100	0
$T = 283.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	8.171	0.00	0.7778	1.0000	0
0.1710	0.0050	6.653	- 0.83	0.9260	0.9869	- 57
0.2706	0.0092	5.885	0.20	0.9559	0.9784	- 66
0.3975	0.0166	4.866	0.33	0.9697	0.9716	- 70
0.5352	0.0290	3.765	0.26	0.9784	0.9640	- 68
0.6549	0.0479	2.781	- 0.75	0.9840	0.9507	- 61
0.7852	0.0909	1.791	0.46	0.9967	0.9285	- 44
0.9440	0.3196	0.608	- 0.10	1.0002	0.9113	- 12
1.0000	1.0000	0.206	0.00	1.0000	0.9184	0

$T = 293.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	13.230	0.00	0.8111	1.0000	0
0.1710	0.0060	10.805	- 0.78	0.9410	0.9887	- 48
0.2706	0.0112	9.576	0.30	0.9681	0.9810	- 55
0.3975	0.0200	7.914	0.17	0.9801	0.9753	- 56
0.5352	0.0347	6.169	0.30	0.9853	0.9708	- 52
0.6549	0.0564	4.598	- 0.69	0.9905	0.9631	- 46
0.7852	0.1051	2.999	0.41	0.9965	0.9480	- 34
0.9440	0.3561	1.058	- 0.09	0.9999	0.9292	- 10
1.0000	1.0000	0.399	0.00	1.0000	0.9284	0

 $T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.000	16.587	0.00	0.8282	1.0000	0
0.1710	0.007	13.567	- 0.75	0.9486	0.9896	- 44
0.2706	0.012	12.036	0.33	0.9740	0.9825	- 50
0.3975	0.022	9.949	0.11	0.9848	0.9774	- 49
0.5352	0.038	7.782	0.31	0.9883	0.9744	- 46
0.6549	0.061	5.825	- 0.65	0.9918	0.9692	- 40
0.7852	0.113	3.823	0.39	0.9966	0.9571	- 30
0.9440	0.374	1.375	- 0.09	0.9999	0.9378	- 9
1.0000	1.000	0.544	0.00	1.0000	0.9336	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	20.609	0.00	0.8455	1.0000	0
0.1710	0.0073	16.882	- 0.73	0.9563	0.9905	- 39
0.2706	0.0134	14.991	0.36	0.9798	0.9840	- 44
0.3975	0.0239	12.398	0.05	0.9892	0.9795	- 42
0.5352	0.0409	9.728	0.32	0.9911	0.9780	- 38
0.6549	0.0658	7.313	- 0.62	0.9930	0.9751	- 34
0.7852	0.1205	4.828	0.36	0.9966	0.9659	- 26
0.9440	0.3921	1.771	- 0.09	0.9998	0.9460	- 8
1.0000	1.0000	734.6	0.00	1.0000	0.9387	0

 $T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	31.027	0.00	0.8803	1.0000	0
0.1710	0.0087	25.493	- 0.67	0.9715	0.9923	- 30
0.2706	0.0159	22.682	0.41	0.9907	0.9871	- 31
0.3975	0.0281	18.785	- 0.04	0.9971	0.9842	- 28
0.5352	0.0478	14.829	0.32	0.9959	0.9853	- 24
0.6549	0.0760	11.237	- 0.55	0.9950	0.9865	- 21
0.7852	0.1370	7.503	0.32	0.9966	0.9821	- 17
0.9440	0.4275	2.865	- 0.08	0.9996	0.9611	- 7
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.9485	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	45.314	0.00	0.9150	1.0000	0
0.1710	0.0104	37.345	- 0.62	0.9863	0.9941	- 19
0.2706	0.0187	33.290	0.43	1.0007	0.9902	- 19
0.3975	0.0328	27.629	- 0.11	1.0037	0.9890	- 14
0.5352	0.0553	21.929	0.31	0.9996	0.9927	- 10
0.6549	0.0869	16.744	- 0.48	0.9965	0.9972	- 9
0.7852	0.1544	11.299	0.27	0.9965	0.9966	- 9
0.9440	0.4621	4.493	- 0.07	0.9995	0.9743	- 5
1.0000	1.0000	2.194	0.00	1.0000	0.9572	0

$T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	64.410	0.00	0.9490	1.0000	0
0.1710	0.0123	53.244	-0.57	1.0004	0.9959	-9
0.2706	0.0218	47.550	0.44	1.0097	0.9934	-6
0.3975	0.0379	39.568	-0.15	1.0091	0.9940	-1
0.5352	0.0633	31.560	0.29	1.0023	1.0000	3
0.6549	0.0986	24.272	-0.41	0.9974	1.0071	2
0.7852	0.1728	16.541	0.23	0.9963	1.0093	-3
0.9440	0.4959	6.850	-0.06	0.9994	0.9851	-4
1.0000	1.0000	3.585	0.00	1.0000	0.9641	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	89.356	0.00	0.9818	1.0000	0
0.1710	0.0142	74.088	-0.52	1.0137	0.9975	1
0.2706	0.0252	66.282	0.44	1.0177	0.9966	6
0.3975	0.0435	55.320	-0.17	1.0132	0.9990	13
0.5352	0.0719	44.326	0.26	1.0039	1.0071	15
0.6549	0.1110	34.323	-0.33	0.9977	1.0163	12
0.7852	0.1929	23.608	0.19	0.9960	1.0201	3
0.9440	0.5286	10.178	-0.05	0.9993	0.9933	-3
1.0000	1.0000	5.674	0.00	1.0000	0.9688	0

Tableau 1.23 :

Pressions de vapeur expérimentales P_{exp} écarts relatifs $\delta P/P$, coefficients d'activité γ_1 , γ_2 , composition y_1 (calculée) de la phase vapeur et enthalpie libre molaire d'excès G^E .

cyclohexanone (1) + 1,1,2-trichloroethane (2)						
x_1	y_1	$P_{\text{exp}}/\text{KPa}$	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 263.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.319	0.00	0.2762	1.0000	0
0.1570	0.0099	0.258	-2.33	0.3612	0.9746	-397
0.2586	0.0241	0.226	1.72	0.4507	0.9191	-587
0.3959	0.0671	0.163	-0.52	0.6050	0.7958	-737
0.5040	0.1376	0.124	0.24	0.7369	0.6773	-759
0.7530	0.4898	0.068	-0.26	0.9602	0.4400	-510
0.8792	0.7355	0.055	0.25	0.9966	0.3762	-265
1.0000	1.0000	0.046	0.00	1.0000	0.3672	0
$T = 273.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.645	0.00	0.3141	1.0000	0
0.1570	0.0113	0.535	-0.61	0.3838	0.9796	-380
0.2586	0.0267	0.460	0.91	0.4687	0.9290	-569
0.3959	0.0726	0.338	-0.70	0.6206	0.8096	-718
0.5040	0.1469	0.260	0.30	0.7521	0.6919	-741
0.7530	0.5012	0.146	-0.01	0.9696	0.4584	-490
0.8792	0.7373	0.120	0.02	0.9998	0.4039	-249
1.0000	1.0000	0.100	0.00	1.0000	0.4167	0

$T = 283.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	1.229	0.00	0.3508	1.0000	0
0.1570	0.0126	1.038	0.58	0.4069	0.9836	- 365
0.2586	0.0296	0.883	0.34	0.4877	0.9372	- 550
0.3959	0.0784	0.657	- 0.79	0.6365	0.8224	- 699
0.5040	0.1560	0.512	0.33	0.7662	0.7067	- 721
0.7530	0.5110	0.298	- 0.16	0.9766	0.4778	- 471
0.8792	0.7395	0.245	0.20	1.0021	0.4306	- 235
1.0000	1.0000	0.206	0.00	1.0000	0.4614	0

 $T = 293.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.223	0.00	0.3860	1.0000	0
0.1570	0.0144	1.900	1.35	0.4305	0.9867	- 350
0.2586	0.0327	1.606	- 0.05	0.5076	0.9442	- 531
0.3959	0.0845	1.212	- 0.83	0.6527	0.8344	- 678
0.5040	0.1650	0.954	0.34	0.7795	0.7217	- 700
0.7530	0.5195	0.569	0.27	0.9818	0.4981	- 453
0.8792	0.7420	0.472	- 0.31	1.0036	0.4565	- 223
1.0000	1.0000	0.397	0.00	1.0000	0.5011	0

 $T = 298.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	2.935	0.00	0.4030	1.0000	0
0.1570	0.0153	2.521	1.60	0.4424	0.9880	- 342
0.2586	0.0343	2.128	- 0.19	0.5178	0.9472	- 521
0.3959	0.0876	1.617	- 0.83	0.6609	0.8401	- 667
0.5040	0.1694	1.280	0.35	0.7858	0.7292	- 689
0.7530	0.5233	0.773	0.31	0.9837	0.5084	- 444
0.8792	0.7434	0.644	- 0.34	1.0041	0.4692	- 217
1.0000	1.0000	0.544	0.00	1.0000	0.5191	0

 $T = 303.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	3.834	0.00	0.4195	1.0000	0
0.1570	0.0162	3.307	1.79	0.4544	0.9891	- 335
0.2586	0.0360	2.790	- 0.30	0.5282	0.9500	- 512
0.3959	0.0908	2.133	- 0.83	0.6691	0.8457	- 656
0.5040	0.1737	1.698	0.34	0.7920	0.7367	- 678
0.7530	0.5268	1.039	0.33	0.9854	0.5190	- 436
0.8792	0.7448	0.868	- 0.37	1.0044	0.4817	- 212
1.0000	1.0000	0.735	0.00	1.0000	0.5358	0

$T = 313.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	6.347	0.00	0.4510	1.0000	0
0.1570	0.0182	5.505	1.98	0.4787	0.9908	- 321
0.2586	0.0397	4.651	- 0.44	0.5494	0.9549	- 492
0.3959	0.0973	3.600	- 0.80	0.6856	0.8562	- 633
0.5040	0.1824	2.895	0.33	0.8040	0.7516	- 655
0.7530	0.5333	1.815	0.36	0.9877	0.5405	- 419
0.8792	0.7476	1.525	- 0.39	1.0048	0.5061	- 203
1.0000	1.0000	1.295	0.00	1.0000	0.5656	0

 $T = 323.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	10.128	0.00	0.4801	1.0000	0
0.1570	0.0203	8.811	1.97	0.5033	0.9921	- 307
0.2586	0.0435	7.476	- 0.49	0.5712	0.9589	- 472
0.3959	0.1040	5.853	- 0.75	0.7023	0.8661	- 609
0.5040	0.1910	4.755	0.31	0.8154	0.7665	- 630
0.7530	0.5390	3.047	0.36	0.9891	0.5626	- 403
0.8792	0.7505	2.574	- 0.39	1.0048	0.5298	- 195
1.0000	1.0000	2.194	0.00	1.0000	0.5907	0

 $T = 333.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	15.639	0.00	0.5068	1.0000	0
0.1570	0.0225	13.619	1.80	0.5280	0.9928	- 294
0.2586	0.0476	11.628	- 0.46	0.5935	0.9621	- 453
0.3959	0.1110	9.201	- 0.68	0.7190	0.8753	- 584
0.5040	0.1994	7.550	0.28	0.8263	0.7812	- 605
0.7530	0.5440	4.938	0.33	0.9896	0.5852	- 388
0.8792	0.7535	4.190	- 0.36	1.0044	0.5529	- 187
1.0000	1.0000	3.585	0.00	1.0000	0.6112	0

 $T = 343.15\text{ K}$

0.0000	0.0000	23.446	0.00	0.5306	1.0000	0
0.1570	0.0250	20.405	1.51	0.5528	0.9931	- 282
0.2586	0.0520	17.560	- 0.38	0.6163	0.9645	- 433
0.3959	0.1182	14.037	- 0.60	0.7360	0.8838	- 559
0.5040	0.2078	11.628	0.24	0.8369	0.7957	- 579
0.7530	0.5484	7.751	0.29	0.9893	0.6084	- 373
0.8792	0.7565	6.605	- 0.32	1.0044	0.5754	- 181
1.0000	1.0000	5.674	0.00	1.0000	0.6274	0

Tableau 1.24 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système butan-2-one (1) + 1,2-dichloroethane (2)

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$
263.15	- 0.4790 0.0129	- 0.0686 0.0291	0.1092 0.0586
273.15	- 0.4516 0.0081	- 0.0426 0.0184	0.0925 0.0372
283.15	- 0.4258 0.0048	- 0.0239 0.0108	0.0793 0.0220
293.15	- 0.4013 0.0026	- 0.0111 0.0059	0.0687 0.0121
298.15	- 0.3895 0.0020	- 0.0066 0.0045	0.0641 0.0091
303.15	- 0.3779 0.0016	- 0.0031 0.0037	0.0600 0.0076
313.15	- 0.3555 0.0015	0.0011 0.0035	0.0529 0.0072
323.15	- 0.3341 0.0016	0.0022 0.0037	0.0470 0.0075
333.15	- 0.3135 0.0015	0.0009 0.0035	0.0420 0.0072
343.15	- 0.2938 0.0014	- 0.0024 0.0032	0.0378 0.0066

Tableau 1.25 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *butan-2-one (1) + 1,1-dichloroethane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 (σA_2)	A_3 (σA_3)
263.15	- 0.5354 0.0046	0.0696 0.0091	0.0274 0.0171
273.15	- 0.4896 0.0035	0.0605 0.0071	0.0363 0.0134
283.15	- 0.4489 0.0030	0.0523 0.0062	0.0417 0.0117
293.15	- 0.4090 0.0051	0.0637 0.0106	0.0801 0.0198
298.15	- 0.3956 0.0030	0.0415 0.0062	0.0440 0.0117
303.15	- 0.3796 0.0031	0.0383 0.0064	0.0435 0.0122
313.15	- 0.3498 0.0033	0.0324 0.0071	0.0406 0.0135
323.15	- 0.3226 0.0037	0.0272 0.0080	0.0357 0.0153

Tableau 1.26 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *butan-2-one (1) + 1,1,2-trichloroethane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
263.15	- 1.0587 0.0055	- 0.0326 0.0108	0.0401 0.0198	0.0579 0.0368
273.15	- 0.9743 0.0048	- 0.0273 0.0097	0.0362 0.0177	0.0443 0.0328
283.15	- 0.8971 0.0043	- 0.0226 0.0088	0.0328 0.0159	0.0351 0.0293
293.15	- 0.8262 0.0038	- 0.0185 0.0080	0.0294 0.0145	0.0295 0.0266
298.15	- 0.7928 0.0036	- 0.0167 0.0078	0.0277 0.0140	0.0278 0.0256
303.15	- 0.7606 0.0035	- 0.0151 0.0076	0.0261 0.0136	0.0268 0.0248
313.15	- 0.6998 0.0033	- 0.0124 0.0074	0.0226 0.0132	0.0266 0.0241
323.15	- 0.6430 0.0033	- 0.0104 0.0076	0.0191 0.0135	0.0284 0.0245
333.15	- 0.5899 0.0035	- 0.0091 0.0081	0.0154 0.0143	0.0318 0.0260
343.15	- 0.5401 0.0037	- 0.0085 0.0089	0.0115 0.0156	0.0366 0.0283

Tableau 1.27 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *butan-2-one (1) + 1,1,1- trichloroethane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
263.15	0.1135 0.0099	0.0051 0.0386	- 0.0245 0.0435	0.0162 0.1003
273.15	0.1213 0.0111	0.0193 0.0439	- 0.0381 0.0496	- 0.00006 0.1139
283.15	0.1288 0.0116	0.0316 0.0465	- 0.0466 0.0528	- 0.0202 0.1205
293.15	0.1358 0.0116	0.0422 0.0468	- 0.0511 0.0534	- 0.0427 0.1211
298.15	0.1391 0.0114	0.0469 0.0462	- 0.0520 0.0529	- 0.0544 0.1194
303.15	0.1423 0.0112	0.0511 0.0451	- 0.0522 0.0519	- 0.0662 0.1167
313.15	0.1482 0.0104	0.0584 0.0420	- 0.0508 0.0486	- 0.0896 0.1086
323.15	0.1535 0.0093	0.0641 0.0378	- 0.0475 0.0442	- 0.1120 0.0977
333.15	0.1583 0.0822	0.0682 0.0330	- 0.0428 0.0390	- 0.1327 0.0856
343.15	0.1625 0.0071	0.0708 0.0284	- 0.0371 0.0339	- 0.1513 0.0737

Tableau 1.28 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *butan-2-one (1) + 1,1,2,2- tétrachloroethane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$	A_5 $\sigma(A_5)$
263.15	- 1.9675 0.0177	- 0.0964 0.0191	0.2153 0.0329	0.0456 0.0616	- 0.0437 0.1268
273.15	- 1.8047 0.0165	- 0.0781 0.0180	0.1665 0.0316	0.0614 0.0589	- 0.0354 0.1208
283.15	- 1.6527 0.0155	- 0.0652 0.0172	0.1313 0.0309	0.0673 0.0574	- 0.0284 0.1170
293.15	- 1.5110 0.0145	- 0.0571 0.0163	0.1072 0.0299	0.0646 0.0553	- 0.0219 0.1121
298.15	- 1.4420 0.0139	- 0.0546 0.0158	0.0988 0.0292	0.0604 0.0539	- 0.0187 0.1090
303.15	- 1.3764 0.0133	- 0.0532 0.0152	0.0925 0.0283	0.0545 0.0523	- 0.0153 0.1055
313.15	- 1.2500 0.0120	- 0.0530 0.0140	0.0859 0.0265	0.0381 0.0489	- 0.0080 0.0979
323.15	- 1.1304 0.0109	- 0.0562 0.0129	0.0862 0.0248	0.0161 0.0460	- 0.0007 0.0914
333.15	- 1.0117 0.0103	- 0.0623 0.0124	0.0923 0.0242	- 0.0107 0.0449	0.0079 0.0885
343.15	- 0.9091 0.0104	- 0.0710 0.0127	0.1036 0.0252	- 0.0419 0.0470	0.0174 0.0918

Tableau 1.29 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *butan-2-one (1) + pentachloroethane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$	A_5 $\sigma(A_5)$
263.15	- 0.7080 0.0511	- 0.2424 0.0539	0.3577 0.1440	- 0.0012 0.1565	0.2775 0.4385
273.15	- 0.5787 0.0389	- 0.2554 0.0414	0.2752 0.1110	- 0.0330 0.1207	0.4213 0.3370
283.15	- 0.4668 0.0310	- 0.2625 0.0333	0.2141 0.0898	- 0.0560 0.0977	0.5190 0.2717
293.15	- 0.3694 0.0265	- 0.2648 0.0287	0.1703 0.0776	- 0.0720 0.0845	0.5797 0.2342
298.15	- 0.3254 0.0251	- 0.2644 0.0273	0.1539 0.0741	- 0.0780 0.0806	0.5985 0.2231
303.15	- 0.2843 0.0241	- 0.2631 0.0264	0.1406 0.0717	- 0.0824 0.0780	0.6106 0.2157
313.15	- 0.2096 0.0229	- 0.2584 0.0255	0.1224 0.0695	- 0.0884 0.0755	0.6175 0.2082
323.15	- 0.1438 0.0225	- 0.2511 0.0252	0.1134 0.0692	- 0.0908 0.0752	0.6048 0.2067
333.15	- 0.0856 0.0224	- 0.2418 0.0255	0.1122 0.0701	- 0.0904 0.0762	0.5763 0.2088
343.15	- 0.0340 0.0226	- 0.2309 0.0261	0.1172 0.0722	- 0.0877 0.0783	0.5350 0.2143

Tableau 1.30 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one (1) + 1,2- dichloroethane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
263.15	- 0.5102 0.0090	0.0815 0.0217	- 0.0827 0.0365	0.0702 0.0644
273.15	- 0.5038 0.0090	0.0817 0.0217	- 0.0695 0.0363	0.0513 0.0644
283.15	- 0.4954 0.0093	0.0822 0.0222	- 0.0631 0.0368	0.0375 0.0657
293.15	- 0.4859 0.0096	0.0832 0.0228	- 0.0620 0.0373	0.0281 0.0670
298.15	- 0.4808 0.0097	0.0840 0.0229	- 0.0628 0.0374	0.0249 0.0674
303.15	- 0.4756 0.0097	0.0851 0.0230	- 0.0644 0.0374	0.0228 0.0676
313.15	- 0.4649 0.0098	0.0881 0.0231	- 0.0693 0.0372	0.0216 0.0675
323.15	- 0.4540 0.0097	0.0924 0.0230	- 0.0757 0.0366	0.0243 0.0669
333.15	- 0.4429 0.0096	0.0983 0.0228	- 0.0827 0.0359	0.0310 0.0660
343.15	- 0.4318 0.0095	0.1057 0.0225	- 0.0896 0.0352	0.0417 0.0651
353.15	- 0.4206 0.0094	0.1150 0.0225	- 0.0959 0.0347	0.0564 0.0645

Tableau 1.31 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standardts $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one (1) + 1,3- dichloropropane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
273.15	- 0.1899 0.0131	- 0.3148 0.0229	0.2065 0.0570	- 1.0155 0.1230
283.15	- 0.2363 0.0073	- 0.2776 0.0135	0.1548 0.0318	- 0.8138 0.0682
293.15	- 0.2683 0.0141	- 0.2504 0.0274	0.1165 0.0616	- 0.6566 0.1320
298.15	- 0.2794 0.0173	- 0.2393 0.0344	0.1020 0.0753	- 0.5922 0.1615
303.15	- 0.2875 0.0199	- 0.2292 0.0403	0.0904 0.0864	- 0.5361 0.1851
313.15	- 0.2955 0.0233	- 0.2111 0.0488	0.0756 0.1004	- 0.4453 0.2152
323.15	- 0.2937 0.0244	- 0.1941 0.0530	0.0712 0.1050	- 0.3786 0.2251
333.15	- 0.2836 0.0237	- 0.1767 0.0527	0.0764 0.1016	- 0.3312 0.2180
343.15	- 0.2665 0.0213	- 0.1580 0.0487	0.0903 0.0917	- 0.2994 0.1968
353.15	- 0.2436 0.0175	- 0.1376 0.0414	0.1121 0.0763	- 0.2801 0.1639

Tableau 1.32 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one (1) + 1,4- dichlorobutane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
283.15	- 0.2559 0.0297	- 0.0085 0.1067	0.2635 0.1220	0.0389 0.2644
293.15	- 0.2313 0.0245	- 0.0256 0.0904	0.1992 0.1034	0.0186 0.2250
298.15	- 0.2197 0.0222	- 0.0337 0.0827	0.1744 0.0946	0.0185 0.2076
303.15	- 0.2086 0.0200	- 0.0419 0.0755	0.1538 0.0865	0.0247 0.1904
313.15	- 0.1872 0.0165	- 0.0593 0.0632	0.1229 0.0727	0.0553 0.1609
323.15	- 0.1669 0.0143	- 0.0783 0.0554	0.1032 0.0640	0.1074 0.1425
333.15	- 0.1475 0.0139	- 0.0990 0.0544	0.0920 0.0633	0.1775 0.1415
343.15	- 0.1287 0.0155	- 0.1210 0.0611	0.0870 0.0718	0.2618 0.1607
353.15	- 0.1107 0.0187	- 0.1438 0.0739	0.0871 0.0878	0.3568 0.1970

Tableau 1.33 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one (1) + 1,6- dichlorohexane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$
283.15	0.0341 0.0268	0.0091 0.0574
293.15	0.0274 0.0214	- 0.0112 0.0461
298.15	0.0249 0.0196	- 0.0155 0.0422
303.15	0.0226 0.0180	- 0.0164 0.0388
313.15	0.0178 0.0149	- 0.0090 0.0321
323.15	0.0113 0.0116	0.0094 0.0249
333.15	0.0012 0.0091	0.0378 0.0194
343.15	- 0.0142 0.0108	0.0757 0.0230
353.15	- 0.0370 0.0179	0.1232 0.0378

Tableau 1.34 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one* (1) + *1,1,1-trichloroethane* (2)

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$	A_5 $\sigma(A_5)$
273.15	- 0.4093 0.0166	- 0.0020 0.0413	- 0.0802 0.0870	- 0.0726 0.1060	- 0.3816 0.1816
283.15	- 0.3743 0.0099	- 0.0240 0.0246	- 0.1612 0.0522	- 0.1131 0.0630	- 0.2263 0.1085
293.15	- 0.3419 0.0131	- 0.0244 0.0319	- 0.2152 0.0681	- 0.1368 0.0816	- 0.1078 0.1412
298.15	- 0.3264 0.0155	- 0.0235 0.0377	- 0.2337 0.0806	- 0.1425 0.0963	- 0.0587 0.1669
303.15	- 0.3114 0.0177	- 0.0218 0.0429	- 0.2473 0.0919	- 0.1442 0.1095	- 0.0148 0.1902
313.15	- 0.2824 0.0210	- 0.0159 0.0505	- 0.2617 0.1086	- 0.1354 0.1288	0.0615 0.2244
323.15	- 0.2547 0.0227	- 0.0067 0.0543	- 0.2614 0.1171	- 0.1105 0.1384	0.1284 0.2419
333.15	- 0.2279 0.0230	0.0058 0.0547	- 0.2487 0.1186	- 0.0694 0.1396	0.1915 0.2449
343.15	- 0.2023 0.0221	0.0216 0.0525	- 0.2255 0.1142	- 0.0122 0.1338	0.2550 0.2358

Tableau 1.35 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one (1) + 1,1,2-trichloroethane (2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$	A_5 $\sigma(A_5)$
273.15	- 0.8408 0.0873	- 0.0329 0.1104	0.2377 0.2262	0.3419 0.5075	0.5608 0.7761
283.15	- 0.8087 0.0798	- 0.0421 0.1056	0.2205 0.2210	0.2673 0.4876	0.4651 0.7474
293.15	- 0.7745 0.0727	- 0.0475 0.1006	0.2035 0.2143	0.2090 0.4653	0.3888 0.7152
298.15	- 0.7567 0.0692	- 0.0489 0.0980	0.1950 0.2106	0.1852 0.4534	0.3573 0.6981
303.15	- 0.7387 0.0659	- 0.0495 0.0954	0.1864 0.2066	0.1648 0.4412	0.3299 0.6805
313.15	- 0.7021 0.0595	- 0.0483 0.0900	0.1690 0.1980	0.1330 0.4160	0.2865 0.6443
323.15	- 0.6650 0.0536	- 0.0445 0.0846	0.1511 0.1886	0.1119 0.3901	0.2570 0.6069
333.15	- 0.6275 0.0480	- 0.0381 0.0792	0.1325 0.1788	0.1003 0.3638	0.2403 0.5688
343.15	- 0.5903 0.0429	- 0.0297 0.0737	0.1129 0.1684	0.0968 0.3374	0.2352 0.5303
353.15	- 0.5534 0.0381	- 0.0193 0.0682	0.0923 0.1577	0.1006 0.3109	0.2409 0.4914

Tableau 1.36 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one(1)+1,1,2,2-tétrachloroethane(2)*

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
273.15	- 1.7113 0.0198	- 0.0666 0.0625	0.7323 0.0616	- 0.1817 0.1371
283.15	- 1.6262 0.0134	- 0.1595 0.0432	0.5453 0.0431	- 0.0293 0.0949
293.15	- 1.5350 0.0093	- 0.2142 0.0307	0.4031 0.0309	0.0841 0.0674
298.15	- 1.4892 0.0079	- 0.2288 0.0264	0.3458 0.0267	0.1271 0.0580
303.15	- 1.4424 0.0070	- 0.2359 0.0236	0.2963 0.0240	0.1616 0.0520
313.15	- 1.3479 0.0068	- 0.2294 0.0232	0.2177 0.0238	0.2058 0.0512
323.15	- 1.2533 0.0082	- 0.1983 0.0284	0.1620 0.0294	0.2186 0.0629
333.15	- 1.1597 0.0102	- 0.1460 0.0360	0.1256 0.0375	0.2011 0.0798
343.15	- 1.0683 0.0122	- 0.0744 0.0435	0.1054 0.0456	0.1547 0.0967
353.15	- 0.9800 0.0138	- 0.0130 0.0496	0.0993 0.0525	0.0808 0.1109

Tableau 1.37 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système *heptan-2-one* (1) + *pentachloroethane* (2)

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$
273.15	– 0.8735 0.1009	0.7488 0.3016	0.4601 0.5199
283.15	– 0.7792 0.0904	0.6034 0.2857	0.2560 0.4940
293.15	– 0.6967 0.0814	0.4937 0.2698	0.0911 0.4688
298.15	– 0.6593 0.0774	0.4506 0.2616	0.0229 0.4561
303.15	– 0.6242 0.0737	0.4147 0.2531	– 0.0358 0.4431
313.15	– 0.5602 0.0671	0.3624 0.2354	– 0.1263 0.4159
323.15	– 0.5037 0.0613	0.3327 0.2163	– 0.1827 0.3865
333.15	– 0.4538 0.0560	0.3218 0.1962	– 0.2082 0.3552
343.15	– 0.4096 0.0511	0.3259 0.1759	– 0.2067 0.3224
353.15	– 0.3706 0.0465	0.3414 0.1555	– 0.1823 0.2890

Tableau 138 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système cyclohexanone (1) + 1,2-dichloroethane (2)

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$	A_5 $\sigma(A_5)$
263.15	- 0.7997 0.0038	0.0689 0.0057	0.1690 0.0166	0.0729 0.0141	- 0.2493 0.0402
273.15	- 0.7481 0.0025	0.0694 0.0038	0.1599 0.0111	0.0979 0.0094	- 0.1966 0.0268
283.15	- 0.7010 0.0019	0.0696 0.0029	0.1519 0.0086	0.1137 0.0072	- 0.1577 0.0206
293.15	- 0.6582 0.0018	0.0694 0.0027	0.1449 0.0080	0.1218 0.0067	- 0.1303 0.0192
298.15	- 0.6384 0.0018	0.0692 0.0027	0.1417 0.0081	0.1234 0.0068	- 0.1205 0.0192
303.15	- 0.6195 0.0018	0.0689 0.0027	0.1388 0.0081	0.1235 0.0068	- 0.1129 0.0194
313.15	- 0.5844 0.0017	0.0682 0.0027	0.1337 0.0081	0.1196 0.0068	- 0.1040 0.0194
323.15	- 0.5528 0.0017	0.0672 0.0027	0.1294 0.0081	0.1110 0.0068	- 0.1025 0.0192
333.15	- 0.5242 0.0017	0.0659 0.0027	0.1260 0.0084	0.0981 0.0070	- 0.1075 0.0197
343.15	- 0.4984 0.0019	0.0645 0.0031	0.1234 0.0095	0.0815 0.0078	- 0.1183 0.0221
353.15	- 0.4752 0.0023	0.0629 0.0038	0.1217 0.0117	0.0615 0.0097	- 0.1342 0.0272

Tableau 1.39 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système cyclohexanone(1)+1,1,1-trichloroethane (2)

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
263.15	- 0.1754 0.0099	- 0.0029 0.0231	- 0.0408 0.0336	0.1187 0.0530
273.15	- 0.1459 0.0089	0.0109 0.0205	- 0.0476 0.0299	0.0882 0.0473
283.15	- 0.1167 0.0082	0.0196 0.0189	- 0.0514 0.0274	0.0635 0.0435
293.15	- 0.0887 0.0078	0.0242 0.0178	- 0.0531 0.0257	0.0433 0.0410
298.15	- 0.0753 0.0760	0.0251 0.0173	- 0.0533 0.0250	0.0347 0.0399
303.15	- 0.0623 0.0074	0.0253 0.0169	- 0.0532 0.0244	0.0270 0.0390
313.15	- 0.0378 0.0071	0.0233 0.0161	- 0.0523 0.0232	0.0140 0.0372
323.15	- 0.0156 0.0068	0.0189 0.0153	- 0.0507 0.0220	0.0037 0.0354
333.15	0.0043 0.0064	0.0122 0.0144	- 0.0488 0.0207	- 0.0042 0.0334
343.15	0.0217 0.0060	0.0035 0.0135	- 0.0467 0.0192	- 0.1010 0.0313

Tableau 1.40 :

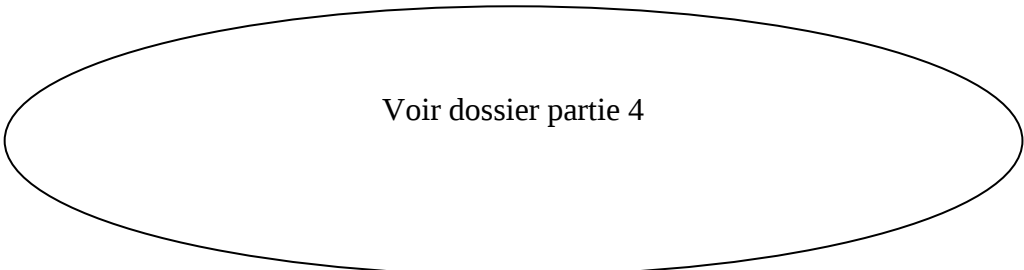
Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système cyclohexanone(1) + 1,1,2-trichloroethane (2)

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$
263.15	- 1.3890 0.0378	0.1424 0.0563	0.2453 0.1206
273.15	- 1.3065 0.0172	0.1413 0.0255	0.2899 0.0549
283.15	- 1.2270 0.0147	0.1370 0.0216	0.3164 0.0467
293.15	- 1.1150 0.0222	0.1305 0.0376	0.3292 0.0707
298.15	- 1.1113 0.0255	0.1266 0.0374	0.3313 0.0812
303.15	- 1.0774 0.0280	0.1224 0.0412	0.3311 0.0894
313.15	- 1.0073 0.0308	0.1133 0.0453	0.3242 0.0986
323.15	- 0.9400 0.0308	0.1036 0.0455	0.3099 0.0991
333.15	- 0.8754 0.0285	0.0936 0.0423	0.2894 0.0921
343.15	- 0.8133 0.0243	0.0838 0.0363	0.2633 0.0791

Tableau 1.41 :

Coefficients A_i du polynôme de lissage (équ.1.3) des enthalpies libres molaires d'excès et déviations standards $\sigma(A_i)$ du système cyclohexanone (1) + 1,1,2,2-tétrachloroethane (2)

T/K	A_1 $\sigma(A_1)$	A_2 $\sigma(A_2)$	A_3 $\sigma(A_3)$	A_4 $\sigma(A_4)$
283.15	- 2.0845 0.0407	- 0.2880 0.1066	0.4459 0.1212	1.6500 0.2143
293.15	- 1.9543 0.0302	- 0.1364 0.0828	0.4441 0.0899	1.2802 0.1644
298.15	- 1.8917 0.0279	- 0.0805 0.0780	0.4404 0.0831	1.1348 0.1541
303.15	- 1.8304 0.2674	- 0.0368 0.0763	0.4352 0.0800	1.1014 0.1502
313.15	- 1.7113 0.0263	0.0162 0.0779	0.4213 0.0798	0.8409 0.1530
323.15	- 1.5966 0.0273	0.0281 0.0837	0.4041 0.0846	0.7519 0.1646
333.15	- 1.4862 0.0299	0.0045 0.9469	0.3849 0.0953	0.7386 0.1872
343.15	- 1.3806 0.0346	- 0.0492 0.1126	0.3643 0.1139	0.7926 0.2244



Voir dossier partie 4

1.4 DETERMINATION DES ENTHALPIES MOLAIRES D'EXCES :

1.4.1 principe de la méthode :

Pour effectuer nos mesures de chaleurs de mélange pour tous les systèmes étudiés, nous avons utilisé un dispositif à flux type C-80 (SETARAM, Lyon France) de commerce disponible dans notre laboratoire.

Le dispositif de mesure qu'on a utilisé permet d'enregistrer en fonction du temps, le flux de chaleur total, perdu ou absorbé par le système sous la forme d'une force électromotrice qui lui est toujours proportionnelle. Ainsi nous pouvons mesurer la chaleur dégagée ou absorbée par le mélange.

1.4.2 Appareillage :

Ce dispositif (calorimètre), décrit dans un précédent travail [42] est constitué :

- d'un bloc calorimétrique (figure III) comportant deux puits identiques où l'on introduit deux cellules (référence et mesure) en acier inoxydable composées chacune de deux compartiments, contenant chacun une quantité donnée de liquide. Les effets thermiques lors du mélange sont transmis par des thermocouples disposés en série entre les parois internes des puits et la paroi externe du bloc. Les liquides (1) et (2) dans la cellule de mesure peuvent être mélangés grâce à un dispositif à retournement.
- d'une armoire électronique contenant un nanovoltmètre, un intégrateur ITC qui est associé à des compteurs imprimantes adaptés, il assure l'enregistrement numérique des données expérimentales. Pour cela, l'aire est traduite en nombre de points sur l'imprimante.

L'enthalpie molaire d'excès d'un échantillon est donnée par la relation :

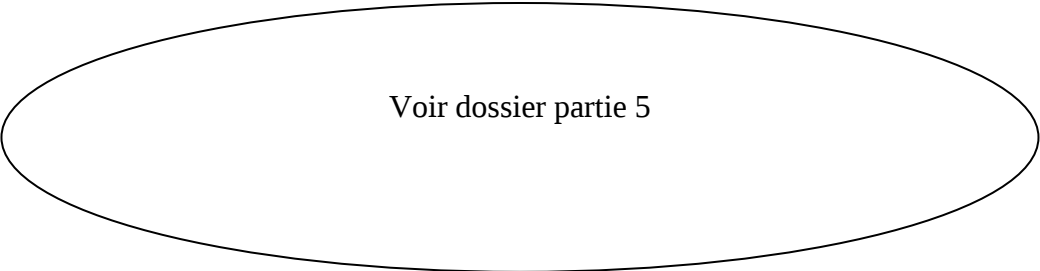
$$H^E = k N / m \quad \text{où:}$$

K est la constante d'étalonnage déterminée par effet de Joule

N est le nombre de points donné par l'imprimante

m est le nombre de moles total dans le mélange

La valeur obtenue de K est de l'ordre de $4,055.10^{-3}$ Joules /point.



Voir dossier partie 5

La cellule de référence contenant un produit pur du binaire à étudier est placée dans l'un des puits du calorimètre. Dans l'autre puit est introduit la cellule de mesure contenant les deux constituants. L'un des constituants est placé dans la partie inférieure de la cellule. L'autre dans la partie supérieure. La cellule de mesure est représentée sur la figure (IV) .

Les deux parties sont séparées par un opercule. L'étanchéité est assurée par du mercure. La masse de la cellule de référence doit être voisine à celle de mesure. Le dispositif de retournement est déclenché une fois l'équilibre thermique établi. Ainsi nous obtenons un thermogramme qui correspond à la chaleur mise en jeu lors du mélange des deux constituants. L'équilibre thermique correspond à une bonne stabilité de la ligne de base.

1.4.3 Résultats expérimentaux :

Le calorimètre a été testé sur le mélange benzène (1) + cyclohexane (2). L'écart entre nos valeurs expérimentales et celles publiées par Marsh (11) n'excède pas 3%. Nous avons mesuré à 303,15K, les enthalpies molaires d'excès des mélanges suivants :

Butan-2-one + (1,1-dichloroethane ; 1,2-dichloroethane ; 1,1,1-trichloroethane ; 1,1,2-trichloroethane ; 1,1,2,2-tétrachloroethane ; pentachloroethane).

Heptan-2-one + (1,2-dichloroethane ; 1,1,1-trichloroethane ; 1,1,2-trichloroethane ; 1,1,2,2-tétrachloroethane ; pentachloroethane ; 1,3-dichloropropane ; 1,4-dichlorobutane ; 1,6-dichlorohexane).

Cyclohexanone + (1,2-dichloroethane ; 1,1,1-trichloroethane ; 1,1,2-trichloroethane ; 1,1,2,2-tétrachloroethane ; pentachloroethane).

Les courbes expérimentales sont représentées sur les figures (1.37 à 1.41) et les valeurs sont rassemblées dans les tableaux (1.42 à 1.60). Les enthalpies molaires d'excès expérimentales, des systèmes binaires étudiés, ont été lissées à l'équation de Redlich-Kister [13]

$$H^E / J.mole^{-1} = x_1 x_2 \sum_{i=1}^{i=p} A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (1.8)$$

La déviation standard est donnée par :

$$\sigma(H^E) = \left[\sum_i (H_{i(exp)}^E - H_{i(cal)}^E)^2 / (n - p) \right]^{1/2} \quad (1.9)$$

avec n = nombre de mesures
 p = nombre de paramètres

Les valeurs des paramètres lissés, A_i , et les déviations standards $\sigma(H^E)$ sont réunies dans le tableau (1.61)

Tableau 1.42 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E à $T=303,15$ K du système :
butan-2-one (1) + 1,2- dichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1000	- 121	0.6250	- 418
0.1680	- 198	0.6900	- 409
0.2660	- 300	0.7570	- 346
0.3630	- 362	0.8150	- 287
0.5060	- 424	0.9000	- 186

Tableau 1.43 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E à $T=303,15$ K du système :
butan-2-one (1) + 1,1- dichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1000	- 211	0.6120	- 575
0.1990	- 390	0.7100	- 437
0.2990	- 547	0.7990	- 296
0.5080	- 668	0.8460	- 226
0.5580	- 660		

Tableau 1.44 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E à $T=303,15$ K du système :
butan-2-one (1) + 1,1,2- trichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.0820	- 331	0.4650	- 1191
0.1500	- 571	0.6120	- 1191
0.1810	- 680	0.7050	- 1024
0.2490	- 877	0.8470	- 634
0.3610	- 1078	0.9040	- 417

Tableau 1.45 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E à $T=303,15$ K du système :
butan-2-one (1) + 1,1,1- trichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1650	- 42	0.6270	- 109
0.2010	- 56	0.7200	- 96
0.3090	- 83	0.8100	- 76
0.4330	- 105	0.9020	- 36
0.5040	- 116		

Tableau 1.46 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
butan-2-one (1) + 1,1,2,2- tétrachloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1390	- 860	0.5300	- 2410
0.2100	- 1280	0.6020	- 2276
0.2560	- 1527	0.6990	- 1958
0.3030	- 1782	0.8070	- 1415
0.3740	- 2120	0.8560	- 1120

Tableau 1.47 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système
butan-2-one (1) + pentachloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.0750	- 301	0.5810	- 1360
0.1860	- 812	0.6790	- 1180
0.2980	- 1200	0.7970	- 930
0.3920	- 1420	0.8620	- 708
0.5000	- 1440	0.9000	- 550

Tableau 1.48 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + 1,2- dichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1510	- 75	0.4900	- 354
0.2056	- 135	0.5980	- 336
0.2920	- 243	0.7000	- 271
0.3500	- 297	0.8125	- 195
0.3900	- 330	0.8502	- 161
0.4300	- 336	0.9001	- 110

Tableau 1.49 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + 1,3- dichloropropane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1011	- 29	0.4960	- 169
0.1962	- 64	0.5518	- 167
0.2481	- 88	0.6008	- 165
0.2983	- 109	0.7949	- 128
0.3870	- 143	0.8331	- 111

Tableau 1.50 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + 1,4- dichlorobutane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.0981	- 32	0.5520	- 163
0.2191	- 76	0.6585	- 165
0.2939	- 105	0.7417	- 150
0.3491	- 123	0.8040	- 129
0.4050	- 138	0.8839	- 90
0.4492	- 147	0.9579	- 37
0.5230	- 159		

Tableau 1.51 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + 1,6- dichlorohexane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1024	- 12	0.6250	- 70
0.1601	- 20	0.7069	- 68
0.1979	- 26	0.7981	- 57
0.2923	- 40	0.8500	- 48
0.4023	- 55	0.9014	- 34
0.4945	- 64	0.9215	- 28
0.5929	- 71		

Tableau 1.52 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + 1,1,1- trichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1026	- 72	0.5982	- 119
0.2007	- 110	0.6894	- 117
0.3100	- 121	0.8015	- 91
0.4431	- 122	0.8402	- 70
0.5132	- 123	0.9005	- 54
0.5521	- 130		

Tableau 1.53 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + 1,1,2- trichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1003	- 290	0.5101	- 990
0.1980	- 537	0.5404	- 965
0.2726	- 720	0.6720	- 890
0.3506	- 850	0.7065	- 840
0.4007	- 895	0.8030	- 610
0.5092	- 972	0.9010	- 342

Tableau 1.54 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + 1,1,2,2- tétrachloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1012	- 491	0.5106	- 2400
0.1500	- 798	0.5630	- 2360
0.2004	- 1130	0.6500	- 2175
0.2503	- 1442	0.7013	- 1954
0.2957	- 1721	0.7970	- 1442
0.3856	- 2116	0.8500	- 1038
0.4500	- 2316	0.8991	- 738

Tableau 1.55 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
heptan-2-one (1) + pentachloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1037	- 530	0.4607	- 1590
0.1482	- 688	0.4896	- 1598
0.2019	- 862	0.6162	- 1455
0.2511	- 1012	0.7006	- 1250
0.3025	- 1194	0.7992	- 947
0.3956	- 1450	0.8440	- 810

Tableau 1.56 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
cyclohexanone (1) + 1,2- dichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1005	- 189	0.5890	- 761
0.1950	- 353	0.6478	- 728
0.2499	- 433	0.7103	- 620
0.3036	- 522	0.7998	- 439
0.3956	- 654	0.8601	- 300
0.4860	- 716	0.8994	- 194
0.5493	- 750		

Tableau 1.57 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
cyclohexanone (1) + 1,1,1- trichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1520	- 119	0.5280	- 385
0.1880	- 164	0.6510	- 294
0.3019	- 308	0.7098	- 241
0.4060	- 365	0.8002	- 165
0.4950	- 379	0.9100	- 66

Tableau 1.58 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
cyclohexanone (1) + 1,1,2- trichloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1517	- 520	0.5890	- 1262
0.1978	- 650	0.7346	- 1130
0.3011	- 841	0.8037	- 882
0.3915	- 1013	0.8982	- 478
0.4996	- 1215		

Tableau 1.59 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
cyclohexanone (1) + 1,1,2,2- tétrachloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.2020	- 890	0.5920	- 2759
0.2492	- 1449	0.7036	- 2111
0.2880	- 1840	0.7736	- 1650
0.4000	- 2760	0.8532	- 1125
0.5125	- 2954	0.8982	- 818

Tableau 1.60 :

Valeurs expérimentales de l'enthalpie molaire d'excès H^E , à $T=303,15$ K du système :
cyclohexanone (1) + pentachloroethane (2)

X_1	H^E (Jmol ⁻¹)	X_1	H^E (Jmol ⁻¹)
0.1045	- 350	0.4990	- 2216
0.1605	- 770	0.5918	- 2131
0.1974	- 1051	0.6840	- 1800
0.2510	- 1448	0.7922	- 1330
0.2960	- 1758	0.8472	- 985
0.4055	- 2150	0.8984	- 671

Tableau 1.61 :

Valeurs des coefficients, A_i , de l'équation de lissage (équ.1.8) et déviation standard $\sigma(H^E)$ des enthalpies molaires d'excès expérimentales à $T = 303,15\text{ K}$:

Systèmes	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$\sigma(H^E)/J.mol^{-1}$
butan-2-one +						
1,2-dichloroethane	-1697.53	-407.30	11.47	-	-	5
1,1-dichloroethane	-2712.84	630.38	2338.21	-355.29	-2000.06	7
1,1,1-trichloroethane	- 449.50	-112.93	38.52	-11.36	216.64	2
1,1,2-trichloroethane	- 4860.92	-459.57	315.31	415.24	-	10
Pentachloroethane	- 5744.61	911.78	550.25	-3020.80	-	10
1,1,2,2-tétrachloro-ethane	- 9595.26	-903.38	5418.58	- 872.02	-5175.74	8
heptan-2-one +						
1,2-dichloroethane	-1419.51	15.77	1048.82	-1037.91	-	5
1,3-dichloropropane	- 660.05	- 291.88	158.40			3
1,4-dichlorobuthane	- 629.25	- 304.60	2.66	-37.46	-	1
1,6-dichlorohexane	- 260.60	- 160.91	3.59	-	-	1
1,1,1-trichloroethane	- 501.76	7.13	-306.65	230.72	-	4
1,1,2-trichloroethane	- 3904.16	-524.55	603.23	270.87	-	9
pentachloroethane	- 6386.18	- 250.16	4990.98	- 690.73	-7779.36	9
1,1,2,2-tétrachloro-ethane	- 9522.74	-1292.69	4360.38	- 645.88	-	7
cyclohexanone +						
1,2-dichloroethane	-2964.60	-1046.42	279.98	1624.08	-	8
1,1,1-trichloroethane	-1522.21	418.59	1250.71	- 868.60	-	5
1,1,2-trichloroethane	- 4822.33	-2643.54	79.26	3284.27	-	9
pentachloroethane	- 8929,01	799.90	2861.67	- 4973.20	4156.84	12
1,1,2,2-tétrachloro-ethane(2)	-11906.08	791.68	13352.89	-10916.43	-1660.34	10

Voir dossier partie 6

1.5 Discussion - Conclusion :

L'examen de nos résultats expérimentaux sur les tensions de vapeurs des corps purs nous permet de faire quelques comparaisons avec la littérature

pour le **butan-2-one**, une table de données CRC [24] donne des valeurs de pressions de vapeur dont l'écart moyen avec nos résultats expérimentaux dans l'intervalle [323 K – 343 K] est de 0,6% . Van.Nhu , Ni et coll [1] ont reporté des valeurs entre 293,15 K et 313,15 K, présentant par rapport à nos valeurs un écart de 0,3% .

Pour l'**heptan-2-one**, une table de données [24] donne des valeurs entre 333,15 et 353,15 dont l'écart moyen avec nos valeurs est de 0,01% .

Les pressions de vapeur de la **cyclohexanone** à 40°C ,70°C et 25°C, données par la Table [24] sont respectivement égales à 1316 Pa, 5263 Pa et 640 Pa . Ces valeurs présentent des écarts de 0,01%, 0,007% et 0,18% par rapport à nos valeurs expérimentales.

Les valeurs de pressions de vapeur du **1,2-dichloroethane** dans le domaine de température 325 K- 354 K publiées par Dohnal et coll [2], présentent par rapport à nos données des écarts relatifs moyens de 0,4%. Nous observons également un écart moyen de 0,7% dans l'intervalle [301 K – 357 K] entre les valeurs publiées par B.Gutsche [3] et nos données expérimentales ;

Les valeurs de pressions de vapeur du **1,1-dichloroethane** dans le domaine de température 263 K- 323 K reportées dans une table [4] ,donne un écart de 0,4% par rapport à nos valeurs .

Les données de pressions de vapeur de la **1,1,2-trichloroethane** dans l'intervalle 298 K- 343 K reportée dans la même table précédente [4] ,présentent un écart de 0,7%. Par ailleurs, les valeurs publiées par Dreisbach, dans l'intervalle 323 K– 343 K présentent un écart de 1% par rapport à nos données.

Pour le **1,1,1-trichloroethane**, une table de données [24], donne des pressions de vapeur dans l'intervalle 263 K– 343 K, présentant un écart de 0,4% par rapport à nos valeurs expérimentaux . Nous observons également un écart moyen de 0,74% entre les valeurs publiées par Comelli , F. [7] et nos valeurs à T = 298,15 K , 313,15 K et 333,15 K.

Pour le **1,1,2,2-tétrachloroethane**, la table de données [4] donne des valeurs de pression de vapeur dont l'écart moyen avec nos résultats dans l'intervalle [25°C, 80°C] est de 0,004%.

Pour le **pentachloroethane**, entre 25°C et 90°C, nos données sont systématiquement plus élevées que celles reportées dans [24] et présente un écart relatif moyen de 1%.

Pour le **1,3-dichloropropane**, Royo et Coll [48] ont déterminé la pression de vapeur à T=298,15 K et ont reporté la valeur de 2,261 Kpa , l'écart est de 3%,par rapport à notre valeur expérimentale.

Nos mesures de pression de vapeur effectuées sur les mélanges binaires liquides étudiés dans ce travail, sont originales. En effet, à l'exception du système butan-2-one + 1,2-dichloroethane où les tensions de vapeur ont été déterminées à $T=288,15\text{K}$ ($x_1=0,5$) et $T=333,15\text{K}$ respectivement par J.Nath [28-29] et V. Dohmal [2], nous n'avons pas trouvé de données de comparaison dans la littérature.

Tous les systèmes binaires étudiés présentent un écart à l'idéalité qui est cependant assez faible pour heptan-2-one + 1,6-dichlorohexane.

L'examen des valeurs des enthalpies libres molaires d'excès G^E nous permet de retenir quelques points essentiels et de faire quelques remarques notables.

A l'exception de quelques systèmes présentant des courbes en S et du système butan-2-one+1,1,1-trichloroethane où l'enthalpie libre molaire G^E est positive, les valeurs de G^E sont négatives pour toutes les compositions et dans toute la gamme de température.

Comme on peut remarquer aussi que les enthalpies libres molaires d'excès augmentent avec la température dans la plupart des systèmes étudiés.

En passant des systèmes de butan-2-one ou heptan-2-one + (1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane) aux systèmes cyclohexanone+(1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, c'est à dire le passage des cétones linéaires à la cétone cyclique, les enthalpies libres molaires d'excès G^E diminuent.

- Pour les systèmes heptan-2-one + α , ω -dichloroalcanes, les enthalpies libres molaires d'excès augmentent avec la chaîne du produit chloré.

L'examen de nos résultats expérimentaux sur les chaleurs de mélange des systèmes binaires de cétone + chloroalcanes nous permet de tirer certaines conclusions. Nous montrons l'évolution des enthalpies molaires d'excès H^E en fonction de la chaîne des chloroalcanes, de la nature de la cétone (linéaire ou cyclique) ainsi que l'influence du nombre de chlore et de leur position sur la chaîne du chloroethane.

Toutes les enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires étudiés sont négatives à $T = 303,15\text{K}$ et dans tout le domaine de composition, résultat dû surtout à la présence de liaisons hydrogène dans la plupart des mélanges.

L'enthalpie molaire d'excès des systèmes binaires heptan-2-one + α , ω -dichloroalcanes varie selon la séquence :

1,2-dichloroexane < 1,3-dichloropropane < 1,4-dichlorobutane < 1,6-dichlorohexane

L'effet de proximité diminue quand la chaîne des α , ω -dichloroalcanes augmentent, l'écart à l'idéalité pour le système heptan-2-one + 1,6-dichlorohexane est cependant faible. On conclue que l'enthalpie molaire d'excès diminue avec l'effet de proximité mais nous remarquons que l'écart est relativement très faible en passant du système heptan-2-one + 1,3-dichloropropane au système heptan-2-one + 1,4-dichlorobutane.

Les variations de H^E en fonction de la composition sont représentées sur la figure 1.41

Pour les systèmes heptan-2-one ou butan-2-one + (1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tétrachloroethane et pentachloroethane), l'enthalpie molaire d'excès varie selon la séquence :



Nous constatons une variation de H^E selon la même séquence dans les systèmes cyclohexanone + (1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tétrachloroethane, pentachloroethane). Les variations de H^E en fonction de la composition sont représentées sur les figures : 1.37, 1.38 et 1.39.

En effet, dans les systèmes cétones + 1,1,2,2-tétrachloroethane, la valeur de H^E est plus négative, ceci s'explique par la présence de 2 atomes d'hydrogène fortement acides dans les deux groupements $\text{HCl}_2\text{C}-$. Nous constatons une plus grande valeur de H^E pour le système cétone + 1,1,1-trichloroethane, ceci est dû à la liaison hydrogène qui est pratiquement absente. L'hydrogène présent dans le groupement $\text{HCl}_2\text{C}-$ dans le pentachloroethane est plus mobile, comparé à celui du même groupement dans le 1,1,2-trichloroethane, en raison d'un groupement CCl_3 fortement attracteur dans le pentachloroethane ; Dans 1,2-dichloroethane, on a deux hydrogènes acides sur les deux groupements $\text{H}_2\text{ClC}-$. L'hydrogène du groupement HCl_2C dans 1,1,2-trichloroethane est plus mobile que celui des groupements $\text{H}_2\text{ClC}-$ dans le 1,2-dichloroethane.

Les valeurs de H^E dans butan-2-one + 1,1-dichloroethane sont plus faibles que les valeurs dans butan-2-one + 1,2-dichloroethane. Ceci est dû à la présence d'un hydrogène acide ($\text{HCl}_2\text{C}-$) plus mobile dans 1,1-dichloroethane.

En passant d'une cétone linéaire à la cétone cyclique, les enthalpies molaires d'excès deviennent plus négatives. En effet, le groupement carbonyle est plus exposé aux liaisons hydrogènes dans la cyclohexanone, donc les interactions intermoléculaires sont plus fortes.

Quelques données de chaleur de mélange existent dans la littérature pour certains systèmes étudiés dans le présent travail. Les systèmes butan-2-one + 1,2-dichloroethane, heptan-2-one + 1,4-dichlorobutane et heptan-2-one + 1,6-dichlorohexane ont été étudiés respectivement par Kechavarz et coll [27] ; Lopez et coll [59] et Garcia [54] à $T = 298,15 \text{ K}$. Nos mesures à $303,15 \text{ K}$ confirment celles à $298,15 \text{ K}$ et ne sont pas très différentes étant donné le faible écart de température. Pour les autres systèmes, nous n'avons pas trouvé de données de comparaison.

CHAPITRE 2

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 2 : PARTIE THEORIQUE

MODELES THERMODYNAMIQUES UTILISES POUR LA PREVISION DES FONCTIONS D'EXCES

2.1 INTRODUCTION

2.2 APPLICATION DU MODELE DISQUAC

2.2.1 Equations du modèle

2.2.2 Paramètres géométriques

2.2.3 Paramètres d'interéchange et calcul prévisionnel des grandeurs d'excès

2.3 APPLICATION DU MODELE UNIFAC Modifié (Dortmund)

2.3.1 Equations du modèle

2.3.2 Paramètres géométriques et d'interaction

2.3.3 Calcul prévisionnel des grandeurs d'excès

2.4 DISCUSSION CONCLUSION

2.1 INTRODUCTION :

L'existence d'interaction au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à l'intensité de ces interactions. Il est possible d'évaluer par un modèle la contribution de ces forces. La recherche bibliographique relative à la thermodynamique des mélanges liquides, nous a permis de constater qu'un nombre élevé de modèles théoriques ont été élaborés ou souvent améliorés pour palier à une absence partielle et parfois totales de données expérimentales.

Dans le présent travail, nous avons appliqué le modèle DISQUAC [14] et UNIFAC modifié (Dortmund) [43,44] basés, tous deux sur la méthode de contribution de groupements fonctionnels.

La méthode de contribution de groupes est une base pour l'estimation des propriétés thermodynamique des systèmes. Un seul système binaire contenant un couple spécifique de groupements structuraux suffit pour déterminer les paramètres de groupe correspondants. Avec ces paramètres, il est alors possible d'estimer les propriétés de tout autre système binaire ou multicomposants contenant les mêmes groupes structuraux. Cette approche permet d'éviter de nombreuses mesures puisque le nombre de groupes structuraux est nettement plus petit que le nombre d'espèces moléculaires.

En effet pour corréler les propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de considérer une molécule comme un assemblage de groupements. Les interactions moléculaires sont considérées comme étant les résultantes des interactions existant entre les groupements constitutifs de la molécule. Chaque groupement est caractérisé par des paramètres géométriques (surfaces, volume, fraction de surface) et des paramètres interactionnels.

2.2 APPLICATION DU MODELE DISQUAC :

Pour mettre en évidence l'effet de proximité, l'effet stérique, etc..., on utilise le modèle DISQUAC [45], c'est à dire, qu'on suppose que l'ensemble de l'écart à l'idéalité observé se traduit par un terme dispersif et un terme quasi-chimique. Dans ce modèle, les molécules sont considérées comme possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels, chacun caractérisé par sa surface de contact.

Les différents contacts (s,t) génèrent des paramètres interactionnels dispersifs et quasichimiques qui sont ajustés sur les valeurs expérimentales de G^E et H^E pour des mélanges équi-molaires. L'un des avantages du modèle DISQUAC, est d'utiliser un nombre de coordination Z constant, ce qui permet son application à des mélanges contenant des groupements de différentes polarités. Ce nombre Z est pris égal à 4, mais théoriquement, sa valeur pourrait varier de zéro à l'infini. Lorsque Z tend vers zéro, les molécules dans le mélange seront de plus en plus orientés, il existera dans le mélange de fortes interactions. Lorsque Z tend vers l'infini, l'orientation des molécules dans le mélange se réalise de plus en plus au hasard, dans ce cas, on a uniquement des forces de dispersion.

2.2.1 Equations du modèle :

Les fonctions d'excès, G^E et H^E , sont considérées comme étant la somme des termes interactionnels dispersifs (disp) et quasichimiques (quac) ainsi qu'un terme combinatoire qui est pris en compte dans l'équation de G^E .

Le modèle Disquac [14] élaboré par kehiaian est une simple extension du modèle de contribution de groupe quasi-chimique basé sur la théorie du réseau rigide de Guggenheim [15] . Les équations utilisées pour calculer H^E et G^E , d'un système binaire, sont celles utilisées dans [14] et [16]

$$G^E = G_{comb}^E + G_{int}^{E,disp} + G_{int}^{E,quac} \quad (2.1)$$

$$H^E = H_{int}^{E,disp} + H_{int}^{E,quac} \quad (2.2)$$

où pour un système binaire :

$$G_{comb}^E / RT = x_1 \ln(\phi_1 / x_1) + x_2 \ln(\phi_2 / x_2) \quad (2.3)$$

est le terme combinatoire de Flory-Huggins

$$\Phi_i = r_i x_i / (r_1 x_1 + r_2 x_2) \quad \text{est la fraction volumique,} \quad (2.4)$$

x_i la fraction molaire et r_i , le volume moléculaire total relatif du constituant i ($i = 1,2$).

- Les termes dispersifs $G_{int}^{E,disp}$ et $H_{int}^{E,disp}$ sont donnés par :

$$G_{int}^{E,disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{disp} \quad (2.5)$$

$$H_{int}^{E,disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}^{disp} \quad (2.6)$$

$$\text{où } g_{12}^{disp} = -1/2 \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st}^{disp} \quad (2.7)$$

$$\text{et } h_{12}^{disp} = -1/2 \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}^{disp} \quad (2.8)$$

g_{st}^{disp} et h_{st}^{disp} sont les paramètres dispersifs d'interéchange, respectivement de l'enthalpie libre et de l'enthalpie, du contact st .

$\alpha_{si} = q_{si} / q_i$ est la fraction de surface moléculaire de type s sur la molécule i , q_i est la surface relative moléculaire et $\xi_i = q_i x_i / (q_1 x_1 + q_2 x_2)$ est la fraction de surface du constituant i dans le mélange ($i = 1,2$).

- Les termes quasi-chimiques $G_{\text{int}}^{E, \text{quac}}$ et $H_{\text{int}}^{E, \text{quac}}$ sont donnés par :

$$G_{\text{int}}^{E, \text{quac}} = x_1 g_{\text{int},1}^{E, \text{quac}} + x_2 g_{\text{int},2}^{E, \text{quac}} \quad (2.9)$$

$$g_{\text{int},i}^{E, \text{quac}} = Z q_i \sum_s \left[\alpha_{si} \ln(X_s \alpha_{si} / X_{si} \alpha_s) \right] \quad i = 1, 2 \quad (2.10)$$

$$\text{et } H_{\text{int}}^{E, \text{quac}} = 1/2 (q_1 x_1 + q_2 x_2) \sum_s \sum_t \left[X_s X_t - (\xi_1 X_{s1} X_{t1} + \xi_2 X_{s2} X_{t2}) \right] \eta_{st} h_{st}^{\text{quac}} \quad (2.11)$$

$$\text{où : } \eta_{st} = \exp[-g_{st}^{\text{quac}} / ZRT] \quad (2.12)$$

g_{st}^{quac} et h_{st}^{quac} sont les paramètres quasi-chimiques d'interéchange du contact (st) et Z le nombre de coordination. Les quantités X_s et X_t sont les solutions du système d'équation à x équations (x est le nombre de surfaces de contact).

$$X_s (X_t + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s \quad (2.13)$$

X_{si} et X_{ti} ($i = 1, 2$) sont les solutions du système d'équation (2.13) pour $x_i = 1$

La dépendance des paramètres dispersifs et quasichimiques $g_{st}(T)$ avec la température est représentée par :

$$g_{st}(T) / RT = C_{st,1} + C_{st,2} [(T^\circ / T) - 1] \quad (2.14)$$

où T° est la température de référence ($T^\circ = 298,15 \text{ K}$)

$$\text{et } h_{st}(T) / RT = C_{st,2} (T^\circ / T) \quad (2.15)$$

$$C_{st,1} = g_{st}(T^\circ) / RT^\circ \quad \text{et} \quad C_{st,2} = h_{st}(T^\circ) / RT^\circ$$

sont les coefficients d'énergie d'interéchange. Chaque contact (st) est caractérisé par deux coefficients d'interéchange dispersifs $C_{st,l}^{\text{dis}}$ et deux coefficients d'interéchange quasichimiques $C_{st,l}^{\text{quac}}$ où $l = 1$ (enthalpie libre) et $l = 2$ (enthalpie)

Pour les contacts (st) non polaires, les coefficients quasichimiques sont nuls.

2.2.2 Paramètres géométriques :

L'application de la théorie nécessite la connaissance de certains paramètres géométriques; Les volumes r_i , les surfaces q_i et les fractions de surface α_{si} des molécules. Ces paramètres sont calculés sur la base des paramètres de groupes relatifs, volumes r_G et surface q_G , comme il est recommandé par BONDI [17]. Le volume absolu V_{CH_4} et la surface absolue A_{CH_4} de la molécule de méthane étant pris arbitrairement comme volume et surface de référence [14] .

D'une manière générale les volumes relatifs r_i et les surfaces relatives q_i sont calculés additivement à partir des volumes r_G et surfaces q_G des groupes, réunis dans le tableau 2.1. Les fractions de surface α_{Si} , sont calculées par la relation suivante :

$$\alpha_{Si} = q_{Si} / q_i$$

q_{Si} : surface relative de type S sur la molécule de type i

Les paramètres r_i , q_i et α_{Si} sont regroupés dans les tableaux 2.2 et 2.3

2.2.3 Paramètres d'interéchange et calcul prévisionnel des grandeurs d'excès

Pour les substances étudiées, nous avons distingué les types de surface suivants :

- une surface de type a (aliphatique)
- une surface de type k (cétone linéaire et cyclique)
- une surface de type d (chlore dans α , ω -dichloroalcane ou 1,1,2,2-tétrachloroethane).
- une surface de type d_i ($i = 1$, chlore dans $-\text{CH}_2\text{Cl}$ des monochloroalcanes ; $i = 2$, chlore dans $-\text{CHCl}_2$ des 1,1-dichloroalcanes ; $i = 3$, chlore dans $-\text{CCl}_3$ des 1,1,1-trichloroalcanes).
- une surface de type c cycle (c-CH_2)

d'où l'existence des types de contact suivant : (ak), (ad), (kd), (ck), (ad_1), (ad_2), (ad_3), (kd_1), (kd_2), (kd_3), (cd), (cd_3), ac, d_1d_2 et d_2d_3 .

les contacts qui font intervenir les types de surface k et d diffèrent d'une cétone à une autre et d'un chloroalcane à un autre.

L'application du modèle DISQUAC nécessite la connaissance des coefficients d'énergie d'interéchange caractérisant chaque contact entre groupements différents et des données expérimentales, G^E et H^E à une Température donnée pour des mélanges équimolaires. Tous les coefficients d'énergie d'interéchange, à l'exception de ceux du contact (kd), (kd_i), (d_id_j), sont donnés dans la littérature [19, 23]. Ces derniers sont déterminés par ajustement sur nos données expérimentales de G^E et H^E (à 303,15 K) pour un mélange équimolaire d'un système déterminé. L'ajustement de ces paramètres d'interaction est fait de telle sorte à représenter le mieux possible les variations de ces propriétés d'excès en fonction de la composition.

Les valeurs des coefficients d'interéchange dispersifs et quasichimiques relatifs à tous les types de contact étudiés, sont regroupés dans le tableau 2.4. On peut remarquer dans ce tableau que les valeurs de la dernière ligne correspondent aux coefficients d'interéchange relatif aux contacts (kd), (kd_i) et (d_id_j) ayant fait l'objet d'un premier ajustement.

- Systèmes butan-2-one + (1,2-dichloroethane, 1,1-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2,2-tétrachloroethane)

Les constituants de ces systèmes binaires sont caractérisés par trois types de surface :

CH_3 , CH_2 , CH, C ou CH_3 , CH_2 , C (type a), Cl (type d ou d_2 ou d_3), -c- (type k)

ce qui entraîne 3 types de contact (ad) ou (ad_i), (ak) et (kd) ou (kd_i) avec $i=2,3$. Les contacts (ad), (ad_i), (ak) ont été déjà étudiés par Kéhiaian et coll [19, 23]. Ces auteurs ont déterminé ou estimé ces coefficients d'énergie d'interéchange, dispersifs $C_{st,l}^{disp}$ et quasi-chimiques $C_{st,l}^{quac}$ ($s,t = a,d$), ($s,t = a,d_i$) et ($s,t = a,k$). Nous avons ensuite déterminé les coefficients d'interéchanges dispersifs et quasichimiques relatifs au contact (kd) ou (kd_i). Ces valeurs ont été ajustées pour la première fois sur nos données expérimentales de G^E et H^E à $x_1 = 0,5$ et $T = 303,15$ K, relatives à chaque système considéré, les résultats sont réunies dans le tableau 2.4

- Système butan-2-one + 1,1,2-trichloroethane

Quatre types de surface CH_3 , CH_2 , CH (type a), $>C=O$ (type k), Cl (type d_1 et d_2), et donc six types de contact (kd_2), (kd_1), (ad_2), (ad_1), (ak) et (d_1d_2) interviennent dans ce système.

En utilisant les coefficients d'interéchange dispersifs et quasichimiques relatifs aux contacts : (kd_2), déterminés précédemment sur le système butan-2-one + 1,1-dichloroethane, (kd_1), estimés par certains auteurs [18] et (ad_1), (ad_2), (ak), déterminés ou estimés par Kehiaian et coll [19, 23], nous avons ajusté les coefficients d'interéchange du contact d_1d_2 sur nos données expérimentales de G^E et H^E à $x_1 = 0,5$ et $T = 303,15$ K relatives au système butan-2-one + 1,1,2-trichloroethane.

- Système butan-2-one + pentachloroethane

Ce système présente quatre types de surface, CH_3 , CH_2 , CH, C (type a), $>C=O$ (type k), Cl (type d_2 et d_3). Ainsi on est en présence de six types de contact (kd_2), (kd_3), (ad_2), (ad_3), (ak) et (d_2d_3).

Les coefficients d'interéchange relatifs aux contacts (kd_2) et (kd_3) ont été déterminés précédemment et ceux des contacts (ad_2), (ad_3), (ak), ont été utilisés dans d'autres travaux [19, 23]. Les coefficients relatifs au contact (d_2d_3) ont été ajustés sur nos données expérimentales de G^E et H^E à $x_1 = 0,5$ et $T = 303,15$ K, relatives au système butan-2-one + pentachloroethane.

Les variations respectives, des grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées, G^E et H^E avec la composition pour les systèmes butan-2-one + chloroalcanes sont représentées sur les figures 2.1 à 2.6.

- Système heptan-2-one + α,ω -dichloroalcanes

Pour ces systèmes, nous considérons trois types de surface, CH_3 , CH_2 (type a), $>C=O$ (type k), Cl (type d), ce qui nous donne trois types de contact, (ad), (ak) et (kd). Les coefficients d'interéchange dispersifs et quasichimiques relatifs aux contacts (ad) et (ak), ont été utilisés dans d'autres travaux [19, 23]. Ceux du contact (kd) ont été ajustés sur nos données expérimentales de G^E et H^E à $x_1 = 0,5$ et $T = 303,15$ K, relatives aux systèmes heptan-2-one + α,ω -dichloroalcanes.

Les variations respectives, des grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées, G^E et H^E avec la composition pour les systèmes heptan-2-one + α,ω -dichloroalcanes sont représentées sur les figures de 2.7 à 2.10.

- Système heptan-2-one + (1,1,1-trichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane)

Ces deux systèmes font intervenir respectivement les contacts (ak) , (ad₃) , (kd₃) et (ak) ,(ad) , (kd) . Les coefficients d'interéchange dispersifs et quasichimiques relatifs aux contacts (ad) , (ak) et (ad₃) ont été utilisés dans d'autres travaux [19, 23]. Les coefficients relatifs aux contacts (kd₃) et (kd) ont été respectivement ajustés sur nos données expérimentales de G^E et H^E à $x_1 = 0,5$ et $T = 303,15$ K, relatives aux systèmes heptan-2-one + 1,1,1-trichloroethane et heptan-2-one + 1,1,2,2-tétrachloroethane . les résultats sont réunis sur le tableau 2.4

Les variations respectives , des grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées , G^E et H^E avec la composition pour ces deux systèmes sont représentées sur les figures 2.11 et 2.13 .

- Système heptan-2-one + 1,1,2-trichloroethane

six types de contact , (kd₂) , (kd₁) , (ad₂) , (ad₁) ,(ak) et (d₁d₂) , interviennent dans ce système . Les coefficients d'interéchange dispersifs et quasichimiques relatifs au contact (d₁d₂) ont été déterminés précédemment, ceux des contacts (ad₂), (ad₁), (ak), (kd₁), ont été utilisés dans d'autres travaux [18,19, 23]. Les coefficients relatifs aux contacts (kd₂) ont été ajustés sur nos données expérimentales de G^E et H^E à $x_1 = 0,5$ et $T = 303,15$ K, relatives aux systèmes heptan-2-one + 1,1,2-trichloroethane .

Les variations respectives , des grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées , G^E et H^E avec la composition pour ce système sont représentées sur les figures 2.12 .

- Système heptan-2-one + pentachloroethane

Quatre types de surface , CH₃ , CH₂ , CH , C (type a) , >C=O (type k) , Cl (type d₂ et d₃) , et donc six types de contact (kd₂) , (kd₃) , (ad₂) , (ad₃) , (ak) et (d₂d₃) interviennent dans ce système . on a effectué un calcul prévisionnel de G^E et H^E en fonction de la composition . les valeurs expérimentales et calculées sont représentées sur la figure 2.14

- Système cyclohexanone + 1,2-dichloroethane , 1,1,1-trichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane .

Ces systèmes présentent quatre types de surface , CH₃ , CH₂ , CH , C (type a) , >C=O (type k) , Cl (type d ou d₃) , c-CH₂ (type c) . Ainsi on est en présence de six types de contact (ak) , (ad) , (ac) , (ck) , (cd) et (kd) dans les deux systèmes cyclohexanone + (1,2-dichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane) et (ad₃) , (cd₃) , (kd₃) , (ak) , (ac) , (ck) dans cyclohexanone + 1,1,1-trichloroethane. La majorité des coefficients d'interéchange dispersifs et quasichimiques relatifs à tous les contacts cités ci-dessus a été déterminée ou estimée par Kehiaian et coll [19, 23] . Les coefficients relatifs aux contacts (kd) et (kd₃) ont été respectivement ajustés sur nos données expérimentales de G^E et H^E à $x_1 = 0,5$ et $T = 303,15$ K, relatives aux systèmes cyclohexanone + (1,2-dichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane) et cyclohexanone + 1,1,1-trichloroethane .

Les variations respectives , des grandeurs thermodynamiques expérimentales et calculées , G^E et H^E avec la composition pour ces systèmes sont représentées sur les figures 2.15 , 2.16 , 2.18 .

Tableau 2.1:

Volumes $r_G = V_G / V_{CH_4}$ et surfaces, $q_G = A_G / A_{CH_4}$ relatifs des incréments de groupements fonctionnels calculés par la méthode de Bondi [17]

$V_{CH_4} = 17,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$; $A_{CH_4} = 2,90 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$

Groupes	r_G	q_G
H	0.20094	0.26552
- CH ₂	0.59755	0.46552
-CH ₃	0.79848	0.73103
-CH	0.39603	0.19655
C	0.19451	0.00000
c- CH ₂	0.58645	0.43277
Cl ^(a)	0.67874	0.62069
Cl ^(b)	0.71494	0.62759
>C=O	0.68339	0.55164
>C=O	0.68345	0.55181

a (Chlore dans -CH₂Cl)

b (Chlore dans -CHCl₂ et -CCl₃)

c (groupement carbonyle dans cyclohexanone)

Tableau 2.2 :

Volumes relatifs, r_i , surfaces totales relatives, q_i , et fractions de surface moléculaires, α_{si} , des chloroalcanes, calculés à partir des groupes r_G et q_G

Chloroalcanes	r_i	q_i	α_{ai}	α_{di}
1,2-dichloroethane	2.5526	2.1724	0.4286	0.5710
1,3-dichloropropane	3.1501	2.6379	0.5294	0.4706
1,4-dichlorobuthane	3.7477	3.1035	0.6000	0.4000
1,6-dichlorohexane	4.9428	4.0345	0.6923	0.3077
1,1,2,2-tétrachloroethane	3.6519	2.9035	0.1354	0.8646

Chloroalcanes	r_i	q_i	α_{ai}	α_{d1i}	α_{d2i}	α_{d3i}
1,1-dichloroethane	2.6244	2.188	0.4250	0.0000	0.5750	0.0000
1,1,1-trichloroethane	3.1378	2.6138	0.2797	0.0000	0.0000	0.7203
1,1,2-trichloroethane	3.1022	2.5379	0.2609	0.2446	0.4946	0.0000
pentachloroethane	4.1653	3.3345	0.0589	0.0000	0.3764	0.5646

Tableau 2.3 :

Volumes relatifs, r_i , surfaces totales relatives, q_i , et fractions de surface moléculaires, α_{si} , des cétones, calculés à partir des groupes r_G et q_G

Cétones	r_i	q_i	α_{ki}	α_{ci}	α_{ai}
heptan-2-one	4.6705	3.8758	0.1423	0.0000	0.8576
butan-2-one	2.8779	2.4792	0.2225	0.0000	0.7775
Cyclohexanone	3.6157	2.7156	0.2032	0.7968	0.0000

k (cétone)

c (c- CH_2)

a (alcane)

d (chlore dans α , ω -dichloroalcane et 1,1,2,2-tétrachloroethane)

d_i ($i = 1$, chlore dans $-\text{CH}_2\text{Cl}$ des monochloroalcanes ; $i = 2$, chlore dans $-\text{CHCl}_2$ des 1,1-dichloroalcanes ; $i = 3$, chlore dans $-\text{CCl}_3$ des 1,1,1-trichloroalcanes).

Tableau 2.4 :

Coefficients d'énergie d'interéchange dispersifs, $C_{st,l}^{dis}$, et quasichimiques, $C_{st,l}^{quac}$, ou $l=1$ (enthalpie libre), $l=2$ (enthalpie), utilisés dans le calcul prévisionnel (DISQUAC).

Système	contacts	$C_{st,1}^{dis}$	$C_{st,2}^{dis}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
Butan-2-one + 1,2-dichloroethane	ak	3.250	6.160	5.350	6.350
	ad	0.093	0.180	1.670	3.200
	kd	0.8854	-0.3393	0.059	-0.050
Butan-2-one + 1,1-dichloroethane	ak	3.250	6.160	5.350	6.350
	ad ₂	0.093	0.180	1.080	1.980
	kd ₂	0.314	-0.055	0.910	-0.662
Butan-2-one + 1,1,1-trichloroethane	ak	3.250	6.160	5.350	6.350
	ad ₃	0.093	0.180	0.203	0.413
	kd ₃	3.997	4.081	0.728	0.581
Butan-2-one + 1,1,2-trichloroethane	kd ₂	0.314	-0.055	0.910	-0.662
	ad ₂	0.093	0.180	1.080	1.980
	kd ₁	2.060	2.220	0.000	0.000
	ad ₁	0.093	0.180	2.340	3.750
	ak	3.250	6.160	5.350	6.350
	d ₁ d ₂	1.034	2.187	1.102	2.535
Butan-2-one + 1,1,2,2-tétrachloroethane	ak	3.250	6.160	5.350	6.350
	ad	0.093	0.180	0.442	0.843
	kd	1.125	-2.434	0.210	-0.511
Butan-2-one + pentachloroethane	kd ₂	0.314	-0.055	0.910	-0.662
	ad ₂	0.093	0.180	1.080	1.980
	kd ₃	3.997	4.081	0.728	0.581
	ad ₃	0.093	0.180	0.203	0.413
	ak	3.250	6.160	5.350	6.350
	d ₂ d ₃	0.088	1.377	0.089	1.392
Heptan-2-one + 1,2-dichloroethane	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
	ad	0.093	0.180	1.670	3.200
	kd	0.187	-1.598	0.035	-0.212
Heptan-2-one + 1,3-dichloropropane	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
	ad	0.093	0.180	2.080	3.460
	kd	0.221	0.114	0.107	-0.010
Heptan-2-one + 1,4-dichlorobutane	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
	ad	0.093	0.180	2.250	3.650
	kd	0.566	0.528	0.065	0.023
Heptan-2-one + 1,6-dichlorohexane	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
	ad	0.093	0.180	2.411	3.777
	kd	2.016	1.868	0.000	0.0000
Heptan-2-one + 1,1,1-trichloroethane	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
	ad ₃	0.093	0.180	0.203	0.413
	kd ₃	2.351	3.064	1.646	1.806

Tableau 2.4 (suite) :

Système	contacts	$C_{st,1}^{dis}$	$C_{st,2}^{dis}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
Heptan-2-one + 1,1,2-trichloroethane	d ₁ d ₂	1.034	2.187	1.102	2.535
	ad ₂	0.093	0.180	1.080	1.980
	kd ₁	2.080	2.220	0.000	0.000
	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
	ad ₁	0.093	0.180	2.340	3.750
	kd ₂	0.277	-0.399	0.171	-0.322
Heptan-2-one + 1,1,2,2-tétrachloroethane	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
	ad	0.093	0.180	0.442	0.843
	kd	0.480	-3.910	0.090	-0.681
Heptan-2-one + Pentachloroethane	d ₂ d ₃	0.088	1.377	0.089	1.392
	kd ₂	0.277	-0.399	0.171	-0.322
	ad ₂	0.093	0.180	1.080	1.980
	kd ₃	2.351	3.064	1.646	1.806
	ad ₃	0.093	0.180	0.203	0.413
	ak	3.310	6.920	5.290	5.940
Cyclohexanone + 1,2-dichloroethane	ad	0.093	0.180	1.670	3.200
	ak	3.690	6.510	4.950	5.500
	ac	0.030	0.117	0.000	0.000
	ck	3.690	6.260	4.950	5.500
	cd	0.049	0.105	1.670	3.200
	kd	0.303	-2.314	0.045	-0.371
Cyclohexanone + 1,1,1-trichloroethane	ad ₃	0.093	0.180	0.203	0.413
	ak	3.690	6.510	4.950	5.500
	ac	0.030	0.117	0.000	0.000
	ck	3.690	6.260	4.950	5.500
	cd ₃	0.049	0.105	0.203	0.413
	kd ₃	3.950	3.240	0.717	0.417
Cyclohexanone + 1,1,2,2-tétrachloroethane	ad	0.093	0.180	0.442	0.843
	ak	3.690	6.510	4.950	5.500
	ac	0.030	0.117	0.000	0.000
	ck	3.690	6.260	4.950	5.500
	cd	0.049	0.105	0.442	0.843
	kd	0.510	-4.185	0.085	-0.806

ad ou ad_i : contact alcane – chloroalcane

ac : contact alcane – cycloalcane

ad ou ad_i : contact alcane – chloroalcanecd ou cd_i : contact cycloalcane – chloroalcane

ak : contact alcane –cétone cyclique ou linéaire

ck : contact cycloalcane – cétone cyclique

ak : contact alcane –cétone cyclique ou linéaire

kd ou kd_i : contact cétone cyclique ou linéaire-chloroalcane

Tableau 2.5 :

Enthalpies libres molaires d'excès, G^E et Enthalpies molaires d'excès, H^E , utilisées dans le calcul prévisionnel (DISQUAC), à $T = 303,15$ K et pour des mélanges équimolaires.

Systèmes	G^E /J.mol ⁻¹	H^E /J.mol ⁻¹
butan-2-one +		
1,1-dichloroethane	- 239	- 666
1,2-dichloroethane	- 238	- 427
1,1,1-trichloroethane	90	- 114
1,1,2-trichloroethane	- 479	- 1215
1,1,2,2-tétrachloroethane	- 867	- 2399
Pentachloroethane	- 179	- 1440
Heptan-2-one +		
1,2-dichloroethane	- 300	- 355
1,3-dichloropropane	- 181	- 165
1,4-dichlorobuthane	- 131	- 157
1,6-dichlorohexane	+ 14	- 65
1,1,1-trichloroethane	- 196	- 125
1,1,2-trichloroethane	- 465	- 976
1,1,2,2-tétrachloroethane	- 909	- 2377
Pentachloroethane	- 393	- 1596
cyclohexanone +		
1,2-dichloroethane	- 390	- 741
1,1,1-trichloroethane	- 39	- 381
1,1,2,2-tétrachloroethane	- 1153	- 2976

2.3 APPLICATION DU MODELE UNIFAC Modifié (Dortmund) :

L'idée fondamentale des modèles de contribution est d'utiliser des données d'équilibre de phases déjà existants pour prévoir des équilibres de phases d'autres systèmes dont on ne dispose pas de données expérimentales. Dans le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) comme dans la méthode UNIFAC originale, l'expression des coefficients d'activité comprend deux contributions ; L'une, combinatoire, due aux différences de taille et de forme des molécules ; L'autre résiduelle, due essentiellement aux interactions moléculaires.

2.3.1 Equations du modèle :

Le coefficient d'activité d'un constituant i dans le mélange est donné par la somme des deux contributions, combinatoire et résiduelle.

soit :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2.16)$$

- Contribution combinatoire :

Une nouvelle expression du terme combinatoire est donnée pour améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes.

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} + \ln \frac{\phi_i'}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (2.17)$$

Où z est le nombre de coordination, $z = 10$

ϕ_i est la fraction de volume définie par la relation

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.18)$$

ϕ_i' étant la fraction de volume modifiée :

$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (2.19)$$

et θ_i est la fraction de surface du constituant i dans le mélange

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.20)$$

Les paramètres structuraux sont calculés de la même manière que dans le modèle UNIFAC

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.21)$$

$$R_K = V_{WK}/15.17 \quad Q_K = A_{WK}/(2.510^9)$$

- Contribution résiduelle :

L' expression du terme résiduel est donnée par la même expression que celle utilisée dans UNIFAC original

$$Ln\gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} [Ln\Gamma_k - Ln\Gamma_k^{(i)}] \quad (2.22)$$

$$\text{Avec } Ln\Gamma_k = Q_k \left[1 - Ln \sum_m \theta_m \Psi_{km} - \sum_m (\theta_m \Psi_{mk} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm}) \right] \quad (2.23)$$

La même relation est obtenue pour $T_k^{(i)}$

Ou $i, j = 1, 2$ c constituants

$n, m = 1, 2, 3$ N groupes

θ_m est la fraction de surface du groupement m dans le mélange, elle est donnée par :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \text{avec} \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (2.24)$$

Les paramètres d'interactions Ψ_{mk} et Ψ_{km} s'expriment en fonction de la température par la relation suivante :

$$\Psi_{mk} = \exp \left[- \frac{a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^2}{T} \right] \quad (2.25)$$

2.3.2 Paramètres géométriques et d'interaction

Les paramètres géométriques R_k et O_k ne sont plus calculés d'après les paramètres structuraux de BOND. Ils sont ajustés de la même façon que les six paramètres d'interaction à partir de données expérimentales. Trois données sont utilisées, les coefficients d'activité à dilution infinie, les équilibres liquide-vapeur (ELV) et les enthalpies d'excès H^E des mélanges binaires. Les paramètres géométriques relatifs aux différents groupements fonctionnels présents dans les molécules à étudier ont été pris dans la littérature [50,51] et leurs valeurs sont regroupées dans le tableau 2.6. Nous reportons également les valeurs des paramètres d'interaction a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} , a_{nm} , b_{nm} et c_{nm} dans le tableau 2.7.

Tableau 2.6 :

Paramètres géométriques R_k , Q_k , utilisés dans le calcul prévisionnel du modèle UNIFAC Modifié [50,51] .

groupements	groupe	Sous groupe	R_k	Q_k
CH ₃	1	1	0.6325	1.0608
CH ₂	1	2	0.6325	0.7081
c- CH ₂	42	78	0.7136	0.8635
CH ₃ CO	9	18	1.7048	1.6700
CH ₂ CO	9	19	1.7048	1.5542
CH ₂ Cl	21	44	0.9919	1.3654
CHCl ₂	22	48	1.8000	2.1473
CCl ₃	23	51	2.6500	2.3778

Tableau 2.7 :

Paramètres d'interaction (a_{nm} , b_{nm} , c_{nm}) et (a_{mn} , b_{mn} , c_{mn}) du modèle UNIFAC Modifié [50,51] .

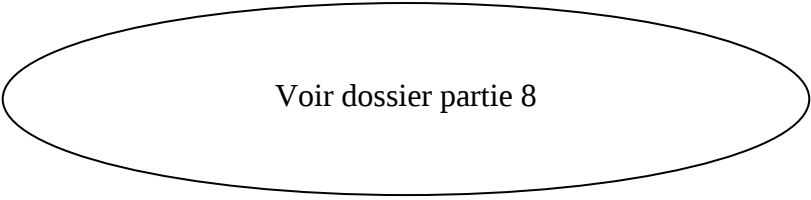
n	m	a_{nm}/K	b_{nm}	c_{nm}/K^{-1}	a_{mn}/K	b_{mn}	c_{mn}/K^{-1}
1	9	433.600	0.1473	0.0	199.00	-0.8709	0.0
1	21	401.000	-0.7277	0.0	-65.68	0.074	0.0
1	22	-233.660	1.2561	0.0	311.55	-1.1856	0.0
1	23	-653.740	4.5311	-0.00873	1302.60	-84270	0.0144
9	21	-99.976	0.0	0.0	55.27	0.0	0.0
9	22	-18.695	-0.5261	0.0	-218.94	1.0749	0.0
9	23	810.170	-3.2209	0.00214	-48.64	-0.7950	0.00371
9	42	168.200	-0.8197	0.0	464.50	0.1542	0.0
21	22	70.790	0.0	0.0	-66.210	0.0	0.0
21	42	-31.420	-0.2480	0.0	370.60	-0.3220	0.0
22	23	187.430	-3.4460	0.00672	1468.90	-5.0000	0.0037
22	42	10.700	-0.2702	0.	224.40	-0.1399	0.0

2.3.2 Calcul prévisionnel des grandeurs d'excès

Nous avons calculé les enthalpies libres molaires d'excès G^E en fonction de la composition à la température 303,15K pour tous les systèmes binaires étudiés sauf pour du système cyclohexanone + 1,1,1-trichloroethane à l'exception où on a eu un manque de paramètre . Nous avons ensuite calculé l'enthalpie molaire d'excès H^E en fonction de la composition à 303,15K à l'aide de la relation de Gibbs-Helmoltz .

$$\frac{\delta(G^E / T)}{\delta(1 / T)} = H^E \quad (2.26)$$

Les variations de G^E et H^E en fonction de x_1 sont représentées sur les figures (2.1 à 2.18)



Voir dossier partie 8

2.4 DISCUSSION - CONCLUSION :

Les résultats des ajustements montrent que les paramètres interactionnels sont très sensibles aux effets de taille et de polarité des molécules.

Ainsi nous constatons que les coefficients d'interéchange dispersifs relatifs au contact (kd) ou (kd_2) ou (kd_3), diminuent en passant de la butan-2-one à l'heptan-2-one dans les systèmes cétones + (1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2,2-tétrachloroethane). En effet, en allongeant la chaîne de l'alcanone, l'effet stérique augmente, avec en plus la présence de liaisons hydrogène entre le groupement carbonyle de l'alcanone et les hydrogènes acide des chloroalcanes.

Si on considère les systèmes cyclohexanone ou heptan-2-one + (1,1,1-trichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tétrachloroethane), nous constatons que les coefficients d'interéchange quasichimiques relatifs au contact (kd) ou (kd_3), surtout la partie enthalpique, diminuent, en passant de l'heptan-2-one à la cyclohexanone, car le groupement carbonyle dans la cyclohexanone est plus exposé aux interactions que dans l'heptan-2-one.

Dans la série α , ω -dichloroalcane, la proximité des deux groupements Cl a une influence sur les coefficients d'interéchange relatif au contact (kd), ceci se vérifie quand on traite l'heptan-2-one avec le 1,2-dichloroethane, 1,3-dichloropropane, 1,4-dichlorobutane et 1,6-dichlorohexane.

Nous constatons aussi que pour cette série de chloroalcane, les coefficients d'interéchange évoluent dans l'ensemble d'une manière régulière avec les effets intramoléculaires. En effet, quand la distance intramoléculaire entre les deux atomes de chlore augmente, l'effet de proximité diminue et tend à disparaître dans le 1,6-dichlorohexane où la partie quasichimique s'annule. Les coefficients d'interéchange dispersifs relatifs au contact (kd) diminuent quand la distance Cl-Cl devient faible.

L'application du modèle DISQUAC à tous nos systèmes étudiés nous a permis de déterminer les coefficients d'interéchange dispersifs et quasichimiques relatifs aux contacts (kd), (kd_2), (kd_3), (d_1d_2) et (d_2d_3).

Nous avons bien montré par ce travail que le modèle DISQUAC rend bien compte de l'existence de l'effet de proximité et de l'effet stérique. Les systèmes étudiés sont composés de trois surfaces et pour d'autres de quatre surfaces, d'où la difficulté à ajuster les coefficients d'interéchange. Ceci a engendré aussi la difficulté à dégager parfois la régularité dans la variation des paramètres.

Compte tenu de ces remarques, nous estimons dans l'ensemble que le modèle DISQUAC représente correctement les variations des grandeurs d'excès G^E et H^E en fonction de la composition.

Les résultats de l'application de la méthode UNIFAC pour l'évaluation des enthalpies libres d'excès et des chaleurs de mélange pour la plupart des systèmes étudiés sont acceptables de point de vue symétrie par rapport aux résultats expérimentaux.

Nous remarquons que les résultats obtenus pour les systèmes butan-2-one + chloroalcane sont plus satisfaisants comparés à ceux obtenus avec l'heptan-2-one + chloroalcane où la chaîne de l'alcanone est plus longue donc l'effet stérique qui augmente. L'écart en quantité de chaleur est remarquable, ceci est dû d'une part à l'effet de proximité et à l'environnement cyclique du groupement carbonyle qui ne sont pas pris en considération dans le modèle UNIFAC et d'autre part aux effets d'association.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans la première partie de ce travail , Nous avons déterminé les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur isothermes et les enthalpies molaires d'excès des systèmes

butan-2-one ou heptan-2-one ou cyclohexanone + (1,2-dichloroethane , 1,1,1-trichloroethane , 1,1,2-trichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane) , heptan-2-one + (1,3-dichloropropane , 1,4-dichlorobutane , 1,6-dichlorohexane) , butan-2-one + 1,1-dichloroethane , butan-2-one ou heptan-2-one + pentachloroethane , cyclohexanone + pentachloroethane .

L'examen des résultats expérimentaux obtenus, nous permet de tirer les conclusions suivantes .

- Tous les systèmes binaires étudiés présentent un écart à l'idéalité qui est cependant assez faible pour l'heptan-2-one + 1,6-dichlorohexane .
 - Un comportement azéotropique apparaît dans les systèmes butan-2-one + 1,2-dichloroethane , heptan-2-one ou cyclohexanone + 1,1,2,2-tétrachloroethane , heptan-2-one + 1,4-dichlorobutane .
 - A l'exception de quelques systèmes binaires présentant des courbes en S et du système butan-2-one + 1,1,1-trichloroethane où l'enthalpie libre molaire d'excès G^E est positive , les valeurs de G^E sont négatives pour tous les autres systèmes et augmentent en général avec la température .
 - Dans les systèmes heptan-2-one + α,ω -dichloroalcane , G^E augmente avec la chaîne du produit chloré .Ceci a été constaté aussi dans les enthalpies molaires d'excès , mais l'écart est très faible en passant du 1,3-dichloropropane au 1,4-dichlorobutane .
 - Dans les systèmes cétone + chloroalcane , les valeurs de G^E diminuent en passant d' une cétone linéaire à une cétone cyclique .
 - Toutes les enthalpies molaires H^E d'excès sont négatives à $T = 303,15$ K et dans tout le domaine de composition ; résultat dû surtout à la présence de liaisons hydrogène dans la plupart des systèmes .
 -
 - Pour les systèmes butan-2-one ou heptan-2-one ou cyclohexanone +(1,2-dichloroethane , 1,1,1-trichloroethane , 1,1,2-trichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane , pentachloroethane) ,l' enthalpie molaire d'excès H^E varie selon la séquence :
$$CH_3-CCl_3 > H_2ClC-CClH_2 > HCl_2C-CClH_2 > CCl_3-CCl_2H > HCl_2C-CCl_2H$$
 - En passant d'une cétone linéaire à une cétone cyclique , H^E devient plus négative . En effet , le groupement carbonyle est plus exposé aux liaisons hydrogène dans la cyclohexanone , donc les interactions intermoléculaires sont plus fortes .
-

Dans la deuxième partie de ce travail , nous avons interprété les résultats expérimentaux en terme d'interactions moléculaires à l'aide de deux modèles théoriques UNIFAC Modifié (Dortmund) et DISQUAC.

Dans le modèle DISQUAC , les résultats des ajustements montrent que les paramètres interactionnels sont très sensibles aux effets de taille , de proximité et de polarité des molécules .

- Dans la série α,ω -dichloroalcanes , quand la distance entre les deux groupements $-\text{CH}_2\text{Cl}$ augmente , l'effet de proximité diminue et tend à disparaître dans le 1,6-dichlorohexane où les paramètres quasichimiques relatifs au contact (k_d) s'annulent. Les coefficients d'interéchange dispersifs diminuent quand la distance Cl-Cl s'affaiblit.
- Nous constatons que les coefficients d'interéchange dispersifs relatifs au contact (k_d) ou (k_{d_i}) quand on considère les systèmes butan-2-one ou heptan-2-one + (1,1-dichloroethane , 1,2-dichloroethane , 1,1,1-trichloroethane et 1,1,2,2-tétrachloroethane) diminuent quand on passe de la butan-2-one à l'heptan- 2-one . En effet, en allongeant la chaîne de l'alcanone , l'effet stérique augmente . On remarque la même évolution dans les systèmes alcanones + chloroalcanes [60]
- Pour les systèmes cétone linéaire ou cyclique + (1,2-dichloroethane , 1,1,1-trichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane) , les coefficients d'interéchange quasichimiques relatifs au contact (k_d) ou (k_{d_3}) diminuent quand on passe d'une cétone linéaire à la cyclique . En effet le groupement carbonyle est plus exposé aux interactions dans la cyclohexanone que dans la cétone linéaire .
- L'application du modèle disquac à tous les systèmes étudiés nous a permis de déterminer les coefficients d'interéchange du contact (k_d) ou (k_{d_i}) dans les systèmes heptan-2-one + (1,3-dichloropropane , 1,4-dichlorobutane , 1,6-dichlorohexane) , butan-2-one ou heptan-2-one + (1,2-dichloroethane , 1,1-dichloroethane , 1,1,1-trichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane) , cyclohexanone + (1,2-dichloroethane , 1,1,1-trichloroethane , 1,1,2,2-tétrachloroethane) et enfin les coefficients d'interéchange des contacts d_1d_2 et d_2d_3 respectivement dans les systèmes monochloroalcanes - 1,1-dichloroalcanes et 1,1-dichloroalcanes - 1,1,1-trichloroalcanes .

Le modèle DISQUAC représente dans l'ensemble correctement les propriétés thermodynamiques d'excès G^E et H^E de tous les systèmes .

Les résultats de l'application de la méthode UNIFAC Modifié (Dortmund) pour l'évaluation des enthalpies libres d'excès et des chaleurs de mélange pour la plupart des systèmes étudiés sont acceptables de point de vue symétrie par rapport aux résultats expérimentaux .

Les prévisions des grandeurs d'excès obtenues par le modèle UNIFAC sont moins satisfaisantes par rapport au modèle DISQUAC . Ce dernier tient compte de l'environnement des groupements fonctionnels, les paramètres d'ajustement sont dépendants des structures et formes des molécules, contrairement au modèle UNIFAC .

Ce mémoire ne présente que le début d'un travail sur l'étude thermodynamique des mélanges de cétones et polychloroalcane. Par la suite, nous nous proposons d'élargir notre étude expérimentale à d'autres techniques, tels que les équilibres liquide-solide, mesure des coefficients d'activité à dilution infinie etc. et d'appliquer la théorie des contributions de groupes et d'autres systèmes contenant d'autres cétones, afin d'étudier l'effet de la structure moléculaire sur les paramètres interactionnels et enfin de trouver des relations entre les deux facteurs pour généraliser notre étude à ce type de systèmes.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Van Nhu , F. Kohler ; Fluid Phase Equilib.1989, 50, 267-296
- [2] V. Dohnal , D. Blahova, R. Holub, . Fluid Phase Equilib. 1982,9,187-200
- [3] B. Gutsche, H.Knapp; Fluid Phase Equilib 1982,8,285-300
- [4] TRC. TRC Thermodynamic Tables – Non hydro carbons. Thermodynamics Research Center, Texas A & M University System, colleg Station, TX, USA (Loose Leaf. Data Sheets, extant) 1974
- [5] R.R., Dreisbach , S.A. Shrader, Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2879-2880
- [6] T..Boublik, V. Fried, E. Hala ; The Vapor Pressures of Pure Substances. End Ed.Elsevier, Amsterdam [ISBN 0-444-42266-8] 1984, 1-1972.
- [7] F.Comelli , R. Francesconi, Isothermal Vapor-liquid equilibria . J. Chem. Eng Data 1994. 39, 560-564.
- [8] O. Igoudjilene , A. Ait-Kaci , M. Rogalski ; ELDATA , Int. Electron J. Phys. Chem.Data 1999,5,173-177
- [9] O. Igoudjilene , A. Ait-Kaci , J. Jose ; ELDATA , Int. Electron J. Phys. Chem.Data 1999,5,135-142
- [10] O. Igoudjilene , A. Ait-Kaci , J. Jose ; ELDATA , Int. Electron J. Phys. Chem.Data 1999,5,165-171
- [11] K. N . Marsh , Int. Data Ser., Ser. A , Sel. Data Mixtures , 1 (1973) 1-5
- [12] E. Calvet, M. Prat . Récents progrès en microcalorimétrie Dunot ,1968
- [13] O. Redlich , A. T. Kister , Ind . Eng.Chem. , 40 (1948) 345
- [14] H. V. Kehiaian , J.P.E. Grolier, G.C. Benson , J. Chim. 15 (1978) 1031-1041
- [15] E.A. Guggenheim , Mixtures (Oxford University) Press , London , (1952)
- [16] H.V. Kehiaian , Pure App. Chem. 57 (1985)15-30
- [17] A. Bondi , Physical Properties of molécular Crystal, liquids and glasses ,Willey, New York , 1968
- [18] M.Teodorescu and I. Wichterle .Institute of Chemical Process Fundamentals , Academy of Sciences of the Czech Republic , 165 02 Prague 6 , Czech Republic 65 (2000) 1559 - 1571.
- [19] H.V. Kehiaian , S. Porceda ,B. Marongiu , L. Lepori and E.Matteoli ;Fluide Phase Equilibria , 63 (1991) 231-257 .
- [20] A. Blondel – Telouk ; Ph. D. thesis (Univ ; Lyon , France) 1994 , 1-272
- [21] A. Blondel – Telouk , H. Loiseleur , A. Barreau , J. Jose ; Fluid Phase Equilib. 1995, 110, 315-339
- [22] J. A. Barker ; Aust. J ; Chem , 6 (1953) 207
- [23] H.V..Kehiaian and B. Marongiu ,Fluide Phase Equilibria,40 (1988) 23-78
- [24] D.R . Lide and H.V. Kehiaian .HB of Chemistry and Physics . 74th Edition .1993-1994 .

- [25] O. Dahmani , A.Ait-kaci , Chaleurs de mélanges à 298,15 K du système ternaire cyclohexane(1) + benzene (2) + 1-chlorobutane (3) .J. therm. Anal.1994 ,42, 963-971.
- [26] J. Gmehling , J.Excess enthalpies for 1,1,1-trichloroethane with alkanes, ketones, and esters. J. Chem. Eng. Data 1993, 38, 143-146.
- [27] R. Kechavarz , J.-P.Dubes , H. Tachoire ; Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A 1990, 18, 120-129.
- [28] J.Nath, Rashmi , R. Saini ; Fluid Phase Equilib. 1991, 68, 281-290 .
- [29] J.Nath, Rashmi , R. Saini ; Fluid Phase Equilib. 1992, 73, 185
- [30] B. Marongiu ; S.Dernini.; A.M. Polcaro. J. Chem. Eng. Data. 1986. 31, 185-189.
- [31] K.P.C. Rao , K.S. Reddy and Ramakrishna ; Fluid Phase Equilibria. 1988, 41, 303-316.
- [32] O.Tafat Igoudjilene , A. Ait-Kaci et M. Rogalski ; Journal of thermal Analysis and calorimetry vol. 68 (2002) 887-892
- [33] O.Tafat Igoudjilene , A. Ait-Kaci , J. Jose et M. Rogalski ; Journal of thermal Analysis and calorimetry ref. JTAC 130.07/02 acceptée
- [34] R.C.Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The Properties of Gas and Liquids. 4th Edn., Mc Graw-Hill Book Company, New York, USA (ISBN 0-07-051799-1) (1987) 1-742
- [35] TRC. TRC Thermodynamic Tables –Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, colleg Station, TX, USA (Loose Leaf. Data Sheets, extant) 1957
- [36] TRC. TRC Thermodynamic Tables –Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, colleg Station, TX, USA (Loose Leaf. Data Sheets, extant) 1966
- [37] TRC. TRC Thermodynamic Tables –Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, colleg Station, TX, USA (Loose Leaf. Data Sheets, extant) 1968
- [38] TRC. TRC Thermodynamic Tables –Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, colleg Station, TX, USA (Loose Leaf. Data Sheets, extant) 1988
- [39] R. Dreisbach ; Physical Properties of chemical compounds-II dv.Chem.Ser (1959)1-491
- [40] C. Isonopoulos, AIChE 20(1974)263.
- [41] C. Isonopoulos, AIChE 21(1975)827.
- [42] B.F. Belaribi, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB ALGER (1996).
- [43] A. Fredenslund, J. Gmehling, M.L. Michkelsen, P. Rasmussen and J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem . Process Des. Dev., Vol.16, N°4, 1977.
- [44] A. Fredenslund, R.L.Jones, J.M. Prausnitz, AIChE Journal (vol 21, N°6), 1975,1086-99
- [45] M.R. Tine and H.V. Kehiaian, Fluide Phase Equilibri, 32(1987),211.
- [46] H.V. Kehiaian, Pure App. Chem., 5 (1985)

- [47] H.V. Kehiaian , Fluid Phase Equilib. , 13 (1983)
- [48] F..M. Royo and C. Gutiérrez Losa ; J. Chem. Thermodynamics 1985,17,843-847
- [49] J. A. Barker ; J. chim. Phys 15 (1953) 375-381.
- [50] J.Gmehling, Jidingli, and M. Schiller Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 178-193.
- [51] J . Gmehling, Lohmann et coll Antje Jakb, Jiding Li, and Ralph Jok Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4876-4882.
- [52] H.V. Kehiaian , B. Marongiu, Fluide Phase Equilibria ; 27(1986) 445-456
- [53] J. Farkova ; I.Wichterbe ; H.V. Kehiaian ,Fluide Phase equilibria 112(1995) 23-32.
- [54] J. Garcia ; J.Carlos et coll thermochimia, 128 (1988) 209-214.
- [55] O. Dahmani; I. Wichterle; A. Ait-Kaci, Fluide Phase Equilibria 132 (1997) 15-20
- [56] J. Timmermans, Physico-Chemical constantes of Pure organics Compounds volumes 1 and 2,Elsevier, Amsterdam, 1950.
- [57] A. Dahmani; Thèse de Doctorat d'Etat , USTHB ALGER 1997 ;
- [58] G. Belaribi-Boukais ; Thèse de Doctorat d'Etat , USTHB ALGER 1999.
- [59] J. Garcia ; E.R Lopez et coll. Chem. Thermodynamic, 1994, 26, 53-59.
- [60] J. Farkova ; I.Wichterle, H.V. Kehiaian . Fluide Phase Equilibria 112 (1995) 23-32

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A_i	paramètres de l'équation de Redlich-Kister
B_{ii}	second coefficient molaire du Viriel
$C_{l,st}$	coefficient d'énergie d'échange pour un contact du type st
P	pression totale
P_i^o	pression de vapeur saturante du constituant i pur
P_i	pression partielle du constituant i en solution
g_{ij}	enthalpie libre molaire d'échange
g_{st}	enthalpie libre molaire d'échange pour un contact de type st
g_i^E	enthalpie libre molaire partielle d'excès du constituant i en solution
G^E	enthalpie libre molaire totale d'excès
H^E	enthalpie molaire totale d'excès
h_{ij}	enthalpie molaire d'échange
h_{st}	enthalpie molaire d'échange pour un contact de type st
γ_i	coefficient d'activité d'un constituant i
q_i	surface totale relative de la molécule de type i
r_i	volume total relatif de la molécule de type i
v_i^o	volume molaire du constituant i pur
x_i	fraction molaire du constituant i en phase liquide du constituant i
y_i	fraction molaire du constituant i en phase vapeur
Z	nombre de coordination
σ	déviati on standard
X_{si}, X_{ti}	solutions du système d'équations de Barker
α_{si}	fraction de surface de type S sur une molécule de type i
ξ_i	fraction de surface du constituant i
ϕ_i	fraction volumique du constituant i
V_{CH4}	volume molaire du méthane
Q_{CH4}	surface molaire du méthane
ϕ_i	fraction moléculaire superficielle du constituant i dans le mélange
Γ_K	coefficient d'activité résiduel du groupe K dans la solution
θ_m	fraction de surface du groupe m dans le mélange
Ψ_{nm}	paramètre d'interaction entre les groupes n et m
V_{WK}	volume de Van Der Waalls
A_{WK}	surface de Van Der Waalls

Indices et exposants :

Exp	Expérimental
cal	Calculé
i,j	types de constituants
(st)	types de contact
(s, t)	types de surfaces
k	résiduel
l	Type d'énergie (l=1 enthalpi libre , l=2 enthalpie
comb	terme combinatoire
int	terme interactionnel
nm	Paramètres d'interéchange entre les groupes n et m
E	Relatif aux grandeurs d'excès
disp	Terme dispersif
quac	Terme quasichimique