

N°D'ORDRE : 06 /2008-M /CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »**

FACULTE DE CHIMIE



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et théorique

Par : BOUSSEBISSI Assia

Sujet

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES DANS
QUELQUES MELANGES D'HYDROCARBURES
A PARTIR DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'EXCES**

Soutenu le 19/10/2008, devant le jury composé de :

Mme GUERMOUCHE Saliha	Professeur, U.S.T.H.B	Présidente
Mme BOUKAIS-BELARIBI Ghénima	Professeur, U.S.T.H.B	Directrice de Thèse
Mr DAHMANI Abdellah	Professeur, U.S.T.H.B	Examineur
Mr DAHMANI Aomar	Maître de Conférence, U.S.T.H.B	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été initié et réalisé sous la direction scientifique de Madame BELARIBI-BOUKAIS Ghénima, Professeur au laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène. Je tiens à la remercier, pour sa confiance, ses précieux conseils, sa disponibilité, ses encouragements et sa gentillesse, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Que Madame Saliha GUERMOUCHE, Professeur à la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, trouve ici l'expression de ma haute considération pour l'intérêt qu'elle porte à notre travail et pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie vivement Monsieur Abdellah DAHMANI, Professeur à la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Aomar DAHMANI, Maître de Conférence à la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, pour l'intérêt qu'il accorde à notre travail et pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Qu'il soit remercié aussi particulièrement pour son aide appréciable dans les calculs dans la partie théorique.

Que Monsieur BELARIBI-Farid, Professeur à la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir acceptée dans son équipe, pour ses conseils et ses encouragements.

Que les membres du laboratoire de thermodynamique et de modélisation moléculaire de façon générale et de notre équipe, en particulier trouvent ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance.

Que toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à mener à bien ce travail soient assurées de ma reconnaissance et de ma gratitude

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

S O M M A I R E

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre I. PARTIE EXPERIMENTALE	3
I.1 Introduction	4
I.2 Produits utilisés	4
I.3 Détermination des volumes d'excès par densimétrie.....	4
I.3.1 Description et principe du fonctionnement du densimètre	4
I.3.2 Etalonnage de la cellule de mesure	6
I.3.3 Préparation des mélanges binaires	8
I.4. Résultats expérimentaux	8
I.4.1. Masses volumiques et volumes molaires d'excès.....	8
I.4.2. Traitements et corrélation des résultats expérimentaux.....	8
I.4.3. Déduction des grandeurs molaires partielles.....	9
Tableaux.....	13
Figures.....	44
Chapitre II. PARTIE THEORIQUE	67
II.1. Introduction	68
II.2. Théorie de Prigogine-Flory-Patterson.....	68
II.2.1. Rappels théoriques.....	68
II.2.2. Application aux mélanges binaires hétérocycles+ alcools.....	72
Tableaux.....	75
Figures.....	97
DISCUSSION.....	100
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	102
BIBLIOGRAPHIE	
TABLE DES SYMBOLES	

INTRODUCTION GENERALE

Les données expérimentales relatives aux propriétés thermodynamiques des mélanges liquides procurent des informations au sujet des interactions moléculaires entre les divers constituants, celles-ci sont utilisées pour le développement et la vérification des modèles moléculaires décrivant le comportement thermodynamique du milieu liquide. Les interactions moléculaires dépendent de facteurs structuraux résultant de la forme et de la taille des molécules et de facteurs énergétiques liés aux forces de dispersion, forces électrostatiques, impliquant dipôle-dipôle et dipôle induit. L'existence d'interactions au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions. Cet écart s'exprime à travers les fonctions thermodynamiques d'excès. Parmi celles-ci, le volume d'excès représente un puissant outil pour la caractérisation des interactions intermoléculaires dans les liquides.

Dans ce contexte, nous avons entrepris la présente étude ayant pour objectifs principaux la détermination expérimentale des volumes d'excès, de systèmes binaires organiques non électrolytiques de type hétérocycle + alcool et l'application d'un modèle théorique sur les mélanges liquides.

Le choix des composés (alcools aliphatiques, morpholine, N-méthyl pipéridine, et piperidine) ainsi que de leurs mélanges binaires, a été motivé, essentiellement, par leur intérêt pratique et théorique. A titre d'exemples, les mélanges liquides de composés organiques non électrolytiques sont utilisés dans divers procédés industriels (industries des polymères, pétrolière et pharmaceutique). Les alcools aliphatiques et les amines représentent deux classes de composés techniquement importants. Les alcools aliphatiques, des solvants polaires, sont utilisés comme additifs dans les carburants, pour leur aptitude particulière à augmenter l'indice d'octane et à réduire le taux de pollution. La pipéridine, une amine secondaire, ayant des propriétés de base faible, est utilisée comme solvant en synthèse organique et constitue un élément structural de certains produits pharmaceutiques. La morpholine, un amino-ether, est utilisée comme composé intermédiaire dans la préparation de produits pharmaceutiques,

comme solvant dans la synthèse organique, comme solvant extractif dans la séparation des hydrocarbures, comme agent de protection de récoltes, et dans certains additifs alimentaires.

La N-méthyl pipéridine, une amine tertiaire hétérocyclique, est une base douce utilisée dans la synthèse organique et comme catalyseur. Le comportement complexe de l'auto-association des molécules d'alcools et d'amines et l'association croisée alcool-amine, offre une excellente opportunité d'étude des interactions moléculaires dans les liquides.

La première partie de ce travail a été la détermination expérimentale des volumes molaires d'excès, des mélanges binaires liquides de composés hétérocycliques (piperidine, N-méthyl pipéridine ou morpholine) avec des alcools (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-octanol, 2-propanol), à partir des masses volumiques des corps purs liquides et des mélanges, mesurées par la technique densimétrique, à différentes températures (entre 20 et 40°C) et à pression atmosphérique. Ces données expérimentales de volumes molaires d'excès ont été corrélées à l'aide de l'équation empirique de Redlich-Kister, de type polynomial. Nous avons ensuite déduit les propriétés volumétriques molaires partielles et partielles d'excès, pour différentes compositions et à dilution infinie.

Dans la seconde partie de notre étude, la théorie de Prigogine-Flory-Patterson a été appliquée à nos données expérimentales de volumes d'excès. Ses principes physiques essentiels et les équations générales, nécessaires à son application, sont rappelés.

Cet apport supplémentaire de données thermodynamiques expérimentales, sur les systèmes binaires de type hétérocyclique + alcool, l'examen de l'influence de la longueur de la chaîne et de la ramification sur les propriétés volumétriques de ces mélanges ainsi que l'application d'un modèle théorique, constituent l'intérêt et l'originalité de ce travail.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

I.1 Introduction

I.2 Produits utilisés

I.3 Détermination des volumes d'excès par densimétrie

I. 3.1 Description et principe du fonctionnement du densimètre

I. 3.2 Etalonnage de la cellule de mesure

I. 3.3 Préparation des mélanges binaires

I. .4 Résultats expérimentaux

I.4.1. Masses volumiques et volumes molaires d'excès

I. 4. 2. Traitements et corrélation des résultats expérimentaux.

I. 4. 3. Déduction des grandeurs molaires partielles

I. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la détermination expérimentale, par la technique densimétrique, des volumes d'excès de mélanges liquides binaires de composés hétérocycliques (morpholine, pipéridine, N-méthylpipéridine) avec des alcools (méthanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol, 2-propanol), en fonction de la composition, à pression atmosphérique, dans l'intervalle de température 293.15 - 313.15 K. Les volumes molaires partiels et des volumes molaires partiels d'excès, en fonction de la composition et à dilution infinie, sont déduits à partir des volumes d'excès des mélanges.

Dans cette partie expérimentale, nous donnons les principales caractéristiques des produits utilisés (Tableau A), nous exposons le principe de la densimétrie à tube vibrant, nous faisons un bref rappel théorique sur les volumes d'excès, et enfin nous reportons nos résultats.

I. 2. Produits utilisés

Les composés utilisés dans cette étude sont tous des produits du commerce. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire et sont donnés dans le tableau A ci-dessous :

Composé	Origine	Formule brute	M / (g.mol ⁻¹)	Pureté en %
Piperidine	Fluka	C ₅ H ₁₁ N	85,150	98
N-Methylpiperidine	Fluka	C ₆ H ₁₃ N	99,177	98
Morpholine	Riedel-de Haën	C ₄ H ₉ NO	87,122	99,5
Methanol	Prolabo	CH ₄ O	32,042	99,8
Ethanol	Riedel –de Haën	C ₂ H ₆ O	46,070	99,8
1-propanol	Riedel- de Haën	C ₃ H ₈ O	60,097	99,5
1-Butanol	Riedel-de Haën	C ₄ H ₁₀ O	74,124	99,5
1-pentanol	Fluka	C ₅ H ₁₂ O	88,151	99
1-Hexanol	Fluka	C ₆ H ₁₄ O	102.178	99
1-Octanol	Riedel-de Haën	C ₈ H ₁₈ O	130,232	99,5
2-propanol	Prolabo	C ₃ H ₈ O	60,097	99,7

I. 3 Détermination des volumes d'excès par densimétrie

I. 3. 1. Description et principe de fonctionnement du densimètre.

Les principales techniques de détermination des volumes d'excès, des mélanges liquides, sont la picnométrie, la dilatométrie à dilution continue et la densimétrie à tube vibrant. Cette dernière, utilisée dans le présent travail, consiste à déterminer la période

d'oscillations d'un tube en verre de forme U, de volume précis et contenant le liquide étudié. Cette période d'oscillation varie avec la masse volumique de ce liquide.

Le dispositif expérimental utilisé pour déterminer les masses volumiques des liquides étudiés, est un densimètre en U à tube vibrant, de type DMA 5000(Anton Paar), muni d'une correction de viscosité automatique et d'une précision statique de $\pm 5.10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$, relié à un bain thermo régulé à 298,15 K contrôlé à 0,005 K près à la pression atmosphérique.

Grâce à son usage pratique et sa haute précision, le densimètre est largement utilisé pour des mesures de densité des fluides, particulièrement les liquides. Il fournit des mesures extrêmement précises au sein de plages de températures et de viscosité très étendues.

Le densimètre est calibré quotidiennement avec de l'air sec et de l'eau triplement distillée, fraîchement dégazée avant chaque série de mesures.

La procédure d'ajustage complet prend 5 à 10 minutes, si le densimètre est réglé à 20 °C avant que ne soit lancée la procédure d'ajustage.

Les valeurs des masses volumiques de l'eau et de l'air sec à une pression atmosphérique spécifique sont stockées dans la mémoire du DMA 5000 pour la plage de température complète.

L'ajustage doit être effectué lorsque les déviations entre les valeurs de masse volumique affichées sur l'appareil et celles de référence dépassent les spécifications du densimètre.

Un ajustage correct/incorrect est reconnu par la déviation de la masse volumique de l'eau affichée par rapport à la masse volumique de l'eau de référence à la température de mesure.

Si les valeurs comparées concordent à $\pm 0.00001 \text{ g/cm}^3$ par rapport à la valeur correspondante de la table, les mesures peuvent être lancées après séchage de la cellule de mesure. Dans le cas contraire, la cellule doit être séchée et nettoyée et remplie à nouveau avec de l'eau dégazée, tri distillée.

Les mélanges liquides et corps pur sont introduits dans le tube U du densimètre en utilisant une seringue hypodermique, cette dernière doit être dégazée avant chaque mesure en s'assurant qu'il n'y a pas de bulles de gaz dans la cellule de mesure et aussi aucune trace résiduelle d'échantillon. Ces mélanges doivent être miscibles pour obtenir un résultat correct.

Après chaque série de mesures, la cellule doit être nettoyée et séchée avec 2 liquides de nettoyage. Le liquide de nettoyage 1 dissout et enlève les résidus, le liquide de nettoyage 2 volatil enlève le liquide de nettoyage 1 et il est facilement évaporé par un courant d'air sec, afin d'accélérer le séchage de la cellule. Le liquide de nettoyage 1 doit être choisi de telle sorte qu'aucune réaction chimique ne se produise avec l'échantillon et le liquide de nettoyage 2.

Le nettoyage de la cellule de mesure constitue la meilleure garantie d'une mesure rapide et fiable, il permet d'éviter des erreurs de mesures. L'hexane et l'acétone sont utilisés pour nettoyer la cellule entre les mesures.

Après nettoyage, la cellule de mesure est séchée par la pompe à air intégrée à l'appareil. Elle permet un séchage minutieux de la cellule de mesure et garantit que les éventuelles erreurs de mesure sont automatiquement détectées.

Le densimètre ne fournit des résultats précis que si la cellule de mesure ne contient pas de bulles d'air, d'impuretés ou de résidus de solutions de nettoyage.

Les densités ont été mesurées à l'équilibre après augmentation successive de la température, cette dernière a été déterminée avec une résistance platine de près de 0,01 K.

Les valeurs de masse volumique et de la densité ne sont affichées que lorsque la température de mesure est atteinte.

Un ventilateur de refroidissement intégré puissant dissipe la chaleur au fond et à l'arrière du DMA, et par conséquent la circulation d'air ne doit pas être bloquée.

Pour améliorer les mesures de densité, nous avons besoin en premier lieu de remplir la cellule de mesure avec l'échantillon test et le signal acoustique indiquera que la mesure est achevée.

Les résultats sont automatiquement convertis en densité par la table de conversion intégrée dans l'instrument.

I. 3. 2. Etalonnage de cellule de mesure

Le tube en verre vibre à une fréquence donnée. Cette fréquence change quand le tube est rempli d'un échantillon : plus la masse de l'échantillon est élevée, plus basse est la fréquence. Cette fréquence est mesurée et convertie en masse volumique.

Le principe du densimètre à tube vibrant est basé sur les oscillations mécaniques du tube en verre de forme U. les oscillations sont reliées à la densité du fluide dans le tube. Le modèle théorique est basé sur l'hypothèse des oscillations harmoniques du tube. La période d'oscillation τ du tube vibrant est déterminée selon la relation suivante :

$$\tau^2 = 4\pi^2 \{V \cdot \rho\} / C$$

Où : V , ρ sont le volume et la masse volumique du fluide dans le tube, respectivement.

La masse volumique du liquide ρ varie de façon linéaire avec le carré de la période d'oscillation τ de la cellule de mesure (tube vibrant) et s'exprime : $\rho = (\tau^2 - B)/A$,

Avec : $A = 4\pi^2 V/C$, $B = 4\pi^2 m/C$,

Où : A , B et C sont les constantes du densimètre et sont déterminées par la calibration de l'appareil en utilisant l'eau liquide triplement distillée et l'air sec :

$$A = (\tau_{\text{eau}}^2 - \tau_{\text{air}}^2) / (\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{air}})$$

$$B = \tau_{\text{air}}^2 - A \rho_{\text{air}}$$

ρ_{air} et ρ_{eau} représentent, respectivement, les masses volumiques de l'air et de l'eau liquide triplement distillée.

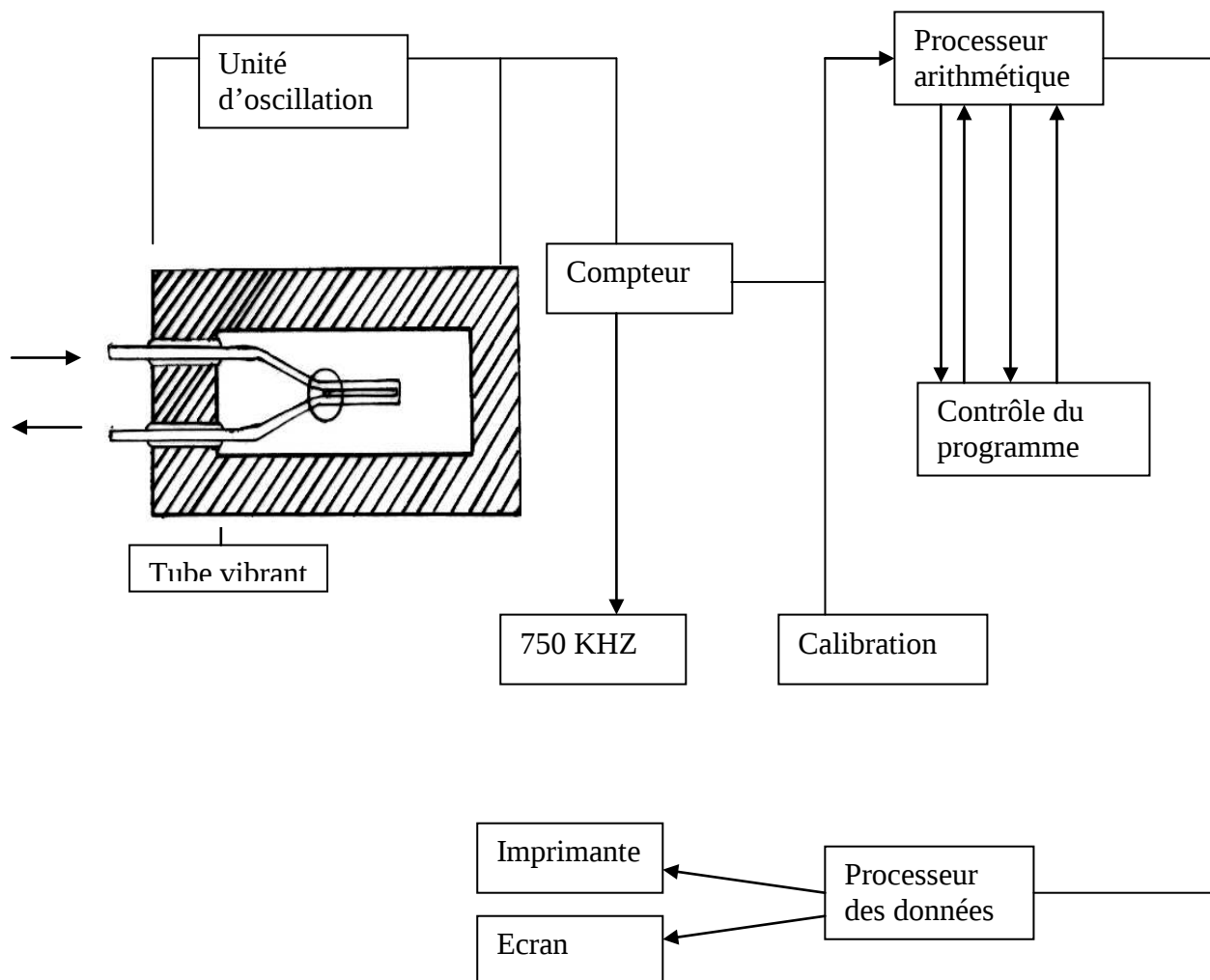


Diagramme schématique du densimètre à tube vibrant

I. 3. 3. Préparation des mélanges binaires

Les mélanges ont été préparés par pesée à l'aide d'une balance électronique, de type Mettler PE 160 (à ± 1 mg). Pour la préparation des mélanges on procède comme suit:

- des tubes vides en verre sont pesés et le composé le moins volatile est introduit au moyen d'une seringue. Après avoir pesé le tube contenant le premier composé, le deuxième composé est ajouté et le tube est pesé à nouveau. Les précautions qui ont été prises sont: utiliser des échantillons fraîchement préparés et réduire l'espace vapeur dans le tube pour éviter la contamination, l'oxydation et l'évaporation sélective pendant la manipulation, qui mèneront à une erreur de la composition. Les incertitudes estimées sur la composition et la masse volumique sont égales, respectivement, à 10^{-3} et 10^{-5} Kg. m⁻³.

I. 4. Résultats expérimentaux

I. 4. 1. Masses volumiques et volumes molaires d'excès

A partir des mesures des masses volumiques, ρ , d'un mélange binaire liquide, à température et pression constantes données, on a déterminé les volumes molaire d'excès, V^E , en fonction de la composition, en utilisant l'expression:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \left[\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right] \quad (1)$$

x_i , ρ_i et M_i représentent la fraction molaire, masse volumique et la masse molaire du constituant pur liquide i, respectivement; ρ représente la masse volumique de la solution.

I. 4. 2. Traitements, corrélation et discussion des résultats expérimentaux

Les valeurs expérimentales des masses volumiques, ρ , et des volumes molaires d'excès, V^E , des mélanges binaires liquides hétérocycle (1) + alcool (2) étudiés, en fonction de la composition, dans l'intervalle de température 293.15–313 K, et à pression atmosphérique, sont reportées dans les tableaux 1 à 3.

Les variations des volumes molaires d'excès, V^E , en fonction de la composition et de la température, sont représentées graphiquement sur les figures 1 à 3, avec les données de comparaison correspondantes disponibles dans la littérature [1-3].

En mesurant les masses volumiques pour les différents liquides étudiés (corps purs ou mélanges binaires), nous avons déduit les volumes d'excès V^E de tous les systèmes binaires à partir de l'équation (1). Les valeurs expérimentales du volume d'excès pour les différents mélanges utilisés sont représentées graphiquement, en fonction de la composition et lissées par la méthode des moindres carrés sans pondération à l'équation de Redlich-Kister [4] :

$$V^E / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = x_1 x_2 \sum_{p=0}^{p=n} A_p (x_1 - x_2)^p \quad (2)$$

Où : A_p représente un paramètre d'ajustement déterminé par la méthode des moindres carrés non itérative et sans pondération.

Pour chaque mélange, le nombre optimum de coefficients A_p est déterminé par l'examen de la variation de la déviation standard, $\sigma(V^E)$, calculée à l'aide de l'équation :

$$\sigma(V^E) = \left[\frac{\sum_i^N (V_{i \text{exp}}^E - V_{i \text{calc}}^E)^2}{m - p} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Où: m et p sont, respectivement, le nombre de mesure et p le nombre de paramètres.

Les valeurs de A_p et σ , sont regroupées dans les tableaux 4 à 6.

Une comparaison, de nos données expérimentales de masse volumique de corps purs, avec celles de la littérature [2,3,5-17], à 298.15 K, est donnée dans le tableau B.

I.4.3. Déduction des grandeurs molaires partielles

Par définition, le volume d'excès, V^E , d'une solution est la différence entre le volume de mélange, V^M , d'une solution réelle et le volume de mélange, V^{Mid} , de la solution idéale.

$$V^E = V^M - V^{\text{Mid}} \quad (4)$$

V^{Mid} étant, par définition nul, donc le volume d'excès, V^E , d'une solution réelle s'exprime :

$$V^E = V^M = V - \sum_i n_i v_i^0 \quad (5)$$

Où : V , n_i et v_i^0 représentent respectivement, le volume total de la solution liquide réelle, le nombre de mole du composé i en solution liquide réelle et le volume molaire du constituant i pur liquide, pris dans les mêmes conditions de température et de pression et dans le même état physique que la solution.

La ‘grandeur molaire d’excès’, qui est une grandeur globale caractéristique d’un milieu (écart à l’idéalité) n’est pas adoptée pour décrire les interactions soluté-cosolvants et l’on doit dans ce cas déterminer très précisément les grandeurs molaires partielles individuelles de chacun des constituants de la solution.

Les mesures de densités des corps purs et mélanges effectuées à 298.15 K et à pression atmosphérique, nous ont permis de déduire les volumes molaires partiels. Les propriétés molaires partielles sont des grandeurs importantes pour décrire la thermodynamique des solutions et mélanges liquides. Le volume est une propriété qui permet d’illustrer l’intérêt d’exprimer le comportement des solutions en termes de propriété molaire partielle.

Le volume molaire partiel du constituant i est défini comme étant la dérivée partielle du volume, par rapport au nombre de moles du constituant i , les autres variables étant maintenues constantes.

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (6)$$

Ces grandeurs molaires partielles peuvent être considérées comme la contribution du constituant i au volume. En effet, elles mesurent la réponse du mélange à l’addition de l’un de ses constituants. Ce sont des grandeurs intensives car elles dépendent de la pression, de la température, de la composition, et aussi de l’environnement c’est à dire de la nature des autres constituants et de leurs proportions respectives.

L’écart à l’idéalité pour le volume d’un mélange de deux constituants 1 et 2 de composition x_1 et x_2 peut être caractérisé par le volume molaire d’excès :

$$v^E = v_m - x_1 v_1^0 - x_2 v_2^0 \quad (7)$$

Où : v_m représente le volume molaire d'un mélange, x_1 et x_2 sont les fractions molaires des composés 1 (hétérocycle) et 2 (alcool), respectivement, et v_1^0 , v_2^0 sont les volumes molaires des composés purs.

Le volume d'excès n'est autre que la dilatation, ou la contraction observée quand on met en présence les constituants de la solution, à pression et à température constantes. Ces écarts à l'idéalité sont dus aux forces intermoléculaires entre les différents constituants en solution et à des facteurs liés aux formes des molécules.

Les volumes molaires partiels sont calculés à partir des équations suivantes :

$$\overline{v}_1 = v^E + v_1^0 + (1 - x_1) \left(\partial V^E / \partial x_1 \right)_{p, T} \quad (8)$$

$$\overline{v}_2 = v^E + v_2^0 - x_1 \left(\partial V^E / \partial x_1 \right)_{p, T} \quad (9)$$

En exprimant les variations du volume d'excès, V^E , en fonction de la composition du mélange, à l'aide de l'équation de Redlich-Kister, et en substituant dans les équations (8) et (9), les volumes molaires partiels sont alors donnés par les équations :

$$\overline{v}_1 = v_1^0 + (1 - x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_1)^j + 2x_1 (1 - x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j) (1 - 2x_1)^{j-1} \quad (10)$$

$$\overline{v}_2 = v_2^0 + x_1^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_1)^j + 2x_1^2 (1 - x_1) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j) (1 - 2x_1)^{j-1} \quad (11)$$

Les grandeurs d'excès sont des fonctions extensives, on peut donc à leur propos définir des grandeurs molaires partielles correspondantes, et en particulier le volume d'excès :

$$\overline{v}_i^E = \left(\frac{\partial V^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (12)$$

Les volumes molaires partiels d'excès des deux constituants sont calculés selon les équations :

$$\overline{v}_1^E = \overline{v}_1 - v_1^0 \quad ; \quad \overline{v}_2^E = \overline{v}_2 - v_2^0 \quad (13)$$

Notre intérêt s'étend à la détermination des volumes molaires partiels de l'hétérocycle à dilution infinie dans l'alcool ($x_1 \rightarrow 0$) et de l'alcool dans l'hétérocycle ($x_2 \rightarrow 0$) et à chaque température. Les propriétés molaires partielles à dilution infinie ont un intérêt puisqu'à la limite de la dilution infinie les interactions entre soluté- soluté disparaissent.

Par conséquent, Nous obtenons, à partir de l'équation (10), en posant $x_2 = 1$ et $x_1 = 0$:

$$\overline{v_1^\infty} = v_1^0 + \sum_{j=0}^{j=n} A_j \quad (14)$$

De la même manière en posant $x_2 = 0$ et $x_1 = 1$ dans l'équation (11), nous obtenons

$$\overline{v_2^\infty} = v_2^0 + \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j \quad (15)$$

Les équations (14) et (15) représentent les volumes molaires partiels de l'hétérocycle $\overline{v_1^\infty}$ et de l'alcool $\overline{v_2^\infty}$ à dilution infinie, respectivement.

Les volumes molaires d'excès à dilution infinie peuvent être représentés mathématiquement dans l'équation (13) de telle sorte que :

$$\overline{v_1^{E,\infty}} = \sum_{j=0}^{j=n} A_j \quad (16)$$

$$\overline{v_2^{E,\infty}} = \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j \quad (17)$$

Les résultats calculés des volumes molaires partiels à dilution infinie pour les systèmes hétérocycles (1) + alcools (2), sont regroupés dans les tableaux 7 à 9.

Tableau B. Masses volumiques des corps purs à 298.15 K et à pression atmosphérique.

Composé	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$		
	Nos valeurs	<i>Littérature</i>	
Methanol	0.78680	0.78660 ^[5]	0.78694 ^[6]
Ethanol	0.78531	0.78525 ^[6]	0.78546 ^[7]
1-Propanol	0.79995	0.79996 ^[8]	0.79974 ^[9]
2-Propanol	0.78107	0.78100 ^[10]	0.78102 ^[11]
1-Butanol	0.80608	0.80614 ^[9]	0.80612 ^[8]
1-Pentanol	0.81103	0.81092 ^[8]	0.81094 ^[13]
1-Hexanol	0.81524	0.81523 ^[13]	0.81517 ^[16]
1-Octanol	0.82171	0.82182 ^[13]	0.82172 ^[18]
N-Methylpiperidine	0.81235	0.81080 ^[17]	0.81080 ^[17]
Piperidine	0.85718	0.85700 ^[14]	0.85700 ^[14]
Morpholine	0.99551	0.99546 ^[12]	0.99523 ^[12]

Tableau 1 Masses volumiques, (ρ), et volumes molaires d'excès, (V^E), expérimentaux, des systèmes binaires piperidine (1) + alcool (2).

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 methanol à 293.15 K					
0.000	0.79151	0.000	0.549	0.85846	-1.210
0.101	0.81541	-0.501	0.598	0.85970	-1.144
0.201	0.83241	-0.889	0.700	0.86139	-0.952
0.301	0.84415	-1.143	0.799	0.86195	-0.675
0.351	0.84848	-1.220	0.897	0.86213	-0.375
0.400	0.85195	-1.264	1.000	0.86182	0.000
0.450	0.85463	-1.270			
0.497	0.85671	-1.258			
x_1 piperidine + x_2 methanol à 298.15 K					
0.000	0.78680	0.000	0.549	0.85391	-1.233
0.101	0.81079	-0.512	0.598	0.85514	-1.165
0.201	0.82785	-0.907	0.700	0.85683	-0.972
0.301	0.83959	-1.165	0.799	0.85737	-0.690
0.351	0.84393	-1.243	0.897	0.85753	-0.384
0.400	0.84739	-1.287	1.000	0.85718	0.000
0.450	0.85008	-1.294			
0.497	0.85216	-1.282			
x_1 piperidine + x_2 methanol à 308.15 K					
0.000	0.77753	0.000	0.549	0.84470	-1.273
0.101	0.80146	-0.522	0.598	0.84593	-1.204
0.201	0.81861	-0.933	0.700	0.84760	-1.005
0.301	0.83038	-1.200	0.799	0.84813	-0.717
0.351	0.83472	-1.281	0.897	0.84824	-0.400
0.400	0.83818	-1.326	1.000	0.84782	0.000
0.450	0.84087	-1.334			
0.497	0.84295	-1.322			
x_1 piperidine + x_2 methanol à 313.15 K					
0.000	0.77256	0.000	0.549	0.84004	-1.298
0.101	0.79675	-0.541	0.598	0.84127	-1.228
0.201	0.81394	-0.959	0.700	0.84295	-1.027
0.301	0.82571	-1.227	0.799	0.84346	-0.733
0.351	0.83005	-1.308	0.897	0.84356	-0.409
0.400	0.83351	-1.354	1.000	0.84311	0.000
0.450	0.83621	-1.361			
0.497	0.83829	-1.348			

Tableau 1 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 ethanol à 293.15 K					
0.000	0.78960	0.000	0.548	0.84912	-1.041
0.101	0.80664	-0.429	0.600	0.85145	-0.975
0.201	0.82063	-0.765	0.699	0.85515	-0.805
0.300	0.83163	-0.986	0.796	0.85786	-0.582
0.348	0.83608	-1.055	0.903	0.86026	-0.305
0.401	0.84031	-1.097	1.000	0.86182	0.000
0.449	0.84373	-1.110			
0.501	0.84678	-1.087			
x_1 piperidine + x_2 ethanol à 298.15 K					
0.000	0.78531	0.000	0.548	0.84462	-1.055
0.101	0.80233	-0.437	0.600	0.84693	-0.987
0.201	0.81627	-0.776	0.699	0.85061	-0.817
0.300	0.82722	-0.999	0.796	0.85329	-0.591
0.348	0.83165	-1.069	0.903	0.85566	-0.311
0.401	0.83585	-1.111	1.000	0.85718	0.000
0.449	0.83925	-1.123			
0.501	0.84229	-1.101			
x_1 piperidine + x_2 ethanol à 308.15 K					
0.000	0.77665	0.000	0.548	0.83550	-1.080
0.101	0.79360	-0.450	0.600	0.83780	-1.012
0.201	0.80745	-0.798	0.699	0.84143	-0.839
0.300	0.81829	-1.023	0.796	0.84408	-0.611
0.348	0.82267	-1.094	0.903	0.84639	-0.323
0.401	0.82682	-1.135	1.000	0.84782	0.000
0.449	0.83019	-1.148			
0.501	0.83319	-1.126			
x_1 piperidine + x_2 ethanol à 313.15 K					
0.000	0.77226	0.000	0.548	0.83089	-1.091
0.101	0.78919	-0.458	0.600	0.83317	-1.023
0.201	0.80298	-0.808	0.699	0.83680	-0.850
0.300	0.81376	-1.034	0.796	0.83943	-0.620
0.348	0.81811	-1.105	0.903	0.84171	-0.328
0.401	0.82225	-1.147	1.000	0.84311	0.000
0.449	0.82560	-1.160			
0.501	0.82859	-1.138			

Tableau 1 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 1-propanol à 293.15 K					
0.000	0.80396	0.000	0.552	0.85000	-1.056
0.101	0.81613	-0.444	0.599	0.85198	-1.003
0.201	0.82633	-0.767	0.700	0.85545	-0.833
0.300	0.83504	-0.997	0.799	0.85792	-0.585
0.348	0.83863	-1.061	0.902	0.86017	-0.308
0.400	0.84211	-1.104	1.000	0.86182	0.000
0.449	0.84497	-1.115			
0.500	0.84767	-1.104			
x_1 piperidine + x_2 1-propanol à 298.15 K					
0.000	0.79995	0.000	0.552	0.84559	-1.066
0.101	0.81205	-0.450	0.599	0.84754	-1.012
0.201	0.82217	-0.775	0.700	0.85097	-0.842
0.300	0.83080	-1.006	0.799	0.85340	-0.593
0.348	0.83435	-1.071	0.902	0.85559	-0.312
0.400	0.83779	-1.114	1.000	0.85718	0.000
0.449	0.84062	-1.125			
0.500	0.84328	-1.113			
x_1 piperidine + x_2 1-propanol à 308.15 K					
0.000	0.79198	0.000	0.552	0.83667	-1.078
0.101	0.80379	-0.448	0.599	0.83858	-1.026
0.201	0.81375	-0.780	0.700	0.84193	-0.857
0.300	0.82220	-1.013	0.799	0.84427	-0.606
0.348	0.82568	-1.080	0.902	0.84636	-0.322
0.400	0.82905	-1.124	1.000	0.84782	0.000
0.449	0.83181	-1.135			
0.500	0.83442	-1.124			
x_1 piperidine + x_2 1-propanol à 313.15 K					
0.000	0.78771	0.000	0.552	0.83216	-1.093
0.101	0.79960	-0.466	0.599	0.83405	-1.040
0.201	0.80947	-0.798	0.700	0.83736	-0.870
0.300	0.81785	-1.032	0.799	0.83966	-0.616
0.348	0.82129	-1.097	0.902	0.84170	-0.327
0.400	0.82462	-1.141	1.000	0.84311	0.000
0.449	0.82735	-1.151			
0.500	0.82994	-1.141			

Tableau 1 (suite)

Tableau 1 (suite)					
x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 1-butanol à 293.15 K					
0.000	0.81005	0.000	0.550	0.84842	-1.006
0.099	0.81899	-0.392	0.598	0.85035	-0.948
0.201	0.82742	-0.711	0.699	0.85400	-0.783
0.299	0.83462	-0.923	0.802	0.85718	-0.570
0.349	0.83791	-0.996	0.901	0.85965	-0.300
0.401	0.84095	-1.033	1.000	0.86182	0.000
0.449	0.84361	-1.047			
0.499	0.84606	-1.034			
x_1 piperidine + x_2 1-butanol à 298.15 K					
0.000	0.80608	0.000	0.550	0.84412	-1.021
0.099	0.81509	-0.411	0.598	0.84602	-0.963
0.201	0.82343	-0.732	0.699	0.84959	-0.795
0.299	0.83053	-0.942	0.802	0.85270	-0.579
0.349	0.83377	-1.014	0.901	0.85510	-0.306
0.401	0.83676	-1.050	1.000	0.85718	0.000
0.449	0.83939	-1.065			
0.499	0.84180	-1.051			
x_1 piperidine + x_2 1-butanol à 308.15 K					
0.000	0.79850	0.000	0.550	0.83544	-1.030
0.099	0.80721	-0.405	0.598	0.83727	-0.973
0.201	0.81536	-0.732	0.699	0.84071	-0.807
0.299	0.82227	-0.945	0.802	0.84368	-0.591
0.349	0.82541	-1.018	0.901	0.84592	-0.314
0.401	0.82832	-1.056	1.000	0.84782	0.000
0.449	0.83086	-1.071			
0.499	0.83319	-1.058			
x_1 piperidine + x_2 1-butanol à 313.15 K					
0.000	0.79443	0.000	0.550	0.83106	-1.047
0.099	0.80322	-0.426	0.598	0.83286	-0.989
0.201	0.81127	-0.753	0.699	0.83623	-0.821
0.299	0.81809	-0.966	0.802	0.83913	-0.602
0.349	0.82119	-1.038	0.901	0.84129	-0.320
0.401	0.82404	-1.073	1.000	0.84311	0.000
0.449	0.82655	-1.089			
0.499	0.82884	-1.075			

Tableau 1 (suite)

Tableau 1 (suite)					
x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 1-pentanol à 293.15 K					
0.000	0.81469	0.000	0.550	0.84710	-0.917
0.100	0.82180	-0.360	0.600	0.84902	-0.856
0.203	0.82866	-0.652	0.701	0.85277	-0.712
0.298	0.83451	-0.843	0.799	0.85608	-0.524
0.350	0.83754	-0.916	0.901	0.85909	-0.270
0.400	0.84013	-0.944	1.000	0.86182	0.000
0.449	0.84258	-0.961			
0.499	0.84483	-0.942			
x_1 piperidine + x_2 1-pentanol à 298.15 K					
0.000	0.81103	0.000	0.550	0.84293	-0.926
0.100	0.81806	-0.364	0.600	0.84481	-0.865
0.203	0.82483	-0.659	0.701	0.84846	-0.720
0.298	0.83058	-0.850	0.799	0.85168	-0.532
0.350	0.83355	-0.922	0.901	0.85457	-0.274
0.400	0.83610	-0.952	1.000	0.85718	0.000
0.449	0.83850	-0.969			
0.499	0.84071	-0.950			
x_1 piperidine + x_2 1-pentanol à 308.15 K					
0.000	0.80362	0.000	0.550	0.83452	-0.946
0.100	0.81050	-0.374	0.600	0.83631	-0.885
0.203	0.81708	-0.674	0.701	0.83978	-0.741
0.298	0.82264	-0.866	0.799	0.84280	-0.549
0.350	0.82551	-0.940	0.901	0.84547	-0.285
0.400	0.82796	-0.970	1.000	0.84782	0.000
0.449	0.83027	-0.987			
0.499	0.83239	-0.970			
x_1 piperidine + x_2 1-pentanol à 313.15 K					
0.000	0.79987	0.000	0.550	0.83027	-0.956
0.100	0.80668	-0.380	0.600	0.83202	-0.895
0.203	0.81316	-0.681	0.701	0.83540	-0.750
0.298	0.81863	-0.875	0.799	0.83833	-0.558
0.350	0.82145	-0.949	0.901	0.84089	-0.291
0.400	0.82385	-0.979	1.000	0.84311	0.000
0.449	0.82612	-0.997			
0.499	0.82819	-0.979			

Tableau 1 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 1-hexanol à 293.15 K					
0.000	0.81880	0.000	0.500	0.84452	-0.888
0.097	0.82441	-0.331	0.551	0.84659	-0.862
0.200	0.83019	-0.616	0.599	0.84841	-0.808
0.299	0.83543	-0.807	0.699	0.85200	-0.666
0.351	0.83795	-0.863	0.797	0.85527	-0.476
0.401	0.84031	-0.901	0.900	0.85859	-0.245
0.445	0.84230	-0.915	1.000	0.86182	0.000
x_1 piperidine + x_2 1-hexanol à 298.15 K					
0.000	0.81524	0.000	0.500	0.84049	-0.896
0.097	0.82077	-0.334	0.551	0.84251	-0.871
0.200	0.82646	-0.622	0.599	0.84428	-0.817
0.299	0.83160	-0.814	0.699	0.84777	-0.675
0.351	0.83407	-0.871	0.797	0.85092	-0.483
0.401	0.83638	-0.909	0.900	0.85410	-0.249
0.445	0.83832	-0.923	1.000	0.85718	0.000
x_1 piperidine + x_2 1-hexanol à 308.15 K					
0.000	0.80804	0.000	0.500	0.83236	-0.915
0.097	0.81343	-0.344	0.551	0.83428	-0.890
0.200	0.81893	-0.636	0.599	0.83595	-0.836
0.299	0.82388	-0.831	0.699	0.83924	-0.696
0.351	0.82624	-0.887	0.797	0.84216	-0.501
0.401	0.82845	-0.926	0.900	0.84507	-0.261
0.445	0.83030	-0.940	1.000	0.84782	0.000
x_1 piperidine + x_2 1-hexanol à 313.15 K					
0.000	0.80439	0.000	0.500	0.82827	-0.926
0.097	0.80971	-0.349	0.551	0.83013	-0.901
0.200	0.81513	-0.645	0.599	0.83176	-0.848
0.299	0.81998	-0.840	0.699	0.83494	-0.707
0.351	0.82229	-0.897	0.797	0.83775	-0.511
0.401	0.82444	-0.935	0.900	0.84051	-0.266
0.445	0.82626	-0.951	1.000	0.84311	0.000

Tableau 1 (suite)

Tableau 1 (suite)					
x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 1-octanol à 293.15 K					
0.000	0.82516	0.000	0.530	0.84518	-0.728
0.098	0.82907	-0.287	0.599	0.84743	-0.660
0.202	0.83324	-0.535	0.600	0.84746	-0.657
0.298	0.83695	-0.686	0.700	0.85083	-0.534
0.350	0.83897	-0.745	0.801	0.85420	-0.360
0.402	0.84079	-0.763	0.899	0.85783	-0.195
0.448	0.84247	-0.772	1.000	0.86182	0.000
0.499	0.84411	-0.742			
0.500	0.84417	-0.745			
x_1 piperidine + x_2 1-octanol à 298.15 K					
0.000	0.82171	0.000	0.530	0.84128	-0.739
0.098	0.82556	-0.292	0.599	0.84346	-0.673
0.202	0.82965	-0.543	0.600	0.84348	-0.669
0.298	0.83328	-0.696	0.700	0.84673	-0.545
0.350	0.83525	-0.755	0.801	0.84995	-0.369
0.402	0.83702	-0.774	0.899	0.85341	-0.201
0.448	0.83865	-0.782	1.000	0.85718	0.000
0.499	0.84025	-0.755			
0.500	0.84030	-0.756			
x_1 piperidine + x_2 1-octanol à 308.15 K					
0.000	0.81475	0.000	0.530	0.83342	-0.765
0.098	0.81848	-0.303	0.599	0.83545	-0.699
0.202	0.82243	-0.563	0.600	0.83547	-0.695
0.298	0.82588	-0.717	0.700	0.83847	-0.571
0.350	0.82775	-0.778	0.801	0.84139	-0.390
0.402	0.82942	-0.797	0.899	0.84451	-0.216
0.448	0.83096	-0.807	1.000	0.84782	0.000
0.499	0.83246	-0.780			
0.500	0.83251	-0.782			
x_1 piperidine + x_2 1-octanol à 313.15 K					
0.000	0.81123	0.000	0.530	0.82946	-0.779
0.098	0.81491	-0.310	0.599	0.83142	-0.715
0.202	0.81878	-0.574	0.600	0.83144	-0.711
0.298	0.82216	-0.731	0.700	0.83431	-0.585
0.350	0.82397	-0.791	0.801	0.83709	-0.403
0.402	0.82560	-0.812	0.899	0.84002	-0.222
0.448	0.82709	-0.821	1.000	0.84311	0.000
0.499	0.82853	-0.794			
0.500	0.82858	-0.796			

Tableau 1 (suite)

Tableau 1 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 piperidine + x_2 2-propanol à 293.15 K					
0.000	0.78528	0.000	0.500	0.83722	-0.923
0.100	0.79888	-0.396	0.549	0.84051	-0.892
0.200	0.81055	-0.662	0.600	0.84371	-0.850
0.301	0.82092	-0.843	0.698	0.84901	-0.692
0.350	0.82553	-0.904	0.800	0.85390	-0.500
0.400	0.82974	-0.930	0.899	0.85807	-0.267
0.452	0.83385	-0.943	1.000	0.86182	0.000
x_1 piperidine + x_2 2-propanol à 298.15 K					
0.000	0.78107	0.000	0.500	0.83271	-0.927
0.100	0.79461	-0.399	0.549	0.83598	-0.896
0.200	0.80621	-0.667	0.600	0.83916	-0.853
0.301	0.81651	-0.848	0.698	0.84444	-0.695
0.350	0.82109	-0.908	0.800	0.84931	-0.503
0.400	0.82527	-0.934	0.899	0.85347	-0.271
0.452	0.82935	-0.946	1.000	0.85718	0.000
x_1 piperidine + x_2 2-propanol à 308.15 K					
0.000	0.77257	0.000	0.500	0.82356	-0.930
0.100	0.78588	-0.396	0.549	0.82680	-0.899
0.200	0.79736	-0.667	0.600	0.82997	-0.858
0.301	0.80753	-0.848	0.698	0.83522	-0.702
0.350	0.81206	-0.910	0.800	0.84006	-0.511
0.400	0.81619	-0.936	0.899	0.84418	-0.277
0.452	0.82023	-0.948	1.000	0.84782	0.000
x_1 piperidine + x_2 2-propanol à 313.15 K					
0.000	0.76800	0.000	0.500	0.81892	-0.942
0.100	0.78140	-0.412	0.549	0.82215	-0.910
0.200	0.79284	-0.684	0.600	0.82531	-0.869
0.301	0.80297	-0.865	0.698	0.83055	-0.711
0.350	0.80747	-0.925	0.800	0.83538	-0.518
0.400	0.81158	-0.950	0.899	0.83949	-0.281
0.452	0.81561	-0.962	1.000	0.84311	0.000

Tableau 2 Masses volumiques, (ρ), et volumes molaires d'excès, (V^E), expérimentaux, des systèmes binaires morpholine (1) + alcool (2).

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 methanol à 293.15 K					
0.000	0.79151	0.000	0.501	0.95285	-1.244
0.050	0.81943	-0.346	0.549	0.95997	-1.192
0.100	0.84291	-0.596	0.609	0.96783	-1.102
0.150	0.86377	-0.816	0.650	0.97272	-1.033
0.202	0.88255	-0.990	0.701	0.97788	-0.907
0.249	0.89771	-1.118	0.751	0.98283	-0.801
0.274	0.90490	-1.165	0.803	0.98729	-0.661
0.299	0.91164	-1.208	0.849	0.99104	-0.539
0.349	0.92392	-1.265	0.900	0.99454	-0.377
0.400	0.93477	-1.280	0.958	0.99814	-0.179
0.451	0.94456	-1.282	1.000	1.00026	0.000
x_1 morpholine + x_2 methanol à 298.15 K					
0.000	0.78680	0.000	0.501	0.94812	-1.261
0.050	0.81474	-0.352	0.549	0.95523	-1.207
0.100	0.83822	-0.607	0.609	0.96310	-1.117
0.150	0.85907	-0.829	0.650	0.96799	-1.048
0.202	0.87785	-1.006	0.701	0.97315	-0.920
0.249	0.89300	-1.134	0.751	0.97810	-0.812
0.274	0.90018	-1.181	0.803	0.98256	-0.671
0.299	0.90691	-1.225	0.849	0.98631	-0.547
0.349	0.91918	-1.282	0.900	0.98981	-0.383
0.400	0.93003	-1.297	0.958	0.99339	-0.181
0.451	0.93982	-1.299	1.000	0.99551	0.000
x_1 morpholine + x_2 methanol à 308.15 K					
0.000	0.77753	0.000	0.501	0.93856	-1.287
0.050	0.80530	-0.355	0.549	0.94568	-1.233
0.100	0.82877	-0.618	0.609	0.95355	-1.141
0.150	0.84961	-0.847	0.650	0.95846	-1.071
0.202	0.86836	-1.027	0.701	0.96362	-0.941
0.249	0.88349	-1.158	0.751	0.96858	-0.832
0.274	0.89065	-1.206	0.803	0.97304	-0.688
0.299	0.89737	-1.250	0.849	0.97678	-0.560
0.349	0.90963	-1.308	0.900	0.98028	-0.393
0.400	0.92047	-1.324	0.958	0.98385	-0.186
0.451	0.93026	-1.326	1.000	0.98596	0.000

Tableau (suite)

x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 methanol à 313.15 K					
0.000	0.77256	0.000	0.501	0.93373	-1.308
0.050	0.80053	-0.371	0.549	0.94086	-1.253
0.100	0.82400	-0.637	0.609	0.94874	-1.160
0.150	0.84484	-0.869	0.650	0.95365	-1.089
0.202	0.86356	-1.050	0.701	0.95882	-0.957
0.249	0.87868	-1.182	0.751	0.96378	-0.846
0.274	0.88585	-1.230	0.803	0.96824	-0.699
0.299	0.89256	-1.274	0.849	0.97198	-0.569
0.349	0.90482	-1.333	0.900	0.97548	-0.399
0.400	0.91565	-1.347	0.958	0.97905	-0.189
0.451	0.92543	-1.348	1.000	0.98115	0.000
x_1 morpholine + x_2 ethanol à 293.15 K					
0.000	0.78960	0.000	0.601	0.94669	-0.894
0.049	0.80792	-0.239	0.649	0.95450	-0.821
0.100	0.82507	-0.416	0.700	0.96223	-0.726
0.150	0.84210	-0.631	0.746	0.96909	-0.656
0.200	0.85684	-0.745	0.801	0.97668	-0.539
0.250	0.87112	-0.862	0.853	0.98347	-0.419
0.299	0.88363	-0.914	0.901	0.98935	-0.298
0.350	0.89649	-0.990	0.947	0.99492	-0.193
0.402	0.90798	-0.998	0.962	0.99653	-0.143
0.451	0.91851	-1.007	0.979	0.99858	-0.108
0.501	0.92842	-0.982	1.000	1.00026	0.000
0.549	0.93747	-0.946			
x_1 morpholine + x_2 ethanol à 298.15 K					
0.000	0.78531	0.000	0.601	0.94202	-0.901
0.049	0.80359	-0.242	0.649	0.94982	-0.827
0.100	0.82070	-0.421	0.700	0.95754	-0.732
0.150	0.83768	-0.637	0.746	0.96440	-0.662
0.200	0.85238	-0.751	0.801	0.97197	-0.544
0.250	0.86662	-0.869	0.853	0.97876	-0.424
0.299	0.87910	-0.922	0.901	0.98462	-0.301
0.350	0.89193	-0.998	0.947	0.99017	-0.194
0.402	0.90338	-1.005	0.962	0.99178	-0.144
0.451	0.91389	-1.014	0.979	0.99384	-0.109
0.501	0.92378	-0.988	1.000	0.99551	0.000
0.549	0.93282	-0.953			

Tableau 2 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 ethanol à 308.15 K					
0.000	0.77665	0.000	0.601	0.93261	-0.913
0.049	0.79485	-0.247	0.649	0.94039	-0.839
0.100	0.81187	-0.430	0.700	0.94809	-0.743
0.150	0.82876	-0.649	0.746	0.95493	-0.672
0.200	0.84337	-0.764	0.801	0.96249	-0.553
0.250	0.85754	-0.883	0.853	0.96926	-0.431
0.299	0.86994	-0.935	0.901	0.97511	-0.306
0.350	0.88271	-1.012	0.947	0.98064	-0.197
0.402	0.89410	-1.018	0.962	0.98225	-0.147
0.451	0.90457	-1.028	0.979	0.98429	-0.111
0.501	0.91442	-1.001	1.000	0.98596	0.000
0.549	0.92343	-0.966			
x_1 morpholine + x_2 ethanol à 313.15 K					
0.000	0.77226	0.000	0.601	0.92785	-0.919
0.049	0.79042	-0.250	0.649	0.93563	-0.845
0.100	0.80740	-0.434	0.700	0.94332	-0.748
0.150	0.82424	-0.655	0.746	0.95016	-0.678
0.200	0.83882	-0.771	0.801	0.95771	-0.558
0.250	0.85293	-0.889	0.853	0.96447	-0.434
0.299	0.86530	-0.941	0.901	0.97032	-0.310
0.350	0.87804	-1.019	0.947	0.97585	-0.200
0.402	0.88941	-1.025	0.962	0.97745	-0.149
0.451	0.89985	-1.034	0.979	0.97949	-0.113
0.501	0.90969	-1.008	1.000	0.98115	0.000
0.549	0.91869	-0.972			
x_1 morpholine + x_2 1-propanol à 293.15 K					
0.000	0.80396	0.000	0.600	0.93796	-0.795
0.051	0.81770	-0.210	0.649	0.94642	-0.731
0.100	0.83050	-0.373	0.702	0.95521	-0.650
0.150	0.84311	-0.523	0.750	0.96321	-0.573
0.200	0.85537	-0.637	0.800	0.97104	-0.468
0.249	0.86683	-0.729	0.851	0.97888	-0.377
0.301	0.87867	-0.812	0.899	0.98597	-0.262
0.349	0.88894	-0.847	0.930	0.99065	-0.195
0.400	0.89964	-0.871	0.947	0.99317	-0.159
0.449	0.90973	-0.891	0.975	0.99715	-0.102
0.501	0.91965	-0.873	1.000	1.00026	0.000
0.550	0.92903	-0.847			

Tableau 2 (suite)

x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 1- propanol à 298.15 K					
0.000	0.79995	0.000	0.600	0.93339	-0.796
0.051	0.81364	-0.212	0.649	0.94183	-0.733
0.100	0.82638	-0.374	0.702	0.95059	-0.651
0.150	0.83893	-0.525	0.750	0.95857	-0.575
0.200	0.85113	-0.639	0.800	0.96638	-0.469
0.249	0.86255	-0.731	0.851	0.97420	-0.379
0.301	0.87433	-0.814	0.899	0.98127	-0.263
0.349	0.88456	-0.848	0.930	0.98593	-0.196
0.400	0.89521	-0.872	0.947	0.98845	-0.161
0.449	0.90526	-0.892	0.975	0.99241	-0.103
0.501	0.91514	-0.873	1.000	0.99551	0.000
0.550	0.92449	-0.848			
x_1 morpholine + x_2 1- propanol à 308.15 K					
0.000	0.79198	0.000	0.600	0.92418	-0.792
0.051	0.80541	-0.201	0.649	0.93257	-0.730
0.100	0.81804	-0.365	0.702	0.94128	-0.649
0.150	0.83048	-0.517	0.750	0.94922	-0.574
0.200	0.84257	-0.631	0.800	0.95699	-0.469
0.249	0.85388	-0.723	0.851	0.96477	-0.379
0.301	0.86555	-0.806	0.899	0.97180	-0.263
0.349	0.87569	-0.840	0.930	0.97643	-0.196
0.400	0.88626	-0.865	0.947	0.97894	-0.161
0.449	0.89623	-0.885	0.975	0.98288	-0.104
0.501	0.90605	-0.868	1.000	0.98596	0.000
0.550	0.91534	-0.844			
x_1 morpholine + x_2 1-propanol à 313.15 K					
0.000	0.78771	0.000	0.600	0.91953	-0.799
0.051	0.80124	-0.216	0.649	0.92790	-0.736
0.100	0.81382	-0.380	0.702	0.93659	-0.655
0.150	0.82620	-0.531	0.750	0.94451	-0.579
0.200	0.83823	-0.644	0.800	0.95226	-0.474
0.249	0.84949	-0.736	0.851	0.96002	-0.383
0.301	0.86111	-0.817	0.899	0.96703	-0.266
0.349	0.87121	-0.851	0.930	0.97166	-0.199
0.400	0.88173	-0.874	0.947	0.97415	-0.163
0.449	0.89167	-0.894	0.975	0.97809	-0.106
0.501	0.90146	-0.877	1.000	0.98115	0.000
0.550	0.91072	-0.852			

Tableau 2 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 1-butanol à 293.15 K					
0.000	0.81005	0.000	0.647	0.93768	-0.635
0.050	0.82092	-0.205	0.699	0.94718	-0.570
0.101	0.83163	-0.355	0.753	0.95689	-0.498
0.152	0.84173	-0.435	0.798	0.96493	-0.428
0.199	0.85140	-0.536	0.850	0.97448	-0.355
0.251	0.86228	-0.650	0.900	0.98307	-0.245
0.300	0.87191	-0.702	0.932	0.98867	-0.174
0.352	0.88215	-0.750	0.949	0.99192	-0.157
0.399	0.89137	-0.781	0.950	0.99202	-0.152
0.447	0.90070	-0.784	0.970	0.99537	-0.092
0.500	0.91060	-0.764	0.971	0.99564	-0.108
0.549	0.91972	-0.737	1.000	1.00026	0.000
0.599	0.92909	-0.708			
x_1 morpholine + x_2 1-butanol à 298.15 K					
0.000	0.80608	0.000	0.647	0.93320	-0.640
0.050	0.81705	-0.223	0.699	0.94266	-0.575
0.101	0.82770	-0.371	0.753	0.95232	-0.502
0.152	0.83775	-0.451	0.798	0.96033	-0.431
0.199	0.84735	-0.549	0.850	0.96984	-0.358
0.251	0.85818	-0.663	0.900	0.97839	-0.247
0.300	0.86776	-0.714	0.932	0.98397	-0.175
0.352	0.87794	-0.761	0.949	0.98721	-0.159
0.399	0.88710	-0.789	0.950	0.98731	-0.154
0.447	0.89639	-0.792	0.970	0.99064	-0.092
0.500	0.90624	-0.771	0.971	0.99091	-0.109
0.549	0.91531	-0.743	1.000	0.99551	0.000
0.599	0.92464	-0.713			
x_1 morpholine + x_2 1-butanol à 308.15 K					
0.000	0.79850	0.000	0.647	0.92416	-0.631
0.050	0.80921	-0.208	0.699	0.93354	-0.568
0.101	0.81974	-0.357	0.753	0.94313	-0.497
0.152	0.82969	-0.437	0.798	0.95107	-0.427
0.199	0.83918	-0.536	0.850	0.96052	-0.357
0.251	0.84988	-0.649	0.900	0.96898	-0.245
0.300	0.85935	-0.700	0.932	0.97451	-0.174
0.352	0.86943	-0.748	0.949	0.97773	-0.158
0.399	0.87848	-0.775	0.950	0.97783	-0.153
0.447	0.88769	-0.780	0.970	0.98113	-0.092
0.500	0.89744	-0.759	0.971	0.98140	-0.109
0.549	0.90643	-0.732	1.000	0.98596	0.000
0.599	0.91568	-0.704			

Tableau 2 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 1-butanol à 313.15 K					
0.000	0.79443	0.000	0.647	0.91961	-0.638
0.050	0.80524	-0.226	0.699	0.92894	-0.572
0.101	0.81571	-0.374	0.753	0.93849	-0.501
0.152	0.82561	-0.453	0.798	0.94640	-0.430
0.199	0.83505	-0.551	0.850	0.95583	-0.362
0.251	0.84569	-0.663	0.900	0.96425	-0.248
0.300	0.85511	-0.713	0.932	0.96976	-0.176
0.352	0.86512	-0.757	0.949	0.97296	-0.160
0.399	0.87413	-0.784	0.950	0.97306	-0.155
0.447	0.88329	-0.788	0.970	0.97634	-0.093
0.500	0.89299	-0.766	0.971	0.97662	-0.111
0.549	0.90195	-0.739	1.000	0.98115	0.000
0.599	0.91115	-0.710			
x_1 morpholine + x_2 1-pentanol à 293.15 K					
0.000	0.81469	0.000	0.499	0.90284	-0,599
0.098	0.83119	-0.192	0.550	0.91195	-0,561
0.200	0.84923	-0.431	0.599	0.92114	-0,533
0.248	0.85782	-0.498	0.697	0.93949	-0,437
0.301	0.86714	-0.558	0.801	0.95984	-0,312
0.348	0.87553	-0.590	0.897	0.97911	-0,185
0.403	0.88537	-0.601	0.946	0.98925	-0,117
0.450	0.89384	-0.610	1.000	1.00026	0.000
x_1 morpholine + x_2 1-pentanol à 298.15 K					
0.000	0.81103	0.000	0.499	0.89862	-0.595
0.098	0.82746	-0.196	0.550	0.90769	-0.558
0.200	0.84535	-0.429	0.599	0.91682	-0.530
0.248	0.85389	-0.497	0.697	0.93507	-0.435
0.301	0.86315	-0.556	0.801	0.95531	-0.310
0.348	0.87148	-0.587	0.897	0.97448	-0.185
0.403	0.88126	-0.598	0.946	0.98456	-0.116
0.450	0.88968	-0.607	1.000	0.99551	0.000
x_1 morpholine + x_2 1-pentanol à 308.15 K					
0.000	0.80362	0.000	0.499	0.89012	-0.589
0.098	0.81985	-0.195	0.550	0.89908	-0.551
0.200	0.83752	-0.428	0.599	0.90811	-0.524
0.248	0.84594	-0.493	0.697	0.92617	-0.431
0.301	0.85508	-0.552	0.801	0.94620	-0.309
0.348	0.86330	-0.581	0.897	0.96516	-0.184
0.403	0.87297	-0.592	0.946	0.97513	-0.116
0.450	0.88128	-0.600	1.000	0.98596	0.000

Tableau 2 (suite)

Tableau 2 (suite)					
x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 1-pentanol à 313.15 K					
0.000	0.79987	0.000	0.499	0.88583	-0.586
0.098	0.81600	-0.194	0.550	0.89474	-0.549
0.200	0.83356	-0.427	0.599	0.90372	-0.522
0.248	0.84192	-0.491	0.697	0.92169	-0.430
0.301	0.85100	-0.549	0.801	0.94161	-0.308
0.348	0.85918	-0.580	0.897	0.96047	-0.184
0.403	0.86877	-0.588	0.946	0.97039	-0.117
0.450	0.87704	-0.597	1.000	0.98115	0.000
x_1 morpholine + x_2 1-hexanol à 293.15 K					
0.000	0.81880	0.000	0.549	0.90661	-0.506
0.101	0.83360	-0.237	0.600	0.91586	-0.473
0.150	0.84098	-0.316	0.651	0.92549	-0.450
0.201	0.84875	-0.396	0.719	0.93884	-0.380
0.250	0.85649	-0.463	0.748	0.94468	-0.347
0.300	0.86428	-0.488	0.800	0.95528	-0.281
0.351	0.87259	-0.527	0.850	0.96566	-0.195
0.398	0.88046	-0.543	0.901	0.97719	-0.141
0.449	0.88909	-0.544	1.000	1.00026	0.000
0.500	0.89785	-0.533			
x_1 morpholine + x_2 1-hexanol à 298.15 K					
0.000	0.81524	0.000	0.549	0.90245	-0.502
0.101	0.82993	-0.235	0.600	0.91163	-0.468
0.150	0.83726	-0.314	0.651	0.92120	-0.446
0.201	0.84498	-0.394	0.719	0.93447	-0.377
0.250	0.85266	-0.459	0.748	0.94029	-0.345
0.300	0.86048	-0.496	0.800	0.95081	-0.279
0.351	0.86865	-0.523	0.850	0.96113	-0.194
0.398	0.87646	-0.538	0.901	0.97258	-0.140
0.449	0.88503	-0.538	1.000	0.99551	0.000
0.500	0.89374	-0.529			
x_1 morpholine + x_2 1-hexanol à 308.15 K					
0.000	0.80804	0.000	0.549	0.89406	-0.495
0.101	0.82253	-0.234	0.600	0.90311	-0.460
0.150	0.82975	-0.310	0.651	0.91257	-0.439
0.201	0.83736	-0.389	0.719	0.92567	-0.371
0.250	0.84493	-0.453	0.748	0.93144	-0.342
0.300	0.85263	-0.487	0.800	0.94182	-0.275
0.351	0.86068	-0.512	0.850	0.95201	-0.191
0.398	0.86839	-0.527	0.901	0.96332	-0.138
0.449	0.87684	-0.527	1.000	0.98596	0.000
0.500	0.88544	-0.518			

Tableau 2 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 1-hexanol à 313.15 K					
0.000	0.80439	0.000	0.549	0.88984	-0.493
0.101	0.81879	-0.235	0.600	0.89882	-0.457
0.150	0.82595	-0.309	0.651	0.90822	-0.436
0.201	0.83351	-0.388	0.719	0.92124	-0.369
0.250	0.84103	-0.451	0.748	0.92698	-0.341
0.300	0.84866	-0.482	0.800	0.93730	-0.275
0.351	0.85667	-0.510	0.850	0.94742	-0.191
0.398	0.86432	-0.524	0.901	0.95866	-0.138
0.449	0.87271	-0.523	1.000	0.98115	0.000
0.500	0.88126	-0.515			
x_1 morpholine + x_2 1-octanol à 293.15 K					
0.000	0.82516	0.000	0.503	0.89006	-0.306
0.050	0.83061	-0.090	0.550	0.89785	-0.284
0.102	0.83645	-0.166	0.601	0.90662	-0.257
0.152	0.84202	-0.193	0.649	0.91544	-0.230
0.183	0.84579	-0.236	0.700	0.92530	-0.188
0.207	0.84855	-0.217	0.750	0.93586	-0.166
0.251	0.85396	-0.250	0.799	0.94640	-0.100
0.292	0.85938	-0.287	0.898	0.97114	-0.062
0.373	0.87048	-0.305	1.000	1.00026	0.000
0.448	0.88148	-0.308			
x_1 morpholine + x_2 1-octanol à 298.15 K					
0.000	0.82171	0.000	0.503	0.88610	-0.299
0.050	0.82710	-0.086	0.550	0.89383	-0.277
0.102	0.83291	-0.164	0.601	0.90253	-0.250
0.152	0.83862	-0.223	0.649	0.91130	-0.224
0.183	0.84219	-0.235	0.700	0.92108	-0.183
0.207	0.84497	-0.223	0.750	0.93157	-0.161
0.251	0.85029	-0.247	0.799	0.94204	-0.097
0.292	0.85567	-0.284	0.898	0.96660	-0.060
0.373	0.86677	-0.315	1.000	0.99551	0.000
0.448	0.87758	-0.301			
x_1 morpholine + x_2 1-octanol à 308.15 K					
0.000	0.81475	0.000	0.503	0.87811	-0.284
0.050	0.82009	-0.091	0.550	0.88574	-0.264
0.102	0.82578	-0.162	0.601	0.89431	-0.237
0.152	0.83145	-0.228	0.649	0.90295	-0.212
0.183	0.83491	-0.230	0.700	0.91260	-0.173
0.207	0.83766	-0.219	0.750	0.92294	-0.153
0.251	0.84288	-0.240	0.799	0.93325	-0.089
0.292	0.84817	-0.274	0.898	0.95747	-0.056
0.373	0.85910	-0.304	1.000	0.98596	0.000
0.448	0.86972	-0.286			

Tableau 2 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 1-octanol à 313.15 K					
0.000	0.81123	0.000	0.503	0.87409	-0.278
0.050	0.81653	-0.090	0.550	0.88167	-0.259
0.102	0.82218	-0.162	0.601	0.89017	-0.231
0.152	0.82780	-0.226	0.649	0.89875	-0.208
0.183	0.83124	-0.229	0.700	0.90833	-0.169
0.207	0.83396	-0.217	0.750	0.91860	-0.150
0.251	0.83914	-0.236	0.799	0.92883	-0.086
0.292	0.84439	-0.271	0.898	0.95288	-0.055
0.373	0.85521	-0.296	1.000	0.98115	0.000
0.448	0.86577	-0.281			
x_1 morpholine + x_2 2-propanol à 293.15 K					
0.000	0.78528	0.000	0.600	0.92837	-0.673
0.051	0.79955	-0.185	0.696	0.94716	-0.569
0.100	0.81241	-0.296	0.800	0.96632	-0.421
0.200	0.83843	-0.526	0.901	0.98401	-0.235
0.300	0.86308	-0.667	0.931	0.98919	-0.173
0.349	0.87467	-0.718	0.946	0.99143	-0.124
0.400	0.88617	-0.745	0.967	0.99526	-0.109
0.450	0.89731	-0.759	0.982	0.99741	-0.054
0.500	0.90793	-0.749	1.000	1.00026	0.000
x_1 morpholine + x_2 2-propanol à 298.15 K					
0.000	0.78107	0.000	0.600	0.92373	-0.675
0.051	0.79530	-0.187	0.696	0.94248	-0.570
0.100	0.80811	-0.298	0.800	0.96161	-0.422
0.200	0.83404	-0.528	0.901	0.97928	-0.236
0.300	0.85859	-0.667	0.931	0.98446	-0.174
0.349	0.87015	-0.719	0.946	0.98671	-0.126
0.400	0.88161	-0.745	0.967	0.99051	-0.109
0.450	0.89273	-0.760	0.982	0.99267	-0.055
0.500	0.90332	-0.750	1.000	0.99551	0.000
x_1 morpholine + x_2 2-propanol à 308.15 K					
0.000	0.77257	0.000	0.600	0.91433	-0.672
0.051	0.78660	-0.179	0.696	0.93304	-0.570
0.100	0.79934	-0.292	0.800	0.95213	-0.423
0.200	0.82509	-0.523	0.901	0.96976	-0.237
0.300	0.84949	-0.663	0.931	0.97493	-0.175
0.349	0.86097	-0.713	0.946	0.97720	-0.128
0.400	0.87238	-0.741	0.967	0.98098	-0.111
0.450	0.88344	-0.756	0.982	0.98312	-0.055
0.500	0.89399	-0.747	1.000	0.98596	0.000

Tableau 2(suite)

ρ V^E			ρ V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 morpholine + x_2 2-propanol à 313.15 K					
0.000	0.76800	0.000	0.600	0.90958	-0.682
0.051	0.78214	-0.195	0.696	0.92827	-0.578
0.100	0.79484	-0.307	0.800	0.94734	-0.428
0.200	0.82052	-0.538	0.901	0.96497	-0.241
0.300	0.84486	-0.677	0.931	0.97013	-0.178
0.349	0.85632	-0.727	0.946	0.97241	-0.131
0.400	0.86769	-0.753	0.967	0.97618	-0.113
0.450	0.87873	-0.767	0.982	0.97832	-0.056
0.500	0.88927	-0.758	1.000	0.98115	0.000

Tableau 3 Masses volumiques, (ρ), et volumes molaires d'excès, (V^E), expérimentaux, des systèmes binaires N-methylpiperidine (1) + alcool (2)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 N-methylpiperidine + x_2 methanol à 298.15 K					
0.000	0.78680	0.000	0.551	0.81759	-1.119
0.050	0.79561	-0.300	0.598	0.81717	-1.039
0.100	0.80251	-0.567	0.650	0.81662	-0.935
0.151	0.80771	-0.789	0.722	0.81575	-0.769
0.199	0.81148	-0.966	0.747	0.81556	-0.723
0.233	0.81344	-1.061	0.792	0.81489	-0.593
0.300	0.81606	-1.189	0.842	0.81434	-0.469
0.349	0.81713	-1.233	0.854	0.81412	-0.427
0.398	0.81775	-1.249	0.954	0.81279	-0.123
0.447	0.81796	-1.232	1.000	0.81235	0.000
0.499	0.81786	-1.185			
x_1 N-methylpiperidine + x_2 methanol à 313.15 K					
0.000	0.77256	0.000	0.551	0.80374	-1.131
0.050	0.78135	-0.304	0.598	0.80337	-1.050
0.100	0.78819	-0.570	0.650	0.80290	-0.947
0.151	0.79336	-0.792	0.722	0.80211	-0.780
0.199	0.79712	-0.967	0.747	0.80194	-0.733
0.233	0.79910	-1.062	0.792	0.80131	-0.601
0.300	0.80178	-1.191	0.842	0.80080	-0.476
0.349	0.80292	-1.236	0.854	0.80059	-0.432
0.398	0.80363	-1.254	0.954	0.79933	-0.123
0.447	0.80393	-1.240	1.000	0.79893	0.000
0.499	0.80392	-1.195			
x_1 N-methylpiperidine + x_2 ethanol à 298.15 K					
0.000	0.78531	0.000	0.550	0.81313	-0.968
0.050	0.79110	-0.243	0.598	0.81345	-0.914
0.100	0.79613	-0.470	0.650	0.81358	-0.833
0.149	0.80014	-0.649	0.693	0.81369	-0.767
0.200	0.80361	-0.802	0.742	0.81356	-0.661
0.249	0.80620	-0.909	0.799	0.81358	-0.557
0.302	0.80843	-0.992	0.842	0.81340	-0.452
0.331	0.80945	-1.025	0.902	0.81307	-0.294
0.400	0.81130	-1.065	0.944	0.81293	-0.195
0.448	0.81203	-1.045	1.000	0.81235	0.000
0.499	0.81276	-1.024			

Tableau 3 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 N-methylpiperidine + x_2 ethanol à 313.15 K					
0.000	0.77226	0.000	0.550	0.79956	-0.970
0.050	0.77794	-0.245	0.598	0.79990	-0.918
0.100	0.78284	-0.471	0.650	0.80006	-0.840
0.149	0.78675	-0.650	0.693	0.80018	-0.773
0.200	0.79013	-0.802	0.742	0.80005	-0.664
0.249	0.79267	-0.908	0.799	0.80009	-0.561
0.302	0.79485	-0.991	0.842	0.79992	-0.455
0.331	0.79588	-1.027	0.902	0.79961	-0.296
0.400	0.79772	-1.068	0.944	0.79948	-0.195
0.448	0.79845	-1.048	1.000	0.79893	0.000
0.499	0.79920	-1.029			
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-propanol à 298.15 K					
0.000	0.79995	0.000	0.501	0.81667	-1.091
0.053	0.80397	-0.288	0.548	0.81665	-1.047
0.061	0.80453	-0.330	0.595	0.81637	-0.970
0.107	0.80737	-0.536	0.649	0.81612	-0.889
0.155	0.80991	-0.724	0.699	0.81570	-0.788
0.203	0.81186	-0.864	0.752	0.81525	-0.677
0.251	0.81349	-0.980	0.789	0.81483	-0.583
0.301	0.81479	-1.067	0.839	0.81429	-0.457
0.353	0.81573	-1.119	0.895	0.81357	-0.296
0.399	0.81623	-1.132	0.940	0.81304	-0.170
0.450	0.81664	-1.133	1.000	0.81235	0.000
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-propanol à 313.15 K					
0.000	0.78771	0.000	0.501	0.80349	-1.100
0.053	0.79159	-0.293	0.548	0.80344	-1.057
0.061	0.79213	-0.335	0.595	0.80311	-0.977
0.107	0.79484	-0.543	0.649	0.80284	-0.897
0.155	0.79725	-0.731	0.699	0.80240	-0.796
0.203	0.79908	-0.870	0.752	0.80192	-0.684
0.251	0.80061	-0.986	0.789	0.80150	-0.591
0.301	0.80182	-1.073	0.839	0.80092	-0.462
0.353	0.80270	-1.128	0.895	0.80017	-0.297
0.399	0.80314	-1.141	0.940	0.79963	-0.171
0.450	0.80349	-1.141	1.000	0.79893	0.000

Tableau 3 (suite)

x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-butanol à 298.15 K					
0.000	0.80608	0.000	0.546	0.81779	-1.041
0.050	0.80860	-0.244	0.598	0.81781	-1.017
0.098	0.81103	-0.487	0.599	0.81773	-1.006
0.150	0.81305	-0.686	0.647	0.81719	-0.909
0.199	0.81441	-0.815	0.698	0.81673	-0.819
0.251	0.81580	-0.950	0.751	0.81626	-0.725
0.300	0.81675	-1.038	0.801	0.81562	-0.606
0.349	0.81744	-1.097	0.847	0.81487	-0.472
0.399	0.81781	-1.118	0.900	0.81420	-0.342
0.449	0.81801	-1.118	0.942	0.81347	-0.207
0.500	0.81796	-1.087	0.960	0.81324	-0.160
0.520	0.81800	-1.082	1.000	0.81235	0.000
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-butanol à 313.15 K					
0.000	0.79443	0.000	0.546	0.80500	-1.067
0.050	0.79670	-0.235	0.598	0.80493	-1.042
0.098	0.79912	-0.497	0.599	0.80483	-1.028
0.150	0.80100	-0.699	0.647	0.80424	-0.932
0.199	0.80220	-0.824	0.698	0.80369	-0.838
0.251	0.80351	-0.967	0.751	0.80317	-0.745
0.300	0.80432	-1.053	0.801	0.80246	-0.623
0.349	0.80494	-1.117	0.847	0.80164	-0.484
0.399	0.80520	-1.136	0.900	0.80089	-0.349
0.449	0.80535	-1.141	0.942	0.80010	-0.209
0.500	0.80521	-1.109	0.960	0.79984	-0.161
0.520	0.80524	-1.107	1.000	0.79893	0.000
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-pentanol à 298.15 K					
0.000	0.81103	0.000	0.548	0.81933	-1.068
0.050	0.81315	-0.275	0.599	0.81881	-0.991
0.101	0.81485	-0.496	0.649	0.81853	-0.948
0.150	0.81618	-0.669	0.702	0.81766	-0.819
0.203	0.81750	-0.842	0.753	0.81691	-0.706
0.249	0.81831	-0.948	0.797	0.81633	-0.618
0.289	0.81877	-1.007	0.848	0.81543	-0.480
0.352	0.81947	-1.099	0.896	0.81468	-0.363
0.400	0.81958	-1.111	0.953	0.81354	-0.186
0.451	0.81968	-1.122	1.000	0.81235	0.000
0.501	0.81947	-1.090			

Tableau 3 (suite)

ρ			V^E		
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-pentanol à 313.15 K					
0.000	0.79987	0.000	0.548	0.80691	-1.107
0.050	0.80186	-0.283	0.599	0.80629	-1.031
0.101	0.80344	-0.511	0.649	0.80590	-0.986
0.150	0.80465	-0.689	0.702	0.80491	-0.853
0.203	0.80583	-0.865	0.753	0.80406	-0.738
0.249	0.80652	-0.973	0.797	0.80337	-0.644
0.289	0.80690	-1.037	0.848	0.80236	-0.502
0.352	0.80745	-1.131	0.896	0.80149	-0.378
0.400	0.80747	-1.147	0.953	0.80022	-0.193
0.451	0.80746	-1.160	1.000	0.79893	0.000
0.501	0.80715	-1.129			
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-hexanol à 298.15 K					
0.000	0.81524	0.000	0.500	0.82108	-1.095
0.047	0.81668	-0.241	0.549	0.82071	-1.059
0.099	0.81807	-0.475	0.600	0.82014	-0.995
0.148	0.81907	-0.648	0.649	0.81964	-0.941
0.198	0.82000	-0.809	0.700	0.81875	-0.829
0.249	0.82062	-0.924	0.798	0.81708	-0.621
0.299	0.82114	-1.022	0.850	0.81604	-0.488
0.349	0.82140	-1.081	0.899	0.81495	-0.346
0.399	0.82147	-1.112	0.949	0.81384	-0.201
0.451	0.82141	-1.124	1.000	0.81235	0.000
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-hexanol à 313.15 K					
0.000	0.80439	0.000	0.500	0.80906	-1.144
0.047	0.80572	-0.249	0.549	0.80858	-1.110
0.099	0.80699	-0.492	0.600	0.80787	-1.043
0.148	0.80788	-0.671	0.649	0.80725	-0.989
0.198	0.80868	-0.837	0.700	0.80623	-0.874
0.249	0.80918	-0.956	0.798	0.80429	-0.657
0.299	0.80958	-1.059	0.850	0.80308	-0.514
0.349	0.80972	-1.122	0.899	0.80184	-0.365
0.399	0.80967	-1.154	0.949	0.80057	-0.210
0.451	0.80950	-1.171	1.000	0.79893	0.000

Tableau 3 (suite)

Tableau 5 (suite)					
x_1	ρ	V^E	x_1	ρ	V^E
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-octanol à 298.15 K					
0.000	0.82171	0.000	0.500	0.82381	-1.051
0.048	0.82258	-0.233	0.549	0.82339	-1.045
0.103	0.82331	-0.444	0.557	0.82318	-1.020
0.151	0.82391	-0.618	0.602	0.82254	-0.974
0.201	0.82432	-0.758	0.648	0.82168	-0.897
0.251	0.82463	-0.876	0.700	0.82078	-0.824
0.299	0.82476	-0.960	0.751	0.81960	-0.710
0.350	0.82481	-1.033	0.800	0.81854	-0.616
0.369	0.82475	-1.045	0.849	0.81717	-0.479
0.400	0.82454	-1.048	0.897	0.81595	-0.368
0.420	0.82452	-1.070	0.950	0.81424	-0.196
0.449	0.82435	-1.078	1.000	0.81235	0,000
0.499	0.82377	-1.043			
x_1 N-methylpiperidine + x_2 1-octanol à 313.15 K					
0.000	0.81123	0.000	0.500	0.81229	-1.125
0.048	0.81202	-0.245	0.549	0.81173	-1.120
0.103	0.81266	-0.470	0.557	0.81150	-1.094
0.151	0.81317	-0.653	0.602	0.81073	-1.047
0.201	0.81348	-0.801	0.648	0.80972	-0.967
0.251	0.81368	-0.926	0.700	0.80866	-0.892
0.299	0.81371	-1.017	0.751	0.80729	-0.770
0.350	0.81364	-1.095	0.800	0.80604	-0.669
0.369	0.81354	-1.110	0.849	0.80446	-0.521
0.400	0.81326	-1.115	0.897	0.80302	-0.399
0.420	0.81320	-1.140	0.950	0.80106	-0.211
0.449	0.81295	-1.149	1.000	0.79893	0.000
0.499	0.81224	-1.115			
x_1 N-methylpiperidine + x_2 2-propanol à 298.15 K					
0.000	0.78107	0.000	0.550	0.80755	-0.736
0.049	0.78562	-0.219	0.597	0.80835	-0.687
0.100	0.78941	-0.377	0.644	0.80907	-0.628
0.149	0.79287	-0.527	0.701	0.80984	-0.552
0.200	0.79584	-0.634	0.750	0.81036	-0.469
0.255	0.79861	-0.723	0.797	0.81073	-0.378
0.302	0.80058	-0.768	0.850	0.81126	-0.289
0.349	0.80242	-0.806	0.898	0.81158	-0.192
0.401	0.80408	-0.816	0.936	0.81183	-0.113
0.449	0.80540	-0.807	1.000	0.81235	0.000
0.499	0.80658	-0.782			

Tableau 3 (suite)

Tableau 5 (Suite)					
	ρ	V^E		ρ	V^E
x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 N-methylpiperidine + x_2 2-propanol à 313.15 K					
0.000	0.76800	0.000	0.550	0.79403	-0.733
0.049	0.77252	-0.226	0.597	0.79484	-0.685
0.100	0.77622	-0.383	0.644	0.79555	-0.624
0.149	0.77962	-0.534	0.701	0.79632	-0.547
0.200	0.78252	-0.639	0.750	0.79686	-0.465
0.255	0.78522	-0.726	0.797	0.79723	-0.373
0.302	0.78716	-0.770	0.850	0.79777	-0.284
0.349	0.78896	-0.807	0.898	0.79811	-0.188
0.401	0.79060	-0.816	0.936	0.79837	-0.109
0.449	0.79190	-0.806	1.000	0.79893	0.000
0.499	0.79307	-0.780			

Tableau 4

Paramètres, A_p , de l'équation de Redlich-Kister et deviations standards, $\sigma(V^E)$, pour les systèmes binaires x_1 **piperidine** + x_2 **alcool**

T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\frac{\sigma(V^E)}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
x_1 piperidine + x_2 methanol						
293.15	-5.0234	1.2567	0.3778	-0.5015		0.004
298.15	-5.1172	1.2724	0.3521	-0.5035		0.004
308.15	-5.2798	1.2936	0.3639	-0.5902		0.004
313.15	-5.3841	1.3187	0.2884	-0.5200		0.004
x_1 piperidine + x_2 ethanol						
293.15	-4.3375	1.2494	0.4291	-0.7487		0.004
298.15	-4.3918	1.2586	0.3989	-0.7442		0.004
308.15	-4.4917	1.2661	0.3271	-0.7425		0.004
313.15	-4.5380	1.2645	0.2894	-0.7150		0.004
x_1 piperidine + x_2 1-propanol						
293.15	-4.4035	1.0473	0.4176	-0.2792		0.005
298.15	-4.4423	1.0480	0.3889	-0.2675		0.005
308.15	-4.4896	1.0186	0.3746	-0.3373		0.004
313.15	-4.5518	1.0330	0.2890	-0.2337		0.005
x_1 piperidine + x_2 1-butanol						
293.15	-4.1418	0.9123	0.4002	-0.4759		0.003
298.15	-4.2051	0.9357	0.3040	-0.3702		0.004
308.15	-4.2376	0.8972	0.3091	-0.4542		0.003
313.15	-4.3045	0.9115	0.1982	-0.3242		0.004
x_1 piperidine + x_2 1-pentanol						
293.15	-3.7830	0.8837	0.4014	-0.5174		0.005
298.15	-3.8160	0.8687	0.3761	-0.4922		0.005
308.15	-3.8938	0.8413	0.3138	-0.4576		0.005
313.15	-3.9318	0.8352	0.2759	-0.4543		0.005
x_1 piperidine + x_2 1-hexanol						
293.15	-3.5794	0.9407	0.5090	-0.4606		0.004
298.15	-3.6140	0.9305	0.4953	-0.4520		0.004
308.15	-3.6874	0.9014	0.4163	-0.4263		0.004
313.15	-3.7313	0.8839	0.3866	-0.3952		0.004
x_1 piperidine + x_2 1-octanol						
293.15	-2.9851	1.0946	0.4876	-0.6372		0.004
298.15	-3.0315	1.0813	0.4659	-0.6210		0.004
308.15	-3.1329	1.0576	0.3962	-0.6084		0.004
313.15	-3.1920	1.0436	0.3607	-0.5804		0.004
x_1 piperidine + x_2 2-propanol						
293.15	-3.7003	0.8885	0.1435			0.005
298.15	-3.7141	0.8946	0.1091			0.005
308.15	-3.7272	0.8520	0.0875			0.005
313.15	-3.7750	0.9060	0.0018			0.005

Tableau 5

Paramètres, A_p , de l'équation de Redlich-Kister et deviations standards, $\sigma(V^E)$, pour les systèmes binaires x_1 **morpholine** + x_2 **alcool**

T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\frac{\sigma(V^E)}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
x_1 morpholine + x_2 methanol						
293.15	-4.9938	1.7767	-0.2748	-0.3580	-0.7264	0.005
298.15	-5.0596	1.7945	-0.3070	-0.3314	-0.7350	0.005
308.15	-5.1637	1.8261	-0.3749	-0.3681	-0.6542	0.005
313.15	-5.2505	1.8575	-0.4024	-0.2701	-0.7572	0.006
x_1 morpholine + x_2 ethanol						
293.15	-3.9461	1.2843	0.0494	-0.6409	-0.7186	0.013
298.15	-3.9733	1.2901	0.0144	-0.6324	-0.7026	0.013
308.15	-4.0258	1.3036	-0.0245	-0.6124	-0.7125	0.013
313.15	-4.0519	1.3107	-0.0341	-0.6133	-0.7490	0.013
x_1 morpholine + x_2 1-propanol						
293.15	-3.5026	0.9333	0.3820	-0.2785	-0.8353	0.008
298.15	-3.5059	0.9340	0.3611	-0.2768	-0.8407	0.008
308.15	-3.4822	0.9130	0.3246	-0.3511	-0.7104	0.008
313.15	-3.5174	0.9245	0.3319	-0.2369	-0.8961	0.008
x_1 morpholine + x_2 1-butanol						
293.15	-3.0929	0.8227	0.7212	-0.3998	-1.6434	0.011
298.15	-3.1222	0.8370	0.7115	-0.2554	-1.8234	0.012
308.15	-3.0729	0.8195	0.6646	-0.3768	-1.6482	0.012
313.15	-3.1037	0.8329	0.6533	-0.2307	-1.8454	0.012
x_1 morpholine + x_2 1-pentanol						
293.15	-2.3814	0.9495	0.2555	-1.2005		0.008
298.15	-2.3671	0.9394	0.2246	-1.1508		0.007
308.15	-2.3405	0.9352	0.1864	-1.1437		0.008
313.15	-2.3296	0.9294	0.1729	-1.1443		0.008
x_1 morpholine + x_2 1-hexanol						
293.15	-2.1343	0.5782	0.0954	0.1166		0.007
298.15	-2.1182	0.6008	0.0787	0.0635		0.007
308.15	-2.0781	0.5686	0.0436	0.1272		0.007
313.15	-2.0643	0.5591	0.0215	0.1429		0.007
x_1 morpholine + x_2 1-octanol						
293.15	-1.2165	0.4855	0.8200	0.3147	-1.2013	0.010
298.15	-1.1919	0.5350	0.6800	0.3118	-1.0726	0.011
308.15	-1.1349	0.5243	0.6264	0.3966	-1.1050	0.012
313.15	-1.1106	0.5175	0.5925	0.4177	-1.0854	0.011
x_1 morpholine + x_2 2-propanol						
293.15	-2.9888	0.6859	0.4700	-0.3197	-0.8443	0.009
298.15	-2.9934	0.6775	0.4813	-0.2941	-0.8999	0.009
308.15	-2.9776	0.6676	0.4376	-0.3765	-0.7956	0.008
313.15	-3.0241	0.6826	0.4526	-0.2551	-0.9895	0.009

Tableau 6

Paramètres, A_p , de l'équation de Redlich-Kister et deviations standards, $\sigma(V^E)$, pour les systèmes binaires x_1 **Nmethyloperidine** + x_2 **alcool**

T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\frac{\sigma(V^E)}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
x_1 N-methyloperidine + x_2 methanol						
298.15	-4.7354	2.2250	-0.5523	-0.5130	0.8164	0.005
313.15	-4.7742	2.1469	-0.4936	-0.3867	0.7295	0.005
x_1 N-methyloperidine + x_2 ethanol						
298.15	-4.0839	1.5776	-0.3595	-0.7516		0.006
313.15	-4.0981	1.5411	-0.3561	-0.6994		0.006
x_1 N-methyloperidine + x_2 1-propanol						
298.15	-4.3870	1.6875	-0.0726	-0.2492		0.005
313.15	-4.4212	1.6696	-0.0901	-0.1788		0.005
x_1 N-methyloperidine + x_2 1-butanol						
298.15	-4.3828	1.3534	-0.2955	-0.5282		0.011
313.15	-4.4777	1.3231	-0.2610	-0.4989		0.012
x_1 N-methyloperidine + x_2 1-pentanol						
298.15	-4.3888	1.2665	-0.3377	-0.3682		0.011
313.15	-4.5437	1.2231	-0.3423	-0.2999		0.011
x_1 N-methyloperidine + x_2 1-hexanol						
298.15	-4.3910	1.1837	-0.2378	-0.4810		0.006
313.15	-4.5853	1.1207	-0.2405	-0.3999		0.007
x_1 N-methyloperidine + x_2 1-octanol						
298.15	-4.2383	0.9530	0.1244	-0.5373	-0.5930	0.009
313.15	-4.5312	0.8869	0.1108	-0.4895	-0.5947	0.009
x_1 N-methyloperidine + x_2 2-Propanol						
298.15	-3.1214	1.3439	-0.1131			0.005
313.15	-3.1127	1.3962	-0.1430			0.006

Tableau 7 Volumes molaires et molaires partiels et partiels d'excès, à dilution infinie, pour les systèmes binaires piperidine (1) + alcool (2) en fonction de la température.

T/ K	V_1^0 (cm ³ .mol ⁻¹)	V_2^0 (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_1^\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_2^\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_1^{E,\infty}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_2^{E,\infty}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
x₁ piperidine+ (1-x₁) methanol						
293,15	98,803	40,482	94,913	35,081	-3,890	-5,401
298,15	99,337	40,724	95,341	35,190	-3,996	-5,534
308,15	100,434	41,210	96,222	35,591	-4,213	-5,619
313,15	100,995	41,475	96,698	35,581	-4,297	-5,894
x₁ piperidine+ (1-x₁) ethanol						
293,15	98,803	58,346	95,395	53,937	-3,408	-4,409
298,15	99,337	58,665	95,859	54,158	-3,479	-4,507
308,15	100,434	59,319	96,793	54,631	-3,641	-4,688
313,15	100,995	59,656	97,296	54,858	-3,699	-4,798
x₁ piperidine+ (1-x₁) 1-propanol						
293,15	98,803	74,751	95,585	69,997	-3,218	-4,754
298,15	99,337	75,126	96,064	70,292	-3,273	-4,834
308,15	100,434	75,882	97,000	71,086	-3,434	-4,796
313,15	100,995	76,293	97,532	71,231	-3,464	-5,062
x₁ piperidine+ (1-x₁) 1-butanol						
293,15	98,803	91,505	95,498	87,327	-3,305	-4,178
298,15	99,337	91,956	96,001	87,489	-3,336	-4,467
308,15	100,434	92,829	96,949	88,458	-3,486	-4,372
313,15	100,995	93,305	97,476	88,611	-3,519	-4,694
x₁ piperidine+ (1-x₁) 1-pentanol						
293,15	98,803	108,202	95,788	104,454	-3,015	-3,748
298,15	99,337	108,690	96,274	104,874	-3,063	-3,816
308,15	100,434	109,692	97,238	105,728	-3,196	-3,964
313,15	100,995	110,207	97,720	106,170	-3,275	-4,037
x₁ piperidine+ (1-x₁) 1-hexanol						
293,15	98,803	124,790	96,213	121,240	-2,590	-3,551
298,15	99,337	125,335	96,697	121,738	-2,640	-3,597
308,15	100,434	126,452	97,638	122,706	-2,796	-3,746
313,15	100,995	127,025	98,139	123,192	-2,856	-3,833
x₁ piperidine+ (1-x₁) 1-octanol						
293,15	98,803	157,826	96,763	154,871	-2,040	-2,955
298,15	99,337	158,489	97,232	155,463	-2,105	-3,026
308,15	100,434	159,843	98,147	156,657	-2,288	-3,186
313,15	100,995	160,536	98,627	157,242	-2,368	-3,295
x₁ piperidine+ (1-x₁) 2-propanol						
293,15	98,803	76,529	96,135	72,084	-2,668	-4,445
298,15	99,337	76,942	96,627	72,442	-2,710	-4,500
308,15	100,434	77,788	97,646	73,296	-2,788	-4,492
313,15	100,995	78,251	98,128	73,572	-2,867	-4,679

Tableau 8 Volumes molaires et molaires partiels et partiels d'excès, à dilution infinie, pour les systèmes binaires morpholine (1) + alcools (2) en fonction de la température.

T/ K	V_1^0 (cm ³ .mol ⁻¹)	V_2^0 (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_1^\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_2^\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_1^{E,\infty}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_2^{E,\infty}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
x₁ morpholine+ (1-x₁) methanol						
293,15	87,099	40,482	82,523	33,068	-4,576	-7,414
298,15	87,515	40,724	82,877	33,159	-4,639	-7,565
308,15	88,363	41,210	83,628	33,559	-4,735	-7,651
313,15	88,796	41,475	83,973	33,478	-4,823	-7,998
x₁ morpholine+ (1-x₁) ethanol						
293,15	87,099	58,346	83,127	53,087	-3,972	-5,259
298,15	87,515	58,665	83,511	53,346	-4,004	-5,319
308,15	88,363	59,319	84,291	53,865	-4,072	-5,454
313,15	88,796	59,656	84,658	54,124	-4,138	-5,532
x₁ morpholine+ (1-x₁) 1-propanol						
293,15	87,099	74,751	83,798	70,140	-3,301	-4,611
298,15	87,515	75,126	84,187	70,483	-3,328	-4,643
308,15	88,363	75,882	85,057	71,452	-3,306	-4,430
313,15	88,796	76,293	85,402	71,524	-3,394	-4,769
x₁ morpholine+ (1-x₁) 1-butanol						
293,15	87,099	91,505	83,507	87,067	-3,592	-4,438
298,15	87,515	91,956	83,863	87,140	-3,653	-4,816
308,15	88,363	92,829	84,749	88,330	-3,614	-4,499
313,15	88,796	93,305	85,102	88,407	-3,694	-4,898
x₁ morpholine+ (1-x₁) 1-pentanol						
293,15	87,099	108,202	84,722	106,327	-2,377	-1,875
298,15	87,515	108,690	85,161	106,759	-2,354	-1,931
308,15	88,363	109,692	86,000	107,746	-2,363	-1,946
313,15	88,796	110,207	86,424	108,265	-2,372	-1,942
x₁ morpholine+ (1-x₁) 1-hexanol						
293,15	87,099	124,790	85,755	122,056	-1,344	-2,734
298,15	87,515	125,335	86,140	122,631	-1,375	-2,704
308,15	88,363	126,452	87,024	123,722	-1,339	-2,730
313,15	88,796	127,025	87,455	124,280	-1,341	-2,745
x₁ morpholine+ (1-x₁) 1-octanol						
293,15	87,099	157,826	86,301	155,428	-0,798	-2,398
298,15	87,515	158,489	86,777	156,058	-0,738	-2,431
308,15	88,363	159,843	87,670	157,309	-0,693	-2,534
313,15	88,796	160,536	88,128	157,997	-0,668	-2,539
x₁ morpholine+ (1-x₁) 2-propanol						
293,15	87,099	76,529	84,102	72,800	-2,997	-3,729
298,15	87,515	76,942	84,486	73,147	-3,029	-3,795
308,15	88,363	77,788	85,319	74,161	-3,045	-3,627
313,15	88,796	78,251	85,663	74,263	-3,134	-3,989

Tableau 9 Volumes molaires et molaires partiels et partiels d'excès, à dilution infinie, pour les systèmes binaires N-methylpiperidine (1) + alcool (2) en fonction de la température.

T/ K	V_1^0 (cm ³ .mol ⁻¹)	V_2^0 (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_1^\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_2^\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_1^{E,\infty}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\overline{V_2^{E,\infty}}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) methanol						
298,15	122,087	40,724	119,328	34,541	-2,759	-6,183
313,15	124,137	41,475	121,359	35,177	-2,778	-6,299
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) ethanol						
298,15	122,087	58,665	118,470	53,396	-3,617	-5,269
313,15	124,137	59,656	120,525	54,360	-3,613	-5,296
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) 1-propanol						
298,15	122,087	75,126	119,066	69,228	-3,021	-5,898
313,15	124,137	76,293	121,117	70,291	-3,021	-6,002
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) 1-butanol						
298,15	122,087	91,956	118,234	86,453	-3,853	-5,504
313,15	124,137	93,305	120,223	87,742	-3,915	-5,563
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) 1-pentanol						
298,15	122,087	108,690	118,259	103,065	-3,828	-5,625
313,15	124,137	110,207	120,174	104,398	-3,963	-5,809
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) 1-hexanol						
298,15	122,087	125,335	118,161	120,004	-3,926	-5,332
313,15	124,137	127,025	120,032	121,478	-4,105	-5,547
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) 1-octanol						
298,15	122,087	158,489	117,796	153,366	-4,291	-5,123
313,15	124,137	160,536	119,519	155,124	-4,618	-5,413
x₁ N-methylpiperidine+ (1-x₁) 2-propanol						
298,15	122,087	76,942	120,196	72,364	-1,891	-4,578
313,15	124,137	78,251	122,278	73,599	-1,860	-4,652

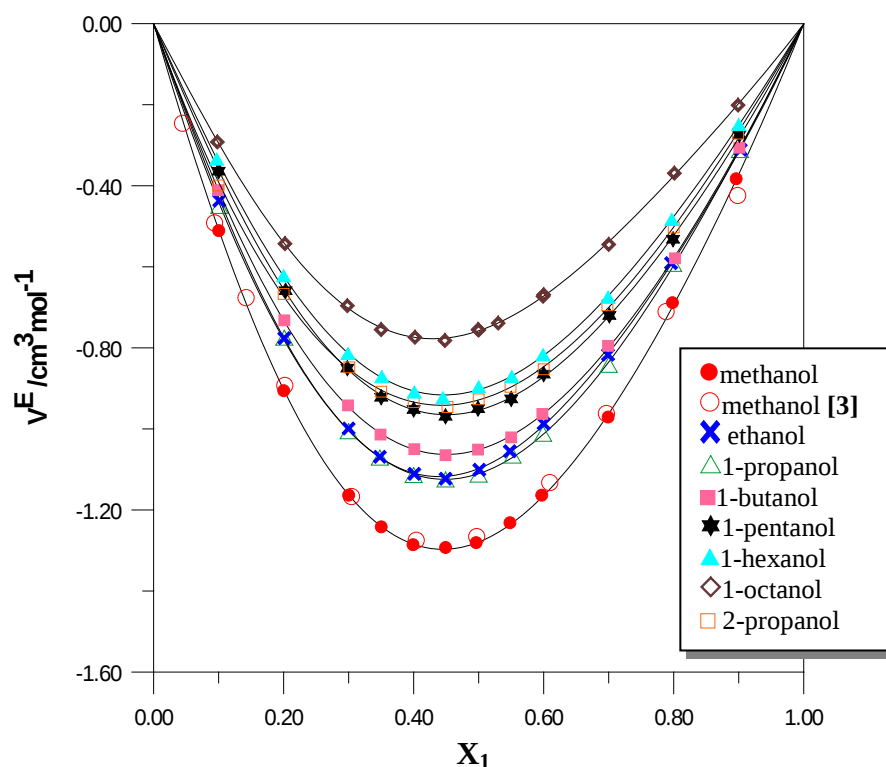


Figure 1a. Volumes molaires d'excès, V^E , expérimentaux, des systèmes Piperidine (1) + Alcools (2), à 298.15 K, en fonction de la fraction molaire x_1 de la piperidine. **Symboles** : Expérience [(●), méthanol; (×), éthanol; (△), 1-propanol; (■), 1-butanol; (★), pentanol; (□), 2-propanol; (▲), hexanol; (◇), 1-octanol]; Litt. [3]: (○), méthanol. **Courbes** : calcul avec l'équation de Redlich-Kister

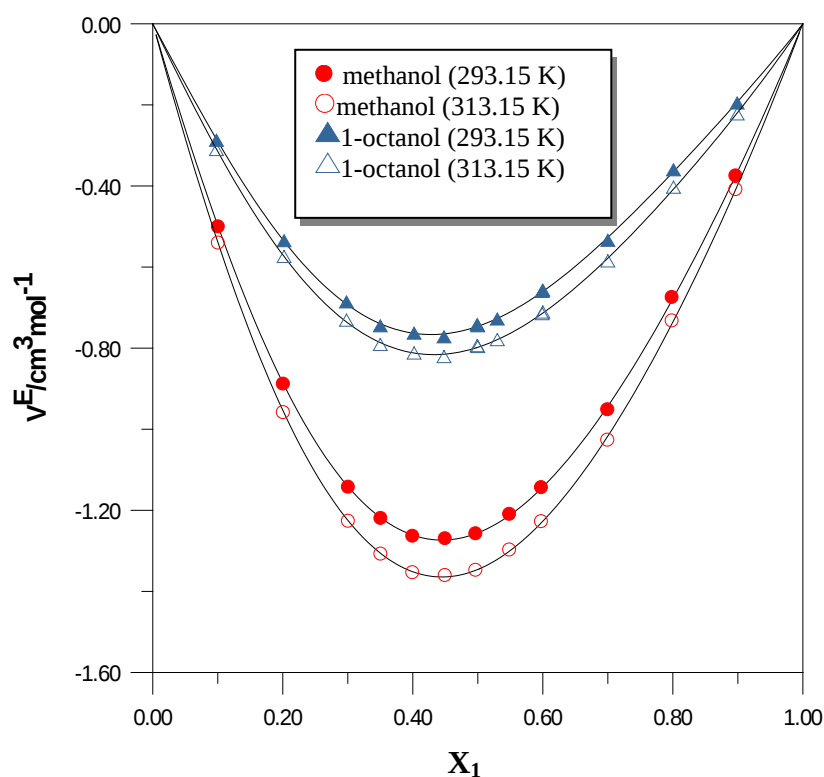


Figure. 1b. Variations du volume molaire d'excès des systèmes pipéridine (1) + alcool (2), en fonction de la température: méthanol [(●) 20°C; (○) 40°C]; 1-octanol [(▲) 20°C; (△) 40°C].

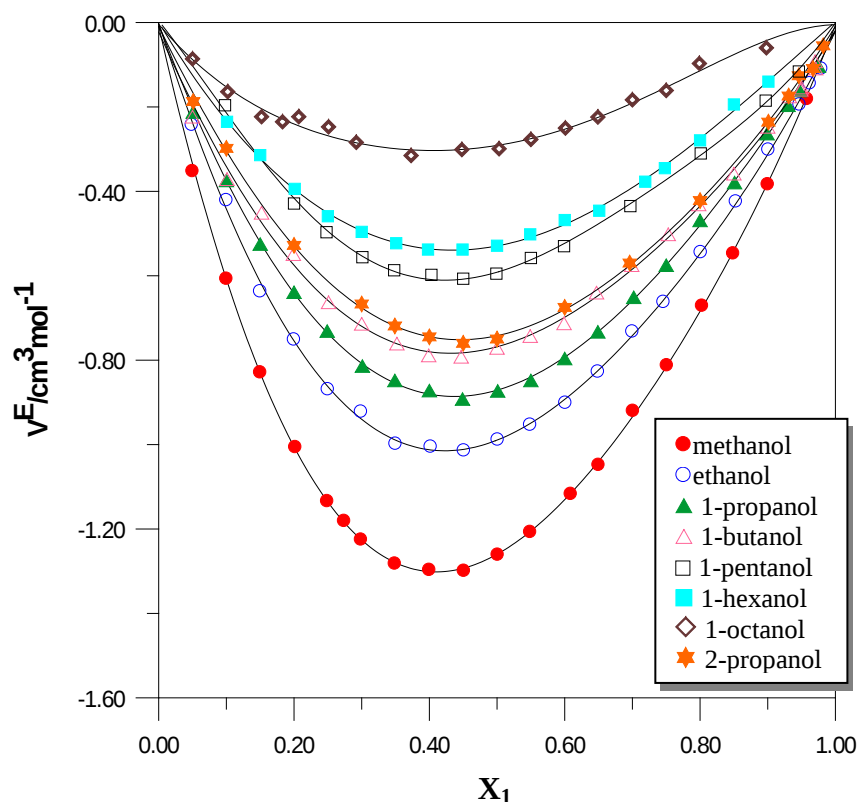


Figure 2a. Volumes molaires d'excès, V^E , expérimentaux, des systèmes morpholine (1) + alcools (2), à 298.15 K, en fonction de la fraction molaire x_1 de la morpholine. **Symboles** : Expérience [(●) méthanol ; (○) éthanol ; (▲) 1-propanol ; (△) 1-butanol ; (★) 2-propanol ; (□) 1-pentanol ; (■) 1-hexanol ; (◇) 1-octanol]. **Courbes** : calcul avec l'équation de Redlich-Kister

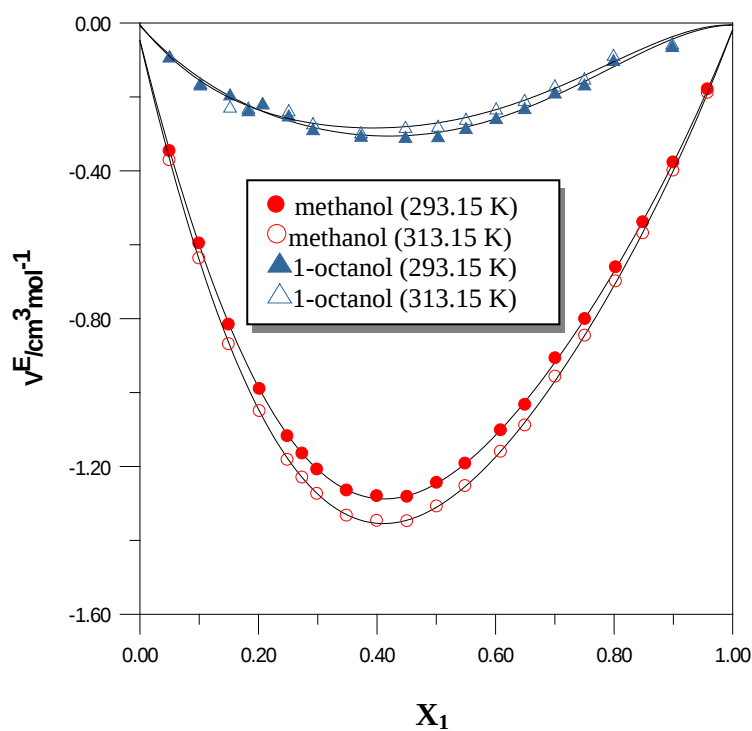


Figure 2b. Variations du volume molaire d'excès des systèmes morpholine (1) + alcool (2), en fonction de la température: méthanol [(●) 20°C ; (○) 40°C] ; 1-octanol [(▲) 20°C ; (△) 40°C].

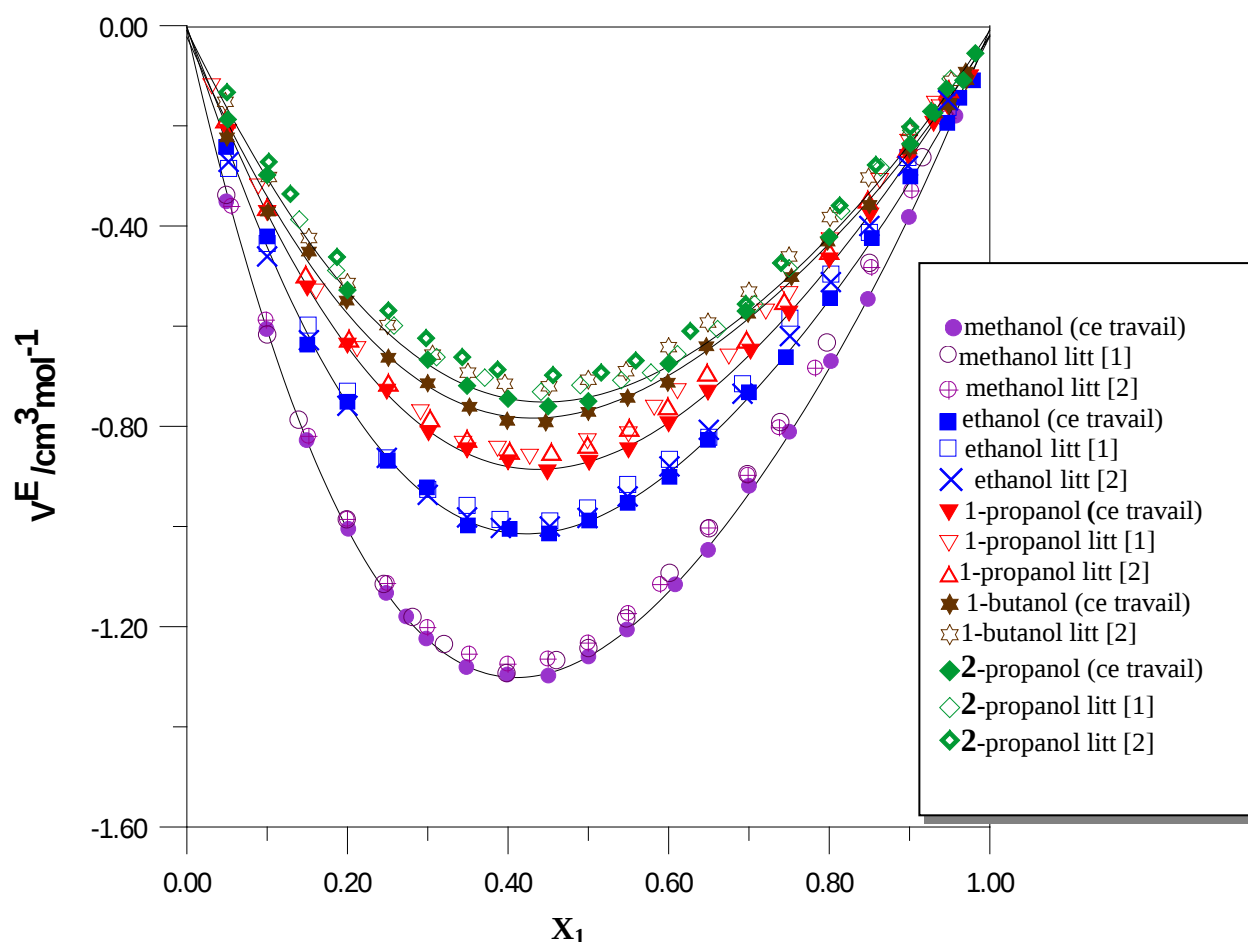


Fig.2c. Comparaison des valeurs expérimentales de volume molaires d'excès, V^E , des systèmes binaires morpholine(1) + alcools (2), à 298.15 K, avec les données de la littérature : methanol{(●) nos valeurs ; (○) [1], (⊕) [2] } ; ethanol {(■) nos valeurs ; (□) [1], (×) [2]} ; 1-propanol{(▼) nos valeurs ; (▽) [1], (△) [2]} ; 1-butanol {(★) nos valeurs ; (☆) [1]} ; 2-propanol {(◆) nos valeurs ; (◇) [1], (◈) [2]} . Courbes : Lissage avec Redlich-Kister

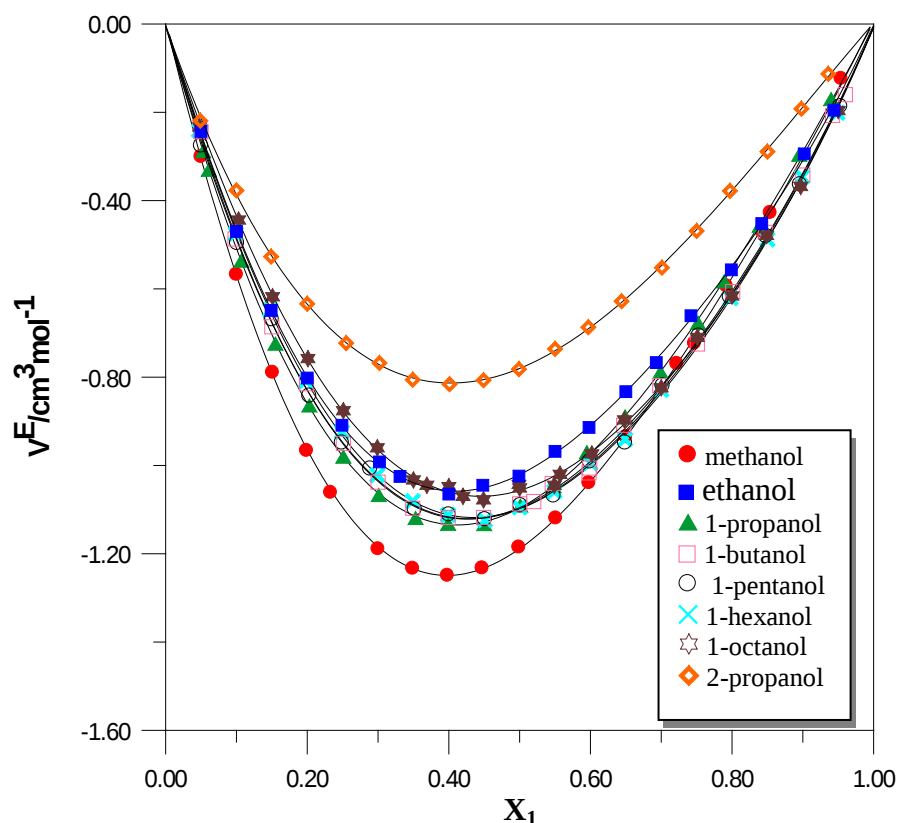


Figure 3a. Volumes molaires d'excès, V^E , expérimentaux, des systèmes N-méthylpiperidine (1) + alcools (2), à 298.15 K, en fonction de la fraction molaire x_1 de la N-méthylpiperidine. **Symboles :** Expérience [(●) méthanol ; (▲) 1-propanol ; (×) 1-hexanol ; (○) 1-pentanol ; (□) 1-butanol ; (☆) 1-octanol, (■) ethanol ; (◇) 2-propanol]. **Courbes :** calcul avec l'équation de Redlich-Kister

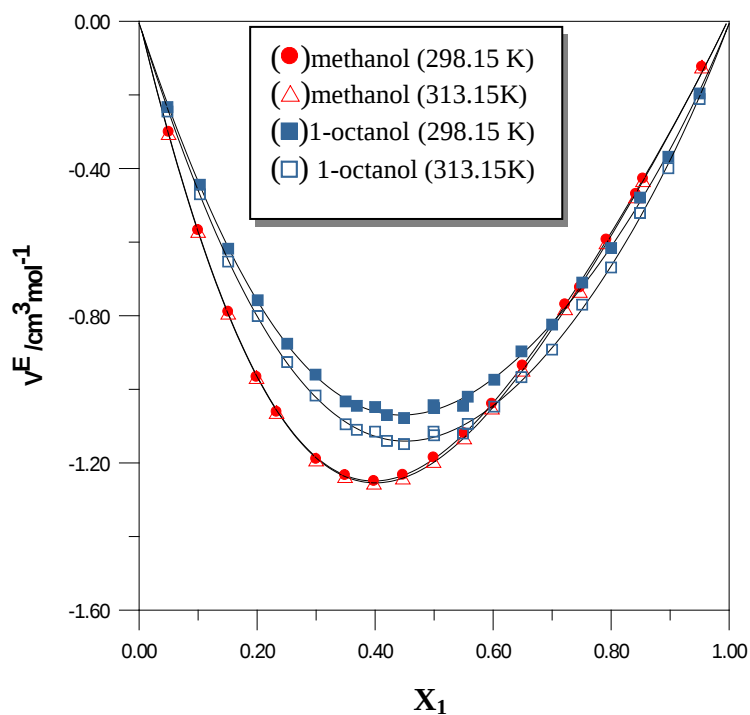


Fig.3b. Variations du volume molaire d'excès des systèmes N-méthylpiperidine + alcool, avec la température : méthanol [(●) 25°C ; (△) 40°C] ; 1-octanol [(■) 25°C ; (□) 40°C]

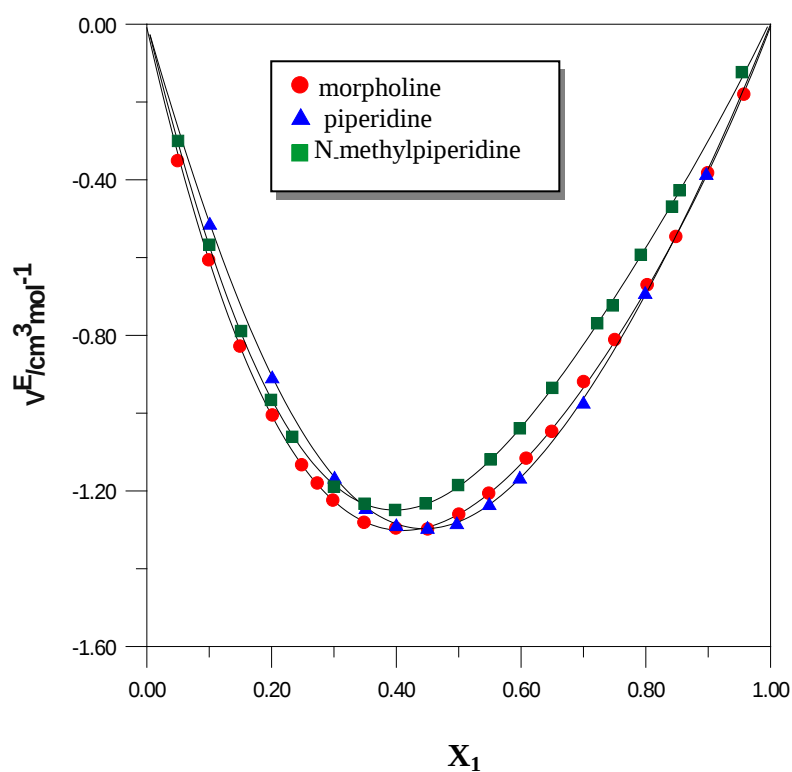


Fig.4a. Volume molaire d'excès, V^E expérimentaux, des systèmes binaires hétérocycles (1) + méthanol (2), à 298.15K. [(●) morpholine, (▲) piperidine(1), (■) N-méthylpiperidine]

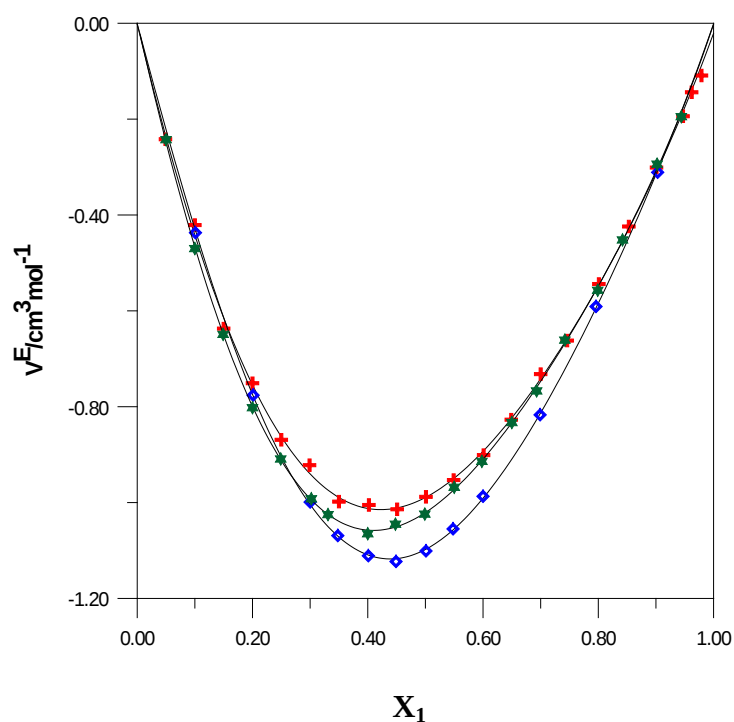


Fig.4b. Volume molaire d'excès, V^E expérimentaux, des systèmes binaires hétérocycles (1) + éthanol (2), à 298.15 K. [(✚) morpholine, (◊) piperidine (1), (★) N-méthylpiperidine]

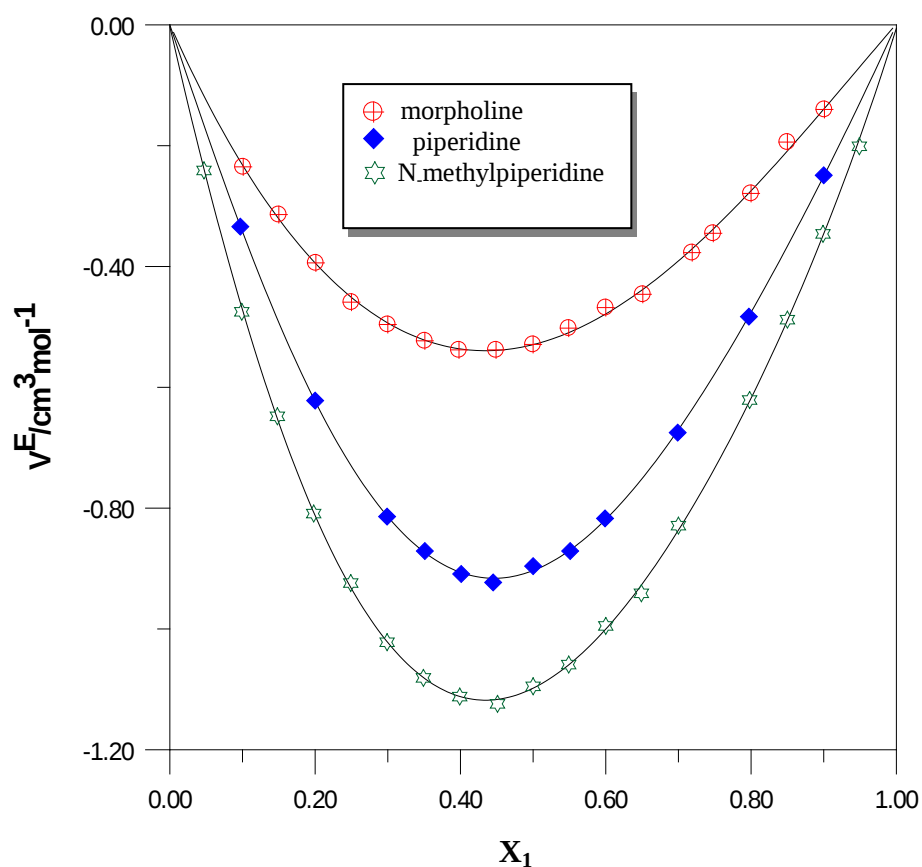


Fig.4c. Volume molaire d'excès, V^E expérimentaux, des systèmes binaires hétérocycles (1) + hexanol (2), à 298.15.K [⊕ morpholine, (◆) piperidine (1), (☆) N-methylpiperidine]

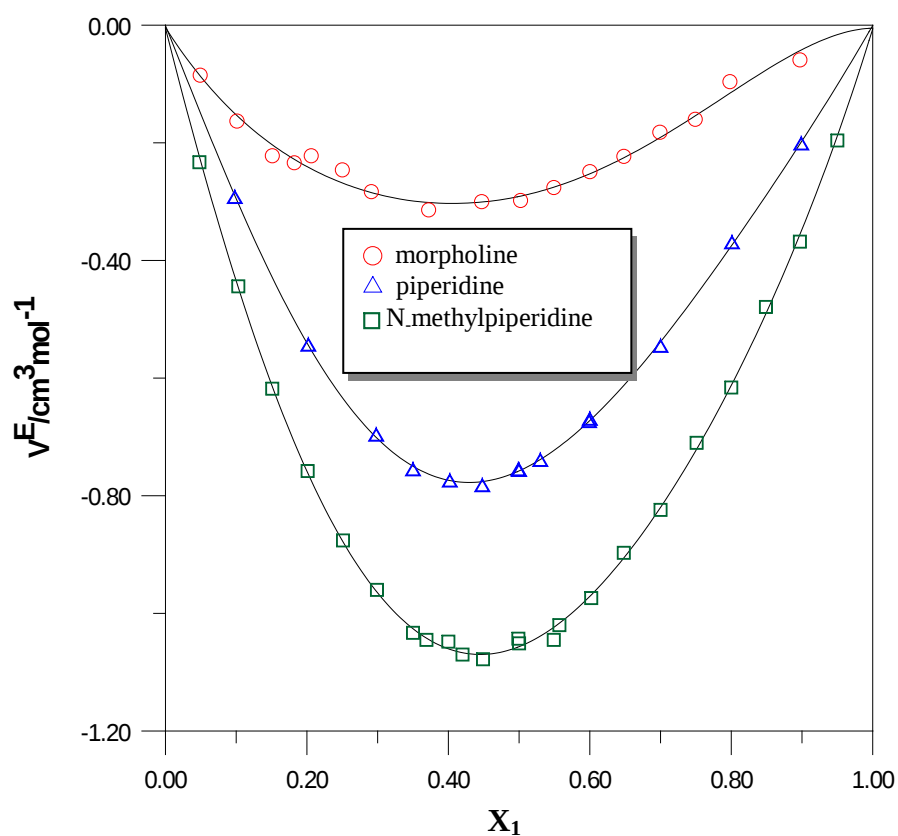


Fig.4d. Volume molaire d'excès, V^E expérimentaux, des systèmes binaires hétérocycles (1) + octanol (2), à 298.15 K. [(○) morpholine, (△) piperidine (1), (□) N-methylpiperidine]

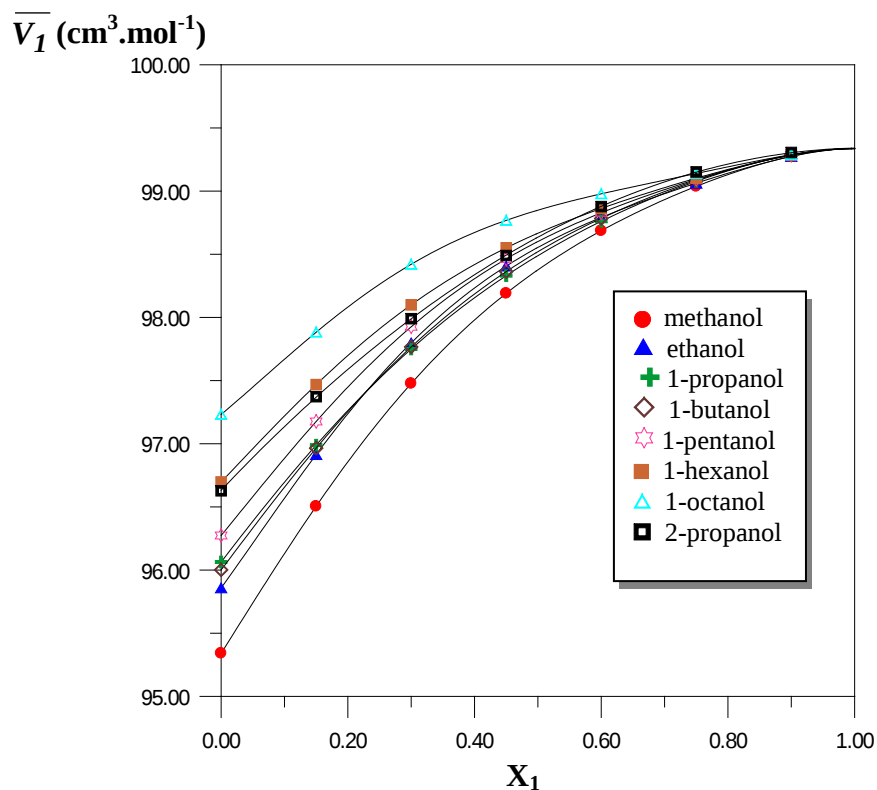


FIG.5a. Volume molaire partiel calculé $\bar{V}_1$ de la piperidine, en fonction de la composition, à 298.15 K, dans les systèmes piperidine (1) + alcools (2)

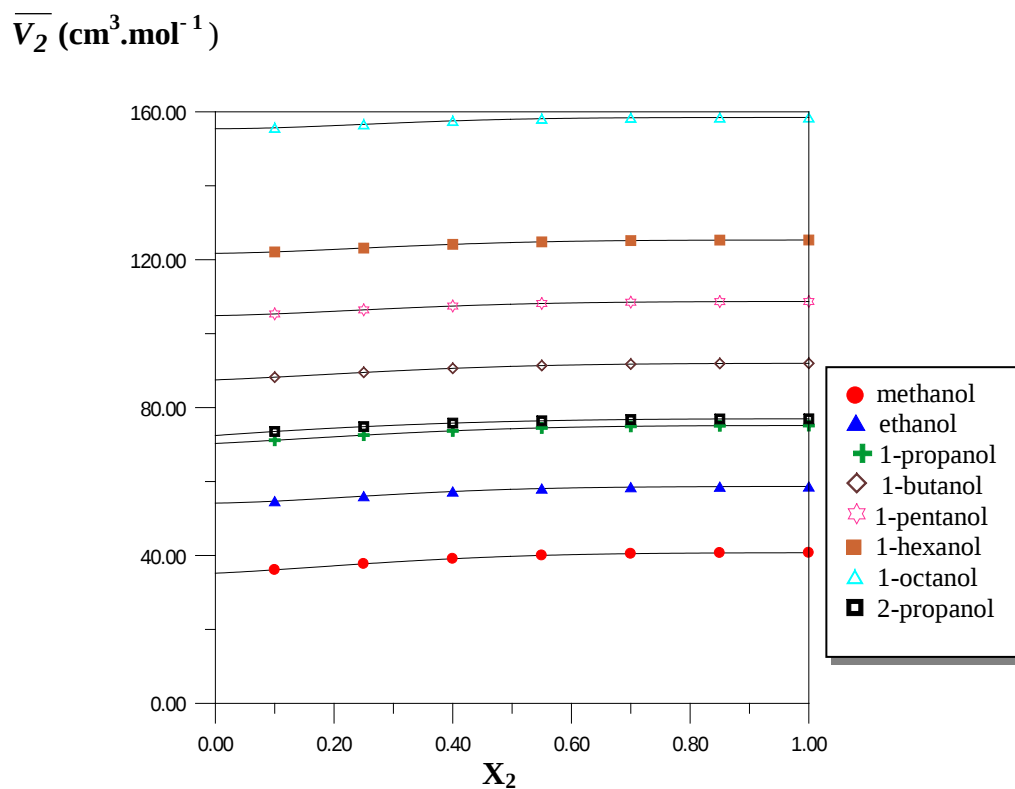


FIG. 5b. Volume molaire partiel calculé $\bar{V}_2$ de l'alcool, en fonction de la composition, à 298.15 K, dans les systèmes piperidine (1) + alcools (2)

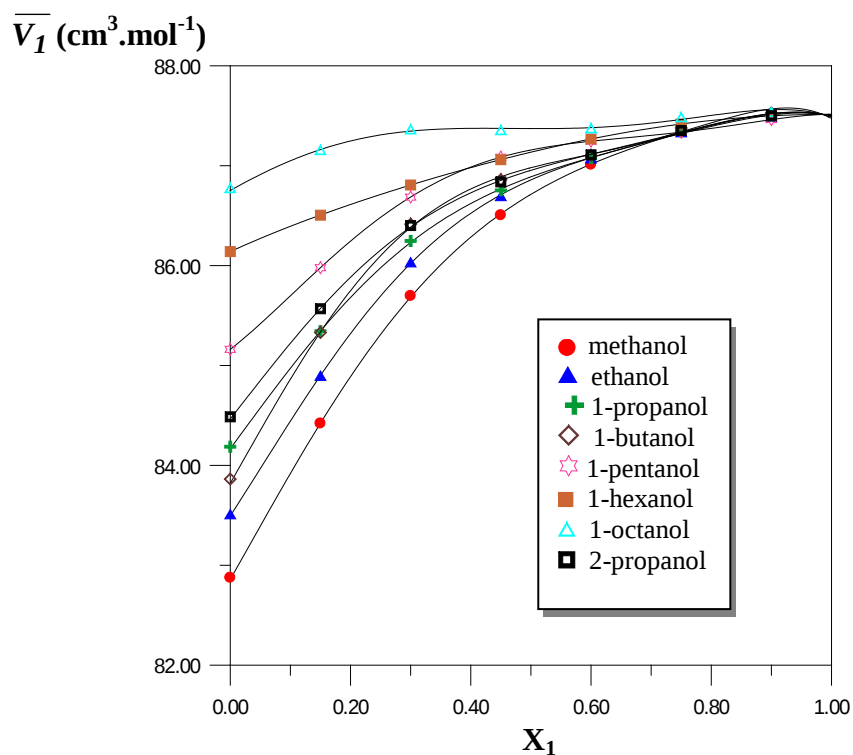


FIG.6a. Volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_1$, de la morpholine en fonction de la composition à 298.15 K pour les systèmes morpholine (1) + alcools(2).

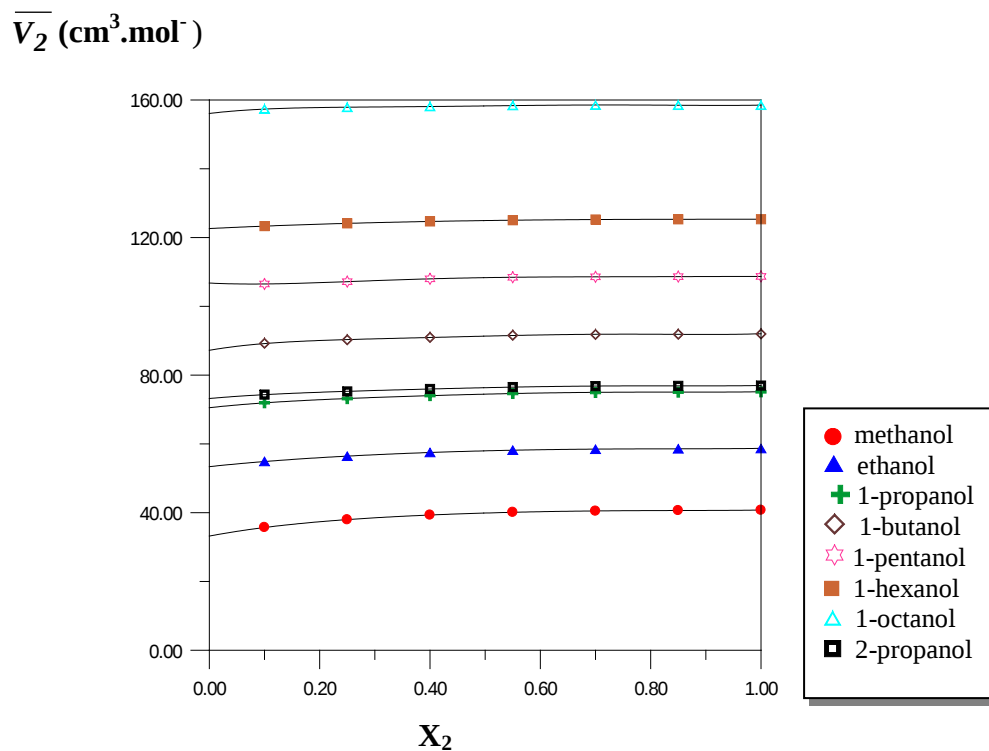


FIG. 6b Volume molaire partiel calculé $\overline{V}_2$ de l'alcool en fonction de la composition à 298.15 K pour les systèmes morpholine (1) + alcools (2)

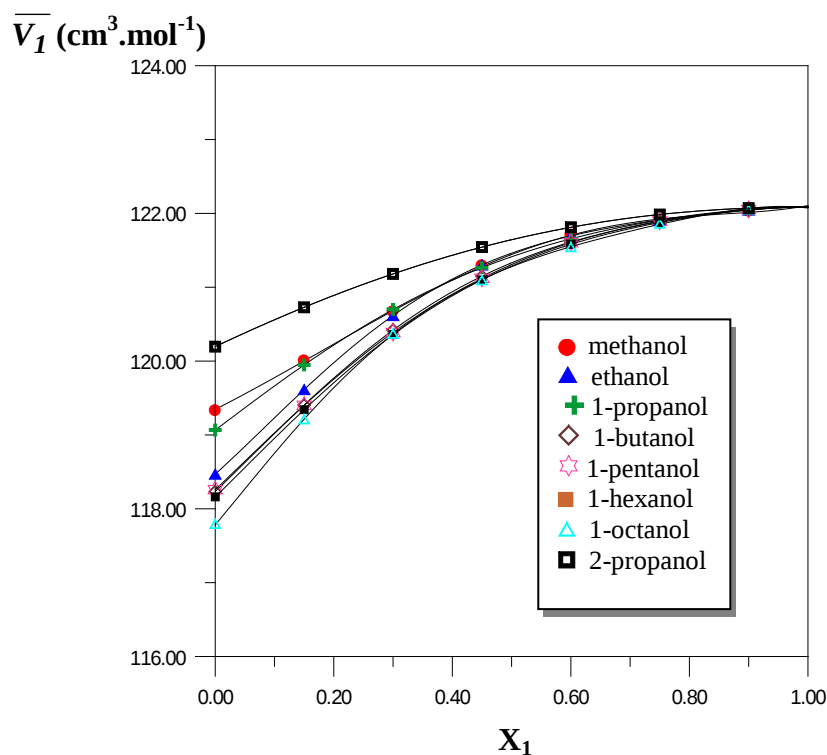


FIG.7a. Volume molaire partiel calculé $\overline{V}_1$ de la N-méthylpiperidine en fonction de la composition à 298.15 K pour les systèmes N-méthylpiperidine (1) + alcools (2)

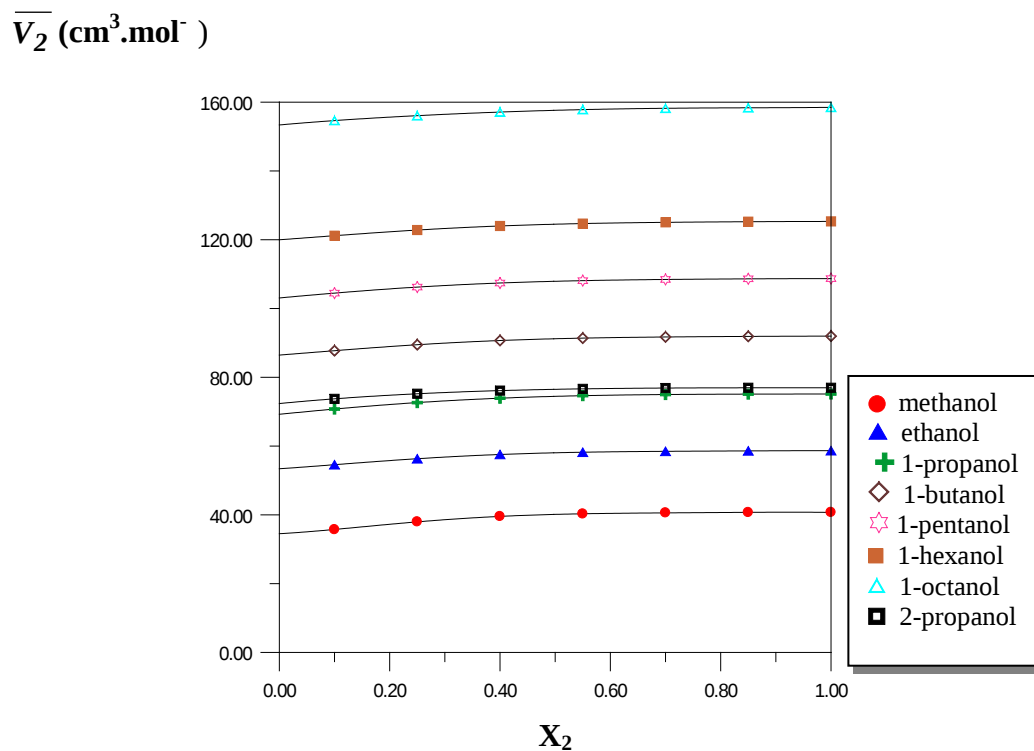


FIG.7b. Volume molaire partiel calculé $\overline{V}_2$ de l'alcool en fonction de la composition à 298.15 K pour les systèmes N-méthylpiperidine (1) + alcools(2)

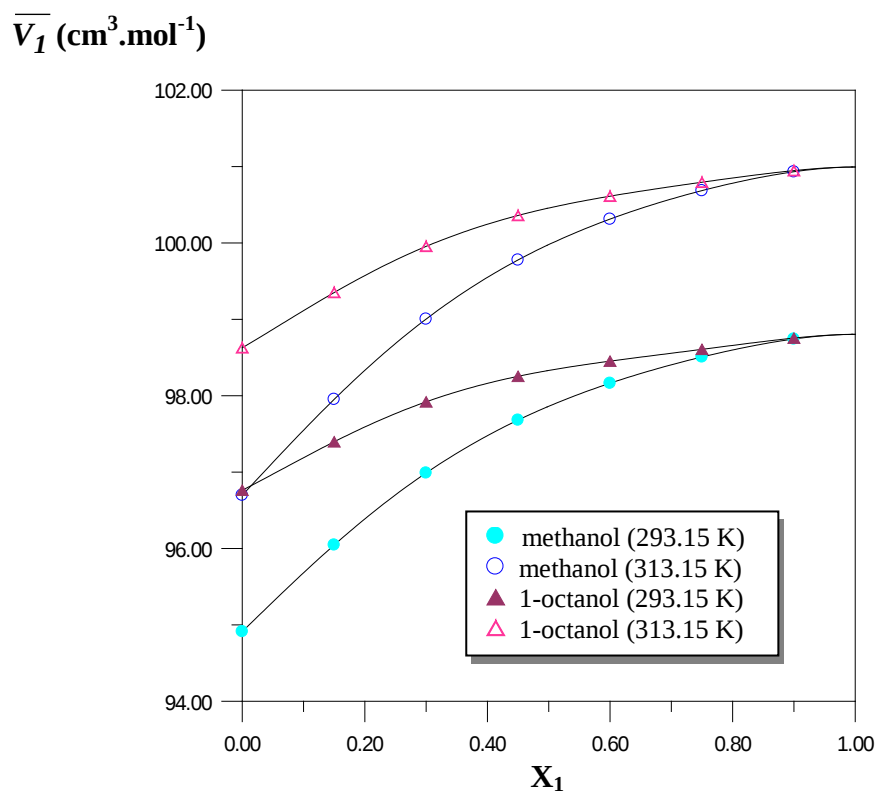


FIG. 8a. Variations du volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_1$, de la piperidine, en fonction de la température, pour les systèmes piperidine (1) + alcools (2).

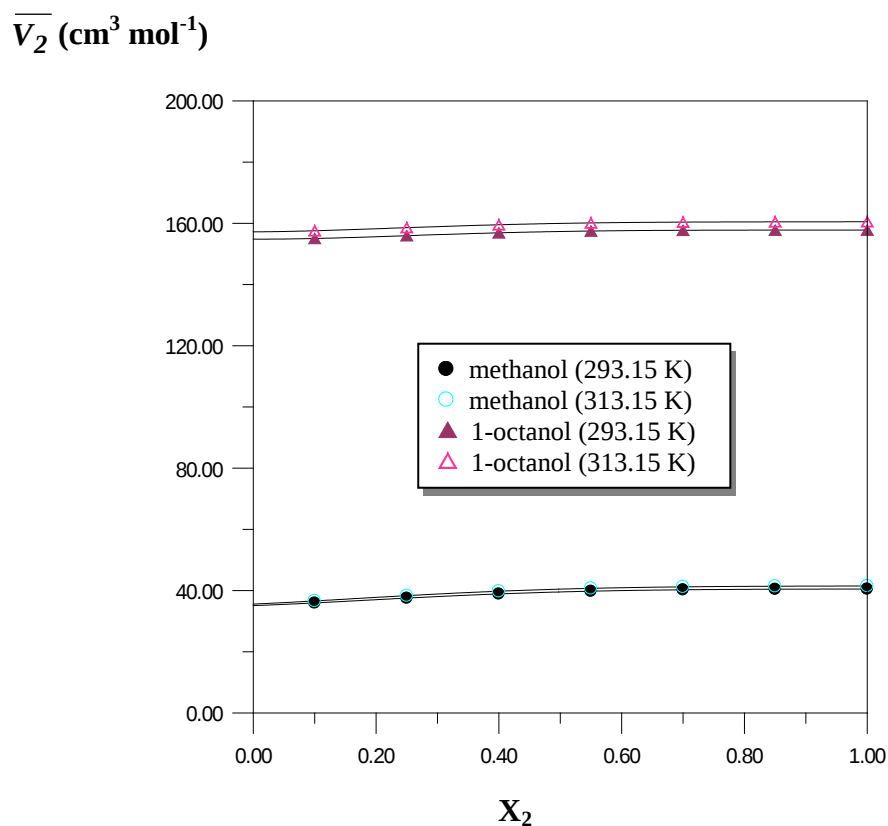


FIG. 8b. Variations du volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_2$, de l'alcool, en fonction de la température, pour les systèmes piperidine (1) + alcools (2).

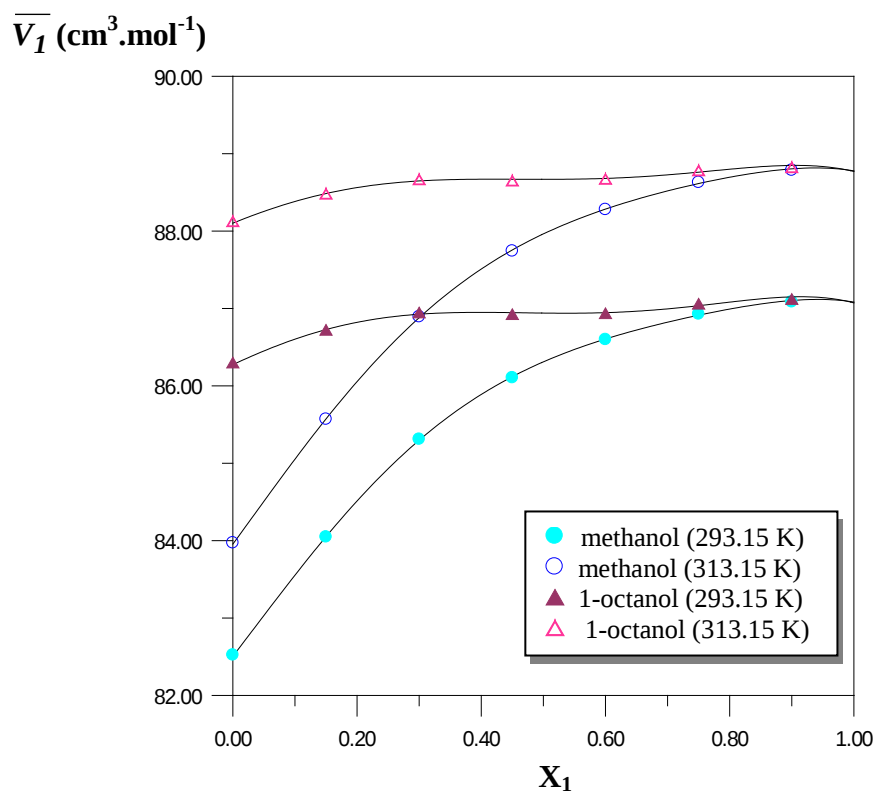


FIG. 9a. Variations du volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_1$, de la morpholine, en fonction de la température, dans les systèmes morpholine (1) alcool (2).

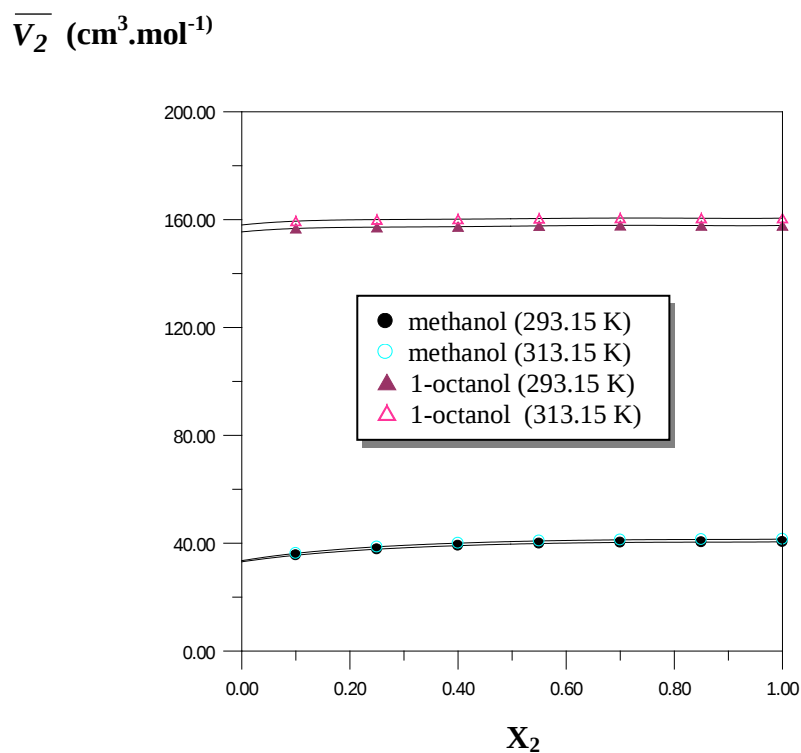


FIG. 9b. Variations du volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_2$, de l'alcool, en fonction de la température dans les systèmes morpholine (1) + alcools(2).

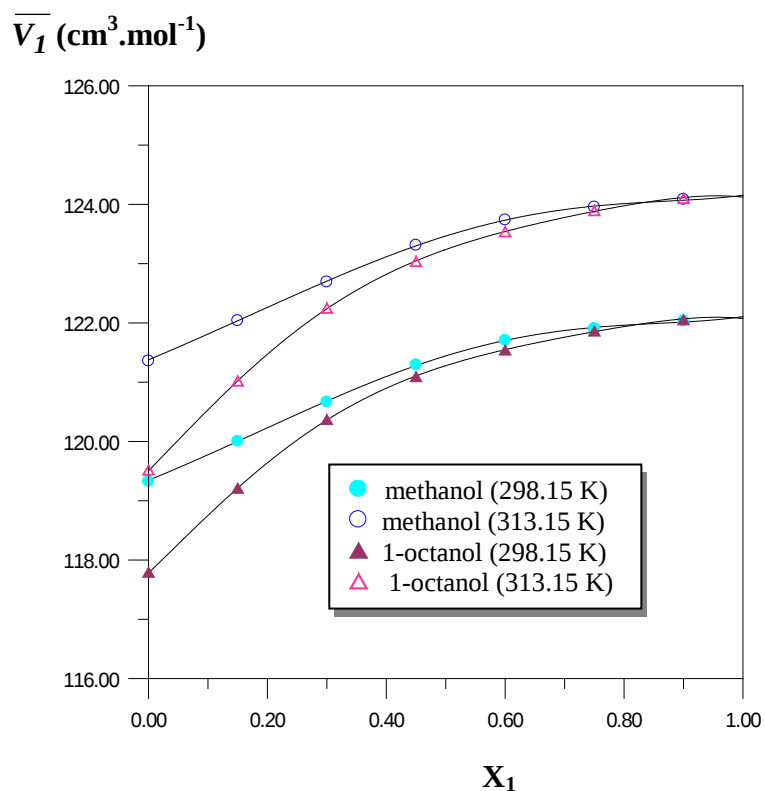


FIG.10a. Variations du volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_1$, de la N-méthylpiperidine, en fonction de la température, pour les systèmes Nméthylpiperidine (1) + alcool (2).

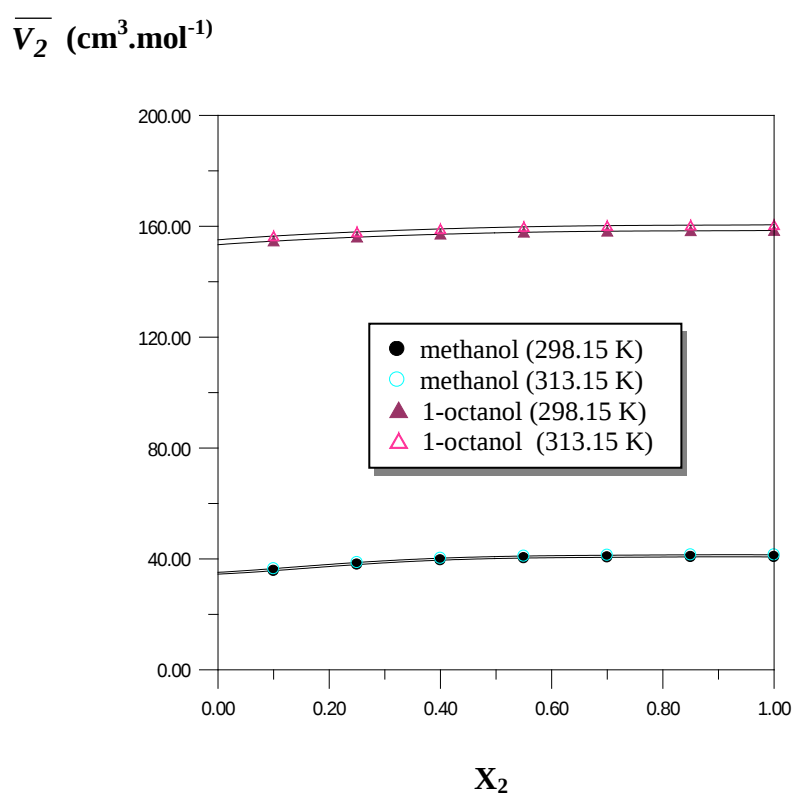


FIG. 10b. Variations du volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_2$, de l'alcool, en fonction de la température, pour les systèmes N-méthylpiperidine (1) + alcools (2).

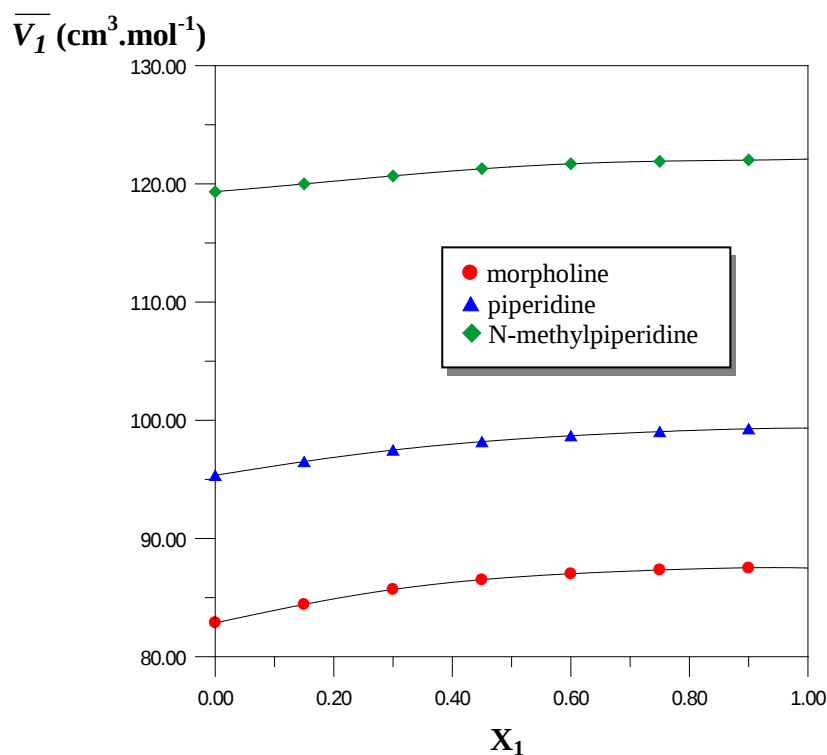


FIG. 11.a. Volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_1$, de l'hétérocycle, à 298.15 K dans les systèmes hétérocycle (1) + méthanol (2)

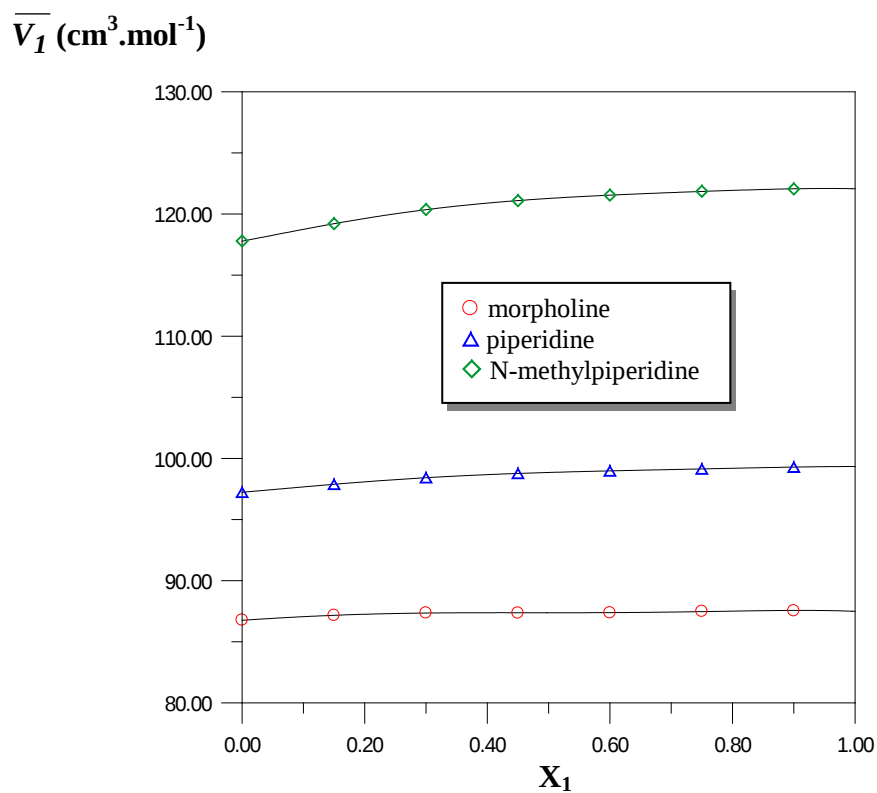


FIG.11.b. Volume molaire partiel calculé, $\overline{V}_1$, de l'hétérocycle, à 298.15 K dans les systèmes hétérocycle (1) + 1-octanol(2).

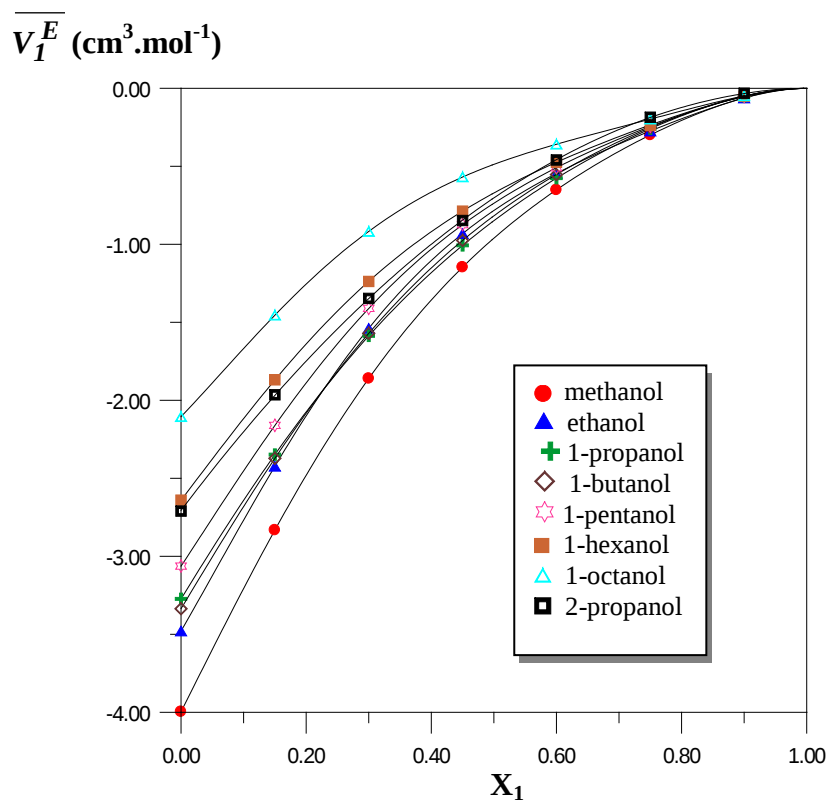


FIG.12a. Variations du volume molaire partiel d'excès calculé, $\overline{V}_1^E$, de la piperidine, en fonction de la composition, à 298.15 K, pour les systèmes piperidine (1) + alcools(2).

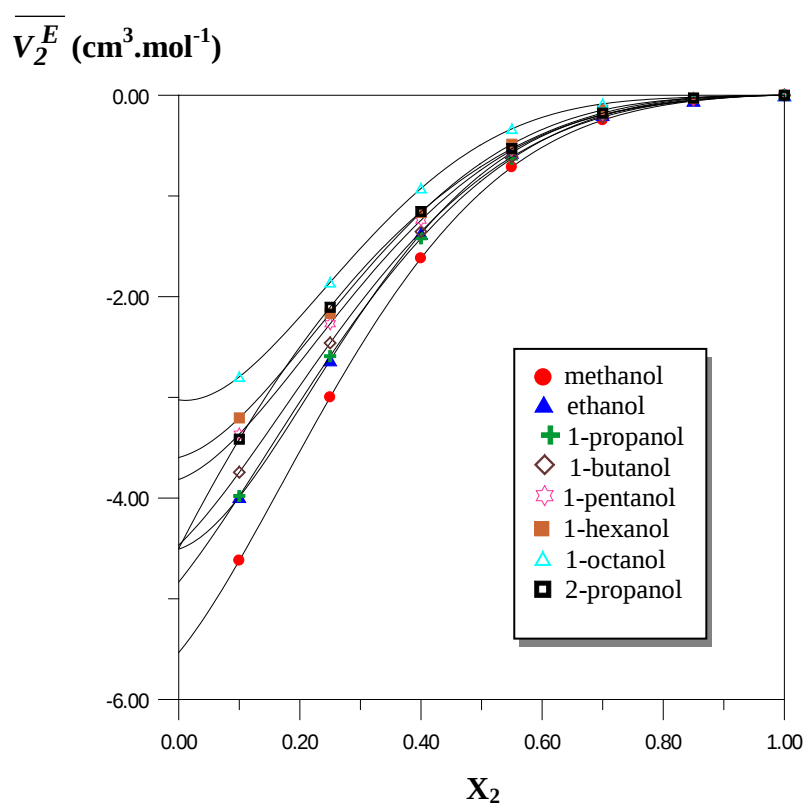


FIG. 12b. Variations du volume molaire partiel d'excès calculé, $\overline{V}_2^E$, de l'alcool, en fonction de la composition, à 298.15 K, pour les systèmes piperidine (1) + alcools(2).

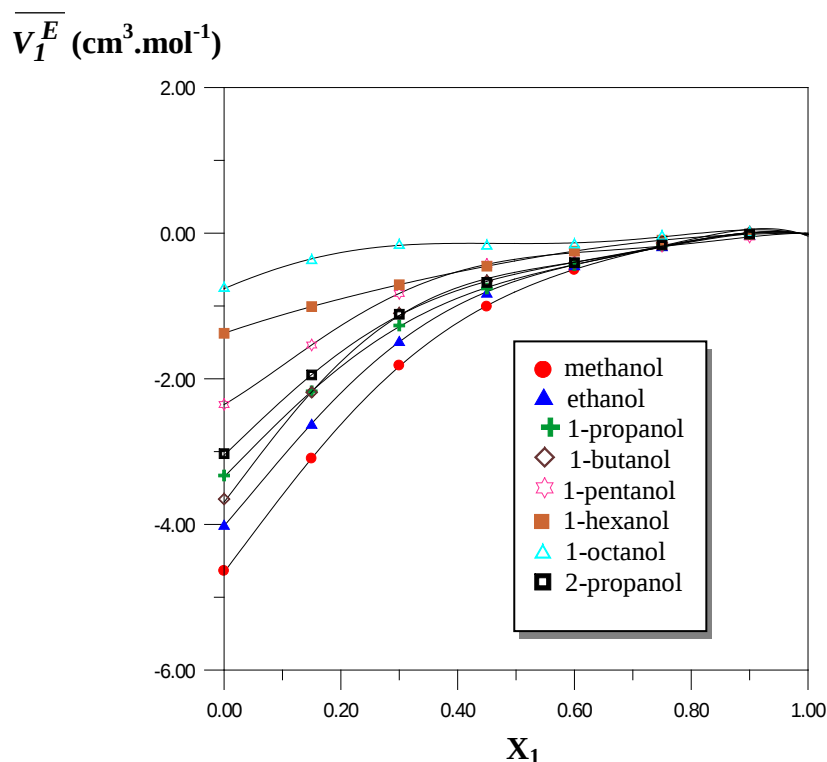


FIG.13a. Variations du volume molaire partiel d'excès calculé, $\overline{V}_1^E$, de la morpholine, en fonction de la composition, à 298.15 K, pour les systèmes morpholine (1)+ alcools(2).

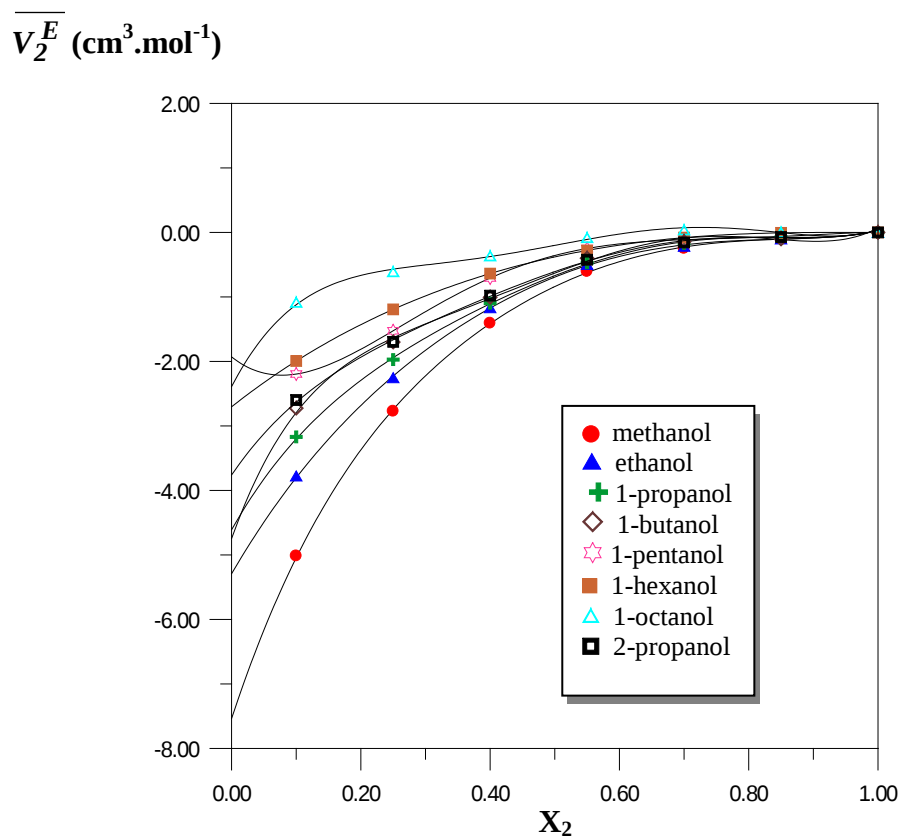


FIG. 13b. Variations du volume molaire partiel d'excès calculé, $\overline{V}_2^E$ de l'alcool la morpholine en fonction de la composition, à 298.15 K, pour les systèmes morpholine (1) + alcools (2).

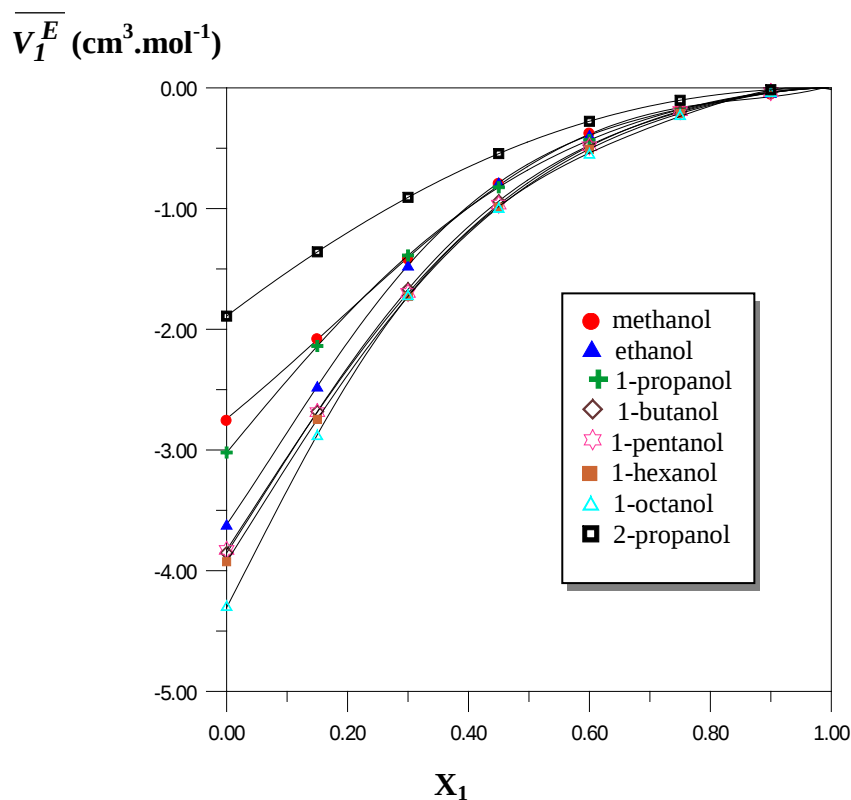


Fig. 14a. Variation du volume molaire partiel d'excès calculé, $\overline{V}_1^E$, de la N-méthylpiperidine, en fonction de la composition à 298.15K pour les mélanges N-méthylpiperidine (1) + alcools (2).

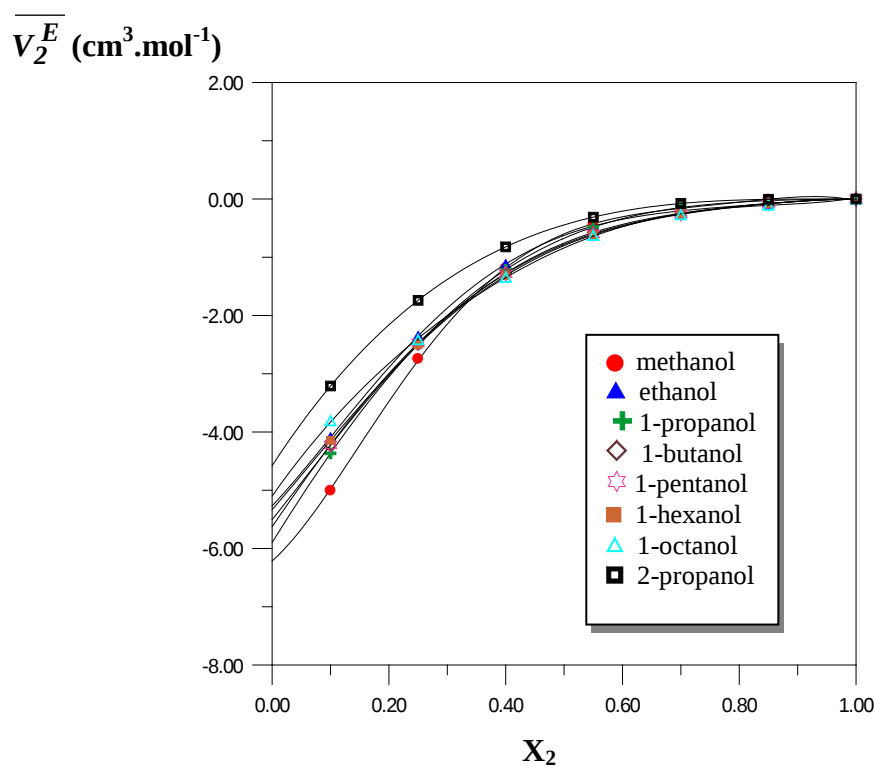


FIG.14b. Volume molaire partiel d'excès, calculé $\overline{V}_2^E$ de l'alcool, en fonction de la composition à 298.15 K dans les mélanges N-méthylpiperidine (1) + alcool (2)

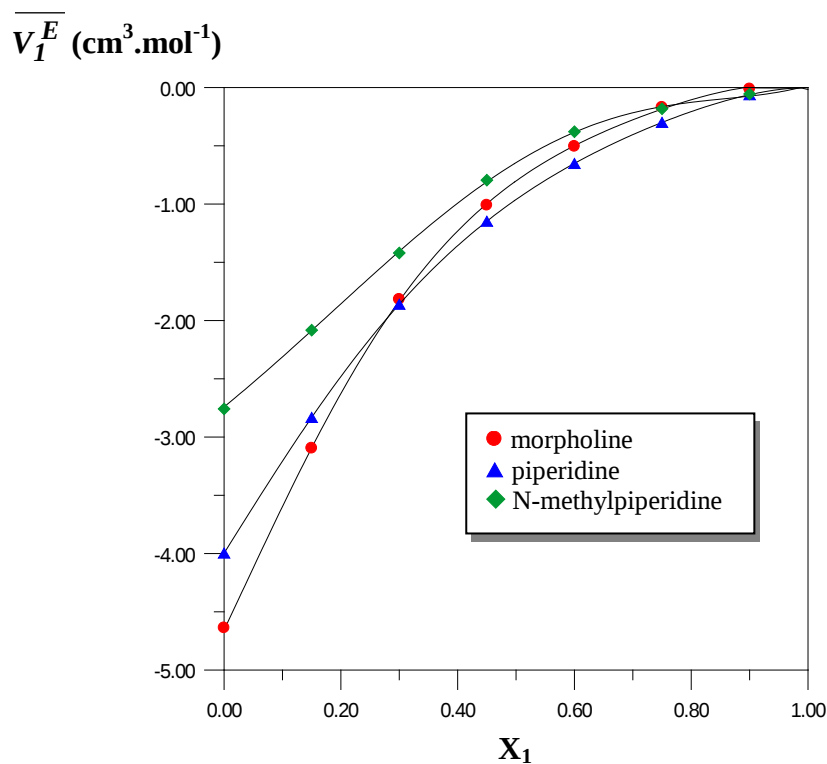


FIG. 15.a. Volume molaire partiel d'excès, calculé, $\overline{V}_1^E$, de l'hétérocycle, à 298.15 K, pour les systèmes hétérocycle (1) + méthanol (2))

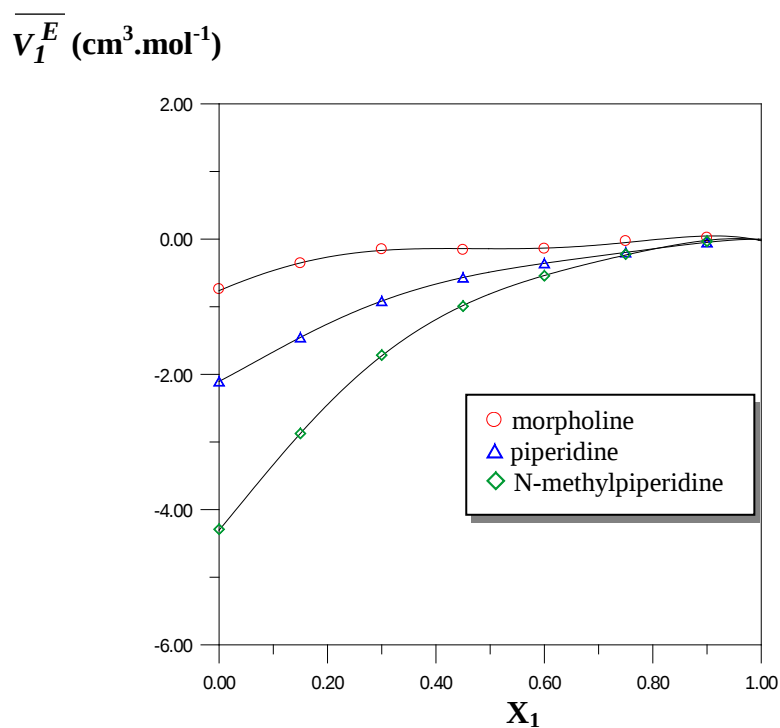


FIG.15.b. Volume molaire partiel d'excès calculé, $\overline{V}_1^E$, de l'hétérocycle, à 298.15 K, pour les systèmes hétérocycle (1) + 1-octanol (2).

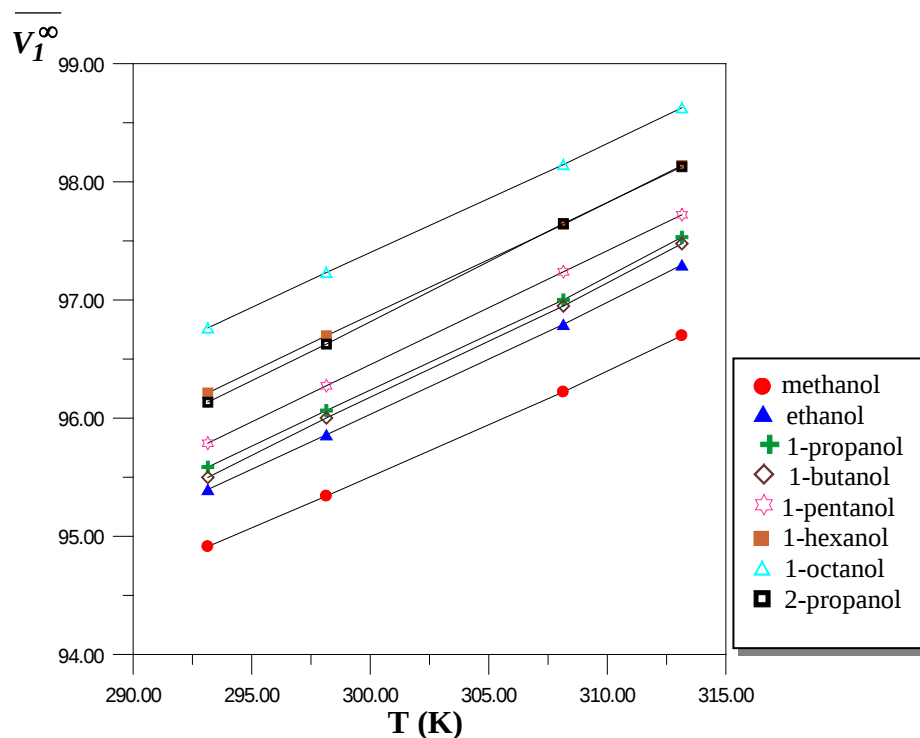


Fig.16a. Volume molaire partiel calculé à dilution infinie, $\overline{V}_1^\infty$ de la piperidine, en fonction de la température: {methanol, (●); ethanol, (▲); 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (▣).}

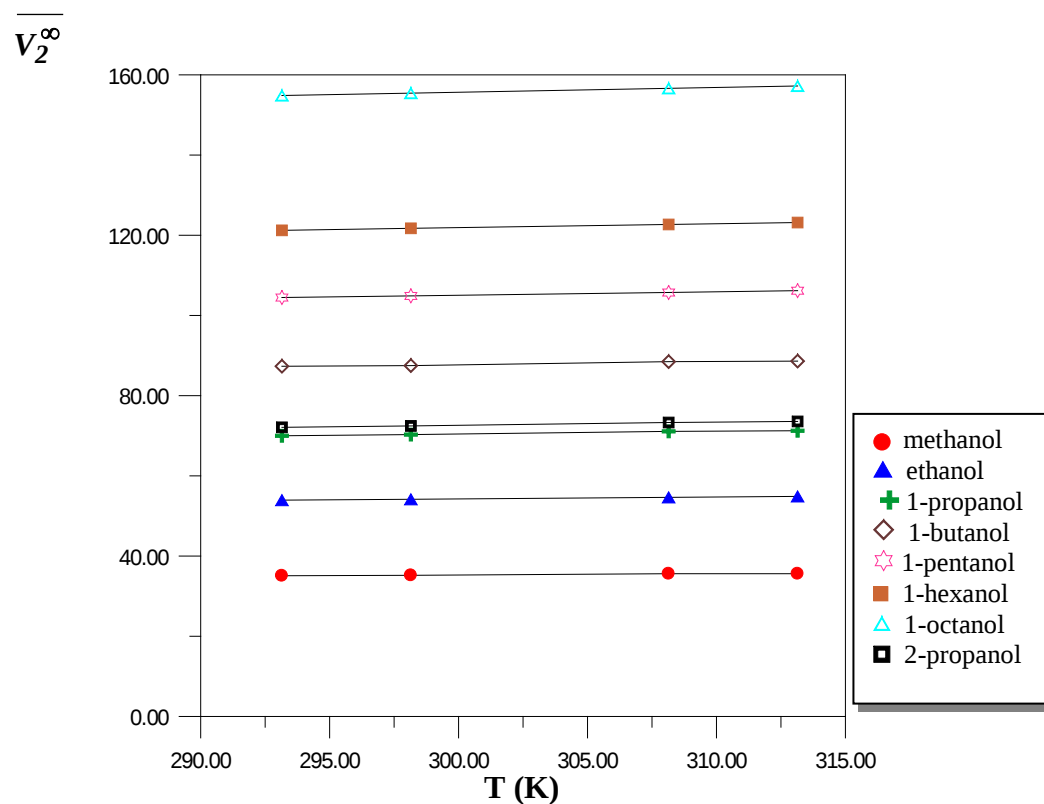


Fig. 16b. Volume molaire partiel calculé à dilution infinie, de $\overline{V}_2^\infty$ l'alcool, en fonction de la température pour les systèmes piperidine (1) + alcool (2): {methanol, (●); ethanol, (▲); 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (▣).}

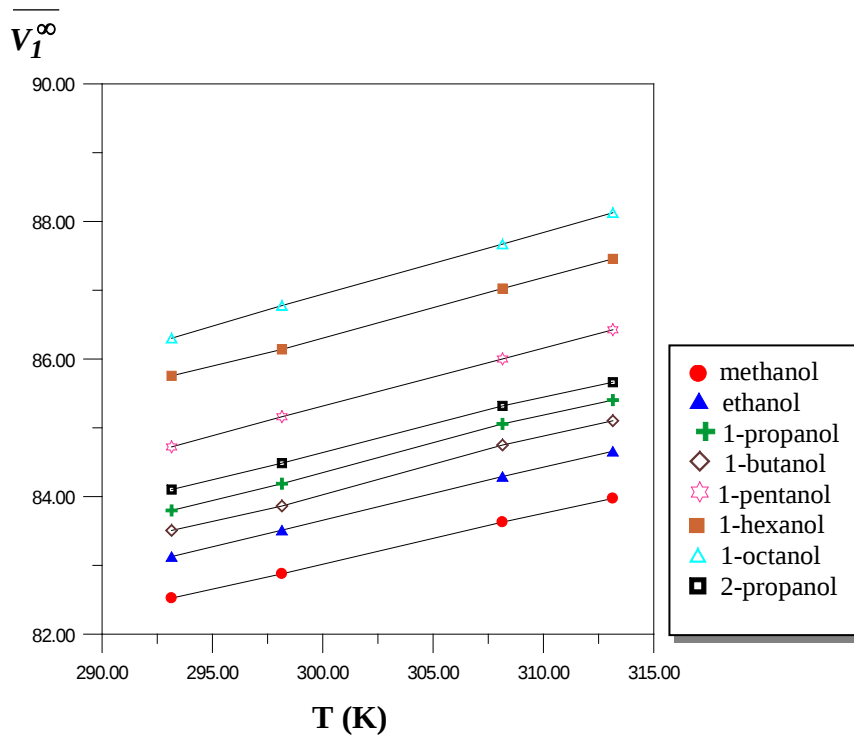


Fig.17a. Volume molaire partiel calculé à dilution infinie, $\overline{V}_1^\infty$ de la morpholine, en fonction de la température: {methanol, (●); ethanol, (▲), 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (▣).}

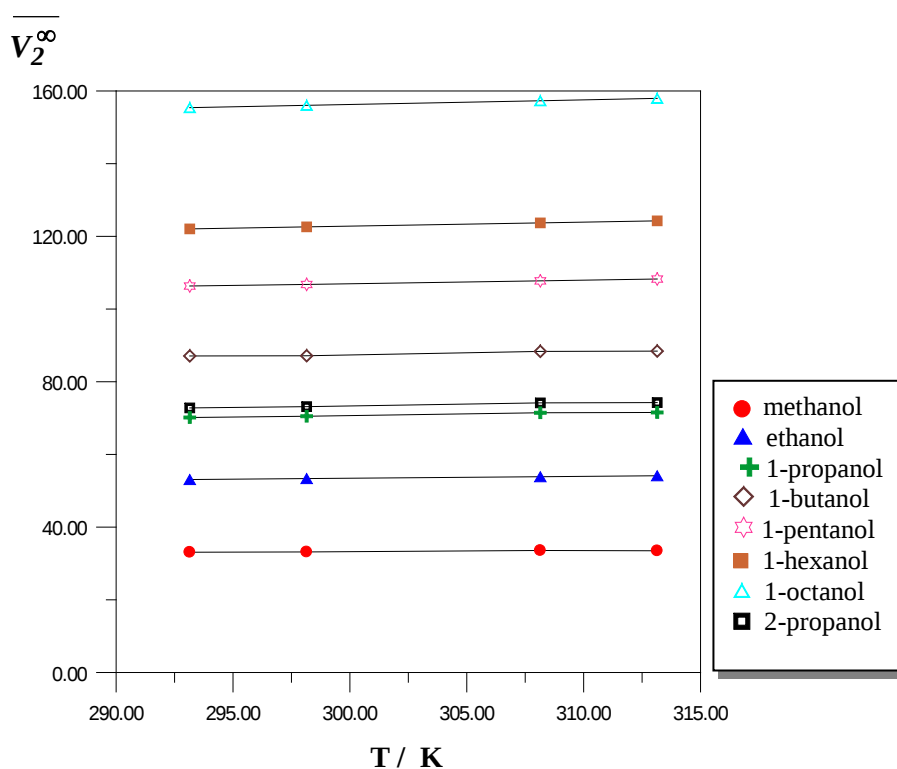


Fig. 17b. Volumes partiels calculés à dilution infinie, $\overline{V}_2^\infty$ des alcools, en fonction de la température, pour les systèmes binaires morpholine (1) + alcool (2): {methanol (●); ethanol (▲); 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (▣).}

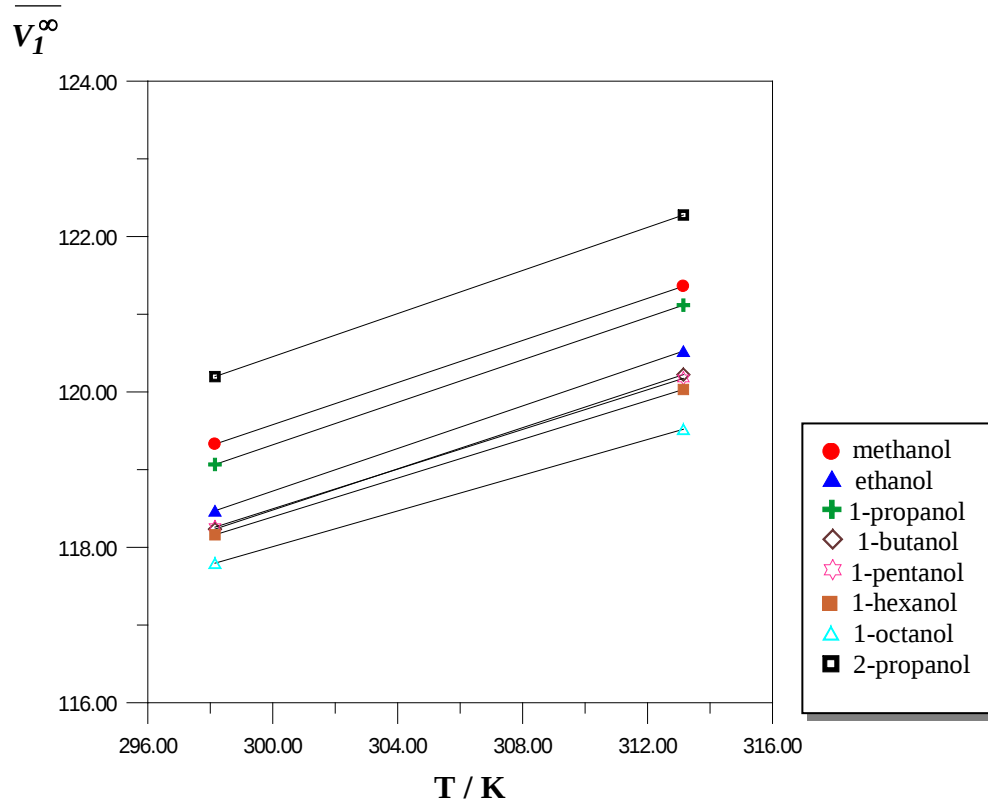


Fig.18a. Volume molaire partiel calculé à dilution infinie, $\overline{V}_1^\infty$ de la N-méthylpiperidine, en fonction de la température: { méthanol, (●); ethanol, (▲), 1-propanol, (+); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (□). }

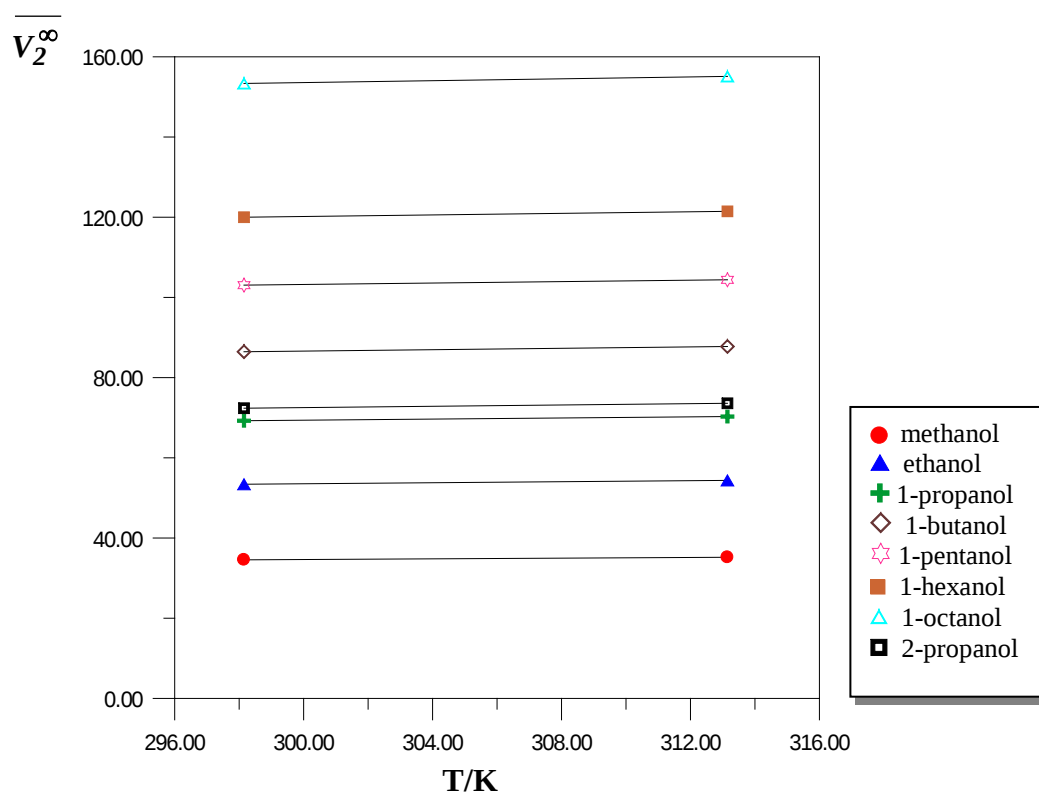


Fig. 18b. volume molaire partiel calculé à dilution infinie, $\overline{V}_2^\infty$ des alcools, en fonction de la température pour les systèmes N-méthylpiperidine (1) + alcools (2) : {méthanol,(●); ethanol, (▲), 1-propanol, (+); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (□). }

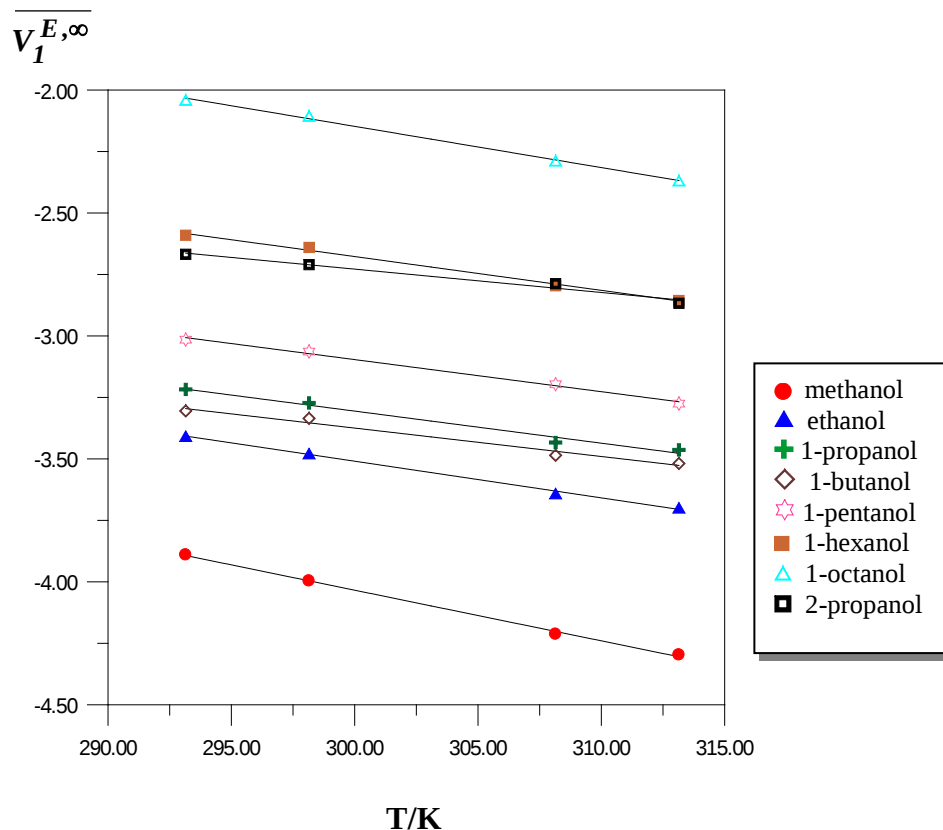


Fig. 19a. Volume molaire partiel d'excès calculé à dilution infinie, $\overline{V}_1^{E,\infty}$ de la piperidine, en fonction de la température: { methanol, (●) ; ethanol, (▲) ; 1-propanol, (+) ; 1-butanol, (◇) ; 1-pentanol, (☆) ; 1-hexanol, (■) ; 1-octanol, (△) ; 2-propanol, (◼). }

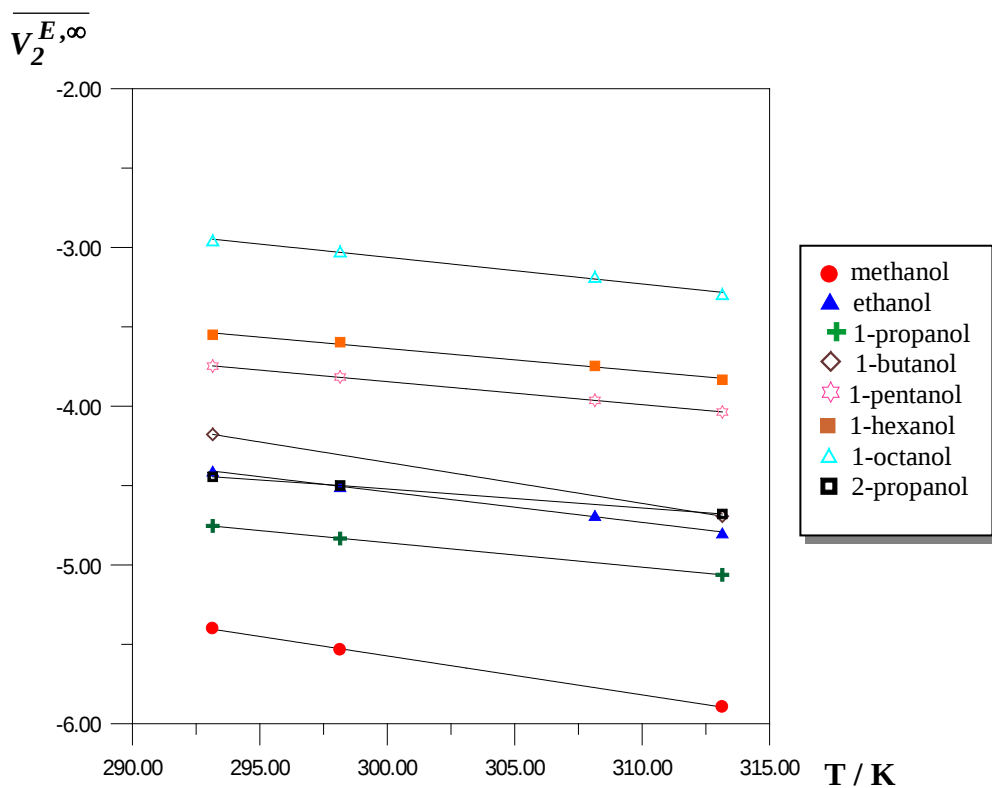


Fig.19b. volume molaire partiel d'excès calculé à dilution infinie, $\overline{V}_2^{E,\infty}$ des alcools, en fonction de la température pour les systèmes piperidine (1) + alcool (2): { methanol, (●) ; ethanol, (▲) ; 1-propanol, (+) ; 1-butanol, (◇) ; 1-pentanol, (☆) ; 1-hexanol, (■) ; 1-octanol, (△) ; 2-propanol, (◼). }

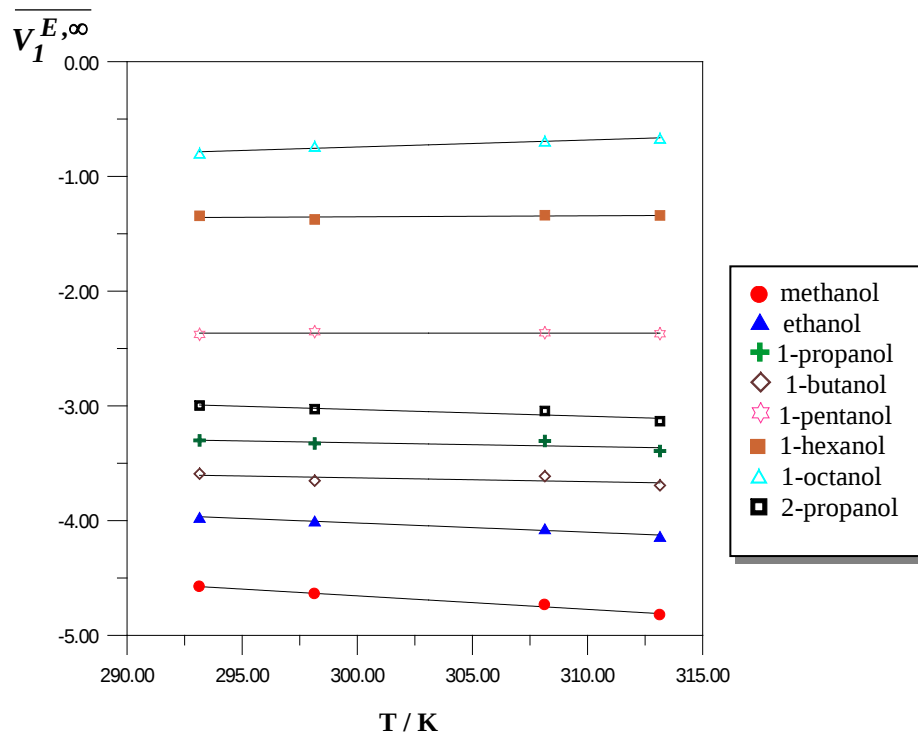


Fig. 20a. Volume molaire partiel d'excès calculé de la morpholine à dilution infinie, $\overline{V}_1^{E,\infty}$ en fonction de la température: { methanol, (●); ethanol, (▲), 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (□). }

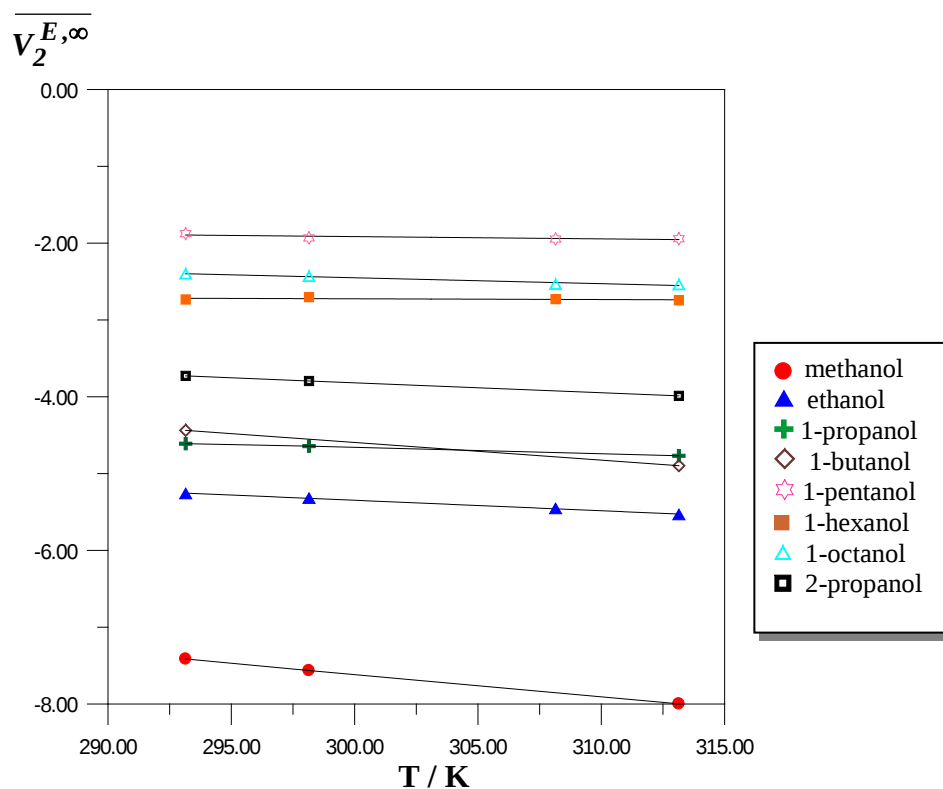


Fig. 20b. Volume molaire partiel d'excès calculé, à dilution infinie, $\overline{V}_2^{E,\infty}$ des alcools, en fonction de la température pour les systèmes morpholine (1) + alcools (2): {methanol, (●); ethanol, (▲), 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (□). }

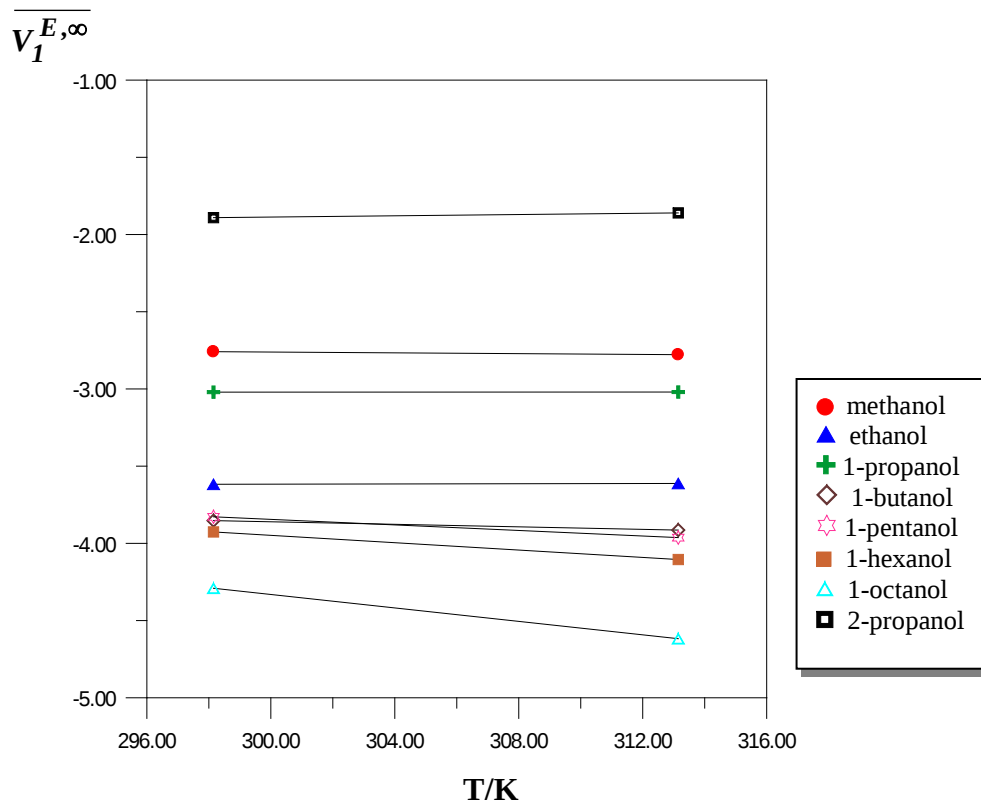


Fig. 21a. Volume molaire partiel d'excès calculé à dilution infinie, $\overline{V}_1^{E,\infty}$ de la N-methylpiperidine, en fonction de la température: { methanol, (●); ethanol, (▲), 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (▣). }

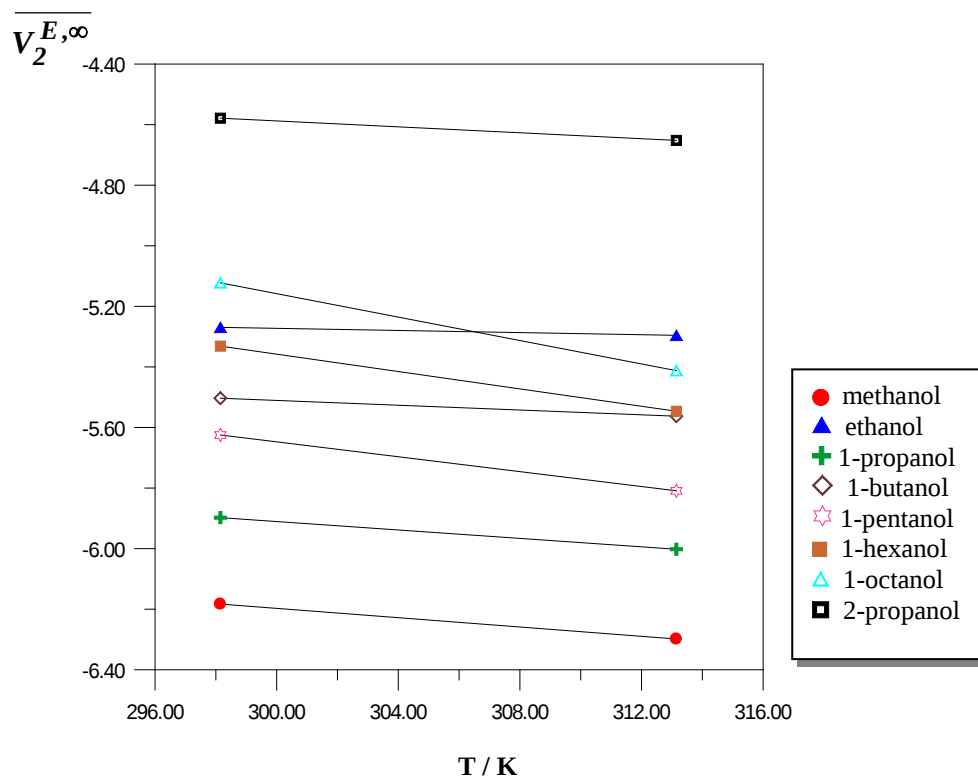


Fig. 21b. Volume molaire partiel d'excès calculé à dilution infinie $\overline{V}_2^{E,\infty}$ des alcools en fonction de la température pour les systèmes N-methylpiperidine (1) + alcools (2): { methanol, (●); ethanol, (▲), 1-propanol, (⊕); 1-butanol, (◇); 1-pentanol, (☆); 1-hexanol, (■); 1-octanol, (Δ); 2-propanol, (▣). }

CHAPITRE II

PARTIE THEORIQUE

II. 1. Introduction	
II. 2. Théorie de Prigogine-Flory-Patterson	
II. 2. 1. Rappels théoriques	
II. 2. 2. Application aux mélanges binaires hétérocycles + alcools	

II. 1. Introduction

Dans cette partie théorique de notre étude, nous rapportons les résultats de l'application, aux systèmes étudiés, de l'une des plus remarquables théories sur les propriétés thermodynamiques des mélanges liquides de molécules à chaîne ou, plus généralement, de molécules qui diffèrent notablement par la taille et la forme. Développée d'abord par Prigogine et al. [19], modifiée ensuite par Flory et al. [20-22] et présentée finalement dans une forme plus générale par Patterson et al. [23], elle est communément appelée théorie de Flory. Ses principes physiques essentiels ainsi que les équations générales, nécessaires à son application, sont rappelés dans ce chapitre.

II. 2. Théorie de Prigogine-Flory-Patterson ^[19-23]

II. 2.1. Rappels théoriques

Le volume macroscopique d'un liquide est divisé en cellules occupées chacune par une molécule. Cette conception est basée sur le fait que la structure d'un liquide est proche de celle d'un solide. Pour les molécules à chaîne (linéaire ou branchée) chaque segment de chaîne occupe une cellule. La taille absolue d'un segment (ex : groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ dans les alcanes) n'étant pas nécessairement exactement définie. Pour les mélanges de molécules à chaîne (ex : alcanes) avec une molécule simple (ex : CCl_4 , Cyclohexane) la représentation correspondante d'un possible arrangement moléculaire est donnée par le schéma ci-dessous :

O	O	•	•	•	•	O	O	•	•
•	•	•	O	O	•	•	O	•	O
O	O	O	O	•	•	•	O	•	O
•	•	O	O	•	O	O	O	•	•
O	•	•	O	O	•	•	•	•	•
O	O	•	•	O	•	O	O	O	O
O	O	O	•	•	•	•	O	O	O
•	•	•	O	O	O	•	•	•	O
•	•	O	•	•	•	O	O	•	O
O	•	O	•	O	•	•	•	•	O

Le modèle de cellules de l'état liquide n'est plus suffisant, pour l'étude du comportement des molécules simples et de leurs mélanges. Cependant, pour les molécules à chaîne ainsi que pour les molécules flexibles et complexes et leurs mélanges, de façon

générale, la version moderne de ce modèle représente encore les principes statistiques du calcul théorique des propriétés de mélanges [20-23].

L'évaluation par le calcul, du comportement thermodynamique, débute par l'énergie libre F du corps pur ou du mélange et repose sur les trois hypothèses suivantes:

1) Chaque molécule ainsi que chaque segment possèdent un volume propre ($\equiv$ rigide ou caractéristique), v^* , par cellule. Les noyaux des segments de molécules différentes i et j interagissent avec un potentiel d'attraction $(-\eta_{ij}/v)$ qui s'étend seulement aux plus proches voisins d'un segment donné ; v étant le volume du liquide et la constante de proportionnalité η_{ij} caractérise l'interaction entre i et j . Dans un mélange binaire il existe trois types de telles interactions: entre segments de molécules de même type (η_{11}, η_{22}) et de molécules de type différent (η_{12}).

2) Les segments des molécules à chaîne sont distribués à l'intérieur de la cellule de façon aléatoire de telle sorte que les arrangements possibles des molécules dans le mélange, aient tous la même probabilité. Il s'ensuit alors que la probabilité de contact 1-1 avec un paramètre d'interaction η_{11} (ou de contact 2-2 avec un paramètre d'interaction η_{22}) est proportionnelle à la probabilité de trouver deux segments voisins, de type 1 (ou de type 2), c'est à dire, proportionnelle au terme ϕ_1^2 (ou ϕ_2^2) représentant le carré de la probabilité de trouver un segment de type 1 (ou de type 2) dans une cellule donnée. Les valeurs de ϕ_1 et ϕ_2 sont celles des fractions de segments pour les deux types de molécules exprimées comme suit :

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{x_1 r_1 v_1^*}{x_1 r_1 v_1^* + x_2 r_2 v_2^*} = \frac{x V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} \quad (1)$$

où x_i est la fraction molaire et r_i le nombre de segments d'une molécule de type i (avec $i = 1, 2$ dans le cas d'un mélange binaire); $r_1 v_1^*$ représente le volume propre d'une molécule i ; on utilise l'abréviation suivante :

$$V_i^* = r_i v_i^* \quad (2)$$

3) Cette troisième hypothèse concerne la flexibilité des segments dans leur cellule. Une molécule simple constituée d'un seul segment ($r_i = 1$) a trois degrés de liberté de mouvement dans sa cellule (degrés de liberté de translation). Le volume disponible pour un libre mouvement où volume libre, noté v_f , est proportionnel au terme $(v^{1/3} - v^{*1/3})^3$ car le

diamètre d'un segment est proportionnel à $v^{*1/3}$ et la distance entre les centres de deux segments voisins est proportionnel à $v^{1/3}$. Un segment de chaîne n'ayant pas trois degrés de liberté, en raison des liaisons chimiques avec ses voisins, se trouve ainsi limité dans son mouvement à l'intérieur de sa cellule. Cet effet est pris en compte à l'aide de la relation :

$$v_f = Cte.(v^{1/3} - v^{*1/3})^{3c} \quad \text{où } c < 1 \quad (3)$$

Une molécule à chaîne est d'autant plus rigide et inflexible que c est faible.

L'expression générale de l'énergie libre F d'un mélange de molécules à chaîne est donnée par :

$$F = -\left(A_{11}\eta_{11} + A_{22}\eta_{22} + A_{12}\eta_{12}\right) + T\left[3kN\tilde{r}\tilde{c} \ln\left(v^{1/3} - v^{*1/3}\right) + k \ln W\right] + const \quad (4)$$

Dans le premier terme, A_{ij} est le nombre de contacts entre segments de type i et j , dans le mélange. En multipliant par η_{ij} et en divisant l'ensemble de ces valeurs par le volume molaire V du mélange, on obtient l'énergie interne U de ce mélange.

Le second terme, entre crochets, représente l'entropie, S du mélange, telle que :

$$F = U - TS \quad (5)$$

Le terme S comporte le volume libre v_f du mélange et le nombre W de distributions distinctes de toutes les molécules à chaîne dans toutes les cellules.

$\tilde{r}$ et $\tilde{c}$ sont les valeurs moyennes du nombre de segments par molécule dans le mélange et du paramètre de flexibilité c de ce mélange. A_{ij} , W , $\tilde{r}$ et $\tilde{c}$ dépendent de la fraction molaire x_i ou de la fraction de segment ϕ_i du mélange [21]. La constante « const. » comporte les degrés de liberté internes tels que les vibrations moléculaires et dépend de la température seulement.

Pour calculer le volume v du mélange, on applique à l'équation (4) la relation :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (6)$$

Ceci conduit à l'équation d'état thermique permettant de déduire le volume molaire v du mélange, à une pression P et une température T données.

Pour $x_i = 1$ et $x_i = 0$, l'énergie libre des constituants purs est obtenue à partir de l'équation (4) et la substitution, dans l'équation exprimant la définition d'une propriété thermodynamique de mélange, conduit à l'expression suivante [21]:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (7)$$

$$\Delta U = (V_1^* x_1 + V_2^* x_2) \left\{ (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) \phi_1 P_1^* + (\tilde{v}_2^{-1} - \tilde{v}^{-1}) \phi_2 P_2^* + \phi_1 \phi_2 \left(\frac{s_2/s_1}{\phi_1 + (s_2/s_1) \phi_2} \right) \frac{X_{12}}{v_M} \right\} \quad (8)$$

$$\Delta S = -k [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2] - 3 \sum_{i=1}^2 \frac{N_i V_i^*}{T_i^*} \ln \left(\frac{\tilde{v}_i^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) \quad (9)$$

$$\Delta V = (V_1^* x_1 + V_2^* x_2) (\tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2) \quad (10)$$

$$\Delta H = \Delta U - P \Delta V \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (12)$$

L'abréviation $\tilde{v}_i = v_i^* / V_i^*$ a été utilisée dans les Eqs. (8) à (12) ; les paramètres P_i^* ont une dimension de pression et sont proportionnels à η_{ij} ; les quantités T_i^* ont la dimension d'une température et sont définies comme suit :

$$T_i^* = \frac{P_i^* v_i^*}{k c_i} \quad (13)$$

Le paramètre X_{12} dans l'équation (8) est déduit comme suit :

$$X_{12} = \frac{s_1}{2v^*} (\eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12}) \quad (14)$$

Les paramètres s_i représentent le rapport surface propre / volume propre, pour une molécule de type i. Ils sont quelque peu une mesure de la compacité d'une molécule.

Les hypothèses précédentes conduisent aux principes généraux suivants:

L'énergie de mélange, ΔU , donnée par l'équation (8) est la somme de deux contributions. Le premier terme comportant X_{12} est un terme d'énergie d'interaction qui comporte le paramètre d'interaction η du mélange multiplié par $\phi_1 \phi_2$. Ce terme induit une variation parabolique de l'énergie de mélange, ΔU , avec la composition. Le second terme est le terme d'équation d'état, qui tient compte de la différence des volumes libres des constituants purs et du mélange. La seconde contribution est habituellement faible par rapport à la première et prend en compte la variation de volume après mélange et les effets correspondants sur ΔU .

L'entropie de mélange ΔS donnée par l'équation (9) comporte aussi deux contributions. Le premier terme avec $\ln \phi_i$ est un terme d'entropie combinatoire, proposé par Flory-Huggins [24-25], qui tient compte du nombre de distributions distinctes de toutes les

molécules du mélange dans toutes les cellules, réduit par le nombre correspondant de composés purs. La seconde contribution à l'entropie de mélange, DS , est encore le terme d'équation d'état, comportant la différence logarithmique des volumes libres du mélange et des corps purs et, est souvent plus faible que la contribution combinatoire.

L'enthalpie de mélange, DH , donnée par l'équation (11) diffère de DU , uniquement par le terme additionnel $PD\tilde{V}$. Ce dernier est négligeable à pression ambiante, mais joue un rôle important à haute pression.

L'application pratique, de ces expressions théoriques des propriétés thermodynamiques de mélange, exige que tous les paramètres V_i^* , c_i , v_i , s_i et P_i^* , des corps purs, soient obtenus en ajustant l'équation d'état thermique aux données expérimentales de ces corps purs. Par exemple, les coefficients d'expansion thermique à pression constante, α_P , et de compressibilité thermique, β_T , sont nécessaires.

L'une des raisons du succès de cette théorie est qu'elle utilise un seul paramètre ajustable, X_{12} , pour obtenir une représentation correcte des propriétés thermodynamiques d'excès pour une large gamme de mélanges de molécules à chaîne et de solutions de polymères.

L'importance des théories moléculaires telles que celle de Flory, découle du fait que les propriétés thermodynamiques d'excès, le potentiel chimique des constituants d'un mélange et donc des équilibres de phases, peuvent être calculées connaissant un seul paramètre d'interaction. Ainsi, il n'est pas obligatoire de disposer de certaines données expérimentales dont la détermination est parfois impossible.

II. 2. 2. Application aux mélanges binaires hétérocycles + alcools

La théorie de Flory a été souvent utilisée pour prévoir le volume molaire, v , d'une solution et les volumes molaires d'excès, v^E , à partir de l'équation d'état (15) et en fonction des variables réduites données par les équations (16) à (18) :

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \left[\frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right] - \frac{1}{(\tilde{v}\tilde{T})} \quad (15)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} = \left[\frac{1 + \left(\frac{4}{3}\right)(\alpha T)}{(1 + \alpha_P T)} \right]^3 \quad (16)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \left[\frac{(\alpha T v^2)}{\beta_T} \right] \quad (17)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \left(\tilde{v}^{1/3} - 1 \right) \tilde{v}^{-4/3} \quad (18)$$

Les volumes molaires réduits, $\tilde{v}_i$ et $\tilde{v}$, des constituants purs et du mélange, respectivement, sont déterminés en résolvant l'équation (15), pour $P = 0$, telle que:

$$\tilde{T} \tilde{v}^{4/3} - \tilde{v}^{1/3} + 1 = 0 \quad (19)$$

La résolution de l'équation (19) nécessite la connaissance des paramètres caractéristiques, V_i^* , T_i^* et P_i^* , des corps purs, et V^* , T^* et P^* , des mélanges binaires. Pour les corps purs, ces paramètres caractéristiques sont calculés à partir du volume molaire, v et des coefficients d'expansion thermique à pression constante α_p , et de pression thermique, γ ,

$$\text{donnés par: } \alpha_p = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \text{ et } \gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (20)$$

Pour les solutions, des règles de mélange sont nécessaires pour le calcul des grandeurs réduites, utilisées pour la résolution de l'équation (19). Dans cette théorie les règles de mélange font intervenir les fractions de segments, ϕ_i , et de sites, θ_i données par:

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{x_1 r_1 v_1^*}{x_1 r_1 v_1^* + x_2 r_2 v_2^*} = \frac{x V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} \quad (21)$$

$$\theta_1 = 1 - \theta_2 = \frac{s_1 \phi_1}{s_1 \phi_1 + s_2 \phi_2} = \frac{s_1 \phi_1}{s} \quad (22)$$

$$\text{Où: } s_i = \left(\frac{q_i}{r_i} \right) \quad (23)$$

Ainsi, les paramètres caractéristiques V^* , T^* et P^* , des binaires sont donnés par:

$$v^* = x_1 v_1^* + x_2 v_2^* \quad (24)$$

$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (25)$$

$$T^* = \frac{P^*}{\frac{\phi_1 P_1^*}{T_1^*} + \frac{\phi_2 P_2^*}{T_2^*}} \quad (26)$$

Par conséquent, le calcul des volumes molaires d'excès à l'aide du modèle se fait en utilisant l'équation suivante :

$$v^E = \left(x_1 v_1^* + x_2 v_2^* \right) \left(\tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2 \right) \quad (27)$$

Nous avons testé la théorie de Prigogine-Flory-Patterson [19-23] sur nos résultats expérimentaux, obtenus pour les systèmes binaires hétérocycle + alcool.

Pour cela, nous avons d'abord ajusté le paramètre, X_{12} , sur nos données expérimentales de volumes molaires d'excès, v^E , à 298.15 K, pour chaque système. Nous avons ensuite calculé les volumes molaires d'excès, à 298.15 K, pour chaque système, dans tout l'intervalle de composition, en utilisant l'équation (27).

Les valeurs des propriétés physiques, des corps purs, utilisées dans nos calculs sont réunies dans le tableau 9. Les valeurs des s_i , ont été calculées à partir du volume relatif r_i et la surface relative q_i , des molécules comme recommandé par Bondi [26]. Les valeurs des coefficients α_p et γ pour les alcools, sont celles reportées dans la littérature [27,28]. Pour les hétérocycles, la valeur du coefficient α_p a été déduite à partir de nos données expérimentales de densité de corps purs en fonction de la température. Celle de γ a été déduite en utilisant des données expérimentales de pression de vapeur, de la littérature [29] et la relation de Bagley [30,31] :

$$\gamma = \left(\frac{1}{v} \right) \left[\frac{\Delta H_{vap}^\circ}{T^\circ} + \left(\frac{3}{2} \right) R \right] \quad ; \quad T^\circ = 298.15 \text{ K}$$

Les résultats, de cette application de la théorie Prigogine-Flory-Patterson [19-23], aux mélanges hétérocycle + alcools, sont reportés dans les tableaux 10 à 30 et représentés graphiquement, simultanément, avec nos données expérimentales correspondantes, sur les figures 22 à 24. Dans le cas des mélanges de la morpholine avec les alcools (Fig. 23), la théorie permet une représentation correcte de la variation des volumes d'excès, en fonction de la composition. Pour les mélanges de la pipéridine avec les alcools (Fig.22), cette représentation est insuffisante, tandis qu'elle est mauvaise pour les mélanges de la N-méthylpipéridine avec les alcools (Fig 24).

Tableau 9 Propriétés physiques des corps purs à 298.15K et à pression atmosphérique

Corps pur	$\frac{v}{cm^3 mol^{-1}}$	$\frac{10^3 a_p}{K^{-1}}$	$\frac{10^{-6} k_T}{Pa K^{-1}}$	q	r
Méthanol	40.740	1.246	0.912	1.2345	1.2681
Ethanol	58.678	1.093	0.940	1.7000	1.8657
1-Propanol	75.161	0.995	0.965	2.1655	2.4632
1-Butanol	91.984	0.932	0.989	2.6310	3.0607
1-Pentanol	108.681	0.893	1.010	3.0966	3.6583
1-Hexanol	125.316	0.870	1.031	3.5621	4.2559
1-Octanol	158.474	0.827	1.066	4.4931	5.4510
Morpholine	87.515	0.956	1.794	2.2794	3.0339
Piperidine	99.337	1.086	1.443	2.5052	3.4042
N-Methylpipéridine	122.087	1.120	1.102	2.9742	3.9836

Tableau 10.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Pipéridine (1) + Méthanol(2)**: $X_{12} = -1233.079 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.101	-0.512	-0.787	0.275
0.201	-0.907	-1.134	0.227
0.301	-1.165	-1.274	0.109
0.351	-1.243	-1.294	0.051
0.400	-1.287	-1.288	0.001
0.450	-1.294	-1.260	-0.034
0.497	-1.282	-1.217	-0.065
0.549	-1.233	-1.150	-0.083
0.598	-1.165	-1.072	-0.093
0.700	-0.972	-0.868	-0.104
0.799	-0.690	-0.621	-0.069
0.897	-0.384	-0.337	-0.047
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.118

Tableau 11.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Pipéridine (1)+ Ethanol(2: $X_{12} = -972.344 \text{ J/cm}^3$.**

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.101	-0.437	-0.552	0.115
0.201	-0.776	-0.863	0.087
0.300	-0.999	-1.025	0.026
0.348	-1.069	-1.063	-0.006
0.401	-1.111	-1.081	-0.030
0.449	-1.123	-1.077	-0.046
0.501	-1.101	-1.052	-0.049
0.548	-1.055	-1.014	-0.041
0.600	-0.987	-0.955	-0.032
0.699	-0.817	-0.798	-0.019
0.796	-0.591	-0.591	0.000
0.903	-0.311	-0.306	-0.005
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.048

Tableau 12.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Pipéridine (1)+ 1-Propanol(2)**: $X_{12} = -1012.642 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.101	-0.450	-0.491	0.041
0.201	-0.775	-0.807	0.032
0.300	-1.006	-0.997	-0.009
0.348	-1.071	-1.053	-0.018
0.400	-1.114	-1.089	-0.025
0.449	-1.125	-1.101	-0.024
0.500	-1.113	-1.094	-0.019
0.552	-1.066	-1.065	-0.001
0.599	-1.012	-1.022	0.010
0.700	-0.842	-0.874	0.032
0.799	-0.593	-0.658	0.065
0.902	-0.312	-0.358	0.046
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.031

Tableau 13.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Pipéridine (1)+ 1-Butanol(2)**: $X_{12} = -965.050 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	0.000	0.000
0.099	-0.411	-0.402	-0.009
0.201	-0.732	-0.699	-0.033
0.299	-0.942	-0.891	-0.051
0.349	-1.014	-0.956	-0.058
0.401	-1.050	-1.003	-0.047
0.449	-1.065	-1.028	-0.037
0.499	-1.051	-1.035	-0.016
0.550	-1.021	-1.022	0.001
0.598	-0.963	-0.992	0.029
0.699	-0.795	-0.871	0.076
0.802	-0.579	-0.663	0.084
0.901	-0.306	-0.378	0.072
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			on standard:
			0.048

Tableau 14.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Pipéridine (1)+ 1-Pentanol(2)**: $X_{12} = -884.825 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.100	-0.364	-0.331	-0.033
0.203	-0.659	-0.592	-0.067
0.298	-0.850	-0.766	-0.084
0.350	-0.922	-0.836	-0.086
0.400	-0.952	-0.885	-0.067
0.449	-0.969	-0.918	-0.051
0.499	-0.950	-0.934	-0.016
0.550	-0.926	-0.933	0.007
0.600	-0.865	-0.914	0.049
0.701	-0.720	-0.819	0.099
0.799	-0.532	-0.647	0.115
0.901	-0.274	-0.373	0.099
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.069

Tableau 15.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Pipéridine (1)+ 1-Hexanol(2)**: $X_{12} = -849.982 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	0.000	0.000
0.097	-0.334	-0.287	-0.047
0.200	-0.622	-0.532	-0.090
0.299	-0.814	-0.711	-0.103
0.351	-0.871	-0.782	-0.089
0.401	-0.909	-0.836	-0.073
0.445	-0.923	-0.870	-0.053
0.500	-0.896	-0.896	0.000
0.551	-0.871	-0.903	0.032
0.599	-0.817	-0.893	0.076
0.699	-0.675	-0.817	0.142
0.797	-0.483	-0.661	0.178
0.900	-0.249	-0.391	0.142
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.094

Tableau 16.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Pipéridine (1)+ 1-Octanol(2)**: $X_{12} = -744.037 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.098	-0.292	-0.208	-0.084
0.202	-0.543	-0.398	-0.145
0.298	-0.696	-0.543	-0.153
0.350	-0.755	-0.608	-0.147
0.402	-0.774	-0.662	-0.112
0.448	-0.782	-0.701	-0.081
0.499	-0.755	-0.733	-0.022
0.500	-0.756	-0.733	-0.023
0.530	-0.739	-0.746	0.007
0.599	-0.673	-0.756	0.083
0.600	-0.669	-0.756	0.087
0.700	-0.545	-0.717	0.172
0.801	-0.369	-0.597	0.228
0.899	-0.201	-0.377	0.176
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.121

Tableau 17.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Morpholine (1)+ Méthanol(2)**: $X_{12} = -1239.023 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.050	-0.352	-0.517	0.165
0.100	-0.607	-0.837	0.230
0.150	-0.829	-1.040	0.211
0.202	-1.006	-1.171	0.165
0.249	-1.134	-1.240	0.106
0.274	-1.181	-1.262	0.081
0.299	-1.225	-1.276	0.051
0.349	-1.282	-1.280	-0.002
0.400	-1.297	-1.260	-0.037
0.451	-1.299	-1.218	-0.081
0.501	-1.261	-1.161	-0.100
0.549	-1.207	-1.092	-0.115
0.609	-1.117	-0.989	-0.128
0.650	-1.048	-0.910	-0.138
0.701	-0.920	-0.802	-0.118
0.751	-0.812	-0.686	-0.126
0.803	-0.671	-0.558	-0.113
0.849	-0.547	-0.437	-0.110
0.900	-0.383	-0.296	-0.087
0.958	-0.181	-0.127	-0.054
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			on standard:
			0.120

Tableau 18.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système
Morpholine(1) + Ethanol(2) : $X_{12} = -908.829 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.049	-0.242	-0.325	0.083
0.100	-0.421	-0.569	0.148
0.150	-0.637	-0.742	0.105
0.200	-0.751	-0.864	0.113
0.250	-0.869	-0.946	0.077
0.299	-0.922	-0.996	0.074
0.350	-0.998	-1.021	0.023
0.402	-1.005	-1.023	0.018
0.451	-1.014	-1.006	-0.008
0.501	-0.988	-0.972	-0.016
0.549	-0.953	-0.925	-0.028
0.601	-0.901	-0.861	-0.040
0.649	-0.827	-0.790	-0.037
0.700	-0.732	-0.704	-0.028
0.746	-0.662	-0.617	-0.045
0.801	-0.544	-0.502	-0.042
0.853	-0.424	-0.383	-0.041
0.901	-0.301	-0.266	-0.035
0.947	-0.194	-0.146	-0.048
0.962	-0.144	-0.106	-0.038
0.979	-0.109	-0.059	-0.050
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati�n standard:			0.061

Tableau 19.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système
Morpholine(1) + 1-Propanol (2) : $X_{12} = -816.087 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.051	-0.212	-0.241	0.029
0.100	-0.374	-0.422	0.048
0.150	-0.525	-0.566	0.041
0.200	-0.639	-0.676	0.037
0.249	-0.731	-0.755	0.024
0.301	-0.814	-0.813	-0.001
0.349	-0.848	-0.846	-0.002
0.400	-0.872	-0.862	-0.010
0.449	-0.892	-0.860	-0.032
0.501	-0.873	-0.842	-0.031
0.550	-0.848	-0.810	-0.038
0.600	-0.796	-0.765	-0.031
0.649	-0.733	-0.709	-0.024
0.702	-0.651	-0.635	-0.016
0.750	-0.575	-0.558	-0.017
0.800	-0.469	-0.467	-0.002
0.851	-0.379	-0.363	-0.016
0.899	-0.263	-0.256	-0.007
0.930	-0.196	-0.182	-0.014
0.947	-0.161	-0.139	-0.022
0.975	-0.103	-0.067	-0.036
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati on standard:

0.026

Tableau 20.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Morpholine (1) + 1-Butanol(2)** : $X_{12} = -790.808 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	0.000	0.000
0.050	-0.223	-0.184	-0.039
0.101	-0.371	-0.340	-0.031
0.152	-0.451	-0.466	0.015
0.199	-0.549	-0.560	0.011
0.251	-0.663	-0.641	-0.022
0.300	-0.714	-0.698	-0.016
0.352	-0.761	-0.740	-0.021
0.399	-0.789	-0.762	-0.027
0.447	-0.792	-0.770	-0.022
0.500	-0.771	-0.764	-0.007
0.549	-0.743	-0.745	0.002
0.599	-0.713	-0.712	-0.001
0.647	-0.640	-0.668	0.028
0.699	-0.575	-0.608	0.033
0.753	-0.502	-0.532	0.030
0.798	-0.431	-0.457	0.026
0.850	-0.358	-0.359	0.001
0.900	-0.247	-0.252	0.005
0.932	-0.175	-0.177	0.002
0.949	-0.159	-0.135	-0.024
0.950	-0.154	-0.132	-0.022
0.970	-0.092	-0.081	-0.011
0.971	-0.109	-0.078	-0.031
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati on standard:			0.021

Tableau 21.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système
Morpholine(1) + 1-Pentanol(2) : $X_{12} = -667.338 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.098	-0.196	-0.231	0.035
0.200	-0.429	-0.405	-0.024
0.248	-0.497	-0.465	-0.032
0.301	-0.556	-0.518	-0.038
0.348	-0.587	-0.553	-0.034
0.403	-0.598	-0.580	-0.018
0.450	-0.607	-0.592	-0.015
0.499	-0.595	-0.594	-0.001
0.550	-0.558	-0.584	0.026
0.599	-0.530	-0.565	0.035
0.697	-0.435	-0.494	0.059
0.801	-0.310	-0.373	0.063
0.897	-0.185	-0.218	0.033
0.946	-0.116	-0.121	0.005
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.033

Tableau 22.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système
Morpholine(1) + 1-Hexanol(2): $X_{12} = -626.908 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	0.000	0.000
0.101	-0.235	-0.192	-0.043
0.150	-0.314	-0.269	-0.045
0.201	-0.394	-0.337	-0.057
0.250	-0.459	-0.392	-0.067
0.300	-0.496	-0.439	-0.057
0.351	-0.523	-0.475	-0.048
0.398	-0.538	-0.500	-0.038
0.449	-0.538	-0.517	-0.021
0.500	-0.529	-0.524	-0.005
0.549	-0.502	-0.521	0.019
0.600	-0.468	-0.507	0.039
0.651	-0.446	-0.483	0.037
0.719	-0.377	-0.435	0.058
0.748	-0.345	-0.408	0.063
0.800	-0.279	-0.350	0.071
0.850	-0.194	-0.283	0.089
0.901	-0.140	-0.201	0.061
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati n standard:

0.051

Tableau 23.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système **Morpholine (1) + 1-Octanol(2)**: $X_{12} = -476.993 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.050	-0.086	-0.041	-0.045
0.102	-0.164	-0.081	-0.083
0.152	-0.223	-0.116	-0.107
0.183	-0.235	-0.136	-0.099
0.207	-0.223	-0.150	-0.073
0.251	-0.247	-0.175	-0.072
0.292	-0.284	-0.196	-0.088
0.373	-0.315	-0.229	-0.086
0.448	-0.301	-0.252	-0.049
0.503	-0.299	-0.262	-0.037
0.550	-0.277	-0.266	-0.011
0.601	-0.250	-0.265	0.015
0.649	-0.224	-0.260	0.036
0.700	-0.183	-0.247	0.064
0.750	-0.161	-0.229	0.068
0.799	-0.097	-0.203	0.106
0.898	-0.060	-0.126	0.066
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.069

Tableau 24.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système binaire
N-MethylPipéridine (1)+ Méthanol(2): $X_{12} = -940.812 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.050	-0.300	-0.415	0.115
0.100	-0.567	-0.699	0.132
0.151	-0.789	-0.900	0.111
0.199	-0.966	-1.032	0.066
0.233	-1.061	-1.099	0.038
0.300	-1.189	-1.181	-0.008
0.349	-1.233	-1.205	-0.028
0.398	-1.249	-1.206	-0.043
0.447	-1.232	-1.185	-0.047
0.499	-1.185	-1.142	-0.043
0.551	-1.119	-1.081	-0.038
0.598	-1.039	-1.012	-0.027
0.650	-0.935	-0.921	-0.014
0.722	-0.769	-0.772	0.003
0.747	-0.723	-0.715	-0.008
0.792	-0.593	-0.605	0.012
0.842	-0.469	-0.474	0.005
0.854	-0.427	-0.441	0.014
0.954	-0.123	-0.146	0.023
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			on standard:
			0.054

Tableau 25.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système binaire
N-MethylPipéridine (1)+ Ethanol(2): $X_{12} = -721.296 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.050	-0.243	-0.281	0.038
0.100	-0.470	-0.500	0.030
0.149	-0.649	-0.668	0.019
0.200	-0.802	-0.802	-0.000
0.249	-0.909	-0.897	-0.012
0.302	-0.992	-0.970	-0.022
0.331	-1.025	-0.997	-0.028
0.400	-1.065	-1.031	-0.034
0.448	-1.045	-1.032	-0.013
0.499	-1.024	-1.012	-0.012
0.550	-0.968	-0.975	0.007
0.598	-0.914	-0.924	0.010
0.650	-0.833	-0.853	0.020
0.693	-0.767	-0.782	0.015
0.742	-0.661	-0.689	0.028
0.799	-0.557	-0.565	0.008
0.842	-0.452	-0.460	0.008
0.902	-0.294	-0.299	0.005
0.944	-0.195	-0.176	-0.019
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.020

Tableau 26.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système binaire
N-MethylPipéridine(1) + 1-Propanol(2): $X_{12} = -723.786 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.053	-0.288	-0.264	-0.024
0.061	-0.330	-0.300	-0.030
0.107	-0.536	-0.485	-0.051
0.155	-0.724	-0.647	-0.077
0.203	-0.864	-0.780	-0.084
0.251	-0.980	-0.886	-0.094
0.301	-1.067	-0.971	-0.096
0.353	-1.119	-1.034	-0.085
0.399	-1.132	-1.069	-0.063
0.450	-1.133	-1.086	-0.047
0.501	-1.091	-1.081	-0.010
0.548	-1.047	-1.059	0.012
0.595	-0.970	-1.019	0.049
0.649	-0.889	-0.952	0.063
0.699	-0.788	-0.871	0.083
0.752	-0.677	-0.765	0.088
0.789	-0.583	-0.679	0.096
0.839	-0.457	-0.547	0.090
0.895	-0.296	-0.377	0.081
0.940	-0.170	-0.225	0.055
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			on standard:
			0.068

Tableau 27.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système binaire
N-MethylPipéridine(1) + 1-Butanol(2): $X_{12} = -687.793 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	0.000	0.000
0.050	-0.244	-0.219	-0.025
0.098	-0.487	-0.402	-0.085
0.150	-0.686	-0.574	-0.112
0.199	-0.815	-0.711	-0.104
0.251	-0.950	-0.832	-0.118
0.300	-1.038	-0.924	-0.114
0.349	-1.097	-0.995	-0.102
0.399	-1.118	-1.046	-0.072
0.449	-1.118	-1.077	-0.041
0.500	-1.087	-1.086	-0.001
0.520	-1.082	-1.084	0.002
0.546	-1.041	-1.077	0.036
0.598	-1.017	-1.045	0.028
0.599	-1.006	-1.044	0.038
0.647	-0.909	-0.994	0.085
0.698	-0.819	-0.919	0.100
0.751	-0.725	-0.818	0.093
0.801	-0.606	-0.700	0.094
0.847	-0.472	-0.571	0.099
0.900	-0.342	-0.399	0.057
0.942	-0.207	-0.243	0.036
0.960	-0.160	-0.171	0.011
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.075

Tableau 28.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système binaire
N-MethylPipéridine(1) + 1-Pentanol(2): $X_{12} = -659.788 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.050	-0.275	-0.199	-0.076
0.101	-0.496	-0.381	-0.115
0.150	-0.669	-0.536	-0.133
0.203	-0.842	-0.682	-0.160
0.249	-0.948	-0.790	-0.158
0.289	-1.007	-0.872	-0.135
0.352	-1.099	-0.975	-0.124
0.400	-1.111	-1.032	-0.079
0.451	-1.122	-1.073	-0.049
0.501	-1.090	-1.093	0.003
0.548	-1.068	-1.093	0.025
0.599	-0.991	-1.071	0.080
0.649	-0.948	-1.027	0.079
0.702	-0.819	-0.956	0.137
0.753	-0.706	-0.861	0.155
0.797	-0.618	-0.758	0.140
0.848	-0.480	-0.614	0.134
0.896	-0.363	-0.450	0.087
0.953	-0.186	-0.221	0.035
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.108

Tableau 29.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système binaire
N-MethylPipéridine(1) + 1-Hexanol(2): $X_{12} = -634.246 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	0.000	0.000
0.047	-0.241	-0.176	-0.065
0.099	-0.475	-0.354	-0.121
0.148	-0.648	-0.505	-0.143
0.198	-0.809	-0.643	-0.166
0.249	-0.924	-0.766	-0.158
0.299	-1.022	-0.870	-0.152
0.349	-1.081	-0.956	-0.125
0.399	-1.112	-1.024	-0.088
0.451	-1.124	-1.074	-0.050
0.500	-1.095	-1.103	0.008
0.549	-1.059	-1.111	0.052
0.600	-0.995	-1.098	0.103
0.649	-0.941	-1.062	0.121
0.700	-0.829	-1.001	0.172
0.798	-0.621	-0.803	0.182
0.850	-0.488	-0.652	0.164
0.899	-0.346	-0.476	0.130
0.949	-0.201	-0.261	0.060
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.121

Tableau 30.

Lissage du paramètre X_{12} sur les données du système binaire
N-MethylPipéridine(1) + 1-Octanol(2): $X_{12} = -564.959 \text{ J/cm}^3$

X_1	V_{exp}^E	V_{cal}^E	$V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E$

(cm ³ /mole)			

0.000	0.000	-0.000	0.000
0.048	-0.233	-0.153	-0.080
0.103	-0.444	-0.316	-0.128
0.151	-0.618	-0.449	-0.169
0.201	-0.758	-0.575	-0.183
0.251	-0.876	-0.690	-0.186
0.299	-0.960	-0.788	-0.172
0.350	-1.033	-0.879	-0.154
0.369	-1.045	-0.909	-0.136
0.400	-1.048	-0.954	-0.094
0.420	-1.070	-0.979	-0.091
0.449	-1.078	-1.011	-0.067
0.499	-1.043	-1.053	0.010
0.500	-1.051	-1.054	0.003
0.549	-1.045	-1.076	0.031
0.557	-1.020	-1.078	0.058
0.602	-0.974	-1.079	0.105
0.648	-0.897	-1.060	0.163
0.700	-0.824	-1.014	0.190
0.751	-0.710	-0.939	0.229
0.800	-0.616	-0.836	0.220
0.849	-0.479	-0.699	0.220
0.897	-0.368	-0.526	0.158
0.950	-0.196	-0.284	0.088
1.000	0.000	0.000	0.000

Déviati			0.140

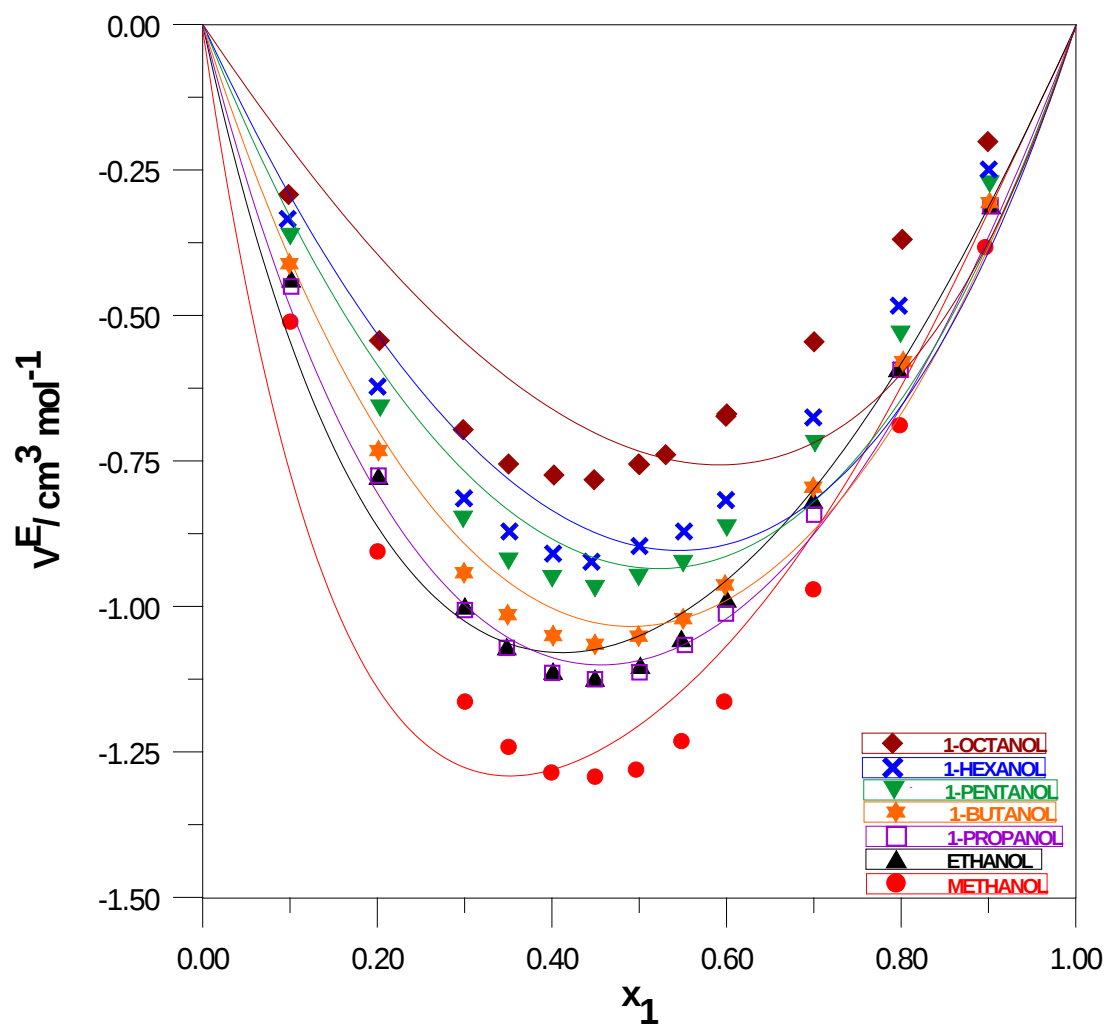


Fig. 22. Comparaison des volumes molaires d'excès expérimentaux (Symboles) et calculés avec la théorie Prigogine - Flory - Patterson (Courbes), à 298.15 K, des mélanges binaires PIPERIDINE (1) + ALCOOL (2).

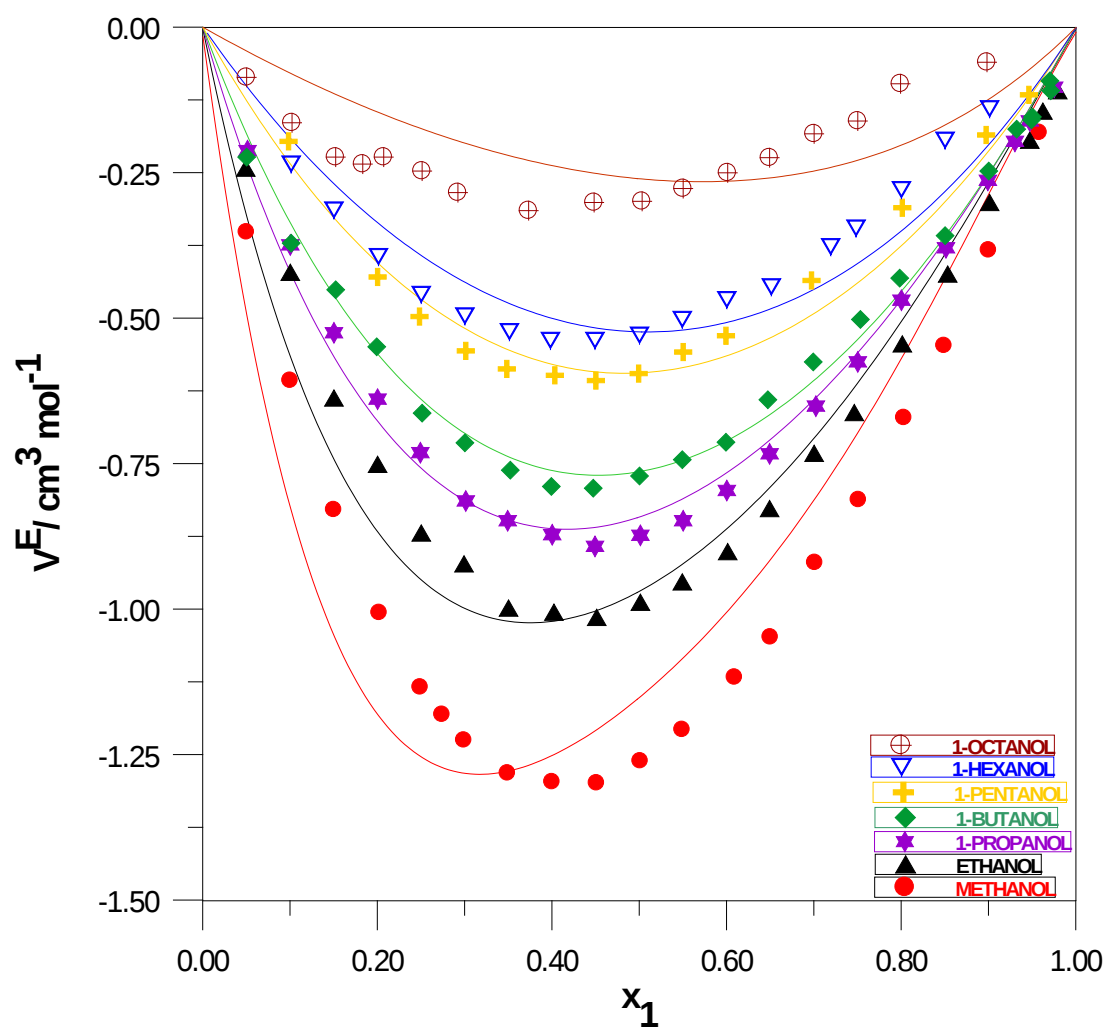


Fig. 23. Comparaison des volumes molaires d'excès expérimentaux (Symboles) et calculés avec la théorie Prigogine - Flory - Patterson (Courbes), à 298.15 K, des mélanges binaires MORPHOLINE (1) + ALCOOL (2).

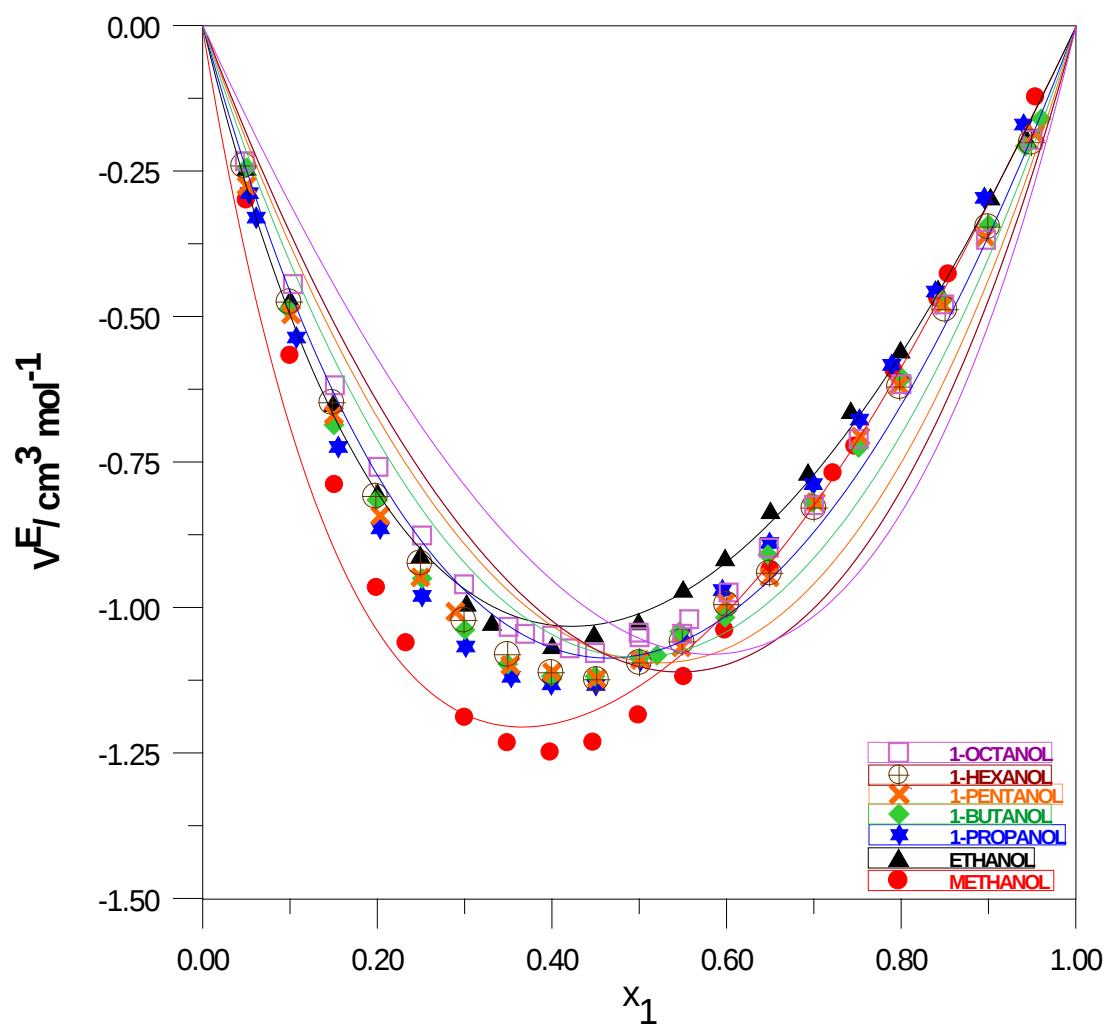


Fig. 24. Comparaison des volumes molaires d'excès expérimentaux (Symboles) et calculés avec la théorie Prigogine - Flory - Patterson (Courbes), à 298.15 K, des mélanges binaires N-METHYL PIPERIDINE (1) + ALCOOL(2).

DISCUSSION

L'examen de nos résultats expérimentaux (Tableaux B de 1 à 8 ; Figures 1-21) et de l'application de la théorie Prigogine-Flory-Patterson ^[19-23] (Tableaux 9-30 ; Figures 22-24), obtenus à l'issue de cette étude sur les mélanges binaires liquides de composés hétérocycles (pipéridine, morpholine et N-méthyl pipéridine) avec des alcools aliphatiques (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol, 2-propanol), nous permet de faire quelques remarques essentielles et tirer des conclusions importantes.

Un accord satisfaisant est observé entre nos données expérimentales de masse volumique de corps purs à 298.15 K, et celles reportées dans la littérature **[2,5-18]** ; on note un écart de 0.2 % entre nos valeurs et celles obtenues par certains auteurs, avec le même appareil.

Nos données expérimentales de volume molaires d'excès, sur les systèmes binaires morpholine + alcool (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-propanol) et pipéridine + methanol, à 298.15 K, sont aussi en bon accord avec celles reportées dans la littérature **[1-3]**.

Pour les mélanges de la N-methylpiperidine avec les alcools nous n'avons pas trouvé de données de comparaison dans la littérature.

Tous les mélanges étudiés présentent des volumes molaires d'excès V^E négatifs dans tout le domaine de composition et pour toutes les températures considérées. Cette valeur négative augmente à la fraction molaire la plus élevée de l'alcool et suggère une interaction spécifique à travers la liaison hydrogène entre le groupement accepteur de l'hétérocycle et le groupement hydroxyle donneur de l'alcool.

Le système binaire morpholine (1) + methanol (2) présente la valeur la plus négative parmi les mélanges hétérocycle (1) + alcools (2) à 298.15 K dans cette étude. Ceci est probablement dû au fait que la morpholine est une molécule auto associée non seulement à travers la liaison hydrogène **N-H...N**, comme la pipéridine, mais aussi via la liaison hydrogène **N-H...O**.

La magnitude du volume d'excès augmente pour les alcools à courtes chaînes. Ceci est dû à la forte auto association des alcools à l'état pur. Par conséquent, les interactions diminuent avec la longueur de la chaîne de l'alcool.

Les volumes d'excès deviennent moins négatifs avec la longueur de la chaîne. Plus la chaîne augmente et plus l'effet de taille diminue ainsi que l'association.

La rupture de la liaison hydrogène entre les molécules d'alcools et formation d'une nouvelle liaison hydrogène entre l'hétérocycle et l'alcool sont mises en évidence.

Le volume d'excès des mélanges hétérocycles + 2-propanol est moins négatif probablement à cause de l'empêchement stérique créée par la position du groupe OH.

Tous les mélanges binaires sont miscibles, et le volume d'excès augmente légèrement avec la température.

L'application de la théorie Prigogine-Flory-Patterson [19-23], aux systèmes binaires hétérocycle + alcool aliphatique, étudiés est originale. Dans le cas des mélanges de la morpholine avec les alcools (Fig. 23), la théorie permet une représentation correcte de la variation des volumes d'excès, en fonction de la composition. Pour les mélanges de la pipéridine avec les alcools (Fig.22), cette représentation est insuffisante, tandis qu'elle est mauvaise pour les mélanges de la N-méthylpipéridine avec les alcools (Fig 24). La meilleure représentation de V^E , par la théorie correspondrait ainsi aux systèmes les plus associés et présentant les courbes V^E en fonction de la composition ayant la meilleure symétrie.

CONCLUSION

Le présent travail entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les interactions moléculaires et constitue un prolongement d'une étude expérimentale et théorique sur les fonctions thermodynamiques des mélanges liquides organiques non électrolytiques. Il présente un intérêt pour l'industrie chimique en raison de l'importance des données expérimentales relatives aux propriétés thermodynamiques d'excès.

Les principaux objectifs sont : d'une part, nous avons déterminé expérimentalement les volumes d'excès des mélanges liquides binaires, de composés hétérocycliques (piperidine, morpholine et N-méthylpiperidine) + alcools (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol, 2-propanol).

En suite, nous avons corrélé à l'aide de l'équation empirique de Redlich-Kister les données acquises. Nous avons élargi notre étude par la détermination des propriétés volumétriques molaires partielles à différentes concentrations et à dilution infinie.

D'autre part, nous avons appliqué la théorie de Prigogine-Flory-Patterson pour interpréter, en termes d'interactions moléculaires, les données expérimentales acquises et pour tester sa capacité à restituer les volumes d'excès des mélanges liquides binaires étudiés dans ce travail.

Les abondants résultats expérimentaux, contribueront à enrichir la littérature avec de nouvelles données sur les propriétés thermodynamiques d'excès des systèmes du type hétérocycle +alcool.

LISTE DES SYMBOLES

A	Paramètre de lissage
F	Enthalpie libre molaire
H	Enthalpie molaire
M	Masse molaire
P^*	Pression caractéristique
$\tilde{P}$	Pression réduite
S	Entropie du mélange
T	Température
T^*	Température caractéristique
$\tilde{T}$	Température réduite
U	Energie interne
V^*	Volume caractéristique
v_i^0	Volume molaire du constituant i pur liquide
$\overline{v_i}$	Volume molaire partiel du constituant i
$\overline{v_i^E}$	Volume molaire partiel d'excès du constituant i.
$\overline{v_i^{E,\infty}}$	Volume molaire partiel d'excès à dilution infinie du constituant i
m	Nombre de points expérimentaux
p	Le nombre de paramètre
q	Surface moléculaire relative
r	Volume moléculaire relatif
v_f	Volume molaire libre
$\tilde{v}$	Volume réduit
x	Fraction molaire dans la phase liquide
W	Le nombre de distributions distinct

Lettres grecques

α	Coefficient d'expansion thermique
σ	Déviation standard
γ	Coefficient de pression thermique
θ	Fraction de surface

φ	Fraction de segment
ρ	Masse volumique
η_{ij}	Paramètre d'interaction entre i et j

Exposants

E	Propriétés d'excès
---	--------------------

Indices

i	Type de molécule
Int	Terme interactionnel
Cal	Résultat obtenu par calcul
m	Mesuré par l'appareil
Exp	Obtenu par l'expérience

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Pattenati, P. Alessi, M. Fermeglia, I. Kikic, *Thermochimica Acta*, 162 (1990) 203-212.
- [2] S.J. Park, K. Fischer, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 859-862.
- [3] K. Nakanishi, H. Wada, H. Touhara, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 1125-1130.
- [4] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345-348.
- [5] N. Deenadayalu, P. Bhujrajh, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 278-282.
- [6] E. Calvo, M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo, *J. Colloid Interface Sci.* 272 (2004) 438-443.
- [7] B. Gonzalez, N. Calvar A. Dominguez, J. Tojo, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 1172-1185.
- [8] V. Mutalik, L.S. Manjeshwar, M. Sairam, T.M. Aminabhavi, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 1620-1628.
- [9] S. Chem, Q. Lei, W. Fang, *Fluid Phase Equilib.* 234 (2005) 22-33.
- [10] M. I. Aralaguppi, J.G. Baragi, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 434-442.
- [11] P. Haraschta, A. Heintz, J.K. Lehmann, A. Peters, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 932-935.
- [12] C. Pattenati, P. Alessi, M. Fermeglia, I. Kikic, *Fluid Phase Equilib.* 54 (1990) 81-89.
- [13] A.S. Al-Jimaz, J.A. Al-Kandary, A.M. Abdul-Latif, *Fluid Phase Equilib.* 218 (2004) 247-260.
- [14] W. Afzal, A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2007) 47-53.
- [15] S.L. Oswal, S.S.R. Putta, *Thermochim. Acta* 373 (2001) 141-152.
- [16] S. Villa, N. Riesco, F.J. Carmona, I. Garcia de la Fuente, J.A. Gonzalez, J.C. Cobos, *Thermochimica Acta* 362 (2000) 169-177.
- [17] B. I. Lydzba, W. Wrzeszcz, J. P. Hawranek, *Journal of Molecular Structure* 450 (1998) 171-177.
- [18] Y. Uosaki, T. Motoki, T. Hamaguchi, T. Moriyoshi, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 810-816.
- [19] I. Prigogine, A. Bellemas, V. Mathot: *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland, Amsterdam 1957.
- [20] P.J. Flory, R. A. Orwoll, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3507.
- [21] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1833.
- [22] B.E. Eichinger, P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 2035.
- [23] D. Patterson, G. Delmas, *Discuss. Faraday Soc.* 49 (1970) 98.
- [24] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 51.
- [25] M.L. Huggins, *J. Chem. Phys.* 46 (1942) 151.
- [26] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, 1968, John Wiley, New York.
- [27] A. J. Treszczanowicz, G. C. Benson, *Fluid Phase Equilib.* 23 (1985) 117.
- [28] D. D. Deshpande, L. G. Bhatggade, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 1817-1822.
- [29] B.F. Belaribi, G. Belaribi-Boukais, A. Ait-Kaci, J. Jose, *J. of Therm. Anal.*, 44 (1995) 911-927.
- [30] E.B. Bagley, J.M. Scigliano, *Polymer Engineering and Science* 11 (1971) 177-181.
- [31] E.B. Bagley, T.P. Nelson, J.M. Scigliano, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2794.