

**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**



**MEMOIRE**

*Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER*  
En CHIMIE

**Option : Physique Chimie Théorique Chimie Informatique**

**Spécialité : thermodynamique**

**Par : Rabah MOKHTARI**

**Sujet :**

**ETUDE COMPARATIVE DES MODELES  
DE PREVISION DES PROPRIETES  
THERMODYNAMIQUES DES MELANGES**

*Soutenu publiquement le : 20/12/2011 devant le jury composé de :*

<b>M<sup>r</sup> A. AIT-KACI</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup> H.HAKEM</b>	<b>Maitre de conférences/A à l'USTHB</b>	<b>Directrice de mémoire</b>
<b>M<sup>r</sup> H. MEGHEZZI</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>r</sup> Ao. DAHMANI</b>	<b>Maitre de conférences/A à l'USTHB</b>	<b>Examineur</b>

## *REMERCIEMENTS*

Ce travail de mémoire de Magister a été réalisé au Laboratoire de la Thermodynamique et de la Modélisation Moléculaire, à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, sous la direction de Madame H. HAKEM-BENMAKHLOUF maitre de conférences à l'USTHB.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de Thèse, M<sup>me</sup>. Hamama HAKEM-BENMAKHLOUF pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et précieux qu'elle m'a prodigué au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur A.AIT KACI, Professeur à l'USTHB de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche au laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire et de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je suis reconnaissant à Monsieur H. MEGHEZZI Professeur à l'USTHB d'avoir accepté de faire partie de notre jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Ao. DAHMANI, maitre de conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de juger ce travail. Je le remercie très respectueusement.

Je remercie vivement le professeur O. OUAMERALI responsable de l'Ecole Doctorale (EDPCTCI), pour ses conseils et son suivi permanent.

Mes remerciements vont à tous mes collègues de laboratoire.

# Remerciement

---

Mes vifs remerciements à l'adresse de mes camarades de l'école doctorale : A.SADI, S. BOUARAB, K.ZIADI, S.REZOUK, N.BENSIRADJ, A.BOUROUINA, M. LEMOUCHI, F.MECHACHETI, K.BABES, pour leurs amitiés.

Enfin mon amitié s'adresse particulièrement à mon ami A. SBARGOUD pour son soutien sans faille.

## *Dédicaces*

*A mes parents en signe de reconnaissance et d'affection.*

*A ma grande mère.*

*A mes frères, à mes sœurs et à mes beaux frères.*

*A ma fiancée.*

*A mes petits neveux et nièces.*

*A tous mes cousins et oncles.*

*A tous mes amis.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

Page

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I

### PARTIE EXPERIMENTALE

I-1 : introduction.....	5
I-2 : produits utilisés.....	5
I-3 : appareillage.....	6
I-3-1 : description du densimètre.....	6
I-3-2 : vérification de l'ajustage.....	6
I-3-3 : contrôle du densimètre.....	7
I-4 : mode opératoire.....	7
I-5 : Résultats expérimentaux.....	9
I-5-1 : détermination de volumes molaires d'excès.....	9
I-5-2 : détermination de volumes molaires, coefficient d'expansion thermique et Coefficient d'expansion thermique d'excès. ....	30
I-6 : discussion et conclusion.....	54

## CHAPITRE II

### PARTIE THEORIQUE

#### Exposé de la théorie de FLORY

II-1 : introduction.....	56
II-2 : modèle de mélange liquide. Fonction de partition.....	58
II-3 : équation d'état.....	63
II-4 : paramètres caractéristiques des constituants purs.....	65
II-5 : paramètres caractéristiques des mélanges.....	67
II-6 : volume molaire d'excès.....	68
II-7 : application aux mélanges réels.....	69

## CHAPITRE III

### Application de la théorie de Flory pour le

#### Calcul des volumes molaires d'excès

III-1 : introduction.....	71
III-2 : paramètres géométriques.....	72
III-3 : paramètres caractéristiques .....	76
III-4 : paramètres d'interéchanges .....	80
III-5 : résultats théorique.....	82
III-6 : discussion et conclusion.....	95
Conclusion générale .....	96
Références bibliographiques.....	98

## SYMBOLES ET INDICES

## SYMBOLES

$A_0$  : surface molaire du segment unité.

$A_i$  : paramètres de lissage du volume molaire d'excès.

$A, B$  : constantes du densimètre.

$C$  : nombre de degrés de liberté externe intermoléculaire par segment.

$D$  : densité.

$F$  : énergie libre configurationnelle.

$g$  : facteur combinatoire molaire.

$K$  : constante de BOLTZMAN, Kelvin (Température absolue).

$M$  : masse molaire.

$N$  : nombre de molécules, de points, de mesures.

$\mathcal{N}$  : nombre d'AVOGADRO.

$P$  : pression totale.

$\check{P}$  : Pression réduite.

$q$  : surface relative.

$r$  : volume relatif ou nombre de segments.

$T$  : température.

$\check{T}$  : Température réduite.

$U$  : énergie configurationnelle molaire.

$u$  : énergie d'interéchange.

$V$  : Volume molaire.

$\check{V}$  : Volume réduit.

$V_0$  : volume molaire du segment unité.

$X$  : fraction molaire.

$Z$  : nombre de coordination.

$\alpha$ : fraction de surface d'un type de surface

Coefficient d'expansion thermique.

$\beta$  : Coefficient de compressibilité isotherme.

$\gamma$ : coefficient de pression thermique.

Facteur géométrique.

$\Delta$  : grandeur d'interéchange.

$\Gamma$  : paramètre de Manzini

$\rho$  : masse volumique.

$\varepsilon$  : énergie molaire d'interaction par segment unité.

$\xi$ : fraction de surface.

$\mu$ : moment dipolaire.

$\sigma$  : écart type dans l'équation de lissage des volumes molaires.

$\delta$  : différentielle.

$\Omega$  : fonction de partition molaire.

### **INDICES INFÉRIEURS :**

cal: calculé.

exp: expérimental.

$i,j$  : types de constituant.

ss, st : types de contact.

s,t : types de surface.

### **INDICES SUPÉRIEURS :**

\* : Grandeur caractéristique ou « rigide ».

V : relatif au volume molaire.

# Introduction générale

---

## **Introduction générale**

# Introduction générale

---

## Introduction générale

La connaissance des fonctions thermodynamiques d'excès pour des mélanges de non- électrolyte est une source d'information non négligeable sur la nature des interactions moléculaires. De nos jours, la conception et l'optimisation des procédés chimiques nécessite la connaissance précise des propriétés d'équilibre des mélanges sur de larges gammes de températures, de pressions et de compositions [1]. Ces équilibres entre phases peuvent être mesurés par différentes méthodes. Cependant, quelle que soit la méthode employée, ces mesures restent longues et coûteuses à effectuer.

Il est donc essentiel de disposer de modèles de calcul capables de prédire le plus efficacement possible les équilibres entre phases. D'autre part, l'étude des interactions moléculaires dans les mélanges liquides est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés physico-chimiques.

Ces interactions moléculaires dépendent en général de la forme et de la taille des molécules ainsi que des facteurs énergétiques liés aux différents types de forces agissants entre les molécules [2,3]. L'existence d'interactions au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à l'intensité de ces interactions.

Différents modèles semi prédictifs ont été développés, ces modèles empiriques utilisent des paramètres d'interactions. La pratique courante consiste à ajuster ces paramètres d'interaction sur les données expérimentales du mélange considéré pour obtenir la meilleure représentation possible de son comportement. On peut citer le modèle pseudo réseau (rigide) élaboré par GUGGENHEIM-BARKER [4,5], et appliqué par KEHIAIAN (1978) [3], [6-9].

Dans le présent travail nous nous sommes fixés deux objectifs :

Le premier est de compléter l'étude expérimentale des mélanges organiques contenant des composés aromatiques azotés à savoir (2,6-Lutidine, 3,5-Lutidine, 2-Méthylpyrazine et la diméthylpyrazine), entamée précédemment dans notre laboratoire [2], [10-13].

# Introduction générale

---

Le second est théorique, dans un but prévisionnel nous avons calculé les volumes d'excès de nos systèmes binaires étudiés, à l'aide du modèle statistique de FLORY, dans la version contribution de groupements fonctionnels. Ce modèle a été d'abord développé pour les liquides composés de molécules en chaînes en introduisant le concept de PRIGOGINE. Il met en évidence l'existence du volume libre [14,15].

L'application du modèle de Flory nécessite la connaissance de certaines propriétés thermodynamiques des composés purs, ainsi que l'ajustement d'un certain nombre de paramètres sur les propriétés des mélanges. Pour réaliser le meilleur ajustement, il est nécessaire de disposer de données expérimentales aussi précises que possibles.

La pyridine, la pyrazine et leurs dérivés occupent une place marquante en chimie hétérocyclique. Les propriétés particulières de ces composés, intimement liées à la présence d'Azote, leur confèrent une vaste panoplie de potentialités chimiques et biologiques qui explique leurs utilités dans plusieurs domaines notamment dans les secteurs agrochimiques et pharmaceutiques [16,17], en chimie de coordination [18] et dans la synthèse organique. [19].

## Chapitre I

### Partie expérimentale

*Etude expérimentale des volumes d'excès  $V^E$  des mélanges liquides binaires de 3,5-Lutidine, 2,6-Lutidine, 2-Méthylpyrazine et 2,5-Diméthylpyrazine avec les N-Alcanes (Hexane, Octane, Dodecane) et Cyclohexane*

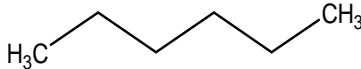
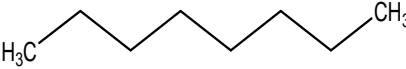

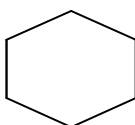
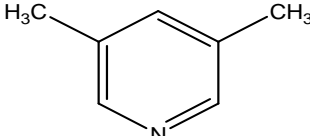
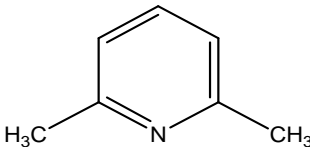
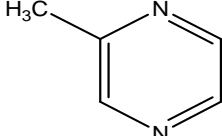
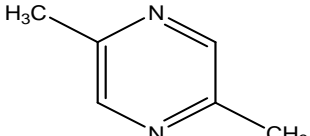
- I-1 Introduction.
- I-2 Produits utilisés.
- I-3 Appareillage.
- I-4 Méthode de mesure.
- I-5 Résultats expérimentaux.
- I-6 Discussion et Conclusion.

**I-1 introduction :**

Dans ce chapitre nous avons déterminé, à partir des mesures densitométriques en fonction de la fraction molaire et à différentes températures, quelques propriétés thermodynamiques tels que les volumes molaire d'excès et les coefficients d'expansion thermique des mélanges binaires, 2-Méthylpyrazine; 2,5-Diméthylpyrazine; 3,5-Lutidine; 2,6-Lutidine, + n-hexane, + n-octane, + n-dodecane, + cyclohexane.

**I-2 Produits utilisés :**

Les produits utilisés n'ont fait l'objet d'aucune purification supplémentaire.

Composé	Formule semi-développée	Formule développée	Origine	Pureté (%)
n-Hexane	$C_6H_{14}$		FLUKA	>95
n-Octane	$C_8H_{18}$		FLUKA	>99
n-Dodecane	$C_{12}H_{26}$		FLUKA	>90
Cyclohexane	$C_6H_{12}$		ALDRICH	>99,5
3,5-Lutidine	$C_7H_9N$		ALDRICH	>99
2,6-Lutidine	$C_7H_9N$		ALDRICH	>98
2-Méthylpyrazine	$C_5H_6N_2$		ALDRICH	>99
2,5-Diméthylpyrazine	$C_6H_8N_2$		ALDRICH	>98

Tous les mélanges binaires ont été étudiés à six températures différentes dans l'intervalle allant de 293,15 K à 318,15 K.

Nous avons donc déterminé les volumes d'excès,  $V^E$ , des mélanges binaires suivants :

2,5-Diméthylpyrazine (1) + Hexane (2); + Octane (2); + Dodecane (2) et + Cyclohexane (2).

2-Méthylpyrazine (1) + Hexane (2); + Octane (2); + Dodecane (2) et + Cyclohexane (2).

3,5-Lutidine (1) + Hexane (2); + Octane (2); + Dodecane (2) et + Cyclohexane (2).

2,6-Lutidine (1) + Octane (2) ; Dodecane (2) et + Cyclohexane (2).

### I-3 Appareillage :

#### I.3.1- Description du densimètre

Les masses volumiques des solutions, sont mesurées à l'aide d'un densimètre digital **ANTON PAAR DMA 5000** [20], figure 1. Cet appareil comprend une cellule de mesure, qui est constituée d'un tube en U (Duran 50), placé dans un cylindre à double paroi de verre scellé aux deux extrémités, et rempli de gaz de haute conductivité thermique. La thermorégulation de l'ensemble est assurée par un thermostat de type **HAAKE G**, permettant la circulation de liquide à température constante dans l'une des enveloppes de la cellule. L'équilibre thermique est ainsi atteint en quelques minutes. Le calibrage de la température est fait au moyen de deux thermomètres en platine Pt 100 garantissant un contrôle extrêmement précis de la température ( $\Delta T = 0.001^\circ\text{C}$ ). L'erreur systématique maximale sur la mesure des densités est de  $5 \cdot 10^{-6}$  avec une reproductibilité de l'ordre de  $10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

#### I.3.2- Ajustage du densimètre :

L'ajustage et la calibration du densimètre sont effectués pour amener l'appareil dans un état convenable d'utilisation et pour déterminer la déviation des valeurs affichées des masses volumiques par rapport aux valeurs des masses volumiques des composés de référence. Pour cela, de l'air et de l'eau bi distillée et fraîchement dégazée, sont utilisés pour l'ajustage. On remplit la cellule de mesure sèche et nettoyée avec cette eau bi distillée et on

attend que la masse volumique soit affichée. Si la valeur affichée concorde à  $\pm 0,00001 \text{ g/cm}^3$ , par rapport à la valeur correspondante de la table [20], alors les mesures peuvent être lancées après séchage de la cellule de mesure.

### **I.3.3- Contrôle du densimètre :**

Le bon fonctionnement du densimètre a été vérifié en mesurant les masses volumiques de quelques corps purs à différentes températures, tableau (1 et 2) [21] et les mélanges binaires 2,6-Lutidine (1) + n-octane (2), 2-Méthylpyrazine (1) + Cyclohexane (2), Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature [22] représentés sur les figures (1 et 2).

### **I-4 Mode opératoire :**

Pour la préparation de nos mélanges binaire, nous avons utilisé une balance **METLER PE160** avec une précision de l'ordre de  $\pm 10^{-3} \text{ g}$ . La cellule de mesure est rincée avec un solvant approprié (acétone). Elle est ensuite séchée au moyen d'air comprimé jusqu'à ce que nous ayons un affichage stable de la densité de l'air. Nous injectons alors l'échantillon dans cette cellule au moyen d'une seringue en téflon de  $2 \text{ cm}^3$ . Nous devons veiller à ce qu'il n'y ait pas de bulles d'air dans la cellule. Une fois l'équilibre thermique est atteint, les valeurs des densités et des masses volumiques sont affichées sur l'écran.



Densimètre digital ANTON PAAR DMA 5000.

## 1-5 Résultats expérimentaux :

### I-5-1 Détermination des volumes molaires d'excès $V^E$ :

Le volume molaire d'excès d'un mélange binaire, est calculé à partir du volume molaire du mélange et ceux des constituants purs par l'équation suivante :

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

Où  $V_m$  et  $V_i$  sont déterminés en mesurant les masses volumiques respectivement du mélange et des constituants purs, la relation devient :

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} - \left( x_1 \frac{M_1}{\rho_1} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \right) \quad (1. 2)$$

$M_1, M_2$  : Masses molaires des constituants purs.

$x_1, x_2$  : Fractions molaires.

$\rho_1, \rho_2$  : Masse volumique des constituants purs 1 et 2.

$\rho_m$  : Masse volumique de mélange.

Cette méthode exige une très grande précision sur les mesures des masses volumiques, car les volumes molaires d'excès sont en général faibles. La technique est rendue plus délicate encore dans le cas de mélange de composés de volatilités très différentes. La préparation des solutions par pesées entraîne des erreurs dans la concentration des mélanges par suite de l'évaporation plus au moins importante du constituant le plus volatil.

Les valeurs expérimentales des volumes d'excès ont été corrélées en utilisant l'équation de *Redlich-Kister* [23].

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{j=0}^n A_j (x_1 - x_2)^j \quad (1.3)$$

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

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (V_{i_{exp}}^E - V_{i_{cal}}^E)^2}{n-p} \right]^{1/2} \quad (1.4)$$

$n$  : le nombre de points expérimentaux.

$p$  : le nombre de paramètres de lissage  $A_j$ .

Les paramètres  $A_j$  de corrélations ainsi que les écarts standards  $\sigma$  sont regroupés dans les tableaux (17-20).

Sur les figures (3-27) nous avons tracé les courbes lissées à partir de l'équation (1,3).

Les valeurs expérimentales des masses volumiques  $\rho$  des composés purs sont regroupées dans le tableau 1, 2.

**Tableau 1**

Valeurs expérimentales des masses volumiques  $\rho$  des composés purs à différentes températures.

		$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )					
T (K)		<u>293,15</u>	<u>298,15</u>	<u>303,15</u>	<u>308,15</u>	<u>313,15</u>	<u>318,15</u>
Composés							
2-Méthylpyrazine		1,0233	1,0183 1,0205 <sup>(a)</sup>	1,0133	1,0083	1,0033	0,9982
2,5-Diméthylpyrazine		0,9894	0,9846 0,9900 <sup>(b)</sup>	0,9799	0,9751	0,9702	0,9654
3,5-Lutidine		0,9435	0,9391	0,9348	0,9305	0,9261	0,9218
2,6-Lutidine		0,9283	0,9238 0,9187 <sup>(c)</sup>	0,9193	0,9147	0,9101	0,9055

<sup>(a)</sup> réf [17], <sup>(b)</sup> réf [24], <sup>(c)</sup> réf [21].

**Tableau 2**

Valeurs expérimentales des masses volumiques  $\rho$  des composés purs à différentes températures.

		$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )					
T (K)		<u>293,15</u>	<u>298,15</u>	<u>303,15</u>	<u>308,15</u>	<u>313,15</u>	<u>318,15</u>
Composés							
<i>Hexane</i>		0,6599	0,6554 0,6550 <sup>(a)</sup>	0,6508	0,6462	0,6416	0,6369
<i>Octane</i>		0,7028	0,6988 0,6983 <sup>(a)</sup>	0,6947	0,6906	0,6865	0,6824
<i>Dodecane</i>		0,7496	0,7460	0,7423	0,7387	0,7351	0,7314
<i>Cyclohexane</i>		0,7786	0,7738 0,7737 <sup>(b)</sup>	0,7691	0,7644	0,7596	0,7547

<sup>(a)</sup> réf [25], <sup>(b)</sup> réf [26].

Les volumes molaires d'excès  $V^E$  calculés à différentes températures, en fonction des fractions molaires des quatorze systèmes étudiés sont regroupées dans les tableaux (3-16) et représentés par les figures (3-27).

**Tableau 3**

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Hexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,0524	0,0215	0,0156	0,0096
0,1022	0,0094	-0,0011	-0,0115
0,1516	-0,0094	-0,0243	-0,0394
0,2548	-0,1013	-0,1233	-0,1464
0,3545	-0,2296	-0,2574	-0,2860
0,4509	-0,3051	-0,3350	-0,3667
0,5761	-0,3364	-0,3659	-0,3968
0,6972	-0,2923	-0,3178	-0,3437
0,8005	-0,2002	-0,2198	-0,2392
0,8993	-0,1064	-0,1181	-0,1293
1	0	0	0

**Tableau 3 (suite)**

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Hexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,0524	0,0042	-0,0030	-0,0106
0,1022	-0,0231	-0,0358	-0,0497
0,1516	-0,0558	-0,0746	-0,0946
0,2548	-0,1715	-0,1992	-0,2293
0,3545	-0,3176	-0,3519	-0,3890
0,4509	-0,4008	-0,4382	-0,4782
0,5761	-0,4303	-0,4666	-0,5058
0,6972	-0,3723	-0,4029	-0,4357
0,8005	-0,2606	-0,2835	-0,3084
0,8993	-0,1419	-0,1553	-0,1695
1	0	0	0

Tableau 4

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,0492	0,0690	0,0722	0,0716
0,1019	0,1191	0,1179	0,1165
0,1617	0,1701	0,1684	0,1666
0,2743	0,2139	0,2119	0,2099
0,4023	0,2010	0,1973	0,1957
0,5032	0,1698	0,1689	0,1660
0,5979	0,1175	0,1136	0,1100
0,7029	0,0506	0,0457	0,0419
0,7996	0,0000	-0,0051	-0,0087
0,8996	-0,0160	-0,0190	-0,0214
1	0	0	0

Tableau 4 (suite)

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,0492	0,0706	0,0696	0,0686
0,1019	0,1150	0,1135	0,1123
0,1617	0,1645	0,1620	0,1597
0,2743	0,2075	0,2044	0,2009
0,4023	0,1932	0,1901	0,1862
0,5032	0,1625	0,1583	0,1537
0,5979	0,1054	0,1006	0,0950
0,7029	0,0370	0,0316	0,0260
0,7996	-0,0135	-0,0181	-0,0234
0,8996	-0,0244	-0,0274	-0,0302
1	0	0	0

Tableau 5

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Dodecane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,1020	0,3649	0,3690	0,3787
0,2006	0,5491	0,5586	0,5718
0,4014	0,6257	0,6369	0,6513
0,6018	0,5382	0,5478	0,5609
0,7006	0,4488	0,4590	0,4716
0,8013	0,3230	0,3315	0,3398
0,9014	0,1880	0,1904	0,1949
1	0	0	0

Tableau 5 (suite)

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Dodecane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,1020	0,3891	0,4003	0,4123
0,2006	0,5852	0,5990	0,6130
0,4014	0,6663	0,6813	0,6970
0,6018	0,5741	0,5874	0,6013
0,7006	0,4841	0,4972	0,5110
0,8013	0,3477	0,3562	0,3650
0,9014	0,1991	0,2039	0,2088
1	0	0	0

Tableau 6

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Cyclohexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,0508	0,2241	0,2219	0,2215
0,1023	0,4223	0,4217	0,4224
0,2024	0,6252	0,6240	0,6240
0,3002	0,7240	0,7206	0,7179
0,4002	0,7434	0,7386	0,7347
0,4860	0,7238	0,7178	0,7122
0,5902	0,6529	0,6457	0,6396
0,6893	0,5578	0,5504	0,5437
0,7970	0,4096	0,4034	0,3984
0,8976	0,2282	0,2237	0,2204
1	0	0	0

Tableau 6 (suite)

Mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Cyclohexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,0508	0,2208	0,2200	0,2189
0,1023	0,4229	0,4229	0,4230
0,2024	0,6230	0,6212	0,6189
0,3002	0,7140	0,7094	0,7035
0,4002	0,7296	0,7237	0,7169
0,4860	0,7054	0,6977	0,6886
0,5902	0,6317	0,6233	0,6136
0,6893	0,5357	0,5273	0,5179
0,7970	0,3919	0,3854	0,3784
0,8976	0,2159	0,2110	0,2060
1	0	0	0

Tableau 7

Mélange binaire 2.6-Lutidine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,0523	0,1466	0,1484	0,1502
0,1518	0,2848	0,2890	0,2930
0,3039	0,3384	0,3470	0,3567
0,5020	0,3103	0,3245	0,3368
0,6007	0,2792	0,2930	0,3041
0,7018	0,2141	0,2261	0,2355
0,8003	0,1458	0,1550	0,1620
0,9012	0,0718	0,0780	0,0816
1	0	0	0

Tableau 7 (suite)

Mélange binaire 2.6-Lutidine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,0523	0,1535	0,1568	0,1610
0,1518	0,2986	0,3040	0,3112
0,3039	0,3676	0,3786	0,3908
0,5020	0,3510	0,3643	0,3776
0,6007	0,3176	0,3301	0,3426
0,7018	0,2470	0,2577	0,2681
0,8003	0,1710	0,1793	0,1872
0,9012	0,0877	0,0924	0,0975
1	0	0	0

Tableau 8

Mélange binaire 2,6-Lutidine (1) + Dodecane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,0514	0,1243	0,1237	0,1281
0,1358	0,3530	0,3923	0,4038
0,1997	0,5087	0,5162	0,5268
0,3503	0,7067	0,7254	0,7475
0,4501	0,7654	0,7873	0,8107
0,5505	0,7705	0,7955	0,8219
0,7003	0,6756	0,6979	0,7203
0,8501	0,3977	0,4135	0,4275
0,8999	0,2874	0,2990	0,3085
0,9501	0,1807	0,1882	0,1936
1	0	0	0

Tableau 8 (suite)

Mélange binaire 2,6-lutidine (1) + Dodecane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,0514	0,1320	0,1373	0,1419
0,1358	0,4172	0,4246	0,4377
0,1997	0,5392	0,5516	0,5658
0,3503	0,7709	0,7946	0,8194
0,4501	0,8358	0,8610	0,8861
0,5505	0,8503	0,8790	0,9083
0,7003	0,7445	0,7687	0,7930
0,8501	0,4438	0,4597	0,4761
0,8999	0,3204	0,3316	0,3427
0,9501	0,2017	0,2090	0,2161
1	0	0	0

Tableau 9

Mélange binaire 2,6-Lutidine (1) + Cyclohexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,1012	0,4481	0,4487	0,4517
0,1520	0,5733	0,5760	0,5799
0,2019	0,6808	0,6861	0,6913
0,3008	0,7853	0,7931	0,8014
0,4010	0,8088	0,8172	0,8259
0,5007	0,7691	0,7774	0,7841
0,6007	0,6588	0,6655	0,6713
0,7002	0,5244	0,5299	0,5342
0,8002	0,3671	0,3716	0,3742
0,8813	0,2016	0,2054	0,2065
1	0	0	0

Tableau 9 (suite)

Mélange binaire 2,6-Lutidine (1) + Cyclohexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,0514	0,4546	0,4576	0,4607
0,1358	0,5838	0,5876	0,5911
0,1997	0,6969	0,7021	0,7072
0,3503	0,8100	0,8176	0,8247
0,4501	0,8347	0,8428	0,8504
0,5505	0,7918	0,7987	0,8049
0,7003	0,6782	0,6840	0,6895
0,8501	0,5396	0,5441	0,5483
0,8999	0,3788	0,3822	0,3851
0,9501	0,2097	0,2121	0,2140
1	0	0	0

Tableau 10

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Hexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,1927	0,1344	0,1308	0,1267
0,3016	0,1087	0,1027	0,0958
0,4020	0,0382	0,0295	0,0194
0,5021	-0,0384	-0,0464	-0,0587
0,5969	-0,1060	-0,1181	-0,1320
0,6986	-0,1807	-0,1928	-0,2064
0,8001	-0,2340	-0,2439	-0,2555
0,9007	-0,2204	-0,2267	-0,2343
1	0	0	0

Tableau 10 (suite)

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Hexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,1927	0,1221	0,1160	0,1085
0,3016	0,0886	0,0791	0,0684
0,4020	0,0085	-0,0043	-0,0192
0,5021	-0,0724	-0,0881	-0,1051
0,5969	-0,1468	-0,1634	-0,1819
0,6986	-0,2209	-0,2375	-0,2552
0,8001	-0,2680	-0,2818	-0,2965
0,9007	-0,2420	-0,2509	-0,2603
1	0	0	0

Tableau 11

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,1008	0,2649	0,2702	0,2759
0,2016	0,3975	0,4072	0,4172
0,3006	0,4559	0,4691	0,4821
0,4028	0,4371	0,4510	0,4652
0,5015	0,3769	0,3896	0,4025
0,5994	0,2962	0,3073	0,3176
0,6986	0,2071	0,2154	0,2226
0,7581	0,1509	0,1578	0,1638
0,8964	0,0520	0,0553	0,0575
1	0	0	0

Tableau 11 (suite)

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,1008	0,2825	0,2888	0,2957
0,2016	0,4278	0,4388	0,4502
0,3006	0,4960	0,5099	0,5243
0,4028	0,4794	0,4937	0,5081
0,5015	0,4158	0,4293	0,4425
0,5994	0,3284	0,3392	0,3504
0,6986	0,2303	0,2378	0,2458
0,7581	0,1702	0,1764	0,1826
0,8964	0,0603	0,0626	0,0652
1	0	0	0

Tableau 12

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Dodecane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,0496	0,1766	0,1775	0,1825
0,1020	0,3795	0,3825	0,3903
0,2046	0,6018	0,6146	0,6311
0,3012	0,7711	0,7897	0,8120
0,3960	0,8455	0,8685	0,8964
0,5019	0,8507	0,8771	0,9052
0,6004	0,7939	0,8198	0,8477
0,6998	0,6807	0,7040	0,7290
0,7957	0,5465	0,5657	0,5855
0,8986	0,2921	0,3024	0,3128
1	0	0	0

Tableau 12 (suite)

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Dodecane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,0496	0,1891	0,1951	0,2012
0,1020	0,3988	0,4074	0,4161
0,2046	0,6473	0,6653	0,6833
0,3012	0,8353	0,8591	0,8841
0,3960	0,9252	0,9537	0,9831
0,5019	0,9347	0,9643	0,9947
0,6004	0,8767	0,9061	0,9361
0,6998	0,7546	0,7805	0,8071
0,7957	0,6065	0,6274	0,6493
0,8986	0,3237	0,3349	0,3465
1	0	0	0

Tableau 13

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Cyclohexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,0994	0,4339	0,4380	0,4434
0,1965	0,6557	0,6653	0,6746
0,3003	0,7721	0,7816	0,7924
0,3930	0,7822	0,7945	0,8045
0,4993	0,7299	0,7374	0,7455
0,6005	0,6140	0,6195	0,6244
0,6982	0,5072	0,5107	0,5139
0,8005	0,3473	0,3489	0,3500
0,8984	0,2065	0,2076	0,2076
1	0	0	0

Tableau 13 (suite)

Mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Cyclohexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,0994	0,4493	0,4547	0,4599
0,1965	0,6837	0,6924	0,7007
0,3003	0,8029	0,8130	0,8224
0,3930	0,8142	0,8231	0,8318
0,4993	0,7532	0,7604	0,7671
0,6005	0,6295	0,6338	0,6380
0,6982	0,5166	0,5188	0,5213
0,8005	0,3508	0,3513	0,3516
0,8984	0,2080	0,2081	0,2080
1	0	0	0

Tableau 14

Mélange binaire 2,5-Dimethylpyrazine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K
0	0	0	0
0,0521	0,1284	0,1287	0,1294
0,1018	0,2356	0,2381	0,2403
0,1495	0,3145	0,3179	0,3211
0,2008	0,3781	0,3844	0,3906
0,3010	0,4247	0,4319	0,4383
0,3503	0,4352	0,4417	0,4476
0,4011	0,4266	0,4330	0,4387
0,4456	0,4152	0,4213	0,4272
0,4933	0,3943	0,3998	0,4052
0,6026	0,3314	0,3369	0,3413
0,7000	0,2729	0,2764	0,2795
0,8026	0,1825	0,1853	0,1872
0,9015	0,0929	0,0943	0,0948
1	0	0	0

Tableau 14 (suite)

Mélange binaire 2,5-Dimethylpyrazine (1) + n-Octane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )		
	308.15 K	313.15 K	318.15 K
0	0	0	0
0,0521	0,1297	0,1301	0,1307
0,1018	0,2431	0,2455	0,2483
0,1495	0,3252	0,3289	0,3323
0,2008	0,3963	0,4024	0,4085
0,3010	0,4450	0,4516	0,4582
0,3503	0,4536	0,4593	0,4651
0,4011	0,4456	0,4514	0,4574
0,4456	0,4330	0,4389	0,4444
0,4933	0,4113	0,4167	0,4222
0,6026	0,3459	0,3505	0,3545
0,7000	0,2829	0,2857	0,2883
0,8026	0,1893	0,1912	0,1928
0,9015	0,0958	0,0965	0,0975
1	0	0	0

Tableau 15

Mélange binaire 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Dodécane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,1008	0,2832	0,2869	0,2939
0,2058	0,5675	0,5769	0,5898
0,3030	0,7147	0,7272	0,7430
0,4020	0,8024	0,8188	0,8371
0,5022	0,8193	0,8368	0,8569
0,6064	0,7636	0,7825	0,8026
0,7050	0,6669	0,6835	0,7010
0,8029	0,5001	0,5123	0,5258
0,9048	0,3062	0,3158	0,3232
1	0	0	0

Tableau 15 (suite)

Mélange binaire 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Dodécane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,1008	0,3017	0,3089	0,3165
0,2058	0,6025	0,6160	0,6298
0,3030	0,7589	0,7754	0,7921
0,4020	0,8565	0,8758	0,8964
0,5022	0,8779	0,8992	0,9207
0,6064	0,8238	0,8449	0,8668
0,7050	0,7193	0,7378	0,7573
0,8029	0,5399	0,5542	0,5688
0,9048	0,3314	0,3391	0,3477
1	0	0	0

Tableau 16

Mélange binaire 2,5-Diméthylpyrazine(1) + Cyclohexane(2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>293.15 K</u>	<u>298.15 K</u>	<u>303.15 K</u>
0	0	0	0
0,0496	0,2725	0,2745	0,2764
0,1017	0,4903	0,4915	0,4945
0,2016	0,7553	0,7587	0,7633
0,2994	0,8867	0,8908	0,8955
0,4008	0,9421	0,9486	0,9529
0,4936	0,9169	0,9199	0,9229
0,6007	0,8302	0,8315	0,8331
0,6992	0,6617	0,6644	0,6650
0,8050	0,4597	0,4617	0,4613
0,9060	0,1904	0,1928	0,1916
1	0	0	0

Tableau 16 (suite)

Mélange binaire 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Cyclohexane (2) à différentes températures.

$X_1$	$V^E$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	<u>308.15 K</u>	<u>313.15 K</u>	<u>318.15 K</u>
0	0	0	0
0,0496	0,2781	0,2795	0,2803
0,1017	0,4969	0,4990	0,5008
0,2016	0,7673	0,7703	0,7731
0,2994	0,8997	0,9031	0,9061
0,4008	0,9565	0,9596	0,9619
0,4936	0,9260	0,9280	0,9297
0,6007	0,8349	0,8356	0,8361
0,6992	0,6652	0,6652	0,6645
0,8050	0,4609	0,4599	0,4588
0,9060	0,1907	0,1895	0,1879
1	0	0	0

Tableau 17

Paramètre de lissage  $A_i$  et les écarts-types  $\sigma$  des mélanges 3,5-Lutidine (1) + {Hexane ; Octane ; Dodecane et Cyclohexane} (2) à différentes températures.

T (K)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
<u>3,5-lutidine (1) + hexane(2)</u>					
293,15	-1,2683	-0,6731	1,1201	–	0,0135
298,15	-1,3887	-0,6768	1,1193	–	0,0138
303,15	-1,5148	-0,6767	1,1307	–	0,0141
308,15	-1,6524	-0,6791	1,1424	–	0,0142
313,15	-1,8014	-0,6762	1,1505	–	0,0146
318,15	-1,9618	-0,6726	1,1595	–	0,0148
<u>3,5-lutidine (1) + octane (2)</u>					
293,15	0,6725	-0,9696	-0,1820	–	0,0035
298,15	0,6603	-0,9868	-0,1976	–	0,0047
303,15	0,6494	-0,9969	-0,2141	–	0,0046
308,15	0,6353	-1,0107	-0,2345	–	0,0046
313,15	0,6187	-1,0222	-0,2514	–	0,0045
318,15	0,5994	-1,0349	-0,2629	–	0,0046
<u>3,5lutidine(1)+Dodecane(2)</u>					
293,15	2,3719	-1,1172	1,0091	–	0,0141
298,15	2,4174	-1,1238	1,0175	–	0,0138
303,15	2,4750	-1,1467	1,0499	–	0,0146
308,15	2,5339	-1,1744	1,0809	–	0,0154
313,15	2,5924	-1,2010	1,1230	–	0,0163
318,15	2,6538	-1,2289	1,1656	–	0,0174
<u>3,5lutidine(1)+Cyclohexane(2)</u>					
293,15	2,9240	-0,6840	1,8000	–	0,0185
298,15	2,9008	-0,7028	1,8023	–	0,0188
303,15	2,8792	-0,7221	1,8239	–	0,0191
308,15	2,8523	-0,7449	1,8405	–	0,0195
313,15	2,8225	-0,7645	1,8575	–	0,0199
318,15	2,7876	-0,7844	1,8796	–	0,0203

**Tableau 18**

Paramètre de lissage  $A_i$  et les écarts-types  $\sigma$  des mélanges 2,6-Lutidine (1) + Octane ; Dodecane et Cyclohexane (2) à différentes températures.

T (K)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
<u>2,6-lutidine (1) + octane (2)</u>					
293,15	1,2583	-0,5957	0,5674	-0,8043	0,0071
298,15	1,3121	-0,5756	0,5532	-0,8042	0,0078
303,15	1,3606	-0,5776	0,5323	-0,7901	0,0079
308,15	1,4156	-0,5730	0,5304	-0,7825	0,0086
313,15	1,4682	-0,5720	0,5247	-0,7800	0,0089
318,15	1,5211	-0,5805	-0,5805	-0,7767	0,0094
<u>2,6lutidine(1)+Dodecane(2)</u>					
293,15	3,1367	0,0508	0,2211	–	0,0203
298,15	3,2028	0,0398	0,2319	–	0,0204
303,15	3,3034	0,0607	0,2211	–	0,0203
308,15	3,4100	0,0875	0,2317	–	0,0207
313,15	3,5193	0,1215	0,2142	–	0,0205
318,15	3,6293	0,1416	0,2201	–	0,0209
<u>2,6lutidine(1)+Cyclohexane(2)</u>					
293,15	3,0505	-1,4389	0,5110	-0,6196	0,0072
298,15	3,0833	-1,4638	0,4994	-0,5520	0,0072
303,15	3,1133	-1,4905	0,4858	-0,5246	0,0072
308,15	3,1457	-1,5131	0,4840	-0,4827	0,0073
313,15	3,1744	-1,5357	0,4805	-0,4507	0,0074
318,15	3,2011	-1,5559	0,4764	-0,4281	0,0076

Tableau 19

Paramètre de lissage  $A_i$  et les écarts-types  $\sigma$  des mélanges 2-Méthylpyrazine (1) + Hexane ; Octane ; Dodecane et Cyclohexane (2) à différentes températures.

T (K)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
2-Méthylpyrazine (1) + <u>Hexane(2)</u>					
293,15	-0,1177	-1,4656	-0,5507	-1,4211	0,0081
298,15	-0,1568	-1,5038	-0,5655	-1,4047	0,0077
303,15	-0,2060	-1,5428	-0,5674	-1,4066	0,0079
308,15	-0,2593	-1,5860	-1,5860	1,4010	0,0082
313,15	-0,3207	-1,6270	-0,5722	-1,4002	0,0083
318,15	-0,3888	-1,6669	-0,5779	-1,3970	0,0087
2-Méthylpyrazine (1) + <u>Octane (2)</u>					
293,15	1,5154	-1,4747	0,3076	–	0,0031
298,15	1,5672	-1,4977	0,2988	–	0,0033
303,15	1,6184	-1,5279	0,2838	–	0,0034
308,15	1,6710	-1,5592	0,2768	–	0,0038
313,15	1,7241	-1,5926	0,2661	–	0,0039
318,15	1,7763	-1,6293	0,2726	–	0,0042
2-Méthylpyrazine(1) + <u>Dodecane(2)</u>					
293,15	3,4219	-0,4780	0,2972	–	0,0174
298,15	3,5275	-0,4420	0,2574	–	0,0175
303,15	3,6430	-0,4276	0,2417	–	0,0178
308,15	3,7852	-0,3409	0,2508	–	0,0197
313,15	3,8835	-0,3947	0,2098	–	0,0179
318,15	4,0059	-0,3840	0,2154	–	0,0184
2-Méthylpyrazine (1) + <u>Cyclohexane(2)</u>					
293,15	2,8844	-1,6245	0,9038	–	0,0081
298,15	2,9182	-1,6634	0,9010	–	0,0080
303,15	2,9501	-1,7066	0,9024	–	0,0081
308,15	2,9805	-1,7504	0,9064	–	0,0082
313,15	3,0084	-1,7940	0,9113	–	0,0084
318,15	3,0353	-1,8348	0,9135	–	0,0085

Tableau 20

Paramètre de lissage  $A_i$  et les écarts-types  $\sigma$  des mélanges 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Octane ; Dodecane et Cyclohexane (2) à différentes températures.

T (K)	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
2,5-Diméthylpyrazine (1) + <u>octane (2)</u>					
293,15	1,5763	-0,9582	0,4325	–	0,0049
298,15	1,6009	-0,9712	0,4294	–	0,0053
303,15	1,6233	-0,9872	0,4228	–	0,0058
308,15	1,6471	-1,0030	0,4180	–	0,0061
313,15	1,6694	-1,0196	0,4126	–	0,0066
318,15	1,6908	-1,0374	0,4099	–	0,0070
2,5-Diméthylpyrazine (1) + <u>Dodecane(2)</u>					
293,15	3,2729	-0,1658	0,1061	–	0,0199
298,15	3,3442	-0,1399	0,1029	–	0,0206
303,15	3,4242	-0,1314	0,1059	–	0,0204
308,15	3,5074	-0,1200	0,1092	–	0,0201
313,15	3,5916	-0,1100	0,1120	–	0,0199
318,15	3,6786	-0,0986	0,1162	–	0,0199
2,5-Diméthylpyrazine (1) + <u>Cyclohexane(2)</u>					
293,15	3,6645	-1,1030	0,3213	-1,2070	0,0080
298,15	3,6785	-1,1290	0,3347	-1,1584	0,0080
303,15	3,6908	-1,1533	0,3347	-1,1641	0,0080
308,15	3,7023	-1,1751	0,3312	-1,1683	0,0081
313,15	3,7105	-1,1952	0,3276	-1,1723	0,0081
318,15	3,7168	-1,2158	0,3214	-1,1739	0,0082

### 1.5.2 Détermination des volumes molaires $V$ , coefficients d'expansion thermique $\alpha$ et coefficients d'expansion thermique d'excès $\alpha^E$ :

Nous avons déterminé les coefficients d'expansion thermique  $\alpha$  des composés purs à partir des valeurs expérimentales des masses volumiques  $\rho$ .

Nous considérons le volume  $V$  d'une phase, de composition donnée, comme une fonction de la température et de la Pression on a :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.5)$$

L'expression du volume molaire  $V$  en fonction de la température est donnée par la relation suivante :

$$V(T) = \frac{M}{\rho(T)} \quad (1.6)$$

Où  $M$  représente la masse molaire des composés étudiés.

Les volumes molaires  $V$  des corps purs, à différentes températures, calculés à l'aide de l'équation (1.6) sont regroupés dans les tableaux (21,22).

On définit le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  par:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.7)$$

En substituant (1.6) dans (1.7) ; on obtient :

$$\alpha = -\frac{1}{\rho(T)} (d\rho(T)/dT)_P \quad (1.8)$$

Pour calculer  $\alpha$  et  $\alpha^E$  à différentes températures, il faut connaître  $\rho$  en fonction de la température.

$$\rho(T) = \sum_i a_i (T - 273,15)^{i-1} \quad (1.9)$$

Où  $a_i$  représente un paramètre ajustable.

Nous avons également calculé, pour les mélanges équimolaire, les coefficients d'expansion thermique d'excès,  $\alpha^E$  des quatorze systèmes binaires étudiés à différentes températures à l'aide la relation suivante :

$$\alpha^E = \alpha - \sum_i \Phi_i \alpha_i \quad (1.10)$$

Où  $\Phi_i$  représente la fraction volumique du constituant  $i$ , exprimé par la relation suivante :

$$\Phi_i = x_i V_i / \sum_i x_i V_i \quad (1.11)$$

Avec :

$$\sum_i \Phi_i = 1 \quad (1.12)$$

Les résultats sont regroupés sur les tableaux (23-27) et représentés par les figures (28-33).

**Tableau 21** : Volume molaire de 2-Méthylpyrazine, 2,5-Diméthylpyrazine, 3,5-lutidine et 2,6-lutidine, à différentes températures.

		V (cm <sup>3</sup> . Mol <sup>-1</sup> )					
T (K)		<u>293,15</u>	<u>298,15</u>	<u>303,15</u>	<u>308,15</u>	<u>313,15</u>	<u>318,15</u>
Composés							
2-Méthylpyrazine		91,980	92,429	92,885	93,347	93,814	94,288
2,5-Diméthylpyrazine		109,297	109,826	110,363	110,906	111,456	112,013
3,5-Lutidine		113,581	114,104	114,632	115,167	115,707	116,254
2,6-Lutidine		115,434	115,995	116,569	117,149	117,740	118,340

**Tableau 22** : Volume molaire de Hexane, Octane, Dodecane, Cyclohexane à différentes températures.

		V (cm <sup>3</sup> . Mol <sup>-1</sup> )					
T (K)		<u>293,15</u>	<u>298,15</u>	<u>303,15</u>	<u>308,15</u>	<u>313,15</u>	<u>318,15</u>
Composés							
Hexane		130,596	131,495	132,417	133,361	134,327	135,318
Octane		162,537	163,473	164,428	165,400	166,388	167,393
Dodecane		227,240	228,346	229,463	230,592	231,735	232,892
Cyclohexane		108,097	108,755	109,425	110,106	110,801	111,509

**Tableau 23:**

Valeurs des Coefficients d'Expansion Thermique des composés purs à différentes températures.

T (K) Composés	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )					
	<u>293,15</u>	<u>298,15</u>	<u>303,15</u>	<u>308,15</u>	<u>313,15</u>	<u>318,15</u>
<b>2-Méthylpyrazine</b>	9,79	9,84	9,89	9,94	9,99	10,04
<b>2,5-DMP</b>	9,7	9,75	9,79	9,84	9,89	9,94
<b>3,5-Lutidine</b>	9,2	9,24 8,98 <sup>(a)</sup>	9,28	9,33	9,37	9,41
<b>2,6-Lutidine</b>	9,82	9,87 9,82 <sup>(a)</sup>	9,92	9,97	10,02	10,07

<sup>(a)</sup> réf [27].

**Tableau 23 (suite)**

Valeurs des Coefficients d'Expansion Thermique des composés purs, à différentes températures.

T (K) Composés	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )					
	<u>293,15</u>	<u>298,15</u>	<u>303,15</u>	<u>308,15</u>	<u>313,15</u>	<u>318,15</u>
<b>Hexane</b>	13,96	14,06	14,16	14,26	14,36	14,46
<b>Octane</b>	11,61	11,67	11,74	11,81	11,88	11,95
<b>Dodecane</b>	9,71	9,75	9,8	9,85	9,9	9,95
<b>Cyclohexane</b>	12,23	12,31 12,17 <sup>(a)</sup> 12,22 <sup>(b)</sup>	12,39	12,46	12,54	12,62

<sup>(a)</sup> réf [26], <sup>(b)</sup> réf [28].

**Tableau 24**

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique,  $\alpha$ , et les coefficients d'expansion thermique d'excès  $\alpha^E$ , des mélanges équimolaires ( $x_1=x_2=1/2$ ) de 2-Méthylpyrazine avec (n-alcane ; cyclohexane) à différentes températures.

Systèmes T(K)	2-Méthylpyrazine + Hexane		2-Méthylpyrazine + Octane	
	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )
<u>293,15</u>	12,02	-2,17	11,11	1,58
<u>298,15</u>	12,09	-2,28	11,18	1,71
<u>303,15</u>	12,17	-2,30	11,24	1,68
<u>308,15</u>	12,24	-2,41	11,30	1,65
<u>313,15</u>	12,32	-2,43	11,37	1,71
<u>318,15</u>	12,39	-2,55	11,43	0,17

**Tableau 24 (suite)**

Systèmes T(K)	2-Méthylpyrazine + Dodecane		2-Méthylpyrazine + Cyclohexane	
	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<u>293,15</u>	10,03	2,97	11,18	7,17
<u>298,15</u>	10,08	3,04	11,24	6,48
<u>303,15</u>	10,13	3,04	11,31	6,78
<u>308,15</u>	10,18	3,04	11,37	6,62
<u>313,15</u>	10,23	3,04	11,44	6,92
<u>318,15</u>	10,29	3,14	11,50	6,21

**Tableau 25**

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique,  $\alpha$ , et les coefficients d'expansion thermique d'excès  $\alpha^E$ , des mélanges équimolaires ( $x_1=x_2=1/2$ ) de 2,5-Diméthylpyrazine avec (n-alcane ; cyclohexane) à différentes températures.

Systèmes T(K)	2,5-Diméthylpyrazine + Octane		2,5-Diméthylpyrazine + Dodecane		2,5-Diméthylpyrazine + Cyclohexane	
	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<u>293,15</u>	10,89	4,80	9,89	1,83	10,92	-3,80
<u>298,15</u>	10,95	5,16	9,94	1,90	10,98	-4,37
<u>303,15</u>	11,01	5,32	9,99	1,93	11,04	-4,45
<u>308,15</u>	11,07	5,08	10,04	1,93	11,10	-4,52
<u>313,15</u>	11,13	4,83	10,09	1,93	11,16	-5,11
<u>318,15</u>	11,20	5,58	10,14	1,93	11,23	-4,70

**Tableau 26**

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique,  $\alpha$ , et les coefficients d'expansion thermique d'excès  $\alpha^E$ , des mélanges équimolaires ( $x_1=x_2=1/2$ ) de 2,6-Lutidine avec (n-alcane ; cyclohexane) à différentes températures.

Systèmes T(K)	2,6-Lutidine + Octane		2,6-Lutidine + Dodecane		2,6-Lutidine + Cyclohexane	
	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<u>293,15</u>	11,02	1,53	9,98	2,33	11,05	6,45
<u>298,15</u>	11,08	1,57	10,03	2,40	11,11	5,93
<u>303,15</u>	11,14	1,55	10,08	2,40	11,17	5,40
<u>308,15</u>	11,21	1,63	10,13	2,40	11,23	5,36
<u>313,15</u>	11,27	1,61	10,18	2,40	11,30	5,83
<u>318,15</u>	11,33	1,59	10,23	2,40	11,36	5,29

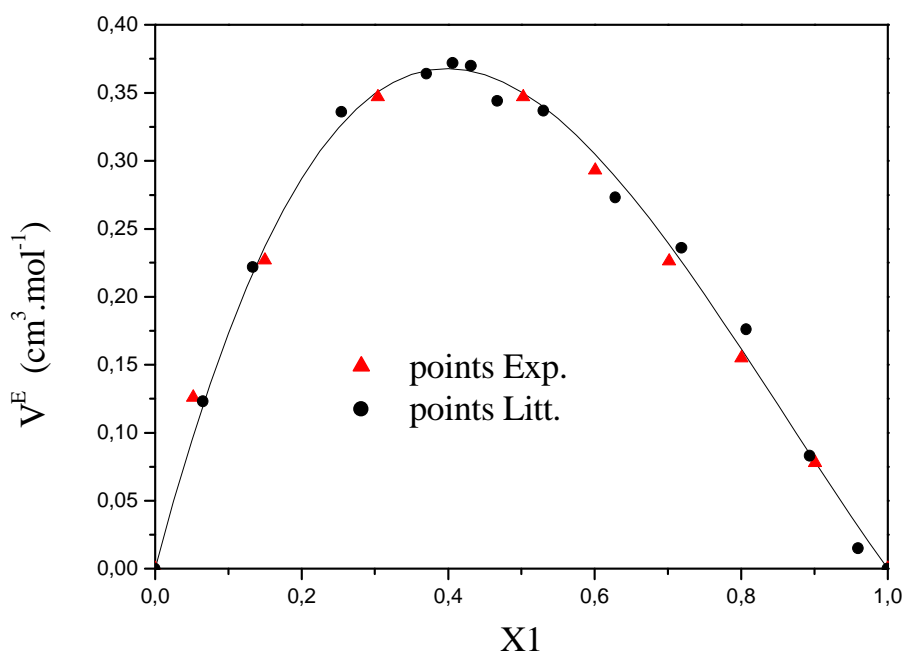
**Tableau 27**

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique,  $\alpha$ , et les coefficients d'expansion thermique d'excès  $\alpha^E$ , des mélanges équimolaires ( $x_1=x_2=1/2$ ) de 3,5-Lutidine avec (n-alcane ; cyclohexane) à différentes températures.

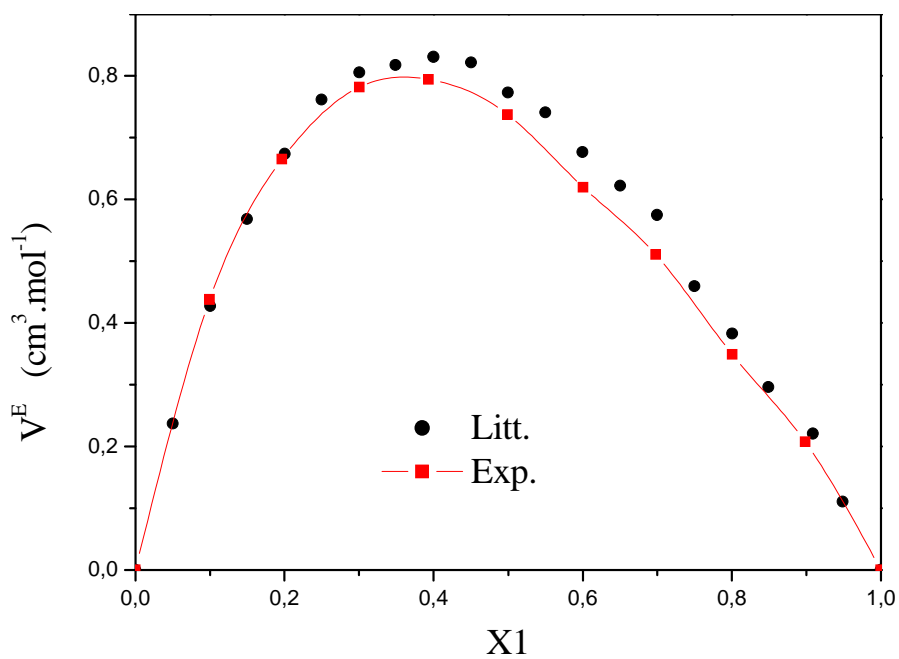
Systèmes T(K)	3,5-Lutidine + Hexane		3,5-Lutidine + Octane	
	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<u>293,15</u>	11,03	-7,16	10,56	-5,87
<u>298,15</u>	11,09	-7,31	10,61	-6,11
<u>303,15</u>	11,15	-7,46	10,67	-5,95
<u>308,15</u>	11,21	-7,65	10,73	-6,20
<u>313,15</u>	11,27	-7,81	10,78	-7,05
<u>318,15</u>	11,34	-7,86	10,84	-6,90

**Tableau 27 (suite)**

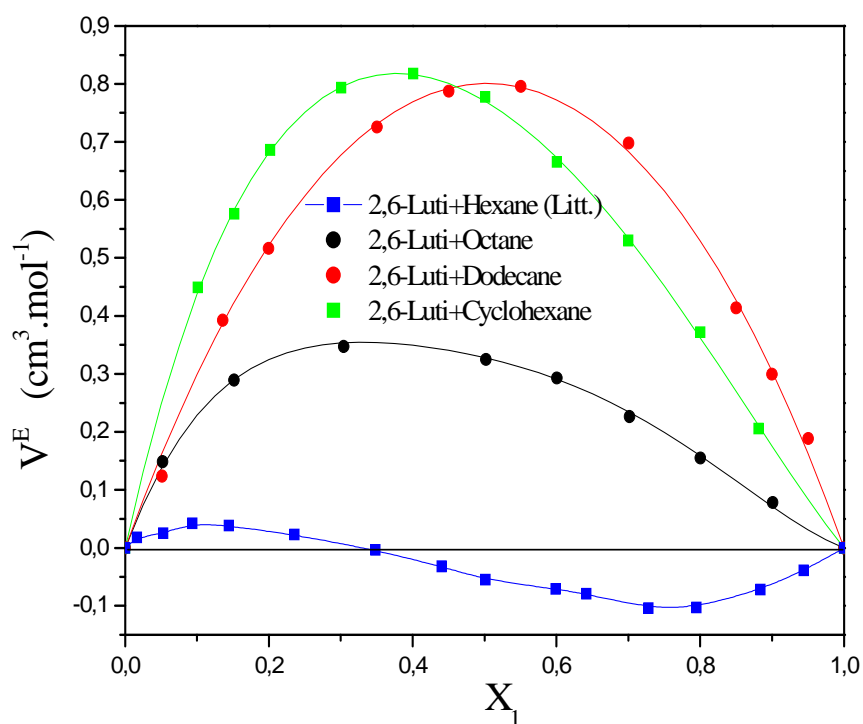
Systèmes T(K)	3,5-Lutidine + Dodecane		3,5-Lutidine + Cyclohexane	
	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha^E$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )
<u>293,15</u>	9,66	1,20	10,50	-1,78
<u>298,15</u>	9,71	1,30	10,56	-1,78
<u>303,15</u>	9,76	1,33	10,61	-1,89
<u>308,15</u>	9,98	1,23	10,67	-1,90
<u>313,15</u>	9,85	1,27	10,72	-2,01
<u>318,15</u>	9,90	1,30	10,78	-2,02



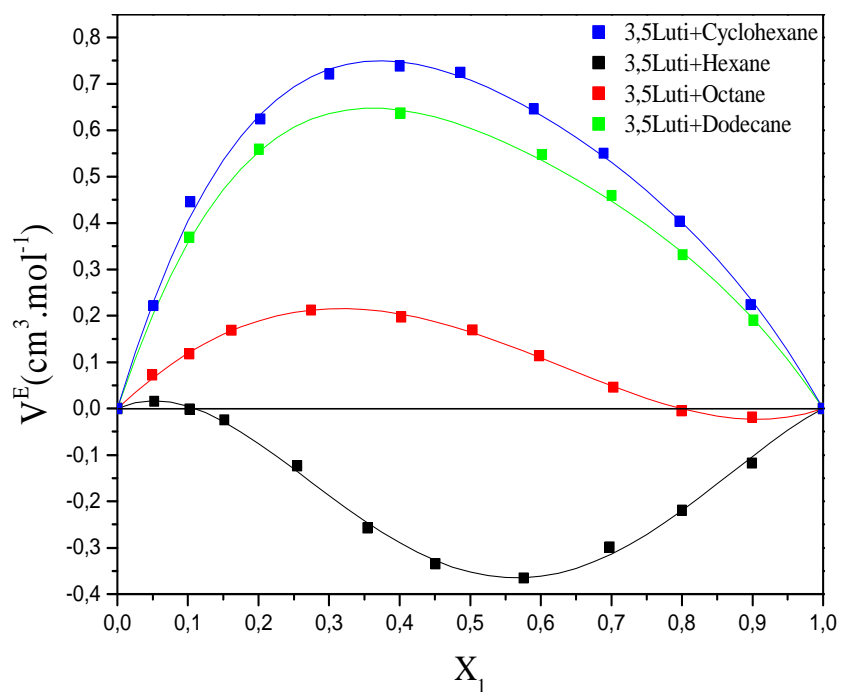
**Figure 1 :** mélange binaires 2,6-Lutidine (1) + Octane (2) à 298,15 K



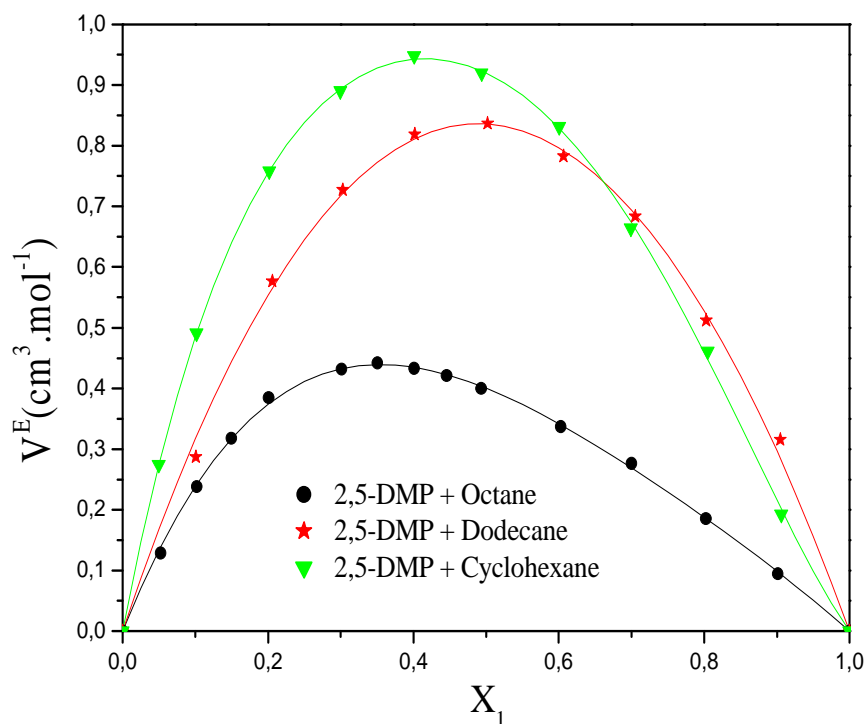
**Figure 2 :** mélange binaires 2-Méthylpyrazine (1) + Cyclohexane (2) à 298,15 K



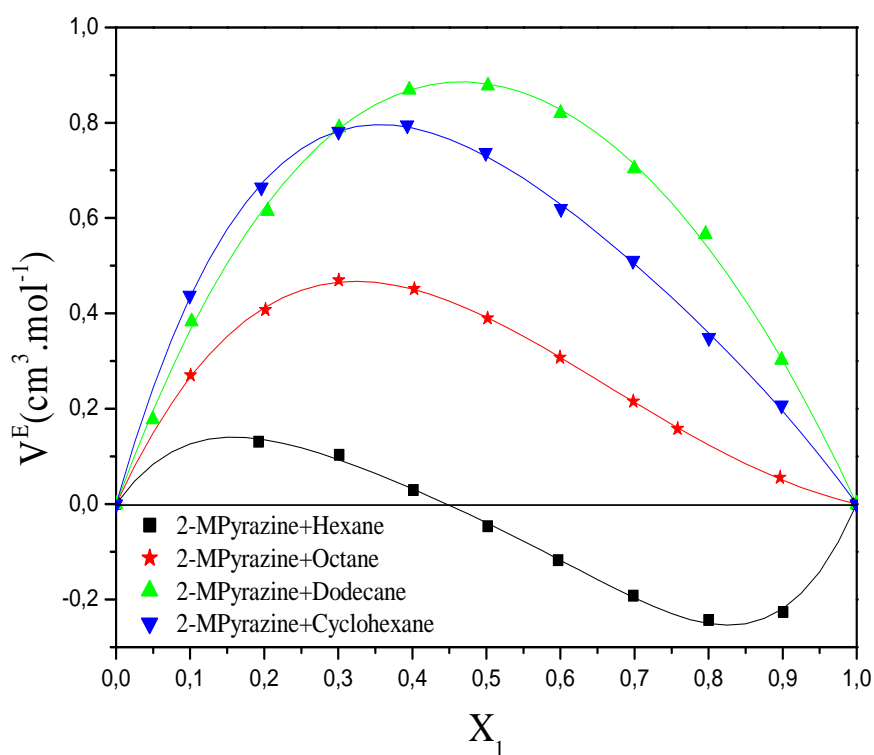
**Figure 3:** mélanges binaires 2,6-Lutidine (1) + Hexane ; Octane ; Dodecane ; Cyclohexane  
à 298,15 K.



**Figure 4:** mélanges binaires 3,5-Lutidine (1) + Cyclohexane ; Hexane ; Octane ; Dodecane  
à 298,15 K.



**Figure 5:** mélanges binaires 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Octane ; Dodecane ; Cyclohexane à 298,15 K.



**Figure 6:** mélanges binaires 2-Méthylpyrazine (1) + Hexane ; Octane ; Dodecane ; Cyclohexane à 298,15 K.

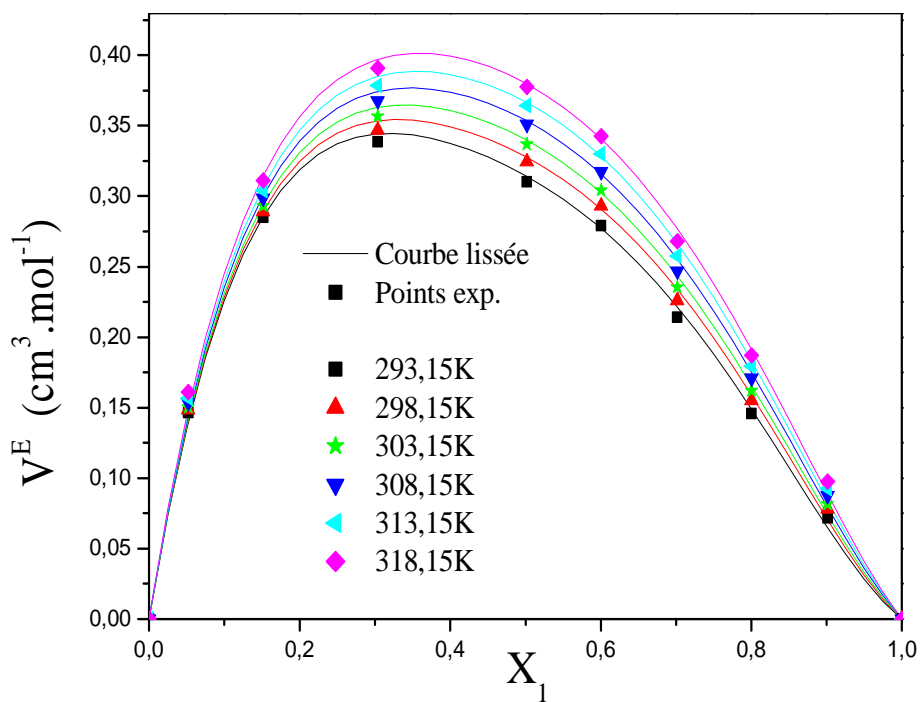


Figure 7 : mélange binaire 2,6-Lutidine (1) + Octane [293,15k - 318,15k].

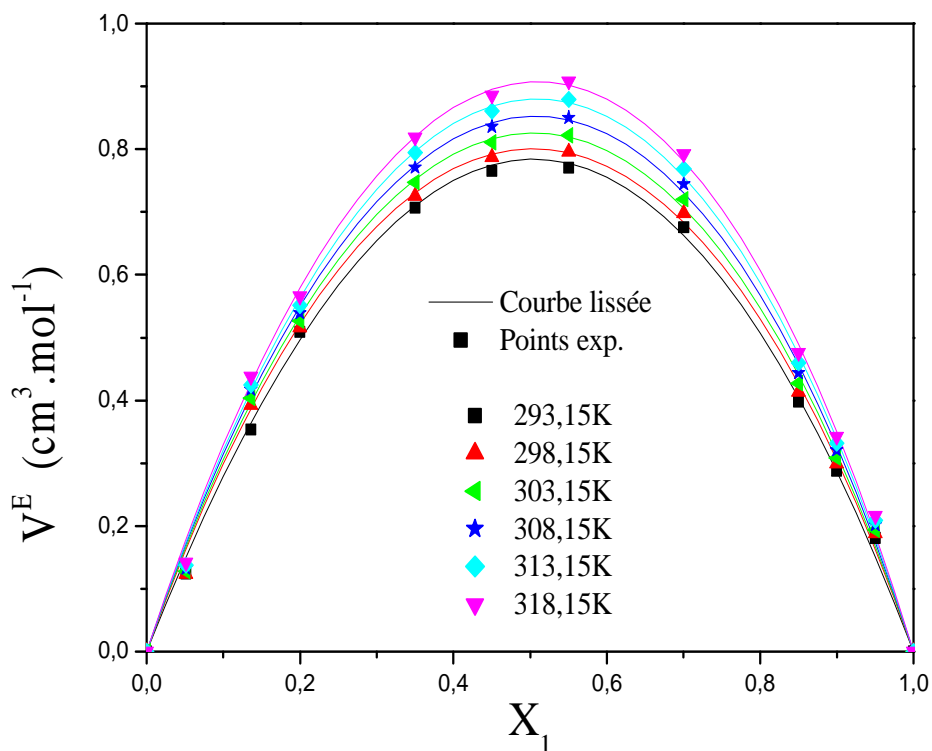


Figure 8 : mélange binaire 2.6-Lutidine (1) + Dodecane [293.15K – 318.15K].

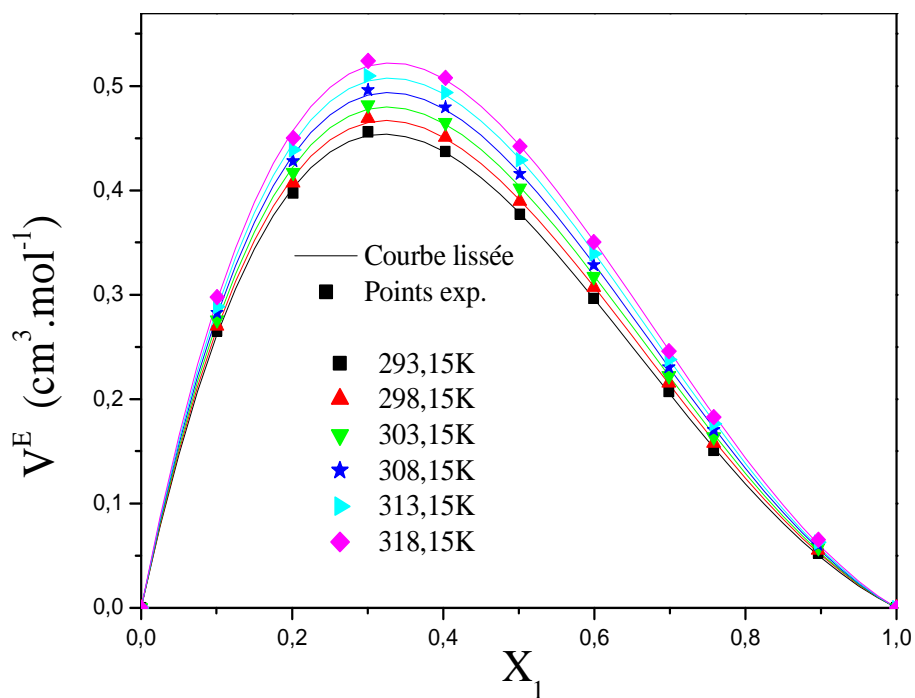


Figure 9 : mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Octane (2) [293,15k - 318,15k]

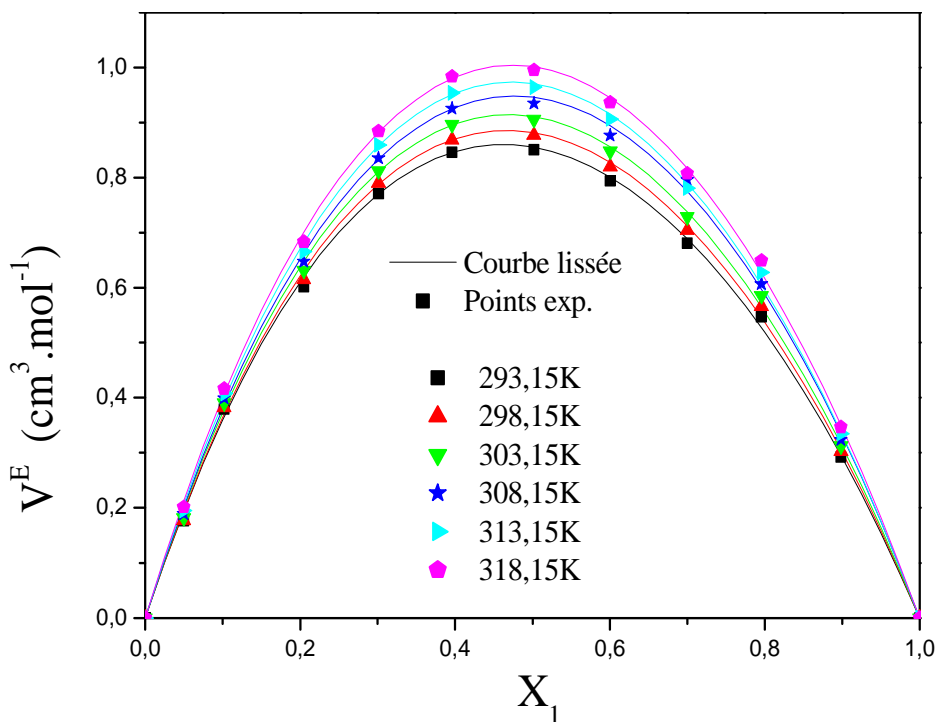
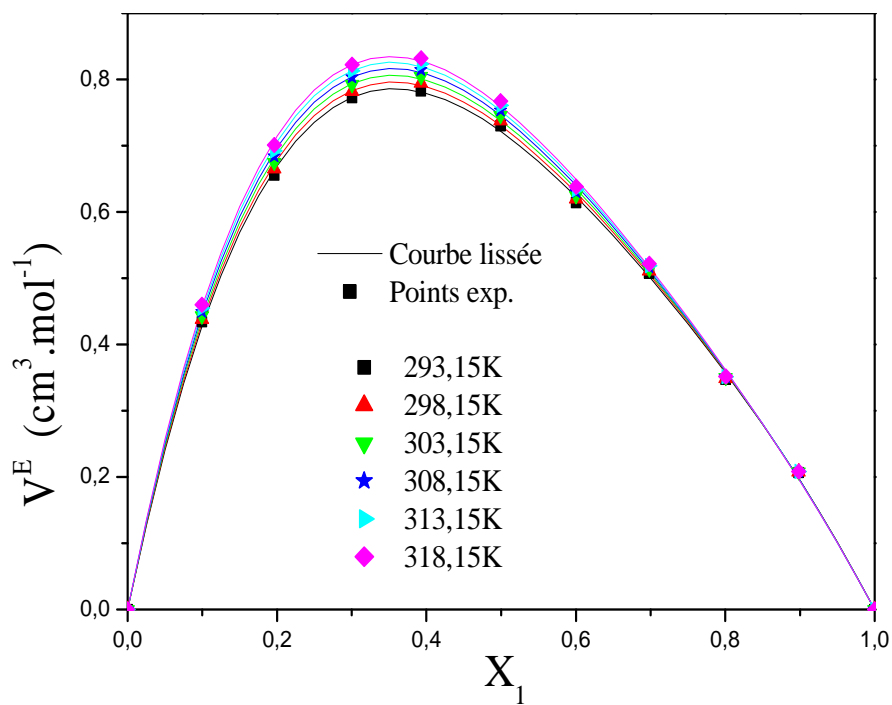
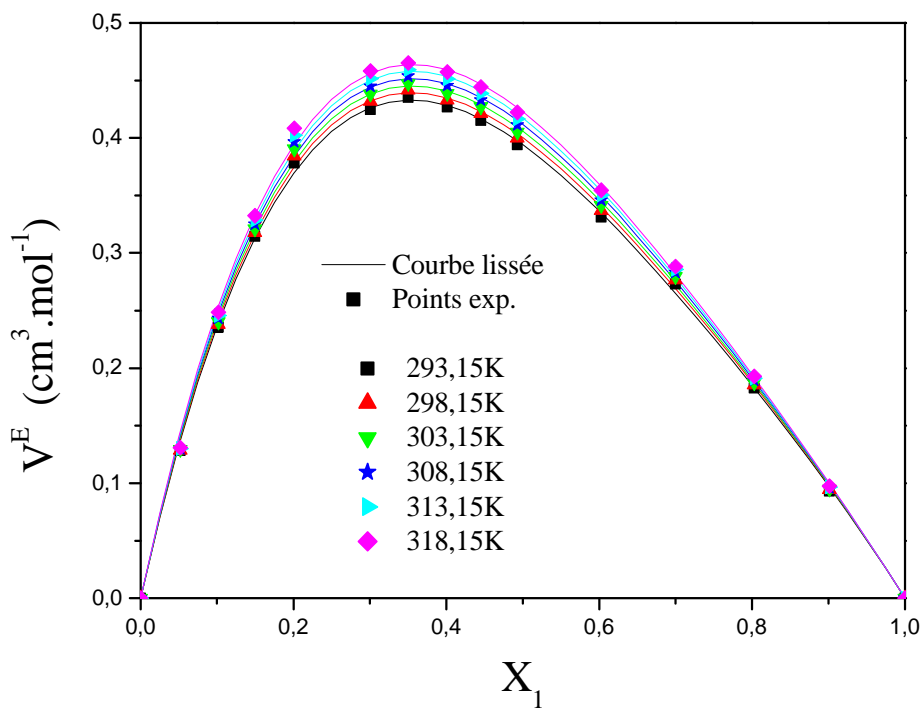


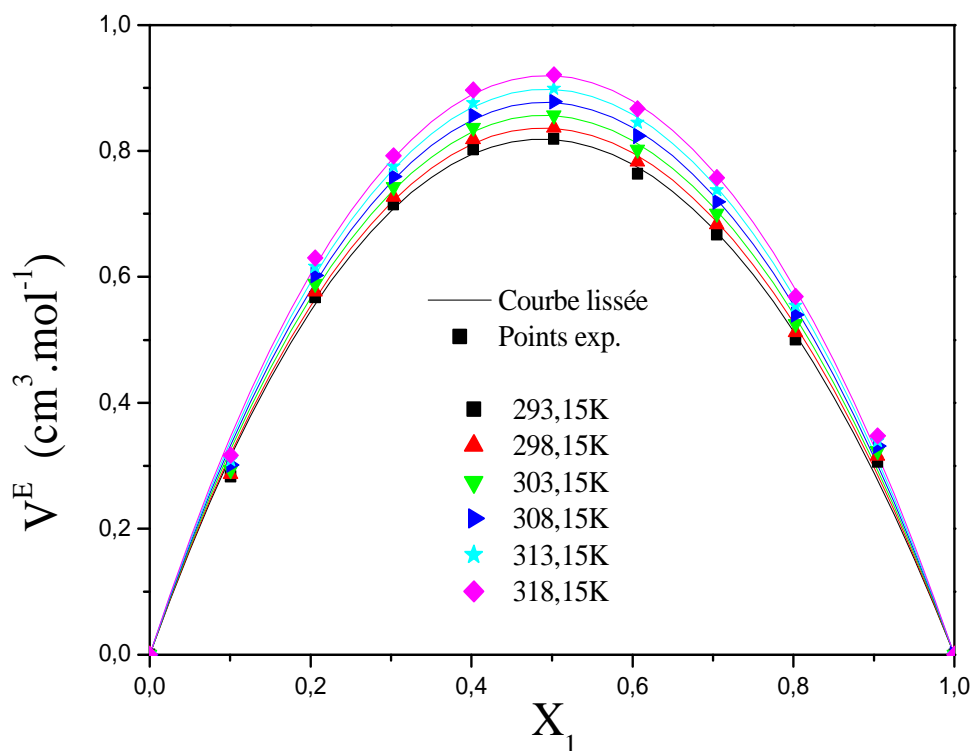
Figure 10 : mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Dodecane [293.15K – 318.15K].



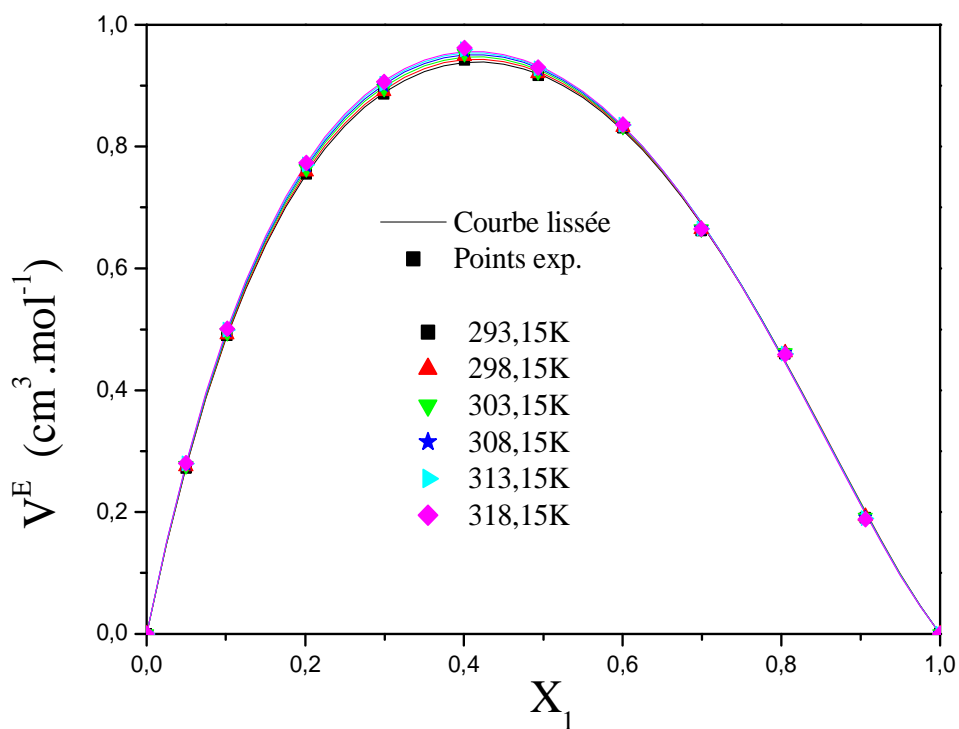
**Figure 11** : mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + Cyclohexane [293.15K – 318.15K].



**Figure 12** : mélange binaire 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Octane (2) [293.15K – 318.15K].



**Figure 13 :** mélange binaire 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Dodecane [293.15K – 318.15K].



**Figure 14:** mélange binaire 2,5-Diméthylpyrazine (1) + Cyclohexane (2) [293.15K – 318.15K].

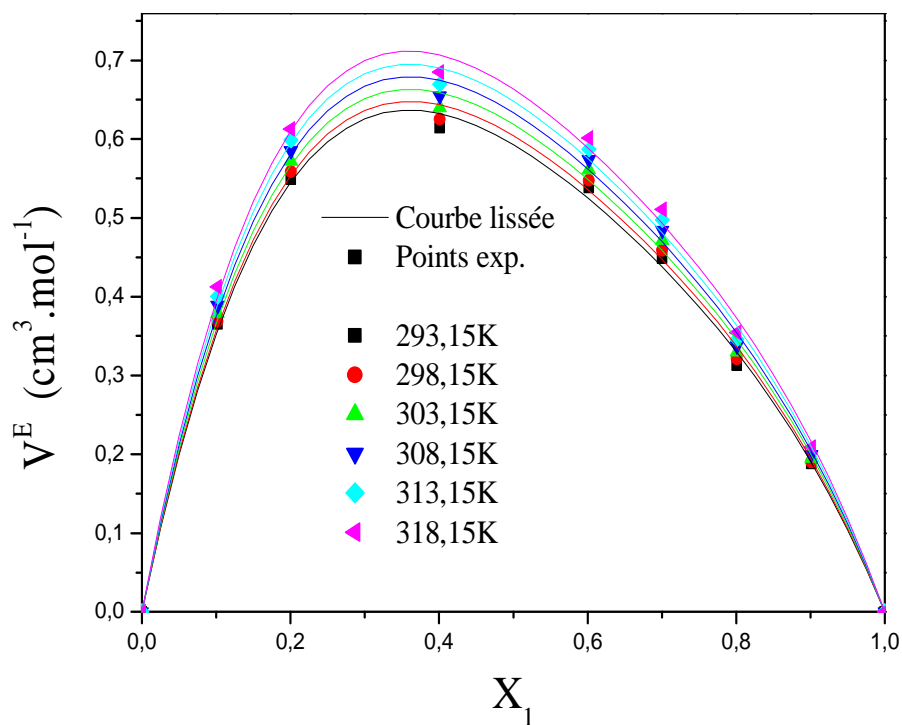


Figure 15 : mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Dodecane [293.15K – 318.15K].

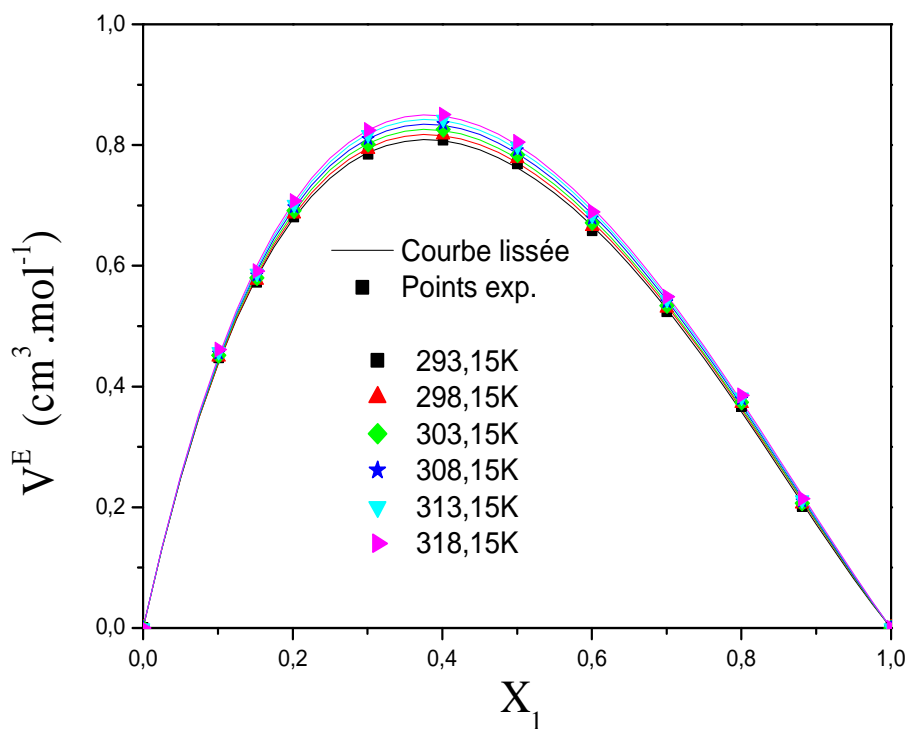
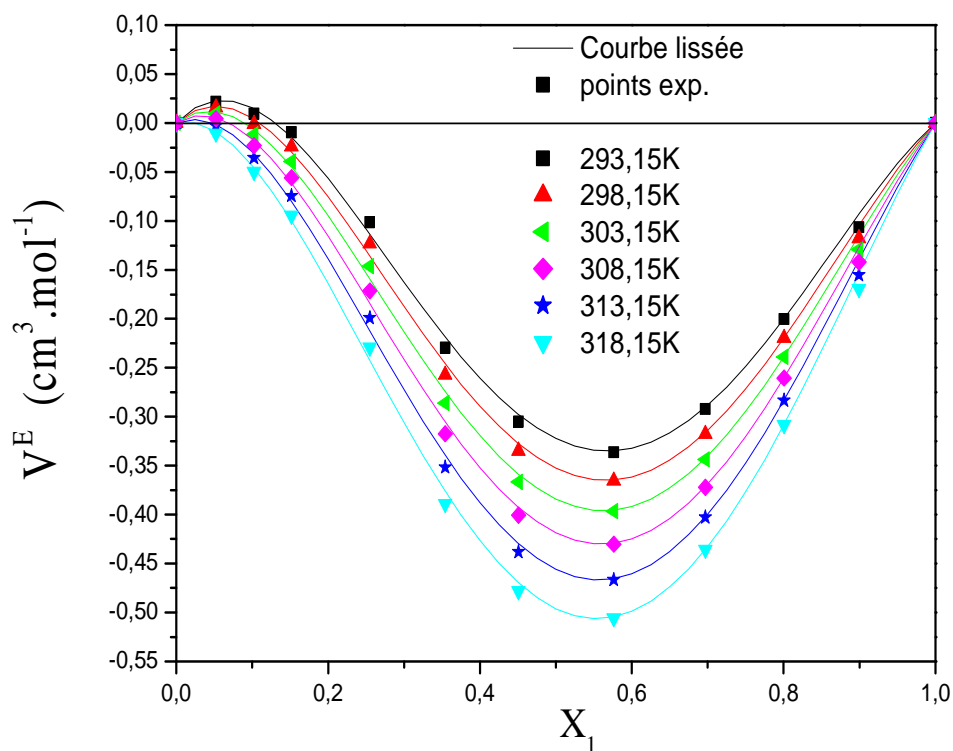
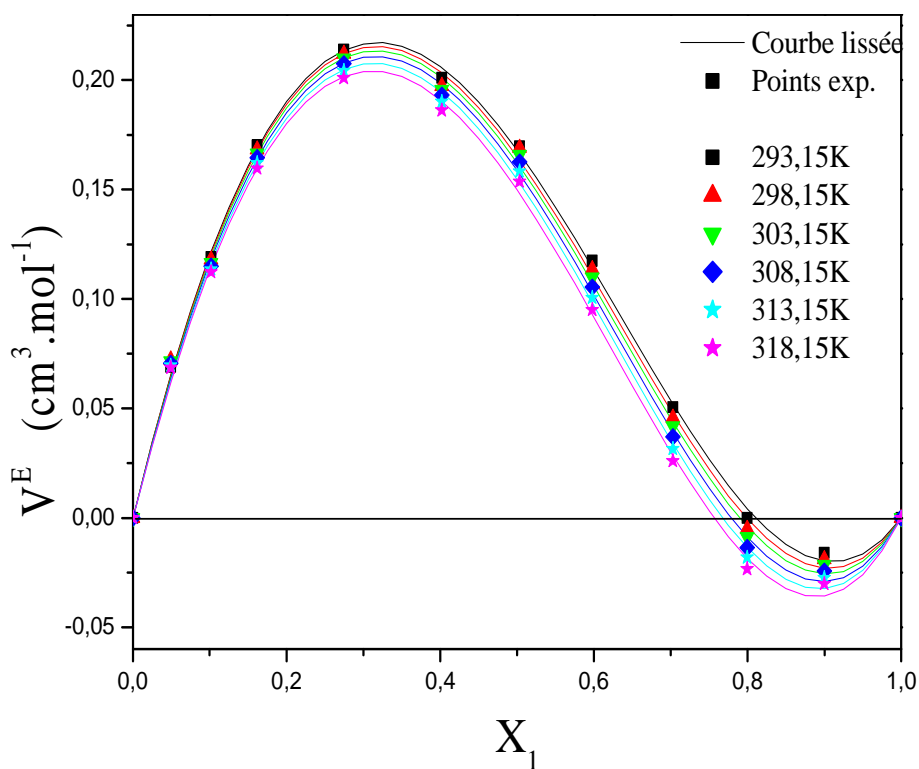


Figure 16 : mélange binaire 2.6-Lutidine (1) + Cyclohexane [293.15K – 318.15K].



**Figure 17 :** mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + hexane [293.15K – 318.15K].



**Figure 18 :** mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Octane [293.15K – 318.15K].

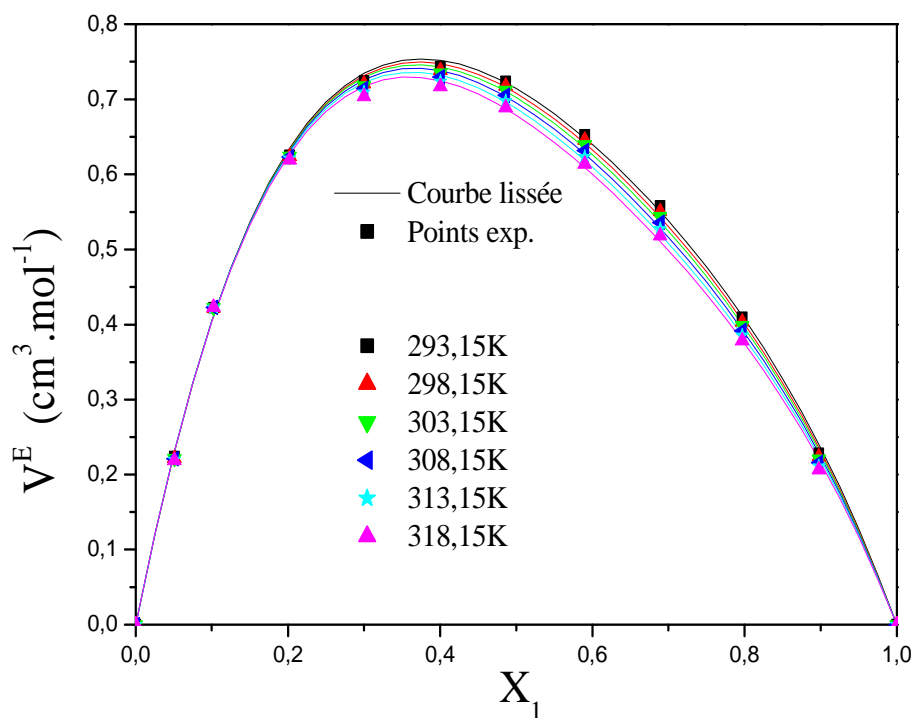


Figure 19 : mélange binaire 3,5-Lutidine (1) + Cyclohexane [293.15K – 318.15K].

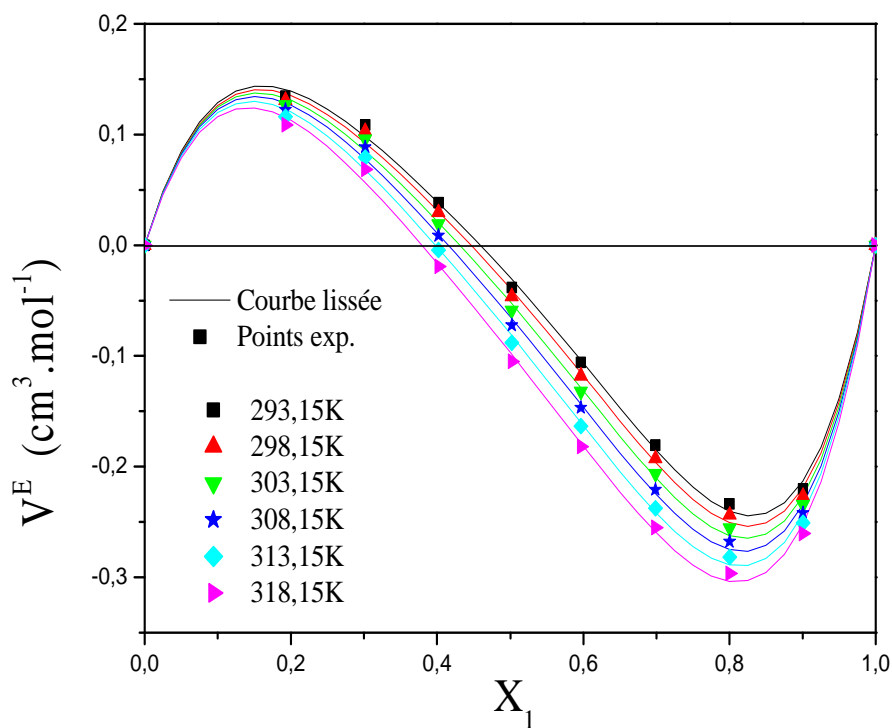
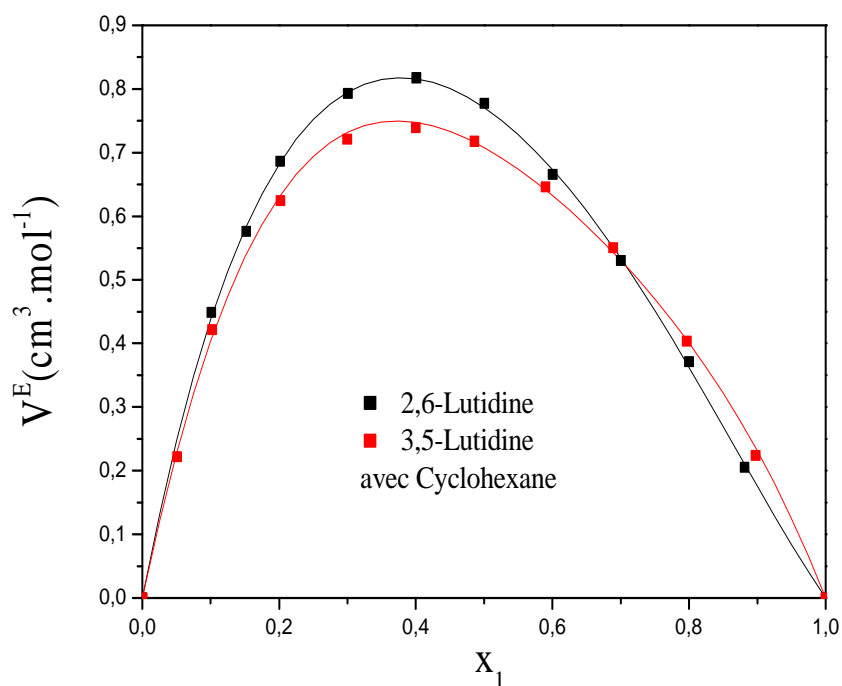
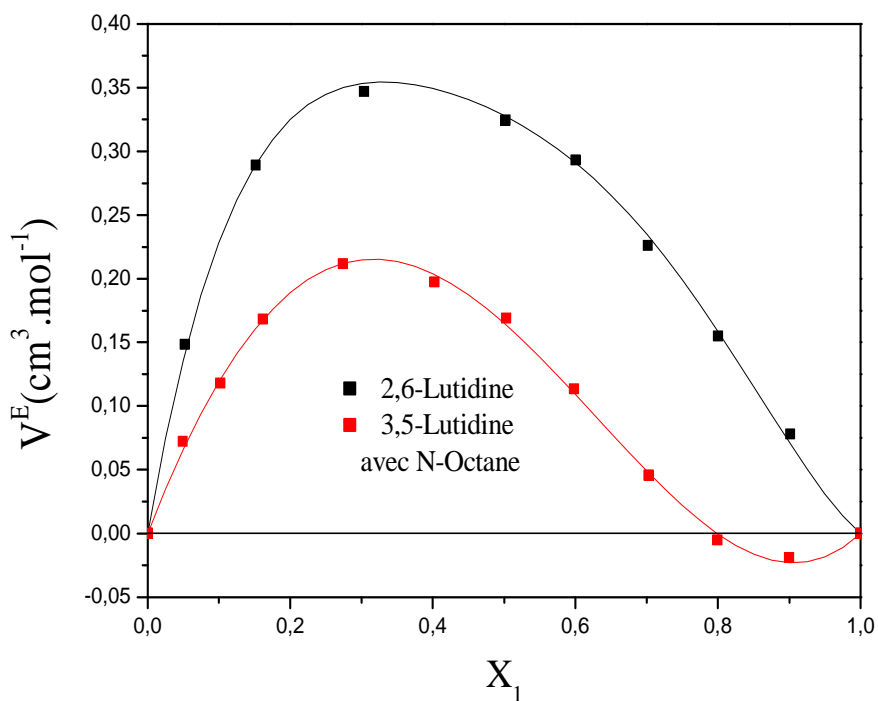


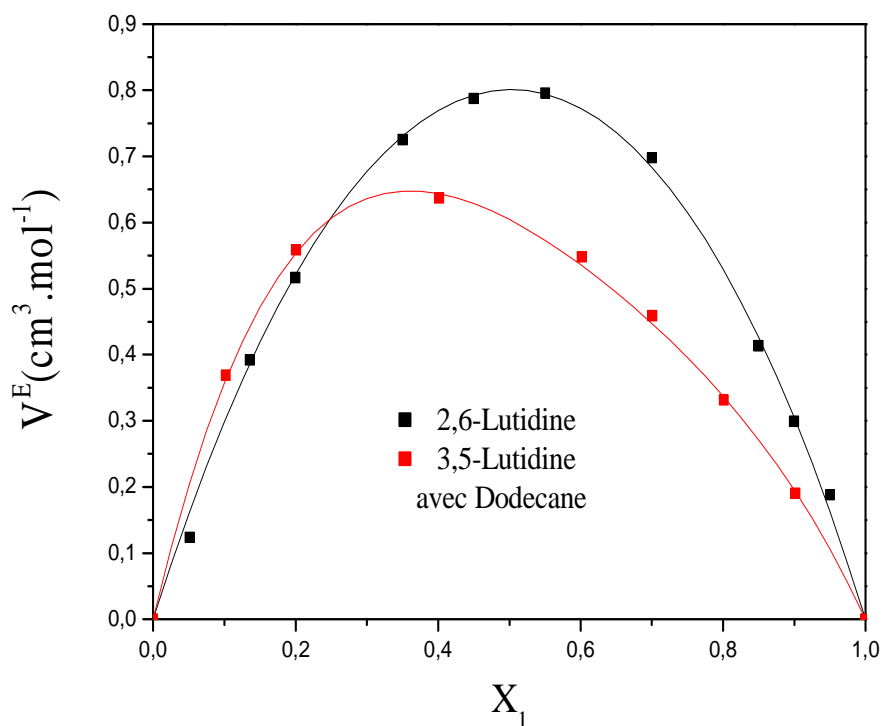
Figure 20 : mélange binaire 2-Méthylpyrazine (1) + hexane [293.15K – 318.15K].



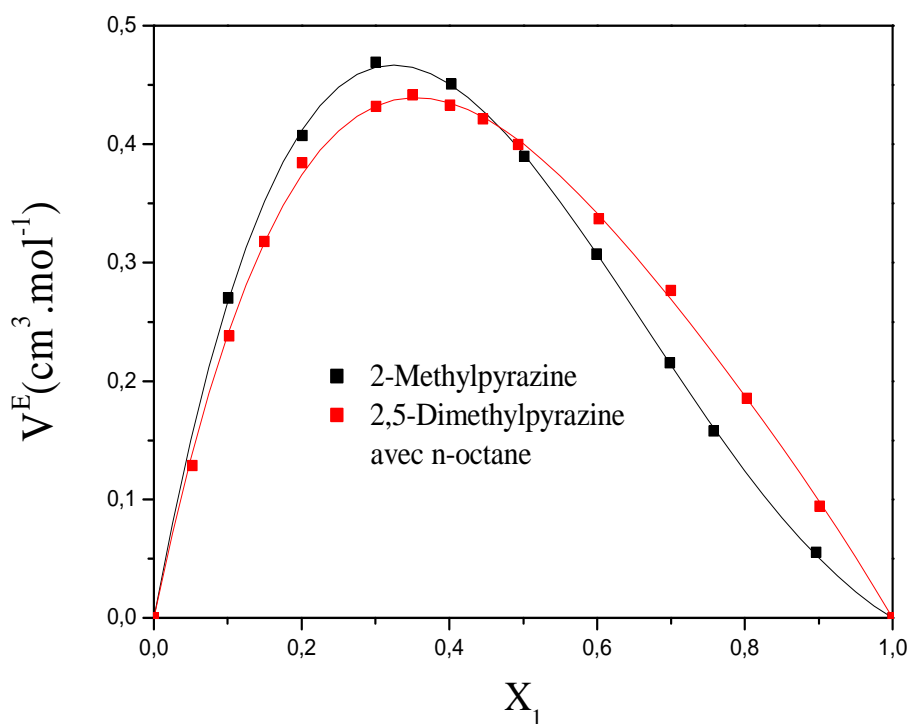
**Figure 21** : mélanges binaires 2,6-Lutidine ; 3,5-Lutidine (1) + **Cyclohexane** (2) à 298,15 K



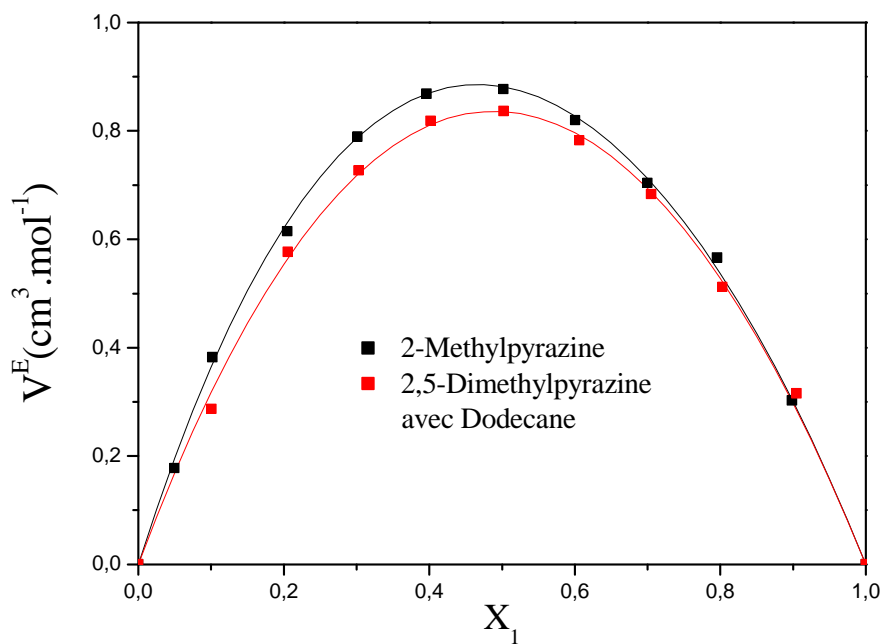
**Figure 22** : mélanges binaires 2,6-Lutidine ; 3,5-Lutidine (1) + **Octane** (2) à 298,15 K



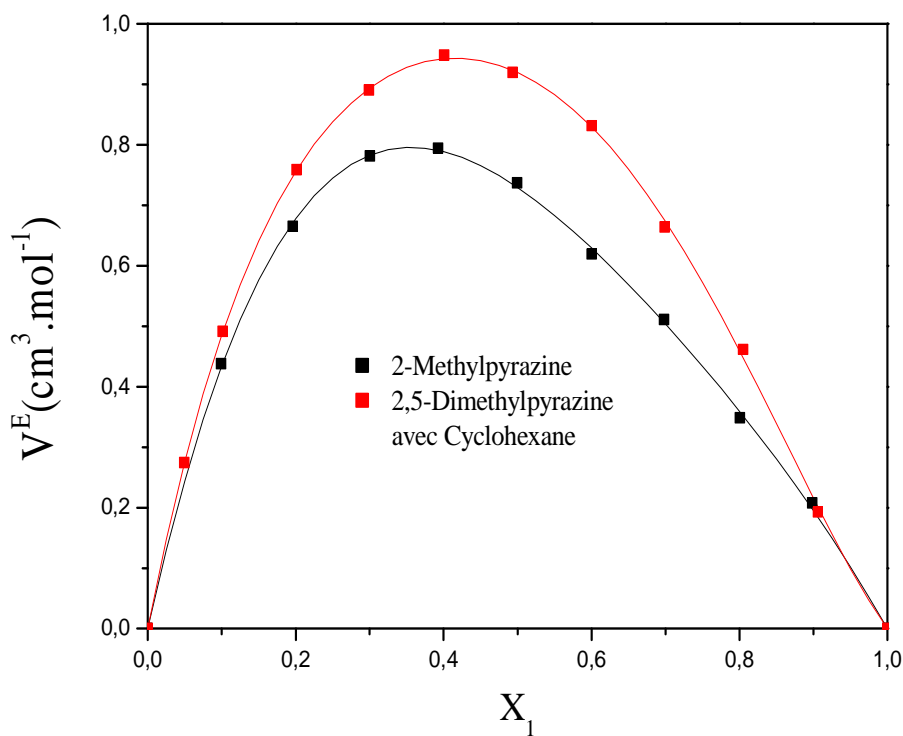
**Figure 23:** mélanges binaires 2,6-Lutidine ; 3,5-Lutidine (1) + **Dodecane** (2) à 298,15 K



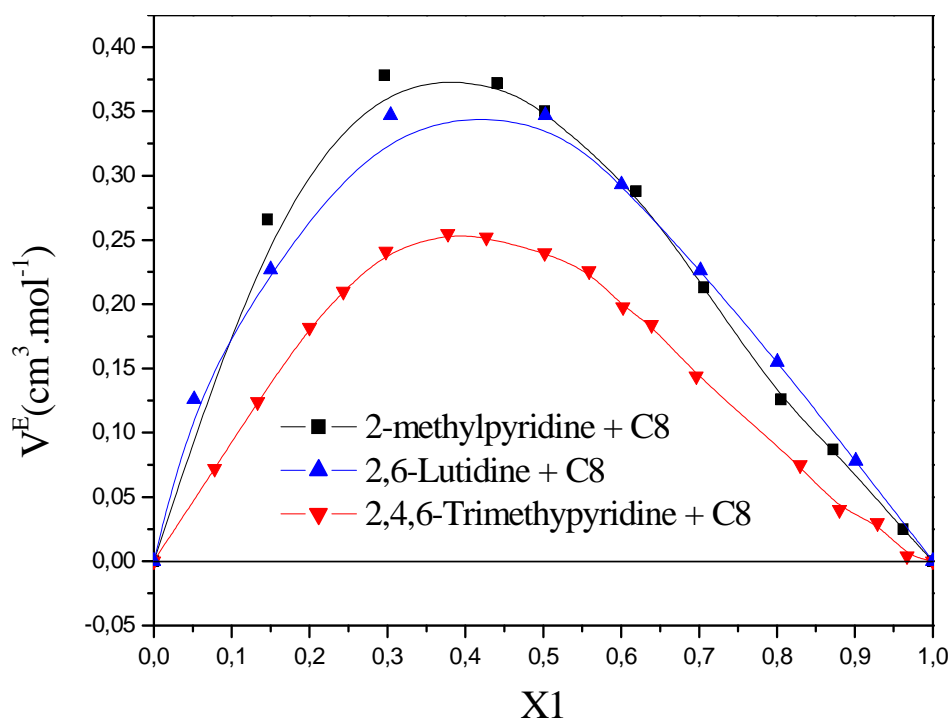
**Figure 24 :** mélanges binaires 2-Méthylpyrazine ; 2,5-Diméthylpyrazine (1) + **Octane** (2) à 298,15 K



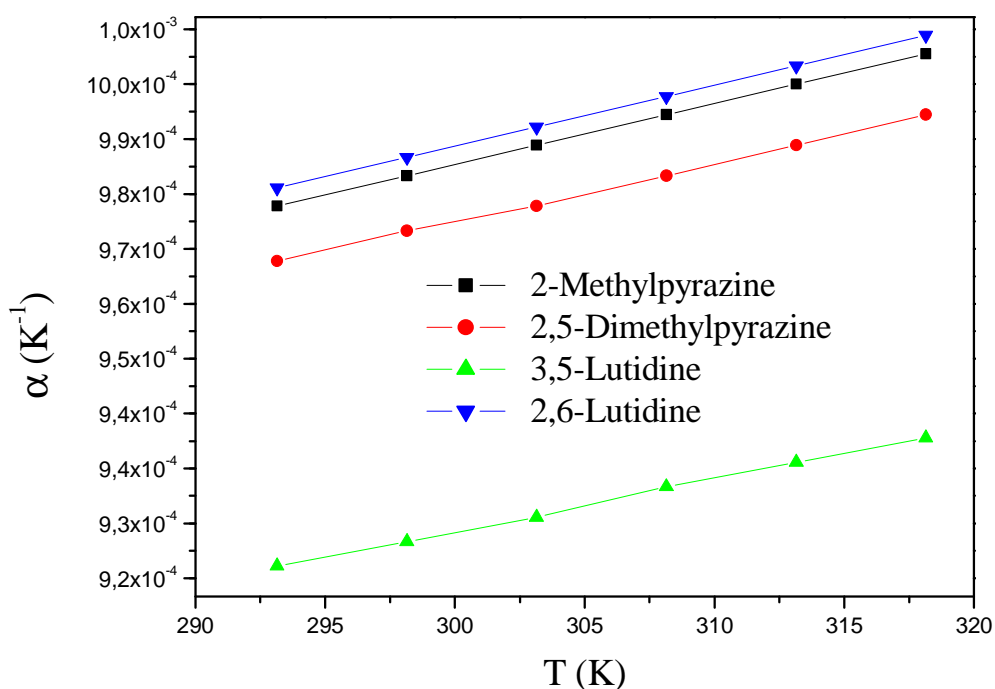
**Figure 25:** mélanges binaires 2-Méthylpyrazine ; 2,5-Diméthylpyrazine (1) + **Dodecane** (2) à 298,15 K



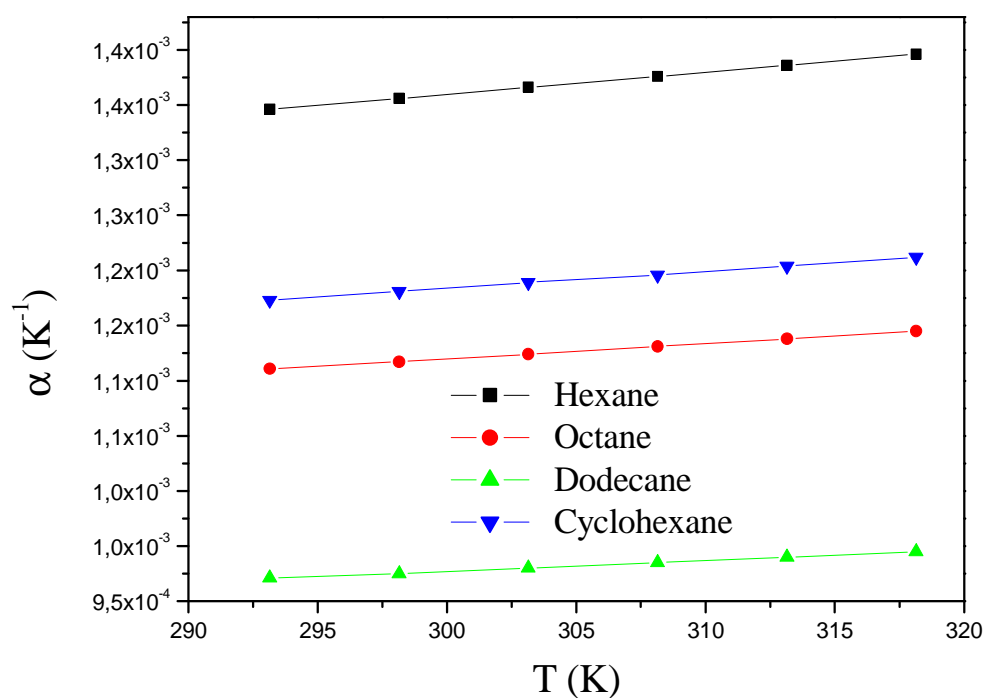
**Figure 26:** mélanges binaires 2-Méthylpyrazine ; 2,5-Diméthylpyrazine (1) + **Cyclohexane** (2) à 298,15 K



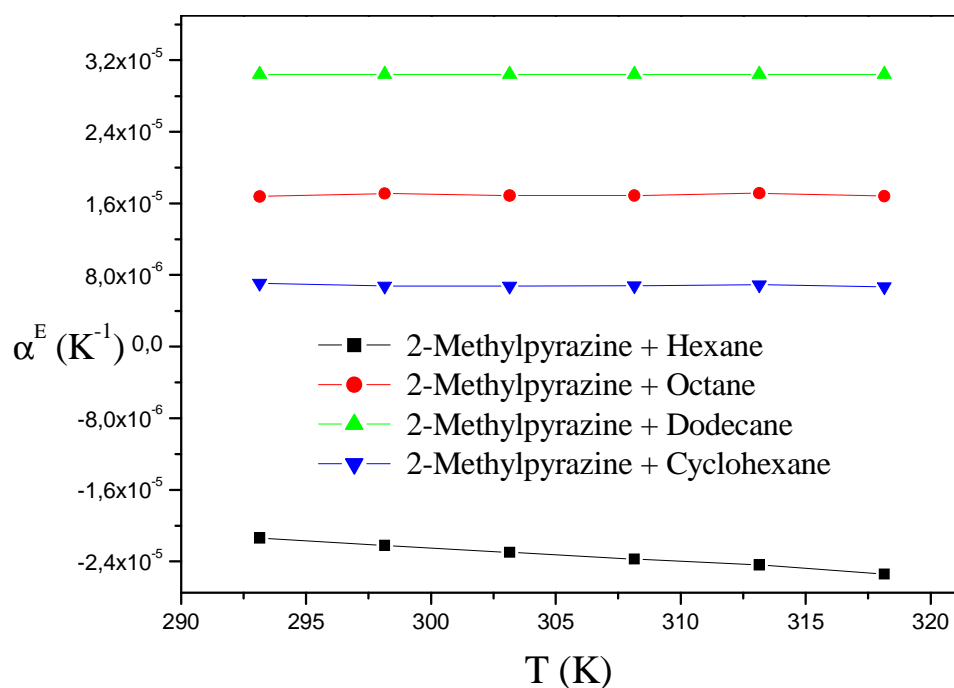
**Figure 27:** mélanges binaires 2,6-Lutidine + Octane (Exp.) ; (2-Méthylpyridine, 2, 4,6-Triméthylpyridine) (1) + Octane (2) (Litt.) à 298,15 K



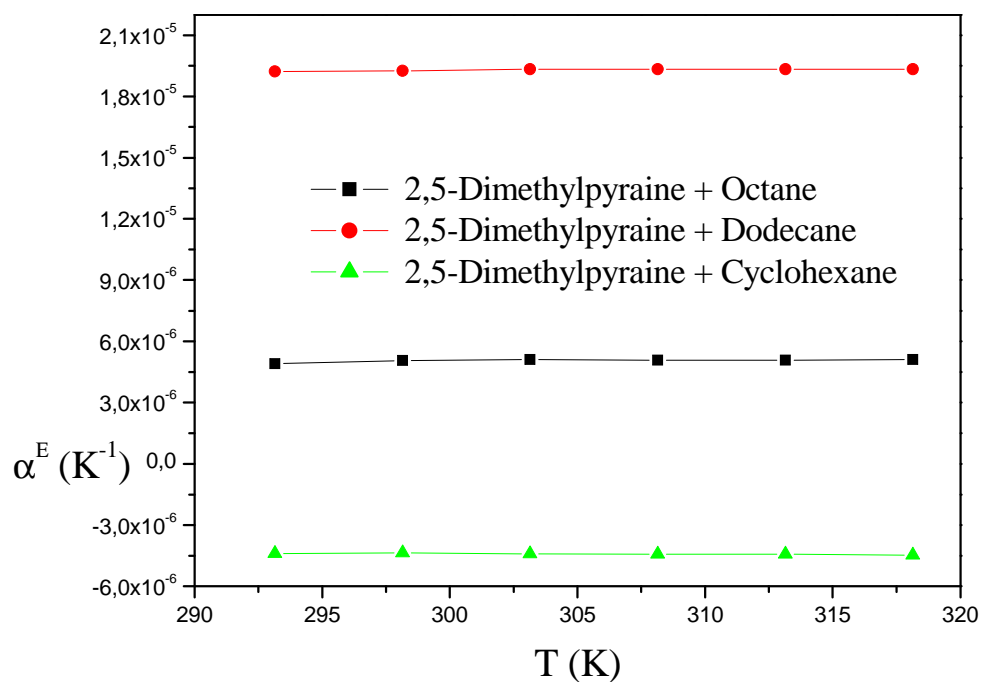
**Figure 28:** Coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ) de 2-Méthylpyrazine, 2,5-Diméthylpyrazine, 3,5-Lutidine, 2,6-Lutidine.



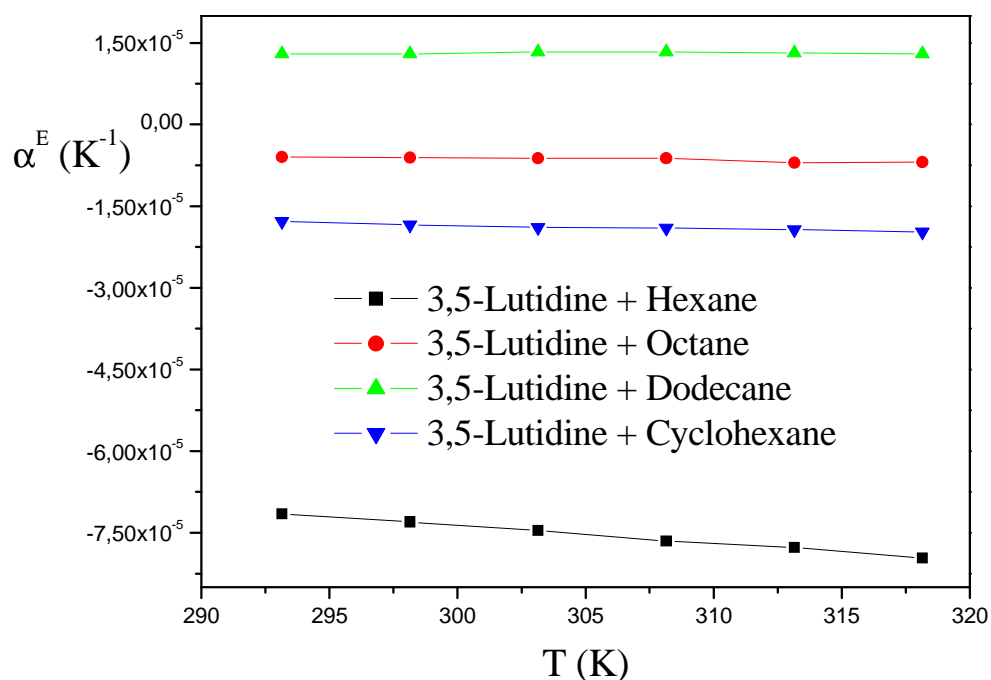
**Figure 29:** Coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ) de Hexane, Octane, Dodecane et Cyclohexane



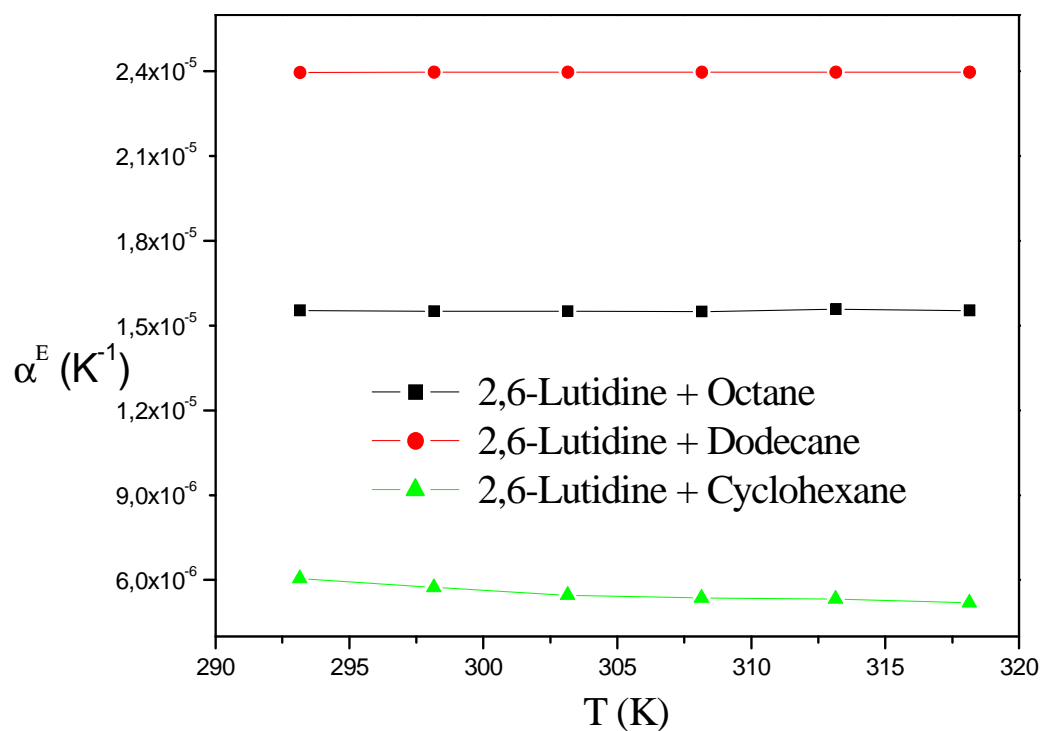
**Figure 30 :** coefficient d'expansion thermique d'excès ( $\alpha^E$ ) des mélanges 2-Méthylpyrazine avec respectivement Hexane, Octane, Dodecane et Cyclohexane à différentes températures.



**Figure 31:** coefficient d'expansion thermique d'excès ( $\alpha^E$ ) des mélanges 2,5-DMP avec respectivement Octane, Dodecane et Cyclohexane à différentes températures.



**Figure 32:** coefficient d'expansion thermique d'excès ( $\alpha^E$ ) des mélanges 3,5-Lutidine avec respectivement Hexane, Octane, Dodecane et Cyclohexane à différentes températures.



**Figure 33:** coefficient d'expansion thermique d'excès ( $\alpha^E$ ) des mélanges 2,6-Lutidine avec respectivement Octane, Dodecane et Cyclohexane à différentes températures.

## 1-6 Discussion et conclusion :

Les figures (1,2) montrent que nos valeurs expérimentales, des mélanges binaires 2-Méthylpyrazine (1) + Cyclohexane (2) et 2,6-Lutidine (1) + Octane (2) à 298,15 K, sont en bon accord avec la littérature. Il n'y a pas de valeurs de comparaison pour les autres binaires, ce qui rend le travail original.

L'examen de nos résultats montre que les volumes molaires d'excès sont positifs pour la majorité des mélanges étudiés, exceptés pour ceux formés avec l'hexane où apparaît la forme S, spécifique des solutions associées, (figures 3,4 et 6).

Nous avons également relevé que la forme S disparaît et que le  $V^E$  augmente lorsque la longueur de la chaîne augmente (figures 3-6). Ceci est probablement dû à la dispersion importante de l'alcane devant l'association du noyau aromatique azoté.

Les figures (7-17) montrent que les volumes d'excès augmentent avec la température, cette évolution n'est pas observée pour les mélanges binaires suivants : 3,5-Lutidine + octane + cyclohexane, figures (18, 19) et le mélange binaire méthylpyrazine + hexane (figure 20).

Nous constatons que le volume molaire d'excès est affecté par le nombre et la position des radicaux méthyles  $\text{CH}_3$  autour de l'azote, du noyau aromatique mono azoté (pyridine), di azoté (pyrazine) figures (21-27). Cette même évolution a été déjà observée pour les enthalpies de mélanges  $H^E$  [10,11].

## **Chapitre II**

### **Partie Théorique**

II-1 : Introduction

II-2 Modèle de mélange liquide. Fonction de partition

II-3 : Equation d'état

II 4 : Paramètres caractéristiques des constituants purs.

II-5 : Paramètres caractéristiques des mélanges.

II-6 : Volume molaire d'excès

II-7 : Application aux mélanges réels

### II-1 : Introduction

Les mélanges des liquides organiques sont employés dans de nombreux procédés industriels, industrie des polymères, industrie pétrolière et pharmaceutique. L'étude de leurs interactions moléculaires est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés physicochimiques [2]. Ces interactions dépendent de facteurs structuraux résultant de la forme et de la taille des molécules.

La présence d'interactions au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité des propriétés thermodynamiques dont l'importance est directement liée à l'intensité de ces forces d'interactions. Il est possible d'évaluer, par un modèle, la contribution de ces forces. Pour élaborer ou optimiser les procédés chimiques, il est essentiel de disposer d'un nombre d'informations sur les propriétés thermodynamiques des systèmes concernés [2]. Les équilibres entre phases (équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide solide) et l'enthalpie de mélange ainsi que les propriétés volumétriques sont particulièrement très utiles dans la chimie-physique.

Pour la description des systèmes de composés multiples non-électrolytes, des équations d'état peuvent être appliquées en utilisant seulement des données expérimentales relatives aux binaires, cependant, ces données sont souvent manquantes. Dans tels cas des méthodes de contribution de groupes telles que UNIFAC (Fredenslund et al, 1975, 1977), le modèle du pseudo réseau rigide élaboré par GUGGENHEIM (1952) [4], développé par BARKER (1952) [5], et appliqué par KEHIAIAN (1978) [3,6-9] sous forme DISQUAC, peuvent être appliquées avec succès.

L'hypothèse de base de ces méthodes est de décrire les interactions entre les groupes constitutifs des composés du mélange considéré. Elles s'appuient aussi sur le fait que le nombre de composés chimiques est continuellement élevé tandis que celui de groupements fonctionnels, qui peuvent être des atomes ou groupes d'atomes, est très petit.

Donc, si on suppose qu'une propriété physique d'un fluide est la somme de contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, nous obtenons une possible technique de corrélation des propriétés d'un nombre large de fluides dans les termes d'un très petit nombre de paramètres qui caractérise les contributions des groupes individuels.

Toute méthode de contribution de groupes est nécessairement approximative parce que la contribution d'un groupe donné dans une même molécule n'est pas nécessairement la même que dans une autre molécule ou dans un environnement différent.

Dans ce chapitre, nous exposons d'une manière explicite la théorie de FLORY [2, 14,15]. Elle a été d'abord développée pour les liquides, composés de molécules en chaîne, en introduisant le concept de PRIGOGINE de la division des degrés de liberté en degrés de liberté internes et externes. Suivant la théorie de PRIGOGINE [29], la chaîne est ainsi divisée en  $r$  segments. Dans le cas de la théorie de FLORY, le segment n'est pas explicitement défini. Le volume  $V^*$  de chaque segment est supposé à peu près égal pour les deux espèces en solution, ceci permet une extension de la théorie aux mélanges de petites molécules.

La théorie de FLORY telle qu'elle est développée dans ce chapitre, s'applique aux composés polaires, apolaires, et aux mélanges de composés polaires et apolaires.

**II-2 : Modèle de mélange liquide. Fonction de partition :**

Considérons, comme dans la théorie du réseau rigide, un mélange formé de  $N_i$  moles de molécules de type  $i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ), et soit  $N$  le nombre total de moles

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

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

$$X_i = N_i/N \quad (2.2.2)$$

Définissons également un (segment unité), une particule caractérisée uniquement par son volume molaire  $V_0^*$ , et sa surface molaire,  $A_0$ , le choix de cette particule est conventionnel. Le segment unité est d'habitude un groupement d'atomes, comme  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  ou une molécule, comme  $\text{CH}_4$ , auquel on associe les grandeurs  $V_0^*$  et  $A_0$ , estimées en tenant compte de la géométrie de la particule.

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

Ainsi le rapport

$$r_i = V_i^*/V_0^* \quad (2.2.3)$$

Défini le volume relatif ou le nombre de segment d'une molécule  $i$ .

Associations maintenant à ce segment, à chaque constituant  $i$ , ainsi qu'au mélange, les volumes molaires,  $V_0^*$ ,  $V_i^*$  et  $V^*$ , que nous appelons à présent, volumes molaires propres, rigides ou caractéristiques.

$$\text{Avec} \quad r = \sum_i r_i X_i \quad (2.2.4)$$

$$r = V^*/V_0^* \quad (2.2.5)$$

Ou

$$V^* = \sum_i X_i V_i^* \quad (2.2.6)$$

est le volume molaire rigide du mélange.

La fraction de volume,  $\varphi_i$ , du constituant  $i$  est définie par la relation :

$$\varphi_i = r_i X_i / r \quad (2.2.7)$$

Le rapport

$$q_i = A_i / A_0 \quad (2.2.8)$$

Définit la surface relative totale du constituant  $i$ .

En dehors des volumes caractéristiques, nous prendrons maintenant en considération les volumes molaires réels des constituants purs,  $V_i$  ainsi que le volume molaire réel,  $V$  du mélange. Nous définissons le volume molaire réel d'un segment de constituant pur  $i$ ,  $V_{0i}$ , et du mélange,  $V_0$ , par des relations analogues à celles précédentes, éqs. (2.2.3) et (2.2.4), à savoir

$$r_i = V_i / V_{0i} \quad (2.2.9)$$

et

$$r = V / V_0 \quad (2.2.10)$$

Contrairement à  $V_0^*$ , qui est une constante,  $V_0$  dépend de la nature des constituants et de l'état du système ( $P$ ,  $T$  et, pour les mélanges, composition).

Les rapports

$$\tilde{V}_i = V_{0i} / V_0^* = V_i / V_1^* \quad (2.2.11)$$

$$\tilde{V} = V_0 / V_0^* = V / V^* \quad (2.2.12)$$

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

En effet, une des particularités de la théorie de FLORY, et de tenir compte du fait que le volume molaire réel,  $V$ , est plus grand que le volume molaire propre,  $V^*$ , ce qui confère aux molécules un espace configurationnel plus grand que dans le modèle rigide, chaque segment dispose ainsi d'un "volume libre" égal à  $V_0 - V_0^*$ .

La fonction de partition a été construite en se référant aux cas des systèmes unidimensionnels, formés de particules identiques, rigides de longueur  $L^*$  et disposant d'un espace  $L$ . la théorie exacte conduit à une fonction de partition molaire du type (TONKS, 1936) [30].

$$\Omega \approx (L - L^*) \exp(-U/RT) \quad (2.2.13)$$

Où  $U$  est l'énergie configurationnelle molaire.

Il est impossible de construire une théorie aussi exacte et simple pour un système tridimensionnel. Par analogie à l'équation (2.2.13), on a simplement admis que la fonction de partition molaire du constituant  $i$  pur aurait la forme :

$$\Omega_i = g_i^* [\gamma (V_{0i}^{1/3} - V_0^{*1/3})^3]^{r_i} \exp\{-U_i/RT\} \quad (2.2.14)$$

L'expression (2. 2. 14) est identique à celle proposée par PRIGOGINE et COLL. (PRIGOGINE et aL. ,1953 ; PRIGOGINE, 1957) pour le modèle cellulaire des liquides.

La quantité  $\gamma (V_{0i}^{1/3} - V_0^{*1/3})$  est l'équivalent de  $L - L^*$ ,  $\gamma$  étant un simple facteur géométrique. Elle représente l'espace libre moyen par segment et par dimension.

On suppose que chaque segment du constituant  $i$  dispose dans chacune des trois dimensions d'un nombre moyen  $C_i$  de degrés de liberté intermoléculaires par mole. Le nombre de segments, donc du volume  $V_0^*$ , est choisi de telle manière que le nombre de degrés de liberté intermoléculaires par molécule,  $C_i / \mathcal{N}$ , ne dépasse pas l'unité. On tient ainsi compte, d'une manière forte simplifiée, du nombre de configurations dues au volume libre. Comme le reconnaissent les auteurs, on ne peut attacher aux grandeurs  $C_i$  qu'une signification semi quantitative.

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

L'équation (2. 2. 14) peut se généraliser facilement pour le cas des mélanges. La fonction de partition molaire s'écrit:

$$\Omega = g^* [\gamma V_0^* (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3]^{r c} \exp \{-U / RT\} \quad (2. 2. 15)$$

Ou

$$r c = \sum_i r_i c_i x_i \quad (2. 2. 16)$$

Et

$$c = \sum_i c_i \varphi_i \quad (2. 2. 17)$$

D'après FLORY,  $U$  est inversement proportionnel au volume  $V$ . ce que nous écrirons sous la forme :

$$\begin{aligned} U / U^* &= V^* / V \\ &= \tilde{V}^{-1} \end{aligned} \quad (2. 2. 18)$$

La quantité  $U^*$ , dans l'équation (2. 2. 18), est l'énergie caractéristique molaire du système que nous identifions à l'énergie configurationnelle molaire du réseau rigide, dans l'approximation zéro, définie par :

$$U^*/RT = \frac{1}{2} q(\varepsilon^*/RT) \quad (2.2.19)$$

$$\varepsilon^*/RT = \sum_s \alpha_s (\varepsilon_{ss}/RT) + \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t (\Delta\varepsilon_{st}/RT) \quad (2.2.20)$$

Avec 
$$U^* = Nq \varepsilon/2 \quad (2.2.21)$$

$U^*$  est définie comme l'énergie quand le système est comprimé à son volume propre, soit quand ( $v \approx v^*$ ),  $\varepsilon^*$  est l'énergie configurationnelle molaire par segment.

Pour les constituants purs,  $\varepsilon_i^*$  est donnée par :

$$\varepsilon_i^*/RT = \sum_s \alpha_{si} (\varepsilon_{ss}/RT) + \sum_{si} \sum_{ti} \alpha_s \alpha_t (\Delta\varepsilon_{st}/RT) \quad (2.2.22)$$

Avec  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon_{ss}$ ,  $\Delta\varepsilon_{st}$ ,  $\alpha_s$ ,  $\alpha_t$ , représentent respectivement, l'énergie configurationnelle molaire, énergie molaire d'interaction entre deux surfaces d'aire  $A_0$  de même type (ss), énergie d'interéchange, fraction de surface des surfaces de types s et t dans le système.

Soit  $q$  la surface de contact d'une particule et  $\varepsilon$  l'énergie d'interaction par unité de surface.

La surface totale de contact sera :

$$\frac{A}{2} = Nq/2 \quad (2.2.23)$$

Ce qui nous mène à déterminer facilement l'énergie d'interéchange  $U^*$  par la relation (2.2.21).

Notons que 
$$\sum_i \alpha_{si} = 1 \quad \sum_s \alpha_s = 1 \quad (2.2.24)$$

Et 
$$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i \quad (2.2.25)$$

Avec  $\xi_i$  la fraction de surface du constituant  $i$ .

$q$  est la surface relative (moyenne) d'une molécule du système ou la surface relative du système définie par :

$$\begin{aligned} q &= \sum_i A_i N_i / A_0 N \\ &= \sum_i q_i X_i \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

Dans l'exponentielle de l'équation (2. 2. 15), nous mettrons donc

$$U / RT = (U^* / RT) \tilde{V}^{-1} \quad (2. 2. 27)$$

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

$$- U^* / RT^* = r c \quad (2. 2. 28)$$

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

$$\tilde{T} = T / T^* \quad (2. 2. 29)$$

La température réduite  $\tilde{T}$  est définie comme le rapport de l'énergie thermique des degrés de liberté externes à l'énergie d'interaction :

Pour exprimer  $\Omega$ , eq. (2. 2. 15) entièrement en fonction des variables réduites,  $\tilde{V}$ , et  $\tilde{T}$ ,

$$\Omega = g^* [\gamma (\tilde{V}^{1/3} - 1)^3]^{rc} \exp \{r c \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1}\} \quad (2. 2. 30)$$

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

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

En particulier

$$U_i / RT = (U_i^* / RT) \tilde{V}_i^{-1} \quad (2. 2. 31)$$

$$-U_i^* / RT_i^* = r_i c_i \quad (2. 2. 32)$$

Où  $U_i^*$  est donnée par les équations (2.2.19) et (2.2.20).

**II-3 : Equation d'état :**

A partir de la fonction de partition réduite, éq. (2. 2. 30) nous pouvons déduire une équation d'état réduite, ayant la même forme pour un mélange et un constituant pur. En effet, on sait que la pression, P, est donné par

$$\begin{aligned} PV/RT &= -V[\delta(F/RT)/\delta V]_{T,N_i} \\ &= V(\delta \ln \Omega / \delta V)_{T, N_i} \end{aligned} \quad (2. 2. 33)$$

Ou F est l'énergie libre configurationnelle molaire, nous savon que F est liée à la fonction de partition  $\Omega$ .

$$F = -RT \ln \Omega \quad (2. 2. 34)$$

Et que la pression P peut être calculée à partir de F.

$$P = -\frac{\delta F}{\delta V} = R T \frac{\delta \ln \Omega}{\delta V} \quad (2.2. 35)$$

On a aussi

$$\ln \Omega = \ln g^* + Nrc(\ln \gamma + \ln V^*) + 3Nrc \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) + Nrc/\tilde{V}\tilde{T} \quad (2. 2. 36)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\delta \tilde{V}} = \frac{Nrc}{\tilde{V}} \left( \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \right) \quad (2. 2. 37)$$

Finalement on a la pression P en fonction du volume réduit :

$$P = \frac{rcRT}{V^*\tilde{V}} \left( \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \right) \quad (2. 2. 38)$$

En vertu de l'équation (2. 2. 12), et

$$PV/RT = \tilde{V} (\delta \ln \Omega / \delta \tilde{V})_{T, Ni} \quad (2. 2. 39)$$

Pour arriver à une équation d'état réduite, nous définissons encore une pression caractéristique,  $P^*$ , comme le rapport entre l'énergie configurationnelle caractéristique,  $-U^*$ , éq (3. 2. 28) et le volume caractéristique,  $V^*$ , soit

$$\begin{aligned} P^* V^*/RT^* &= -U^*/RT^* \\ &= r c \end{aligned} \quad (2. 2. 40)$$

et, pour le constituant pur  $i$ ,

$$\begin{aligned} P_i^* V_i^* / RT_i^* &= -U_i^* / RT_i^* \\ &= r_i c_i \end{aligned} \quad (2. 2. 41)$$

Avec

$$\tilde{P} = P/P^* \quad (2. 2. 42)$$

Comme définition de la pression réduite nous pouvons écrire l'équation (2. 2. 39) sous une forme réduite.

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{r c} (\delta \ln \Omega / \delta \tilde{V})_{\tilde{T}, Ni} \quad (2. 2. 43)$$

On trouve bien que  $U$  est donnée par l'équation (2. 2. 27), à condition que  $(\delta \ln \Omega / \delta \tilde{V})_{\tilde{T}, Ni} = 0$ , C'est-à-dire à  $P = 0$ , éq. (2. 2. 43), et que  $U^*$  soit évidemment indépendant de  $T$ . Alors  $U$  représente l'énergie configurationnelle molaire du système.

L'équation (2. 2. 30) donne:

$$\ln \Omega = \ln g^* + r c [\ln (\gamma V_0^* ) + 3 \ln (\tilde{V}^{1/3} - 1) + \tilde{V}^{-1} \tilde{T}^{-1}] \quad (2. 2. 44)$$

Et un calcul élémentaire en utilisant les équations (2. 2. 35) (2. 2. 36) conduit à :

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{V}} \left( \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3}-1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \right) \quad (2. 2. 45)$$

Appelée équation d'état de FLORY sous forme réduite.

Pour une pression nulle,  $\tilde{P} = 0$ , l'équation d'état réduite s'écrit donc sous la forme

$$\tilde{T} = (\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} \quad (2. 2. 46)$$

#### II- 4 : Paramètres caractéristiques des corps purs :

Nous savons qu'il suffit de connaître trois paramètres caractéristiques indépendantes, parmi  $P^*$ ,  $V^*$ ,  $T^*$ ,  $r c$ ,  $U^*$ , n'importe quel ensemble exceptés les ensembles  $(P^*, V^*, U^*)$  et  $(T^*, r c, U^*)$ , pour calculer les deux autres.

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

Les grandeurs expérimentales utilisées sont :

- a) Le volume molaire,  $V$
- b) Le coefficient d'expansion thermique,  $\alpha$ , défini par

$$\alpha = V^{-1} (\delta V / \delta T)_P \quad (2. 2. 47)$$

c) Le coefficient de pression thermique,  $\gamma$ , défini par

$$\gamma = (\delta P / \delta T)_V \quad (2. 2. 48)$$

d) Le coefficient de compressibilité isotherme,  $\beta$ , défini par

$$\beta = -V^{-1} (\delta V / \delta P)_T \quad (2. 2. 49)$$

Lié à  $\alpha$  et  $\gamma$  par la relation

$$\beta = \alpha / \gamma \quad (2. 2. 50)$$

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

En substituant dans l'équation (2. 2. 46) les grandeurs réduites,  $\tilde{V}$ ,  $\tilde{T}$ , par les expressions qui les définissent, eqs. (2. 2. 12), (2. 2. 29), et en calculant la dérivée  $(\delta V / \delta T)_P$  on trouve facilement une relation entre  $\tilde{V}$  et  $\alpha$ .

$$\tilde{V}^{1/3} = 1 + \alpha T / [3 (\alpha T + 1)] \quad (2. 2. 51)$$

D'où l'on peut déduire la valeur de  $V^*$ , éq. (2. 2. 12), en connaissant le volume molaire,  $V$ , et de  $T^*$ , eqs. (2. 2. 46) et (2. 2. 29).

De la même manière, en calculant la dérivée  $(\delta P / \delta T)_V$ , à partir de l'équation (2. 2. 45) on trouve :

$$P^* = \gamma T \tilde{V}^2 \quad (2. 2. 52)$$

Enfin, l'équation (2. 2. 18), représente elle-même une relation entre le paramètre caractéristique  $U^*$  et l'énergie de cohésion,  $U$ .

**II-5 : Paramètres caractéristiques des mélanges :**

En vertu d'une des hypothèses de base du modèle, le volume molaire caractéristique du mélange,  $V^*$ , est additif par rapport aux volumes  $V_i^*$  des constituants purs, éq (2. 2. 6).

Un cas particulier de la méthode du réseau rigide, pour les molécules homogènes, couvertes d'un seul type de surface,  $s$ , les énergies d'interéchange sont nulles,  $\Delta \varepsilon_{st} = 0$ , l'énergie configurationnelle molaire,  $U^*$ , est donnée par (2. 2. 19),

Avec

$$\varepsilon^* / RT = \sum_s \alpha_s (\varepsilon_{ss} / RT) \quad (2. 2. 53)$$

et

$$\Delta \varepsilon_{st} = \varepsilon_{st} - (\varepsilon_{ss} + \varepsilon_{tt}) / 2 \quad (2. 2. 54)$$

En substituant dans l'équation (2. 2. 19), les énergies  $U^*$  et  $U_i^*$  par les relations (2. 2. 40) et (2. 2. 41), nous obtenons une relation entre la pression caractéristique du mélange,  $P^*$ , les paramètres caractéristiques des constituants purs, et les énergies d'interéchange,  $\Delta \varepsilon_{st}$

$$P^* V^* / RT = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} X_i - (U^{*E} / RT) \quad (2. 2. 55)$$

Observons, enfin, que d'après les équations (2. 2. 16), (2. 2. 40) et (2. 2. 41)

$$P^* V^* / RT^* = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) X_i \quad (2. 2. 56)$$

Et par conséquent

$$\tilde{T} = \sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) X_i / ((\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} X_i - (U^{*E} / RT)) \quad (2. 2. 57)$$

Ce qui nous permet de calculer  $T^*$ , éq. (2. 2. 29).

En utilisant cette valeur de  $\tilde{T}$  dans l'équation (3. 2. 46), nous pouvons déterminer le volume réduit,  $\tilde{V}$ , du mélange. A partir de cette valeur, on peut calculer les fonctions thermodynamiques du mélange.

### II- 6 : Volume molaire d'excès :

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

$$V^E = V - \sum_i X_i V_i \quad (2. 2. 58)$$

$$\tilde{V}^E = \tilde{V} - \sum_i \varphi_i \tilde{V}_i \quad (2. 2. 59)$$

En vertu des équations (2. 2. 11) et (2. 2. 12), on aura

$$V^E = (\tilde{V} - \sum_i \varphi_i \tilde{V}_i) \sum_i V_i^* X_i \quad (2. 2. 60)$$

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

**II-7 : Application aux mélanges réels :**

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

$$\frac{U_{ij}}{RT} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj})(u_{st}/RT) \quad (2. 2. 61)$$

Et

$$\frac{U^{*E}}{RT} = \frac{1}{2} (\sum_i q_i X_i) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j (u_{ij}/RT) \quad (2. 2. 62)$$

Et ensuite le volume réduit du mélange,  $\tilde{V}$ , à partir des équations (2. 2. 46) et (2. 2. 57) On aura alors :

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} = \frac{\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) X_i}{\left( (\sum_i (P_i^* V_i^* / RT_i^*) \tilde{T}_i^{-1} X_i - (U^{*E}/RT) \right)} \quad (2. 2. 63)$$

Et enfin, le volume d'excès qui est défini par l'équation (2. 2. 60) :

Si les énergies d'interéchange  $u_{st}$  ne sont pas connues, (ou pas toutes connues) on peut les ajuster soit sur  $H^E$ , soit sur  $V^E$ , chaque fois par l'intermédiaire du volume réduit,  $\tilde{V}$ , du mélange, éq. (2. 2. 63).

La théorie de FLORY est limitée au seul but de prévision d'une propriété donnée, qui est, le volume d'excès, avec un ensemble de paramètres constants, dans une série homologue.

## CHAPITRE III

Application de la théorie de Flory pour le calcul des volumes

Molaires d'excès

III- 1 : Introduction

III- 2 : Paramètres géométriques

III- 3 Paramètres caractéristiques

III- 4 Paramètres d'interchanges

III- 5 Résultats théorique

III- 6 discussion et conclusion

**III-1 : Introduction :**

L'application de la théorie décrite dans ce chapitre, nécessite la connaissance de certains paramètres des constituants purs, il s'agit de paramètres purement géométriques, les surfaces,  $q_i$ , et les volumes  $r_i$ , relatifs des molécules, et de paramètres thermodynamiques, caractérisant l'équation d'état, les volumes molaires,  $V_i^*$  les pressions,  $P_i^*$  et les températures,  $T_i^*$ , caractéristiques.

Les paramètres caractéristiques sont déduits à partir de certaines propriétés thermodynamiques mesurables, à savoir les volumes molaires,  $V_i$ , les coefficients d'expansion thermique,  $\alpha_i$ , les coefficients de compressibilité isothermes,  $\beta_i$ , les coefficients de pression thermique,  $\gamma_i$ , et les enthalpies molaires de vaporisations  $H_{vi}$ .

Pour calculer le volume d'excès  $V^E$  dans le cas d'un mélange binaire, par le modèle de Flory, nous avons utilisé les équations suivantes :

$$V^E = (\tilde{V} - (\varphi_1 \tilde{V}_1 + \varphi_2 \tilde{V}_2))(V_1^* X_1 + V_2^* X_2) \quad (3.1.1)$$

$$\varphi_i = \frac{X_i r_i}{X_1 r_1 + X_2 r_2} \quad (3.1.2)$$

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{-4/3} = \frac{(P_1^* V_1^* / RT_1^*)X_1 + (P_2^* V_2^* / RT_2^*)X_2}{\left( (P_1^* V_1^* / RT_1^*) \tilde{T}_1^{-1} X_1 + (P_2^* V_2^* / RT_2^*) \tilde{T}_2^{-1} X_2 - (U^{*E} / RT) \right)} \quad (3.1.3)$$

$$(U^{*E} / RT) = q_1 q_2 \frac{X_1 X_2}{q_1 X_1 + q_2 X_2} U_{12} / RT \quad (3.1.4)$$

$$(U_{12} / RT) = -\frac{1}{2} (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2})(u_{st} / RT) \quad (3.1.5)$$

Avec  $u_{st}$  le paramètre d'interéchange ajusté.

**III-2 : Paramètres géométriques :**

Les volumes,  $r_i$ , et les surfaces,  $q_i$ , relatifs des molécules ont été calculés additivement à partir des volumes  $r_G$ , et des surfaces,  $q_G$  relatifs des groupements fonctionnels,  $G$ . nous avons obtenus ces derniers à l'aide des valeurs molaires absolues,  $V_G$  et  $A_G$ , estimées par BONDI (1968) [31] à partir des distances interatomiques et des rayons de VAN DER WAALS des atomes. Nous les avons rapportées au volume molaire absolu,  $V_{CH_4} = 17,12 \cdot 10^{-6} m^3 mol^{-1}$ , et à la surface molaire absolue,  $A_{CH_4} = 2,90 \cdot 10^{-5} m^2 mol^{-1}$  ; du méthane.

Avec

$$r_G = V_G / V_{CH_4} \quad (3.2.1)$$

$$q_G = A_G / A_{CH_4} \quad (3.2.2)$$

$$r_i = \sum r_G \quad \text{Et} \quad q_i = \sum q_G \quad (3.2.3)$$

la fraction,  $\alpha_{si}$ , d'une surface de type s sur une molécule de type i est donnée par la relation

$$\alpha_{si} = q_{si} / q_i \quad (3.2.4)$$

Où  $q_{si}$ , la surface relative totale de type s sur la molécule de type i, a été calculée additivement, de la même manière que  $q_i$ , mais en tenant compte uniquement des groupements dont la surface est de type s.

De ce point de vu pour les substances étudiées, nous considérons quatre types de groupements :

A - aliphatique (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-).

B - aromatique, (-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

C - naphténique (C<sub>6</sub> H<sub>12</sub>).

N - azote du noyau pyridinique ou pyrazinique (N).

Les molécules de n-alcanes sont considérées comme des molécules homogènes formées uniquement de surfaces aliphatiques (A).

Les molécules de cyclohexane sont considérées comme des molécules homogènes formées uniquement de surface naphténiq (C).

Les molécules de 3,5-Lutidine et 2,6-Lutidine sont formées d'une surface de type aliphatique (A), d'une surface aromatique (B) et d'une surface azotée (N).

Les molécules 2-Méthylpyrazine, 2,5-Diméthylpyrazine sont formées d'une surface de type aliphatique (A), d'une surface aromatique (B) et d'une surface azotée (N).

Donc on a six types de contacts :

(A-B), (A-N), (B-N), (A-C), (B-C) et (N-C).

Par exemple dans le cas du binaire 3,5-Lutidine + Cyclohexane,  $(U_{12}/RT)$  devient :

$$\begin{aligned} (U_{12}/RT) = & -\frac{1}{2}((\alpha_{A1} - \alpha_{A2})(\alpha_{B1} - \alpha_{B2})(U_{AB}/RT) + \\ & (\alpha_{A1} - \alpha_{A2})(\alpha_{N1} - \alpha_{N2})(U_{AN}/RT) + \\ & (\alpha_{B1} - \alpha_{B2})(\alpha_{N1} - \alpha_{N2})(U_{BN}/RT) + \\ & (\alpha_{A1} - \alpha_{A2})(\alpha_{C1} - \alpha_{C2})(U_{AC}/RT) + \\ & (\alpha_{B1} - \alpha_{B2})(\alpha_{C1} - \alpha_{C2})(U_{BC}/RT) + \\ & (\alpha_{N1} - \alpha_{N2})(\alpha_{C1} - \alpha_{C2})(U_{NC}/RT)). \end{aligned}$$

Les paramètres géométriques de tous les groupements fonctionnels considérés dans ce travail sont groupés dans le tableau 3.2.1 :

A partir de ces valeurs, nous avons calculés quelques paramètres géométriques de toutes les substances étudiées tableau 3.2.2 :

Tableau 3.2.1

Volumes,  $r_G = V_G/V_{CH_4}$  et surfaces  $q_G = A_G/A_{CH_4}$  relatifs des groupements fonctionnels

calculés par la méthode de BONDI (1968) [31].

( $V_{CH_4} = 17.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $A_{CH_4} = 2.90 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ )

		Type de surface	$r_G$	$q_G$
CH <sub>4</sub>	1	A	1.00000	1.00000
CH <sub>3</sub>	1	A	0.79848	0.73103
CH <sub>2</sub>	1	A	0.59755	0.46552
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2	C	3.31782	2.15187
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	B	2.67757	1.83793
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4	B	2.35396	1.72413
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	5	B	2.20668	1.48970
N	4, 5	N	0.3374	0.10907
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6	B	2.8248	2.0724

(1) Dans les alcanes n et les alkyls n; (2) cyclohexyl ; (3) Phényl; (4) Dans la pyridine ; (5) dans les méthylpyridines, (6) benzène.

Tableau 3.2.2

Volumes totaux  $r_i$  et surfaces totales  $q_i$ , relatifs et fractions de surfaces,  $\alpha_{Si}$  des constituants hétérogènes calculés à partir des volumes,  $r_G$ , et des surfaces,  $q_G$ , relatifs des groupements fonctionnels donnés dans le tableau précédent 3.2.1

Groupements fonctionnels	$r_i$	$q_i$	$\alpha A_i$	$\alpha B_i$	$\alpha N_i$	$\alpha C_i$
Pyridine	2,6577	1,8332	0	0,9405	0,0595	0
Méthylpyridine	3,29967	2,3298	0,3138	0,6394	0,0468	0
3,5-Lutidine	3,95092	2,82636	0,5172	0,4448	0,0386	0
2,6-Lutidine	3,95092	2,82636	0,5172	0,4448	0,0386	0
Pyrazine	2,4906	1,594	0	0,86315	0,13685	0
Méthylpyrazine	3,1418	2,0906	0,34967	0,54599	0,10434	0
Diméthylpyrazine	3,7930	2,5872	0,56511	0,35057	0,08431	0
Hexane	3,9871	3,3241	1	0	0	0
Octane	5,1822	4,2552	1	0	0	0
Dodecane	7,5724	6,1172	1	0	0	0
Cyclohexane	3,5187	2,5966	0	0	0	1

**III-3 : Paramètres caractéristiques :**

L'application de la théorie de Flory [14,15], telle que nous voulons l'appliquer pour le calcul des volumes molaires d'excès fait intervenir, en plus des paramètres géométriques définis précédemment, des paramètres thermodynamiques tels que la pression,  $P^*$ , le volume molaire,  $V^*$ , et la température,  $T^*$ . Ces paramètres caractéristiques sont calculés à partir des grandeurs mesurables expérimentalement. A savoir, le volume molaire,  $V$ , les coefficients d'expansion thermique  $\alpha_i$ , les coefficients de compressibilité isothermes  $\beta_i$ , et les coefficients de pression thermiques  $\gamma_i$ . Notons que pour les molécules 2-méthylpyrazine et 2,5-diméthylpyrazine, le coefficient de pression thermique  $\gamma_i$ , est estimé à l'aide de l'équation de MANZINI et CRESCENZI [35].

$$\gamma = \frac{1}{T} (\Gamma / V)^2 \quad (3.4.1)$$

Où  $\Gamma$  est une constante indépendante de  $T$  pour une substance donnée,  $V$  est le volume molaire à la température  $T$ . La constante  $\Gamma$  peut être estimée à l'aide de la formule suivante :

$$\Gamma = \sum_G r_G \Gamma_G \quad (3.4.2)$$

Où  $\Gamma_G$  est une constante caractéristique d'un atome donné ou d'un groupe d'atome donné et  $r_G$  est le nombre d'atomes ou de groupes d'atome possédant un paramètre  $\Gamma_G$ .

**Tableau 3.4.1 :**

Valeurs des constantes,  $\Gamma_G$ , des groupements fonctionnels utilisées pour le calcul des coefficients de pression thermique,  $\gamma$ , de tous les composés à l'aide de la formule de corrélation de MANZINI et CRESCENZI, (1964) Eqs. (3. 4. 1) et (3. 4. 2).

Groupements fonctionnels	$\frac{\Gamma_G}{10^{-3} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{3/2} \text{ mol}^{-1}}$
CH <sub>3</sub>	413,19 <sup>(a)</sup>
CH <sub>2</sub>	308,87 <sup>(a)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1587,28 <sup>(a)</sup>
H (aromatique)	139,03 <sup>(a)</sup> 147,55 <sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> réf [2], <sup>(b)</sup> réf [35].

**Tableau 3.4.2 :**

Valeurs des constantes,  $\Gamma$ , les coefficients de pression thermique,  $\gamma$  de quelque composés estimées à l'aide de la formule de corrélation de MANZINI et CRESCENZI, (1964) Eqs. (3.4.1) et (3.4.2).

Composés	$\Gamma$ $10^{-3} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$	$\gamma$ $10^6 \text{ Pa k}^{-1}$
Benzène	1734,83 <sup>(a)</sup>	1.2630 <sup>(a)</sup>
Toluène	2000,47 <sup>(a)</sup>	1,1290 <sup>(a)</sup> 1,1756
Pyridine	1726,679 <sup>(b)</sup>	1,5294 <sup>(b)</sup>
2-Méthylpyridine	1973,41 <sup>(a)</sup> 1960,334 <sup>(b)</sup>	1,3300 <sup>(a)</sup> 1,3127 <sup>(b)</sup>
3-Méthylpyridine	1973,440 <sup>(c)</sup>	1,3648 <sup>(b)</sup>
4-Méthylpyridine	1998,611 <sup>(c)</sup>	1,3947 <sup>(b)</sup>
2,6-Méthylpyridine	1934,193 <sup>(c)</sup>	0.9325 <sup>(b)</sup>
3,5-Diméthylpyridine (3,5-lutidine)	1884,993 <sup>(b)</sup> 1901,825 <sup>(c)</sup>	0,9315 <sup>(b)</sup>
Pyrazine	1718,527 <sup>(c)</sup>	/
2-Méthylpyrazine	1992,687 <sup>(c)</sup>	1,559 <sup>(c)</sup>
2,5-Diméthylpyrazine	2266,847 <sup>(c)</sup>	1,429 <sup>(c)</sup>
n-Hexane	2061,86 <sup>(c)</sup>	0,8140 <sup>(a)</sup>
n-Octane	2679,60 <sup>(c)</sup>	0,888 <sup>(a)</sup>
n-Dodecane	3915,08 <sup>(c)</sup>	0,9900 <sup>(a)</sup>
Cyclohexane		1,0669 <sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> réf [2], <sup>(b)</sup> réf [27], <sup>(c)</sup> estimé dans le présent travail.

**Tableau 3.4.3 :**

Valeurs des volumes molaires, coefficient d'expansion thermique, coefficient de compressibilité isotherme, coefficient de pression thermique, pression caractéristique et l'enthalpie de vaporisation de tous les composés.

Composés	$V / 10^6 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$\beta / 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$	$\gamma / 10^6 \text{Pa K}^{-1}$	$P^* / 10^6 \text{Pa}$	$\Delta H_{\text{VAP}} / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pyridine	80,86 <sup>(a)</sup>	1,070 <sup>(a)</sup>	0,6996 <sup>(a)</sup>	1,5294 <sup>(a)</sup>	726,098 <sup>(a)</sup>	35,09 <sup>(a)</sup>
2-Picoline	99,09 <sup>(a)</sup> 99,10 <sup>(b)</sup>	0,989 <sup>(a)</sup> 1,002 <sup>(b)</sup> 1,002 <sup>(d)</sup>	0,7534 <sup>(a)</sup> 0,7534 <sup>(b)</sup>	1,3127 <sup>(a)</sup> 1,330 <sup>(b)</sup> 1,3625 <sup>(c)</sup>	607,085 <sup>(a)</sup> 617,256 617,7 <sup>(d)</sup>	36,17 <sup>(a)</sup> 42,92 <sup>(b)</sup>
3-Picoline	97,83 <sup>(a)</sup>	0,969 <sup>(a)</sup> 0,972 <sup>(d)</sup>	0,710 <sup>(a)</sup>	1,3648 <sup>(a)</sup> 1,4029 <sup>(c)</sup>	626,999 <sup>(a)</sup> 629,6 <sup>(d)</sup>	37,35 <sup>(a)</sup>
4-Picoline	98,01	0,965	691,9	1,3947 <sup>(a)</sup> 1,396 <sup>(c)</sup>	642,5 <sup>(d)</sup>	37,51 <sup>(a)</sup>
2,6-Diméthylpyridine	116,73 <sup>(a)</sup>	0,982 <sup>(a)</sup> 1,002 <sup>(d)</sup>	1,053 <sup>(a)</sup>	0,9326 <sup>(a)</sup>	430,301 <sup>(a)</sup> 582,0 <sup>(d)</sup>	37,46 <sup>(a)</sup>
3,5-lutidine	113,11 <sup>(a)</sup> 114,12	0,898 <sup>(a)</sup> 0,925	0,964 <sup>(a)</sup> 0,694	0,9315 <sup>(a)</sup> 1,3329	417,724 <sup>(a)</sup> 603,330	39,46 <sup>(a)</sup>
2-Méthylpyrazine	92,42	0,984	0,631 <sup>(c)</sup>	1,559 <sup>(c)</sup>	719,799 <sup>(c)</sup>	–
2,5-DMP	109,82	0,975	0,682 <sup>(c)</sup>	1,429 <sup>(c)</sup>	657,808 <sup>(c)</sup>	–
Hexane	131,61 <sup>(b)</sup> 131,4950	1,3910 <sup>(b)</sup> 1,406	1,7088 <sup>(b)</sup>	0,8140 <sup>(b)</sup>	425 <sup>(b)</sup>	–
Octane	163,55 <sup>(b)</sup> 163,4732	1,1650 <sup>(b)</sup> 1,167	1,3119 <sup>(b)</sup>	0,888 <sup>(b)</sup>	434 <sup>(b)</sup>	–
Dodecane	228,60 <sup>(b)</sup> 228,3458	0,9800 <sup>(b)</sup> 0,975	0,9899 <sup>(b)</sup>	0,9900 <sup>(b)</sup>	456 <sup>(b)</sup>	–
Cyclohexane	108,75 <sup>(b)</sup> 108,7552	1,2170 <sup>(b)</sup> 1,231	1,1407 <sup>(b)</sup>	1,0669 <sup>(b)</sup>	530 <sup>(b)</sup>	–

<sup>(a)</sup> réf [27], <sup>(b)</sup> réf [2], <sup>(c)</sup> estimé dans le présent travail, <sup>(d)</sup> réf [36].

### III-4 : Paramètres d'interéchanges :

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

#### 2,5-Diméthylpyrazine ; 2-Méthylpyrazine ; 3,5-Lutidine ; 2,6-Lutidine + n-Alcane

Dans ces mélanges, nous distinguons trois types de surfaces, surface de type (A) pour l'alcane ou les méthyles des dérivés de pyridine et de pyrazine, surface de type (B) pour la partie aromatique de la pyrazine et de la pyridine et une surface de type (N) pour les azotes de la pyrazine et de la pyridine. Ces trois surfaces nous conduisent à trois types de contact :

- Une interaction de type (A-B) entre la partie aromatique de la pyrazine ou la pyridine et l'alcane.
- Une interaction de type (A-N) entre l'azote de la pyrazine ou la pyridine et l'alcane.
- Une interaction de type (B-N) entre l'azote de la pyrazine ou la pyridine et la partie aromatique d'une autre pyrazine.

Nous aurons donc trois paramètres d'interéchanges :

-Le paramètre d'interéchange  $U_{AB} = 0,435$ , à été ajusté sur le mélange Benzène + n-octane pris de la littérature [2].

Le paramètre d'interéchange  $U_{BN} = - 3,5$  à été ajusté sur le mélange pyridine + benzène pris de la littérature [32].

-Le paramètre d'interéchange  $U_{AN} = - 20,0$  à été ajusté sur le mélange pyridine + n-heptane pris de la littérature - [33].

2,5-Diméthylpyrazine ; 2-Méthylpyrazine ; 3,5-Lutidine ; 2,6-Lutidine + Cyclohexane

Dans cette classe de mélanges nous distinguons quatre types de surfaces, trois d'entre elles (A), (B) et (N) définies précédemment et une surface de type cyclohexanique (C). Ces quatre surfaces nous conduisent à six types de contacts, (A-B), (A-N) et (B-N) vu précédemment et les trois autres contacts sont :

- Une interaction de type (A-C) entre n-alcane et le cyclohexane.
- Une interaction de type (B-C) entre la partie aromatique de la pyrazine ou la pyridine et le cyclohexane.
- Une interaction de type (C-N) entre l'azote de la pyrazine ou la pyridine et le cyclohexane.

Nous aurons donc six paramètres d'interéchanges,  $U_{AB}$ ,  $U_{AN}$ ,  $U_{BN}$  définie précédemment et :

- Le paramètre d'interéchange  $U_{AC}=0,347$ , à été ajusté sur le mélange cyclohexane + n-octane pris de la littérature [2].
- Le paramètre d'interéchange  $U_{BC}= 0,540$  à été ajusté sur le mélange benzène + cyclohexane pris de la littérature [2, 26].
- Le paramètre d'interéchange  $U_{CN}= 0,1012$  à été ajusté sur le mélange pyridine + cyclohexane pris de la littérature [34].

Les résultats de tous ces paramètres ajustés sont regroupés dans le tableau 3. 4. 4.

**Tableau 3.4.4**Paramètres d'interéchange  $U_{st}$ .

<b>Contact</b>	<b><math>U_{st}</math></b>
(alcane – partie aromatique) A-B (Benzène + octane)	0,435
(partie aromatique – azote) B-N (pyridine + benzène)	-3,5
(alcane – azote) A-N (pyridine + heptane)	-20,0
(alcane – cyclohexane) A-C (cyclohexane + octane)	0,347
(partie aromatique –cyclohexane) B-C (benzene + cyclohexane)	0,540
(azote – cyclohexane) N-C	
3,5-Lutidine; 2,6-Lutidine + Cyclohexane	0,045
2-Méthylpyrazine + Cyclohexane	0,1188
2,5-Diméthylpyrazine + Cyclohexane	0,1012

**III-5 : Résultats théorique :**

Les volumes molaires d'excès, calculés par le modèle de Flory, pour les systèmes binaire étudiés, sont regroupés dans les tableaux [28 – 31] et représentés sur les figures [34 - 41].

**Tableau 28**

Comparaison des volumes molaires d'excès,  $V^E$  expérimentales avec ceux calculés par le modèle Flory en utilisant les paramètres du tableau (3.4.4), des mélanges binaires formés par 3,5-Lutidine (1) + (n-alcane ; cyclohexane) (2), ( $T = 298.15$  K)

Mélange	3,5-Lutidine + n-hexane		3,5-Lutidine + n-octane	
	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$
0,1	0,00521	0,119	0,1191	0,149
0,2	-0,07545	0,206	0,189	0,27
0,3	-0,18748	0,262	0,21492	0,361
0,4	-0,28936	0,289	0,20394	0,42
0,5	-0,35257	0,291	0,16507	0,445
0,6	-0,36158	0,268	0,10921	0,434
0,7	-0,31388	0,225	0,04913	0,385
0,8	-0,21991	0,164	-4,7E-4	0,297
0,9	-0,10313	0,087	-0,02301	0,169

**Tableau 28 (suite)**

Mélange	3,5-Lutidine + n-dodecane		3,5-Lutidine + cyclohexane	
	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$
0,1	0,35709	0,131	0,40333	0,276
0,2	0,55328	0,247	0,63025	0,488
0,3	0,63624	0,346	0,7315	0,635
0,4	0,64389	0,423	0,74741	0,719
0,5	0,60435	0,473	0,70794	0,74
0,6	0,536	0,491	0,63263	0,701
0,7	0,44744	0,465	0,53063	0,605
0,8	0,33751	0,387	0,40069	0,453
0,9	0,19526	0,238	0,23116	0,251

**Tableau 29**

Comparaison des volumes molaires d'excès,  $V^E$  expérimentales avec ceux calculés par le modèle Flory en utilisant les paramètres du tableau (3.4.4), des mélanges binaires formés par 2,6-Lutidine (1) + (n-alcane ; cyclohexane) (2), ( $T = 298.15$  K)

Mélange $X_1$	2,6-Lutidine + n-hexane		2,6-Lutidine + n-octane	
	$V^E_{Litt}$	$V^E_{FLORY}$	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$
0,1	0,04	0,116	0,17653	0,141
0,2	0,028	0,201	0,28917	0,257
0,3	0,0076	0,257	0,34806	0,346
0,4	-0,0189	0,286	0,36282	0,405
0,5	-0,0515	0,289	0,34257	0,432
0,6	-0,0701	0,269	0,29594	0,424
0,7	-0,0947	0,227	0,23102	0,379
0,8	-0,0966	0,167	0,15542	0,295
0,9	-0,0617	0,09	0,07622	0,169

**Tableau 29 (suite)**

Mélange $X_1$	2,6-Lutidine + n-dodecane		2,6-Lutidine + cyclohexane	
	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$
0,1	0,29875	0,121	0,4371	0,248
0,2	0,29875	0,229	0,6817	0,439
0,3	0,67704	0,319	0,79465	0,573
0,4	0,769	0,389	0,81611	0,651
0,5	0,80071	0,435	0,77083	0,672
0,6	0,77282	0,449	0,67347	0,639
0,7	0,68373	0,425	0,5339	0,552
0,8	0,52964	0,351	0,3625	0,415
0,9	0,30448	0,216	0,17544	0,23

**Tableau 30**

Comparaison des volumes molaires d'excès,  $V^E$  expérimentales avec ceux calculés par le modèle Flory en utilisant les paramètres du tableau (3.4.4), des mélanges binaires formés par 2-Méthylpyrazine (1) + (n-alcane ; cyclohexane) (2), ( $T = 298.15 \text{ K}$ )

Mélange $X_1$	2-Méthylpyrazine + n-hexane		2-Méthylpyrazine + n-octane	
	$V^E_{\text{EXP}}$	$V^E_{\text{FLORY}}$	$V^E_{\text{EXP}}$	$V^E_{\text{FLORY}}$
0,1	0,12632	0,152	0,26609	0,313
0,2	0,13526	0,259	0,41174	0,565
0,3	0,09328	0,323	0,46496	0,751
0,4	0,03183	0,35	0,45089	0,868
0,5	-0,03919	0,343	0,3918	0,912
0,6	-0,11793	0,308	0,30711	0,88
0,7	-0,19712	0,251	0,21335	0,771
0,8	-0,25057	0,176	0,12418	0,586
0,9	-0,21968	0,091	0,05042	0,327

**Tableau 30 (suite)**

Mélange $X_1$	2-Méthylpyrazine + n-dodecane		2-Méthylpyrazine + cyclohexane	
	$V^E_{\text{EXP}}$	$V^E_{\text{FLORY}}$	$V^E_{\text{EXP}}$	$V^E_{\text{FLORY}}$
0,1	0,36412	0,396	0,43429	0,32
0,2	0,62166	0,745	0,67848	0,557
0,3	0,78655	1,036	0,78281	0,712
0,4	0,87029	1,259	0,78885	0,79
0,5	0,88188	1,397	0,72954	0,794
0,6	0,82786	1,431	0,62917	0,733
0,7	0,7123	1,339	0,50337	0,614
0,8	0,5368	1,092	0,35912	0,446
0,9	0,30048	0,657	0,19477	0,238

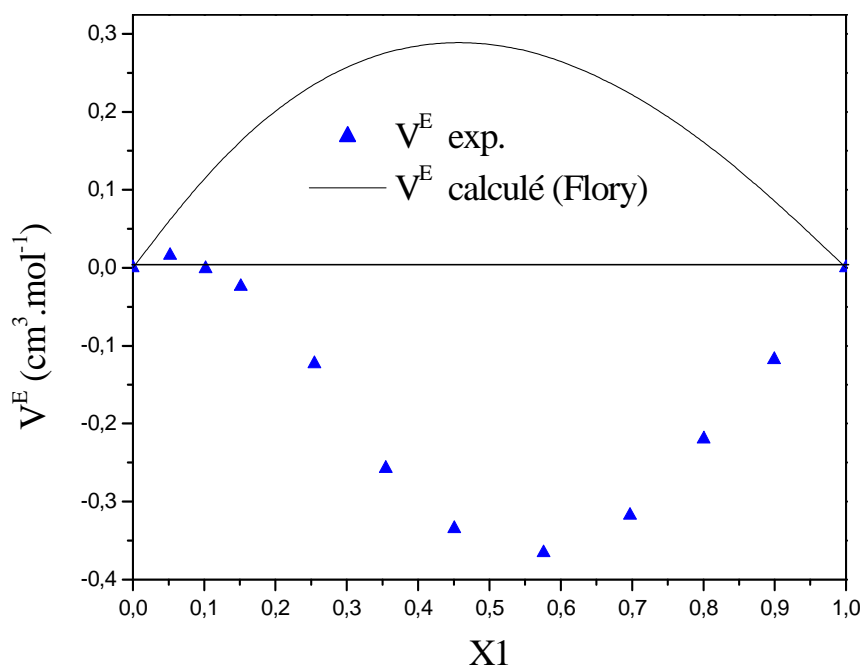
**Tableau 31**

Comparaison des volumes molaires d'excès,  $V^E$  expérimentales avec ceux calculés par le modèle Flory en utilisant les paramètres du tableau (3.4.4), des mélanges binaires formés par 2,5-Diméthylpyrazine (1) + (n-alcane ; cyclohexane) (2), (T = 298.15 K)

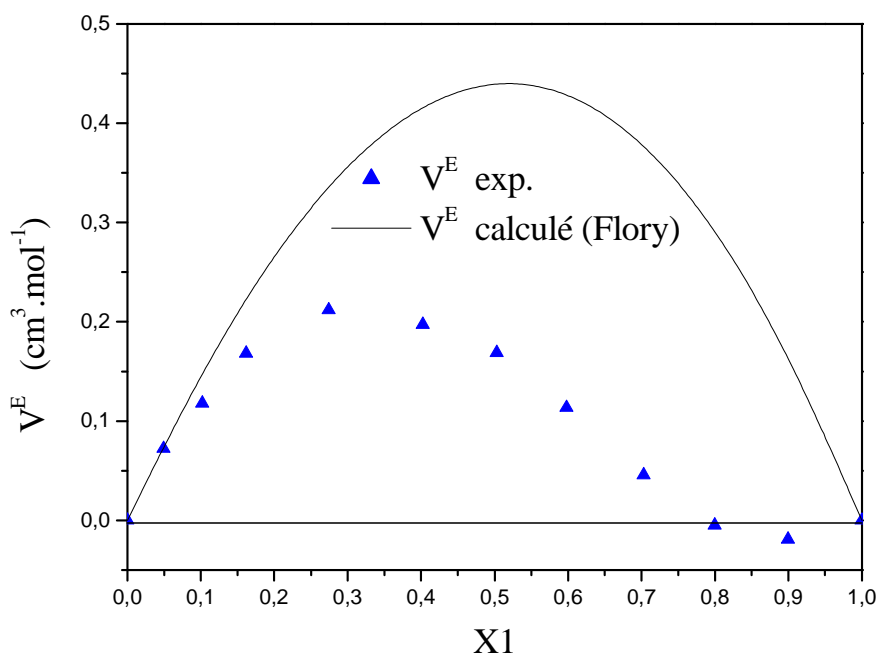
Mélange $X_1$	2,5-Diméthylpyrazine + n-octane		2,5-Diméthylpyrazine + n-dodecane	
	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$
0,1	0,23874	0,168	0,31697	0,267
0,2	0,37411	0,297	0,55442	0,497
0,3	0,4322	0,389	0,71748	0,683
0,4	0,43495	0,442	0,8103	0,819
0,5	0,40022	0,457	0,83604	0,897
0,6	0,34172	0,435	0,79688	0,906
0,7	0,26904	0,376	0,69398	0,835
0,8	0,18765	0,282	0,52757	0,67
0,9	0,09889	0,156	0,29683	0,397

**Tableau 31 (suite)**

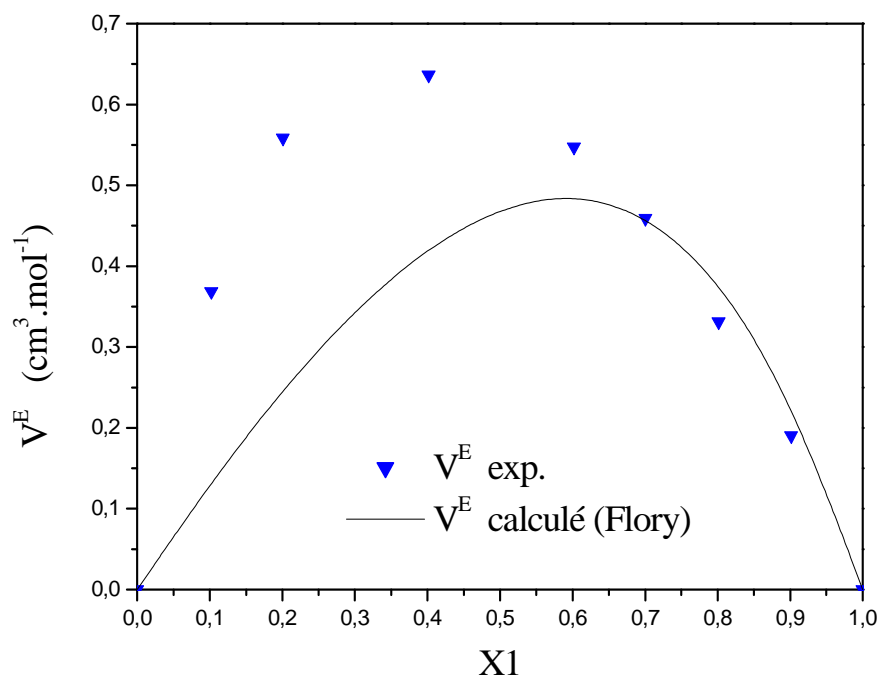
Mélange $X_1$	2,5-Diméthylpyrazine + cyclohexane	
	$V^E_{EXP}$	$V^E_{FLORY}$
0,1	0,48501	0,399
0,2	0,75625	0,683
0,3	0,89413	0,86
0,4	0,94246	0,938
0,5	0,91961	0,929
0,6	0,82963	0,845
0,7	0,67332	0,699
0,8	0,45941	0,502
0,9	0,21567	0,266



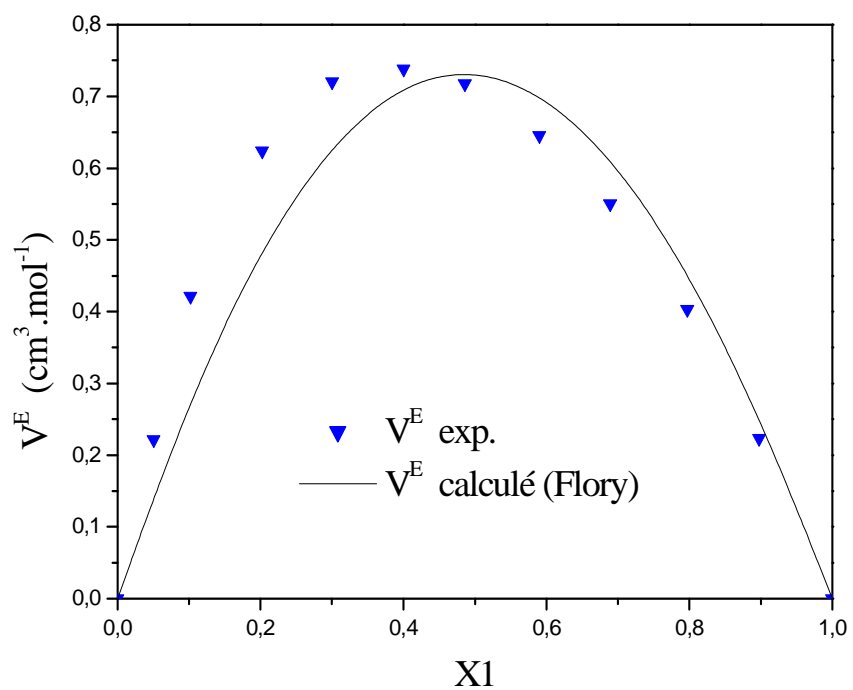
**Figure 34** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 3,5-Lutidine + n-hexane à 298,15 K.



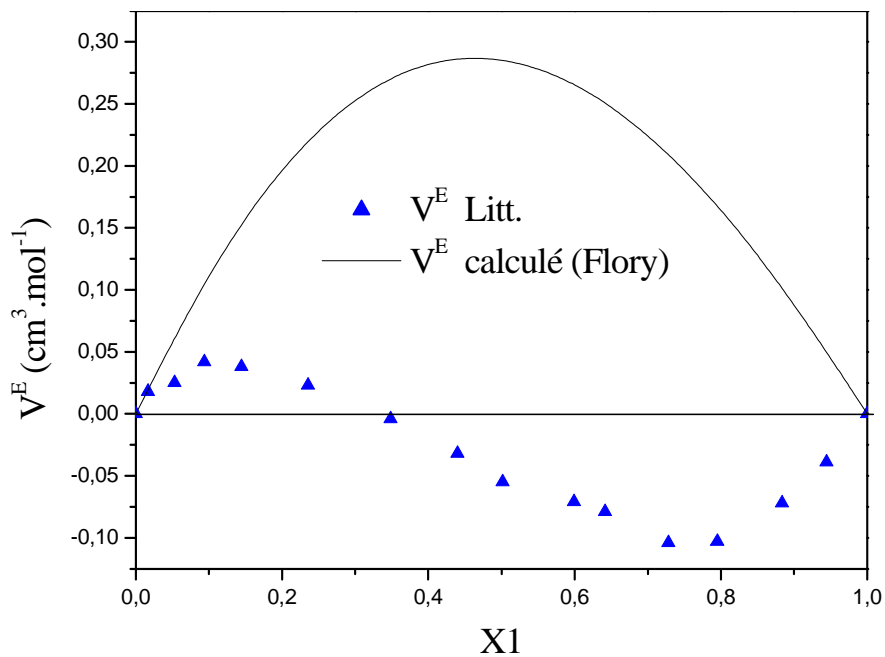
**Figure 35** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 3,5-Lutidine + n-octane à 298,15 K.



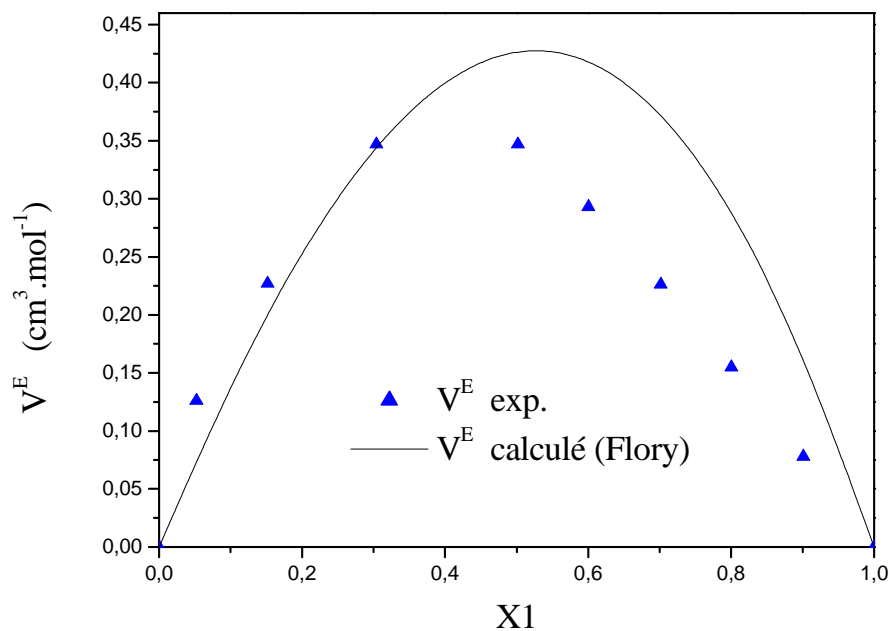
**Figure 36** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 3,5-Lutidine + n-dodecane à 298,15 K.



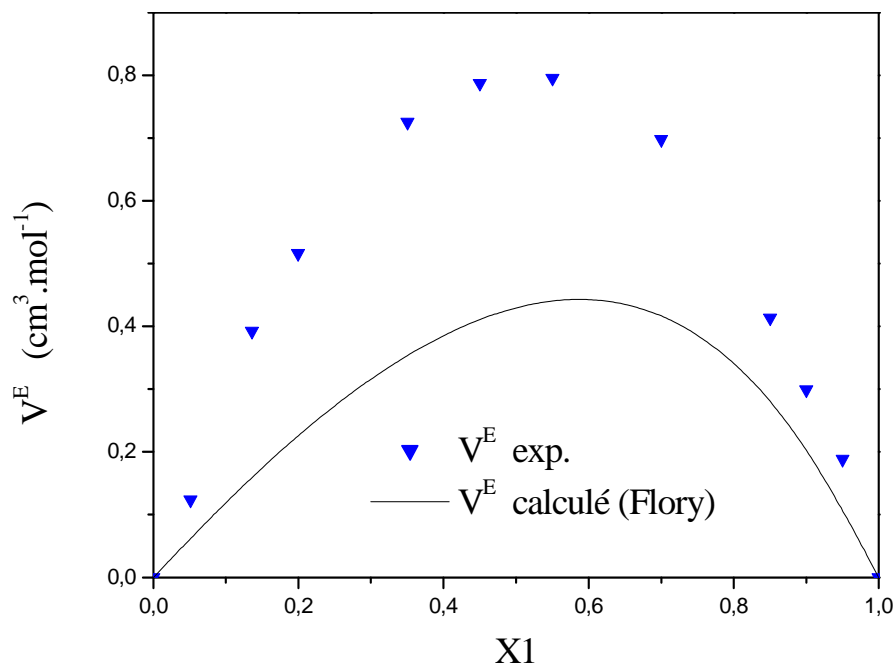
**Figure 37** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 3,5-Lutidine + cyclohexane à 298,15 K.



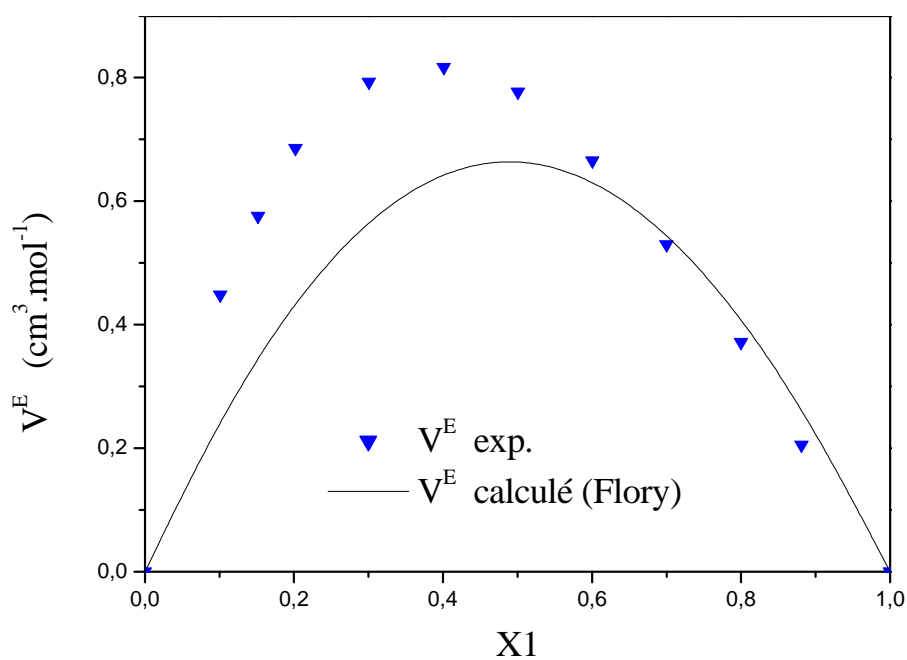
**Figure 38** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2,6-Lutidine + n-hexane à 298,15 K.



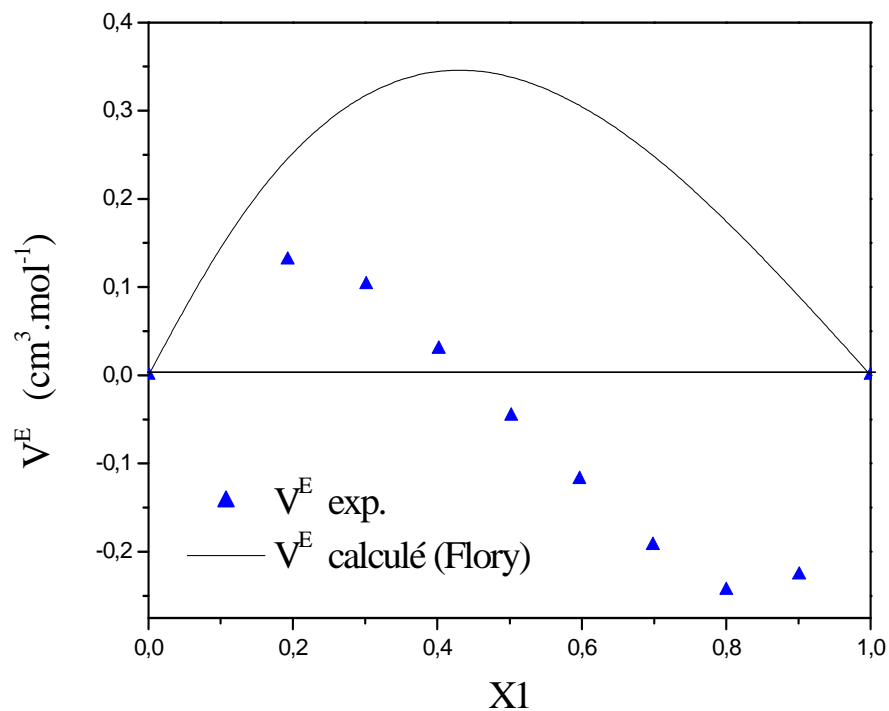
**Figure 39** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2,6-Lutidine + n-octane à 298,15 K.



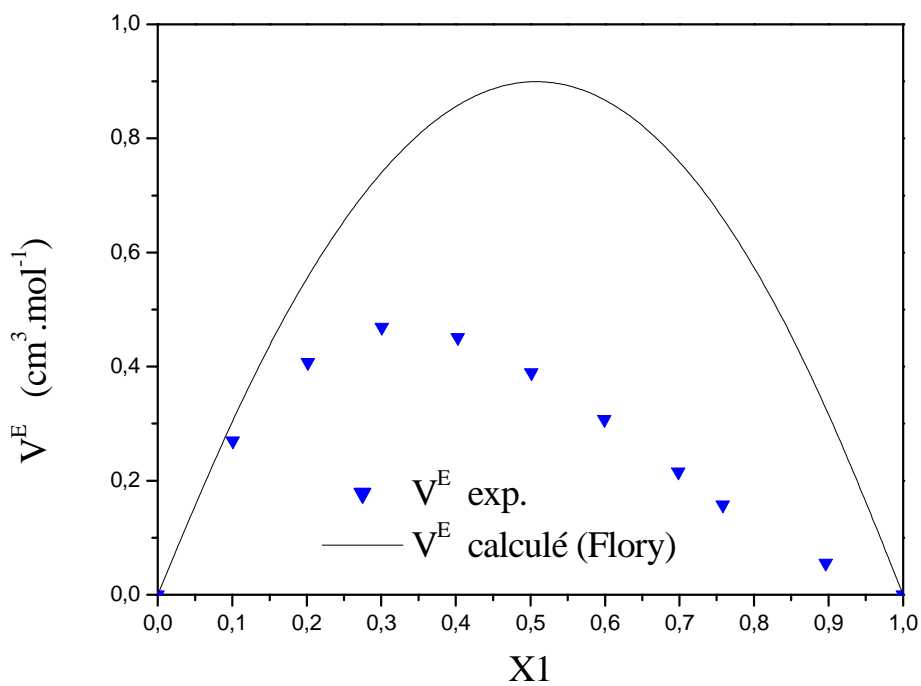
**Figure 40** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2,6-Lutidine + n-dodecane à 298,15 K.



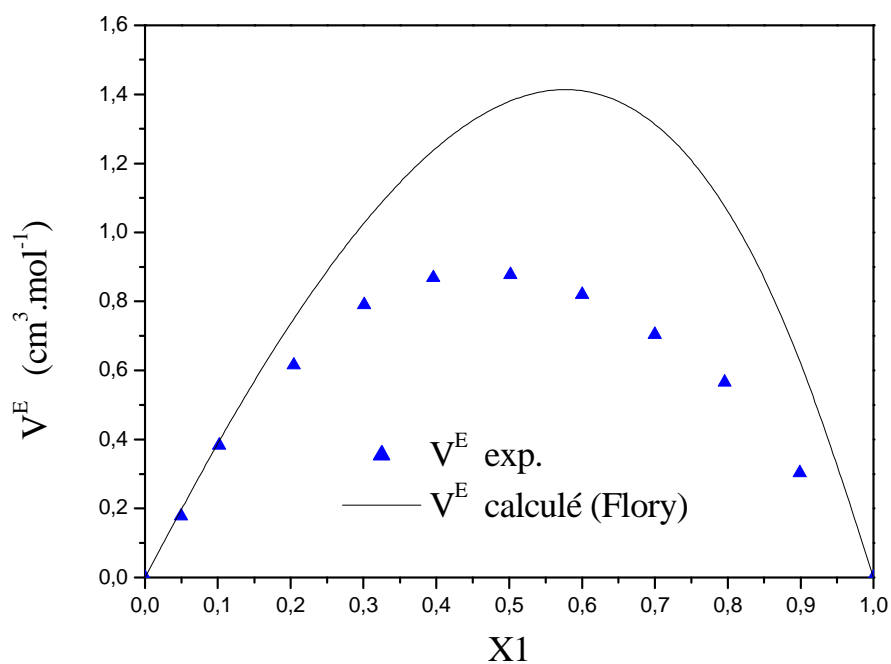
**Figure 41** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2,6-Lutidine + cyclohexane à 298,15 K.



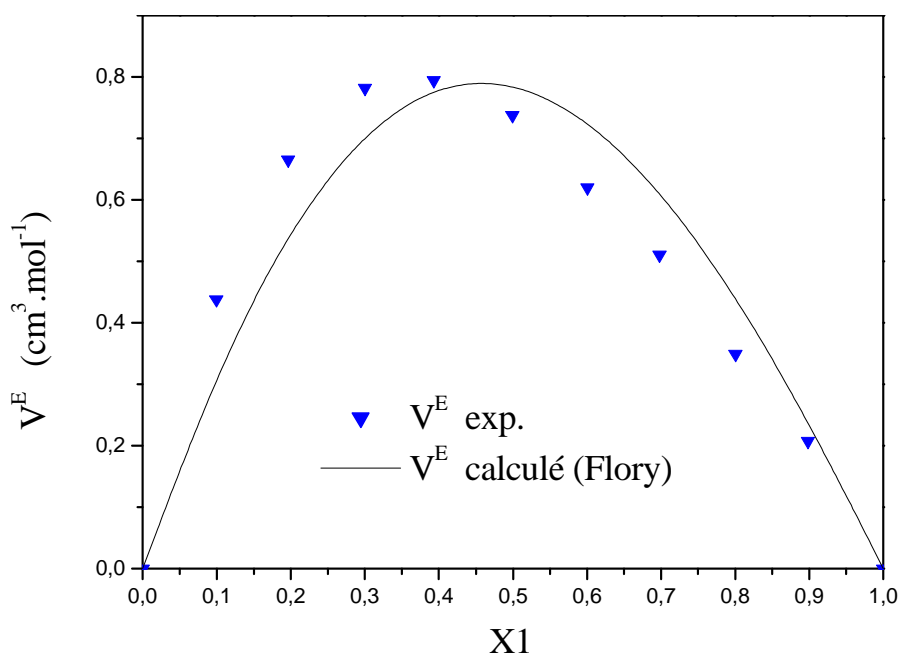
**Figure 42 :** comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2-Méthylpyrazine + n-hexane à 298,15 K.



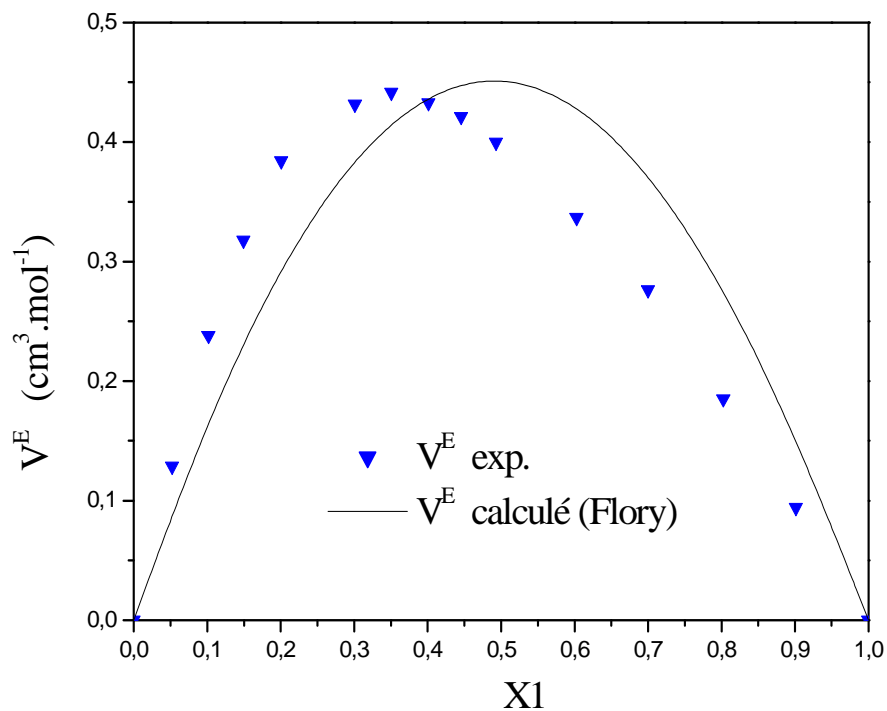
**Figure 43 :** comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2-Méthylpyrazine + n-octane à 298,15 K.



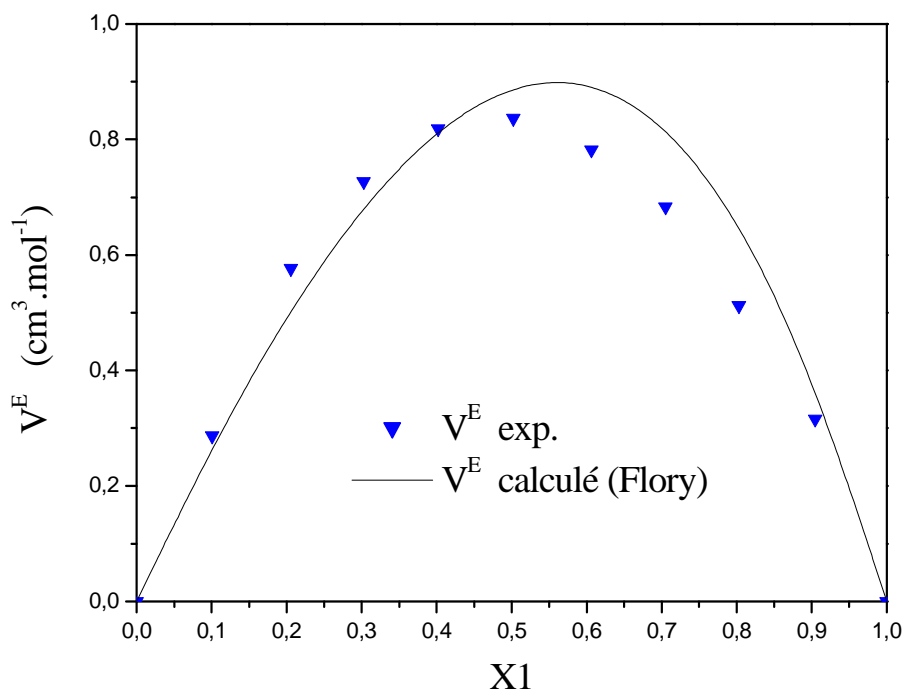
**Figure 44** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2-Méthylpyrazine + n-dodecane à 298,15 K.



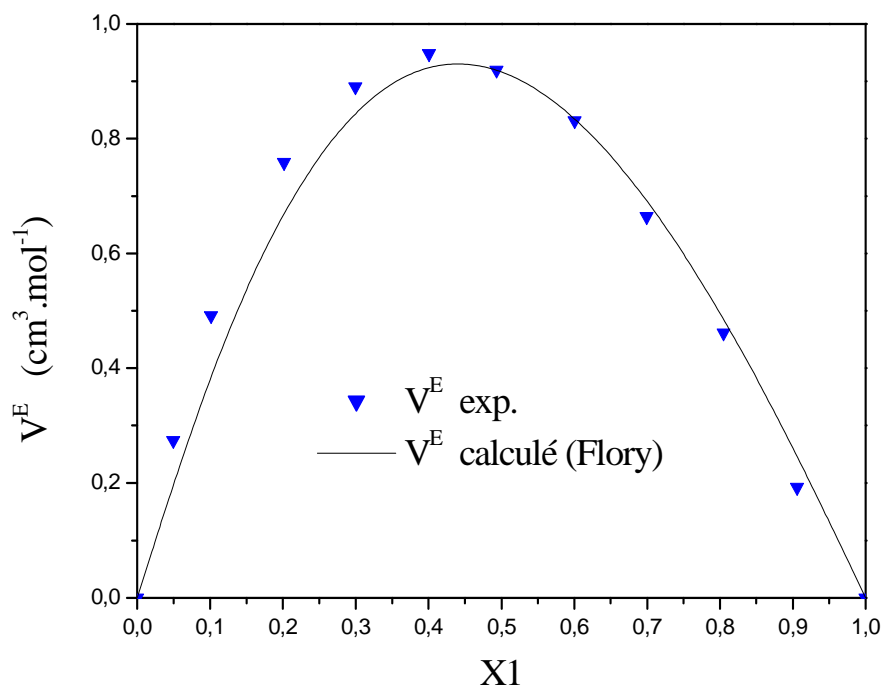
**Figure 45** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2-Méthylpyrazine + cyclohexane à 298,15 K.



**Figure 46** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine + n-octane à 298,15 K.



**Figure 47** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine + n-dodecane à 298,15 K.



**Figure 48** : comparaison entre la courbe calculée par Flory et les valeurs expérimentales de  $V^E$  du mélange binaire 2,5-diméthylpyrazine + cyclohexane à 298,15 K.

### III- 6 Discussion et conclusion :

L'application du model de Flory nécessite en plus des paramètres géométriques tableau (3.2.2), des paramètres caractéristiques des corps purs. Pour les molécules 2-méthylpyrazine et 2,5-diméthylpyrazine, le coefficient de pression thermique  $\gamma_i$ , est estimé à l'aide de l'équation de MANZINI et CRESCENZI [35].

Les paramètres énergétiques  $U_{st}$ , des différents contacts, ont été ajustés sur des mélanges binaires pris de la littérature, excepté le contact Azote – Cyclohexane. Ce dernier a été ajusté sur nos valeurs expérimentales.

Pour ressortir l'intérêt de la méthode contribution de groupes, nous avons calculé les volumes molaires d'excès,  $V^E$ , de tous les mélanges binaires composés d'un noyau aromatique azoté avec un alcane normal ( $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{12}$ ), avec les mêmes paramètres  $U_{st}$ .

Nous avons également calculé les volumes molaires d'excès,  $V^E$ , avec les mêmes paramètres  $U_{st}$  des binaires 2,6- 3,5-Lutidine avec le cyclohexane. Pour les mélanges formés par la Méthylpyrazine ou le 2,5-Diméthylpyrazine avec le Cyclohexane, le paramètre  $U_{CN}$  est propre à chaque binaire. Les résultats sont représentés sur les figures (34-48).

La caractéristique du model de Flory est de tenir compte du phénomène physique (volume libre). Il ne prend pas en considération les associations, phénomène chimique, susceptibles de se former dans un mélange donné.

A cet effet, l'application du model de Flory, dans la version contribution de groupes, est jugée satisfaisante, compte tenu de la complexité des solutions composées d'aromatiques azotés.

# **Conclusion Générale**

---

## **Conclusion Générale**

# Conclusion Générale

---

## Conclusion Générale :

Cette étude nous a permis de nous initier aux travaux de recherche tant expérimentaux que théoriques.

Les volumes molaires d'excès expérimentaux obtenus lors de ce travail sont, pour la majorité, des valeurs originales. Nous avons donc apporté de nouvelles données sur les propriétés volumétriques, à plusieurs températures, pour cette classe de produits.

L'écart à l'idéalité observé est positif pour l'ensemble des mélanges considérés exceptés pour ceux contenant l'hexane où une forme S est constatée. Cette forme S disparaît lorsque la longueur de la chaîne augmente.

L'écart à l'idéalité est très important pour les mélanges binaires qui contiennent le Cyclohexane, ce qui est probablement dû aux différentes conformations du Cyclohexane.

L'application du modèle de Flory avec contribution de groupes a donné des résultats acceptables compte tenu de la complexité des molécules aromatiques azotés ainsi que de la faiblesse de ce modèle vis-à-vis des phénomènes d'associations présents dans nos mélanges.

Cette étude mérite d'être complétée, par la détermination expérimentale d'autres propriétés thermodynamiques (diagrammes de phases, chaleurs de mélanges ...) ainsi que par le traitement théorique approprié, c'est à dire, par des modèles thermodynamiques où tous les phénomènes (physiques ou chimiques) seraient pris en considération.

### Références bibliographiques :

- [1] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", 2 ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- [2]- A. Ait- Kaci, thèse de doctorat d'état es-sciences Lyon 1982
- [3]- H.V.Kehiaian. Fluid Phase. Equilibria (1983) 13.243-252.
- [4]- E. Guggenheim, A. Mixtures, Clarendon Press, Oxford. 1952
- [5]- J. A. Barker, Austr. J. Chem. 1953, 6, 207.
- [6]- H.V.Kehiaian. Pure Appl. Chim. 57, 15(1985).
- [7]- H.V.Kehiaian. J.-P. E. Grolier, G. C. Benson, J. Chim. Phys. 1978, 15, 1031-1041.
- [8]- M. R. Tine, H.V.Kehiaian, Fluid Phase. Equilibria, (1987), 32, 211-248.
- [9]- A. Ait- kaci, H.V.Kehiaian, Int. data. Ser., Sel. Data Mixtures, Ser, A, 1985, 1, 51
- [10]- H. Ben-Makhlouf-Hakem, thèse de doctorat d'état es-sciences 2006.
- [11]- H. Ben-Makhlouf-Hakem; A. Ait- Kaci; J. Jose, Fluid phase Equilibria, 2005, 189-206
- [12]- H. Ben-Makhlouf-Hakem; A. Ait- Kaci; J. Jose, Fluid phase Equilibria, 2006, 242, 1-9

## Références bibliographiques

---

- [13]-O.Dahmani<sup>1</sup>, A. Ait-Kaci and J. Jose, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 41, (1994) 833-847.
- [14]- P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1838
- [15]- P. J. Flory, R. A. Orwol et A. Vrij, *J. Amer. Soc.*, 1964, 86, 3507-3515
- [16]-George A. Burdock a, Ioana G. Carabinb, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 50 (2008) 303-312.
- [17]-So-Jin Parka, Hyun-Hee Kima, Kyu-Jin Hana, Dong-Bok Wona, Sang Bong Leeb, Myoung-Jae Choib, *Fluid phase Equilibria*, 180(2001), 361-373
- [18]- P.O. Dunstan, *Thermochimica Acta*, 2004, 419, 89-96.
- [19]- A. Tazrouti, S.Rahal, J. Ph. Somillion, *J. Of Chemical Research*, 1994, 1, 0101-0119.
- [20]- Manual densimètre DMA 4500/500 Anton Paar.
- [21]- Koichiro Nakanishi, Kazuyushi Ashitani and Hidekazu Touhara, *J. Chemical Thermodynamics* 1976, 8, 121-126.
- [22]-T. Kasperzycka-Guttman and J.H. Vera, *J. Chemical Thermodynamics* 1988, 20, 805-808.
- [23]-O.Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 345.
- [24]-Maria D. M. C. Ribeiro da Silva<sup>1</sup>, Loana I. T. A. Cabral<sup>1</sup>, Chelsea Givens, Stephanie Keown and W. E. Acree Jr. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 92 (2008) 1, 73-78.

## Références bibliographiques

---

- [25]-T. Kasperzycka-Guttman and H. Wilczura, *J. Thermodynamica acta* 1992, 25-30.
- [26]- J.-T.Grolier, Emmerich Wilhelm and M. H. Hamedi, Verlag Chemie GmbH, D-6940nWeinheim 1978.
- [27]-Juan Antonio González , José Carlos Cobos, Isaías García de la Fuente, Ismael Mozo, *J. Thermodynamica Acta.*(2009), 04-17.
- [28]-Takayo Takigawa, Hiedo Ogawa, Masanori Nakamura, Katsutoshi Tamura and Sachio Murakami, *J. Fluid phase Equilibria*110 (1995) 267-281.
- [29]-I. Prigogine, 1957, *Molecular Theory of Solutions*. North-Holland Publ.
- [30]- L. Tonks. *Phys. Rev.* 1936, 50-955.
- [31]-A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, 1968.
- [32]- *J. Chem Thermody*, 1993, 5, 569-575.
- [33]-A. Lainez, M. M. Rodrigo, Emmerich Wilhelm and J.- P. E. Grolier, *Journal of Solution Chemistry*, Vl. 21, No. 1, 1992.
- [34]- A. Lainez, Emmerich Wilhelm and J.- P. E. Grolier, *Monatsshfte Fur Chemie*, 125, 877-885 (1994).
- [35]-Giorgio Manzini and Vittorio Crescenzi, *Gazzetta Chimica Italiana*, 104 (1974), 51-60.
- [36]- H. Wilczura, T. Kasprzycka- Guttman, E. Meggiel *Thermochimica Acta* 247 (1996) 53-59.