

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Par :

Zerbani Safia et Hamida Messaouda

THEME

Détermination des propriétés volumétriques des systèmes binaires de composés organiques

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. Saidat .B

Pr

Président

Melle. Batana .FZ

M.A (A)

Examinatrice

Mme. Ami. Y

M.A (A)

Examinatrice

Mme. Allal .F

M.C (B)

Rapporteur

Année Universitaire : 2018- 2019

Remerciements

*Nous remercions tout d'abord **ALLAH** qui nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail, en espérant qu'il sera utile et portera quelque chose à la science.*

*Nos remerciements et notre grande gratitude s'adressent à Mme **ALLAL Farida**, pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils, ses remarques et ses encouragements.*

*Nous remercions chaleureusement Mr **SAIDAT Aboubaker**, qui nous a fait l'honneur de présider le jury, pour son aide et ses conseils judicieux pour élaborer et réaliser ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Mme **AMI Yasmine** d'avoir accepté de nous consacrer un peu de son temps précieux pour juger ce modeste travail et participer au jury.*

*Nous adressons nos remerciements à Melle **BATANA Fatima Zohra** pour avoir accepté de juger ce travail et que nous sommes honorés par sa présence.*

Nous souhaiterions également remercier tous nos enseignants, qui, dès nos premiers pas jusqu'à aujourd'hui, ont joué un rôle déterminant pour nous permettre d'arriver jusque-là.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont attribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à :

Nos chers parents pour leurs patiences, leurs soutiens et leurs sacrifices.

Nos sœurs et nos frères ;

Toute les famille Hamida et Zerbani

Et tous nos collègues et nos amis surtout Zohra, Rokaia, Faiza et Hadjer pour tous les bons moments passés ensemble et pour leurs soutien et encouragements.

Tous ceux qui nous connaissent de près ou de loin

Safia et Messaouda

LISTE DES FIGURES

Figure II.1.1: Photo du densimètre Anton-Paar 5000 utilisé pour les mesures des densités	09
Figure II.1.2 : Variations des densités, ρ , des systèmes binaires étudiés en fonction de la fraction molaire x_1 et à différentes températures. (a) système Butylamine(1) + Ethanol(2). (b) système Butylamine(1) + 2-propanol(2). (c) système Butylamine(1) + 1-Propanol(2).	14
Figure II.1.3: Variations du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire {Butylamine(1) + éthanol(2)}, en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine à différentes températures	15
Figure II.1.4: Variations du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire {butylamine(1) + 2-propanol(2)}, en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine. À différentes températures.	16
Figure II.1.5: Variations du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire {Butylamine(1) + 1-propanol(2)}, en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine à différentes températures.	17
Figure II.1.6: Volume molaire d'excès des trois systèmes binaires à $T=303,15$ K	17
Figure II.2.1 : Volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , des constituants 1 et 2, en fonction de la fraction molaire x_1 du Butylamine à différentes températures. (a) système {BuA(1) + Ethanol(2)}. (b) système {BuA(1) + 2-Propanol(2)} . (c) système {BuA(1) + 1-Propanol(2)}.	27
Figure II.2.2 : Volumes molaires partiels à dilution infinie, V_1^∞ et V_2^∞ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.	28
Figure II.2.3 : Volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.	28
Figure II.2.4: Volumes molaires apparents, $V\phi_1$ et $V\phi_2$, des constituants 1 et 2, en fonction de la fraction molaire x_1 du Butylamine à différentes températures. (a) système {BuA(1) + Ethanol(2)}. (b) système {BuA(1) + 2-Propanol(2)} . (c) système {BuA(1) + 1-Propanol(2)}.	29
Figure II.2.5: Volumes molaires partiels à dilution infinie, V_1^∞ et V_2^∞ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.	30
Figure II.2.6 : Volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.	31
Figure II.3.1: Photo du réfractomètre utilisé	33
Figure II.3.2: Photo du spectrophotomètre utilisé	35
Figure II.3.2: Variation des indices de réfraction mélange binaire Butylamine (1)+	36

Ethanol(2) en fonction de la composition à T=293,15 K.

Figure II.3.4: Variation des indices de réfraction mélange binaire Butylamine (1)+ 2-propanol(2) en fonction de la composition à T=293,15 K. 37

Figure II.3.5: Variation des indices de réfraction mélange binaire Butylamine (1)+ 1-propanol(2) en fonction de la composition à T=293,15 K. 37

Figure II.3.6 : Spectre IR du système binaire BuA(1)+Ethanol(2). 38

Figure II.3.7 : Spectre IR du système binaire BuA(1)+2-Propanol(2). 39

Figure II.3.8 : Spectre IR du système binaire BuA(1)+1-Propanol(2). 40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1.1: Tableau récapitulatif des produits chimiques utilisés, leurs formules brutes, puretés et provenance.	8
Tableau II.1.2.a: Densité ρ et volume molaire d'excès V_m^E , du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine, à différentes températures..	11
Tableau II.1.2.b: Paramètres A_i de l'équation de Redlich-Kister, et déviation standard σ obtenus pour le système binaire butylamine(1) + éthanol(2).	11
Tableau II.1.3.a: Densité ρ et volume molaire d'excès V_m^E , du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine, à différentes températures.	12
Tableau II.1.3.b: Paramètres A_i de l'équation de Redlich-Kister et déviation standard σ obtenus pour le système binaire butylamine (1)+ 2-propanol(2).	12
Tableau II.1.4.a: Densité ρ et volume molaire d'excès V_m^E , du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine, à différentes températures	13
Tableau II.1.4.b: Paramètres A_i de l'équation de Redlich-Kister, et déviation standard σ obtenus pour le système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2).	13
Tableau II.2.1: Volumes molaires partiels d'excès, V_{m1}^E et V_{m2}^E , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures, T. (1 ^{er} approche)	20
Tableau II.2.2: Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la température, T. selon la 1 ^{er} approche.	20
Tableau II.2.3: Volumes molaires apparents, $V\phi_1$ et $V\phi_2$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , à différentes température, T.(2 nd approche)	21
Tableau II.2.4: Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la température, T. selon la 2 nd approche	21
Tableau II.2.5: Volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine ; aux différentes températures, T. (1 ^{er} approche)	22

- Tableau II.2.6:** Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 1^{er} approche. 22
- Tableau II.2.7:** Volumes molaires apparents, $V_{\phi 1}$ et $V_{\phi 2}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , aux différentes températures, T. (2nd approche). 23
- Tableau II.2.8 :** Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 2^{eme} approche. 23
- Tableau II.2.9:** Volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, aux différentes températures, T. (1^{er} approche). 24
- Tableau II.2.10:** Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 1^{er} approche 24
- Tableau II.2.11:** Volumes molaires apparents, $V_{\phi 1}$ et $V_{\phi 2}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la, et de la fraction molaire x_1 , aux différentes températures, T. (2nd approche). 25
- Tableau II.2.12:** Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 2nd approche. 25
- Tableau II.2.13:** Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la température, T. Comparaison des valeurs calculées selon les deux approches 32
- Tableau II.2.14:** Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la température, T. Comparaison des valeurs calculées selon les deux approches. 32
- Tableau II.2.15:** Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , des constituants 1 et 2, du système 32

butylamine(1) +1-propanol(2), en fonction de la température, T. Comparaison des valeurs calculées selon les deux approches.

Tableau II.3.1: Variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du système binaire butylamin(1) + éthanol(2). 34

Tableau II.3.2: variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du système binaire butylamin(1) + 2-propanol(2). 34

Tableau II.3.3: Variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du système binaire butylamin(1) + 1-propanol(2). 35

Liste des Abréviations

<i>Symboles</i>	
<i>A</i>	<i>Paramètre de l'équation de Redlich-Kister</i>
<i>BuA</i>	<i>Butylamine</i>
<i>H</i>	<i>Enthalpie</i>
<i>IR</i>	<i>Infrarouge</i>
<i>M</i>	<i>Masse molaire</i>
<i>M</i>	<i>Masse</i>
<i>n_D</i>	<i>Indice de réfraction</i>
<i>T</i>	<i>Température</i>
<i>V</i>	<i>Volume</i>
<i>X</i>	<i>Fraction molaire</i>
<i>ρ</i>	<i>Densité</i>
<i>Exposants</i>	
<i>E</i>	<i>Relatif à une propriété d'excès</i>
<i>0</i>	<i>Relatif à l'état pur</i>
<i>∞</i>	<i>Relatif à la dilution infinie</i>
<i>id</i>	<i>Relatifs à l'idéalité</i>
<i>Indices</i>	
<i>I</i>	<i>Relatif à un constituant chimique <i>i</i> ou un paramètre <i>A</i> de l'équation II.3</i>
<i>T</i>	<i>Relatif à une température constante</i>
<i>P</i>	<i>Relatif à une pression constante</i>
<i>Φ</i>	<i>Relatif au volume molaire apparent d'un constituant</i>

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I: Synthèse bibliographique	
II.1. Introduction	03
II.2. Les grandeurs d'excès	04
II.3. Les forces intermoléculaires	05
Chapitre II: Partie expérimentale	
Introduction	07
II.1. Détermination des densités et des volumes molaires d'excès	07
II.1.1. Produits chimiques utilisés	07
II.1.2. Appareillage	08
a. Principe de la densimétrie à tube vibrant et description du densimètre DMA5000	08
b. Mode opératoire	09
II.1.3. Résultats	10
II.1.3.1. Densités des corps purs et des mélanges binaires	10
II.1.3.2. Volumes molaires d'excès des mélanges binaires liquides	10
II.1.4. Discussion	14
II.1.4.1 Densité	14
II.1.4.2. Volume molaire d'excès	14
II.2. Calcul des propriétés volumétriques molaires partielles à dilution infinie	18
II.2.1. Résultats	18
II.2 .1.1. Résultats obtenus par la 1 ^{er} approche	18

II.2 .1.2. Résultats obtenus par la 2 ^{ème} approche	19
II.2.2 Discussion	26
II.2.2.1. Détermination des propriétés volumétriques par l'approche 1	26
▪ Volumes molaires partiels d'excès	26
▪ Volumes molaires partiels et volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie	27
II.2.2.2 Détermination des propriétés volumétriques par l'approche 2	29
▪ Volume molaire apparent	29
▪ Volume molaire partiel à dilution infinie	30
▪ Volume molaire partiel d'excès à dilution infinie	30
II.3. Détermination des variations des indices de réfraction à la température de 293.15 K et des spectres Infrarouge des systèmes binaires étudiés.	33
II.3.1. Résultats	33
II.3.1.1. Détermination de la variation des indices de réfraction	33
II.3.1.2. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge	35
II.3.2. Discussions	36
II.3.2.1. Déviations des indices de réfraction	36
II.3.2. Interprétation des spectres Infra Rouge	37
Conclusion générale	41
Références bibliographique	
Annexe	

Introduction générale

Introduction

Les problèmes liés au respect de l'environnement trouvent un écho grandissant dans l'opinion publique et poussent les industriels à intégrer la notion de développement durable à leurs procédés. L'axe principal visé, est de lutter contre le réchauffement climatique, résultant de l'émission des gaz à effet de serre, et en particulier, le dioxyde de carbone CO_2 . La lutte se fait par le captage post-combustion de ce gaz.

Les amines sont très utilisées pour la séparation du dioxyde de carbone CO_2 et du sulfure d'hydrogène H_2S , du gaz naturel. Ces absorbants ont montré une grande capacité de captage du CO_2 des effluents post-combustions. Ils ont fait l'objet de recherches intensives dans le but d'optimiser les procédés de captage. En effet, plusieurs travaux ont été effectués par les industriels et les scientifiques afin de lutter contre les rejets de gaz dans l'atmosphère [1,2].

Néanmoins, l'utilisation de tels procédés, mettant en œuvre une amine, devient extrêmement coûteuse quant à sa régénération, qui nécessite une quantité d'énergie considérable. Cependant, l'utilisation d'un procédé basé sur des mélanges mixtes d'amines et d'alcools, présente un avantage d'abaisser les coûts opératoires, puisque la présence d'un alcool modifie les propriétés physicochimiques du milieu et par conséquent, l'équilibre chimique sera modifié.

De plus, les systèmes ciblés revêtent un double intérêt pratique et théorique. Ils représentent une classe importante de substances organiques, qui trouvent leurs applications dans l'industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique et environnementale. Malgré leur importance, les travaux relatifs à ces systèmes sont rares. Les mélanges {amine+alcool} sont plus rarement décrits et les mécanismes d'interaction sont eux encore, largement incompris.

L'optimisation des procédés industriels de séparation et de captage ne peut se concevoir sans une base de données expérimentale fiable et précise des propriétés thermodynamiques et thermophysiques, telles que les propriétés volumétriques, viscosimétriques, acoustiques, optiques et spectroscopiques. Ces propriétés permettent une meilleure compréhension de la nature et du type d'interactions existant entre des molécules de nature différentes, d'une part et revêtent une importance considérable et cruciale quant à la conception et la modélisation des processus industriels de séparation et de captage d'autre part. Ces paramètres sont propices à la compréhension des caractéristiques d'écoulement et de transfert du fluide.

Le présent travail est consacré à la détermination des propriétés volumétriques de trois systèmes binaires : {Butylamine + ethanol, + 1-Propanol et +2-Propanol, dans un intervalle de température de 293.15 à 318.15 K et sur tout le domaine de la composition.

Ce manuscrit s'organise autour de deux chapitres, incluant une introduction et une conclusion.

Le premier chapitre de ce manuscrit, est consacré à une synthèse bibliographique des travaux antérieurs effectués.

Le 2^{ème} chapitre est divisé en trois parties :

La 1^{ère} partie porte sur la détermination expérimentale des volumes molaires d'excès des systèmes binaires suscités, par les mesures des densités dans tout l'intervalle de composition et à différentes températures. Les résultats obtenus sont corrélés par le polynôme de Redlich-Kister. Une discussion en termes des interactions intermoléculaires en fait partie.

La 2^{ème} partie s'intéresse à la détermination des propriétés volumétriques, nécessaires pour la compréhension de l'ensemble des phénomènes physiques, régis par les interactions moléculaires.

Quant à la 3^{ème}, elle est dédiée à la détermination des propriétés optiques et spectroscopiques de nos systèmes binaires.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

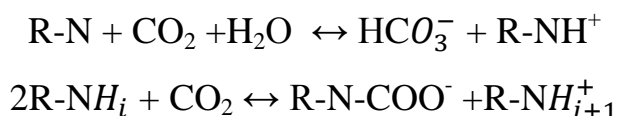
Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

De nos jours, la chimie des amines et des alcools est au cœur de nombreuses applications industrielles à savoir : pharmaceutiques, cosmétiques, énergétiques et environnementales. Cependant, l'étude des interactions moléculaires mettant en jeu, des groupes fonctionnels amine et alcool, est primordiale dans la compréhension et la prédiction des propriétés thermodynamiques des molécules basées sur ces groupes.

Les amines sont très utilisées pour la séparation du dioxyde de carbone CO₂ et du sulfure d'hydrogène H₂S du gaz naturel. Elles ont également montré un fort potentiel pour le captage du CO₂ dans les effluents post-combustions.

Le captage consiste à séparer le CO₂ des effluents industriels, par un mécanisme d'absorption chimique, basé sur la formation de composés ioniques dérivés du CO₂ à savoir, les carbamates RNHCO₂⁻ et les hydrogénocarbonates HCO₃⁻, comme indiqués sur les réactions ci-dessous :



L'utilisation des procédés industriels mettant en œuvre une amine devient extrêmement coûteuse, quant à sa régénération qui nécessite une quantité d'énergie considérable. Les solvants mixtes sont donc, une alternative intéressante. En effet, des études ont montré que la présence d'un alcool modifie les propriétés physicochimiques des amines.

L'étude de l'absorption du CO₂ par des mélanges d'amines et d'alcool est essentielle pour le développement des procédés de captage dans les effluents industriels postcombustion. Cette étude est basée sur la représentation thermodynamique des systèmes {Amine-Alcool-CO₂}. Plusieurs modèles théoriques ont été développés, ils se basent sur un ensemble d'équations représentant les équilibres chimiques et physiques ; la non idéalité est prise en compte en considérant les interactions dans un système où seront présents des molécules et des ions issus des réactions chimiques. Donc, la description de ces équilibres, l'optimisation des paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques et la conception et le dimensionnement des unités industrielles de traitement ont besoin d'un large ensemble de données expérimentales citant entre autres : les propriétés physicochimiques et thermodynamiques.

Dans la littérature, il existe une large gamme de données expérimentales des propriétés thermodynamiques. Li et ses collaborateurs [3] ont déterminé les enthalpies molaires d'excès des

mélanges binaires de diéthylèneamine +1-alcool. Showhury et al [4] ont déterminé les volumes molaires d'excès de solutions aqueuses d'amines et d'alcanolamines. Les volumes molaires d'excès, les enthalpies libres molaires d'excès des systèmes binaires {alcool + dipropylamine, ou + dibutylamine et ou+ butylamine} ont été reporté dans la littérature [5].

Gyan et al [6] ont reporté les données expérimentales des densités et des vitesses de son, des systèmes binaires de di-n-butylamine et diisopropyleamine avec le 2-butanol et le 2-pentanol. Plusieurs paramètres thermodynamiques ont été déduits des données expérimentales, en l'occurrence : les volumes molaires d'excès, les compressibilités isentropiques d'excès, les volumes molaires apparents et les volumes molaires partiels d'excès. Des études antérieures [7], ont mis en évidence la présence de la liaison hydrogène dans les systèmes binaires {diéthylènetriamine + alcools : 1-hexanol, 1-octanol et 1-décanol.

II.2. Les grandeurs d'excès

Les grandeurs d'excès représentent une grande importance en thermodynamique, aussi bien en théorie qu'en pratique. Elles sont utilisées dans la conception des procédés de séparation et constituent un test pour le développement des théories des mélanges liquides [8].

Les grandeurs d'excès permettent de prévoir la nature et l'intensité des interactions moléculaires mises en jeu, et qui résultent de la combinaison des différentes contributions énergétiques [9].

Les grandeurs d'excès sont des propriétés extensives, permettant de décrire les écarts à l'idéalité, dont le signe et l'intensité dépendent des interactions entre les différents constituants du mélange.

Une déviation positive est due à la rupture des structures associée en des fragments ou des molécules.

Une déviation négative est due aux interactions physiques, chimiques ou géométriques.

Ceci permet de définir le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'enthalpie libre d'excès et l'entropie d'excès :

$$V^E = V - V^{id} \quad \text{I.1}$$

$$H^E = H - H^{id} \quad \text{I.2}$$

$$G^E = G - G^{id} \quad \text{I.3}$$

$$S^E = S - S^{id} . \quad \text{I.4}$$

II.3. Les forces intermoléculaires

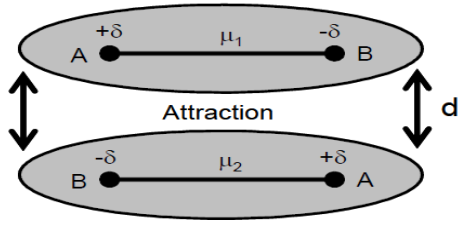
Les propriétés thermodynamiques des constituants purs et des mélanges dépendent des forces intermoléculaires entre les molécules. La corrélation de ces propriétés nécessite la connaissance de la nature de ces forces.

Les forces intermoléculaires sont classées comme suit :

✚ Forces coulombiennes : sont celles exercées par un ion sur d'autres ions ou sur des molécules dont la répartition de charges asymétriques forme des dipôles ou des multipôles d'ordre supérieur.

✚ Forces de Van Der Waals : sont des forces électromagnétiques résiduelles faibles, d'origine quantique, s'exerçant entre des molécules et même des atomes neutres. Il s'agit de la combinaison de trois types de forces distinctes résultant de différents effets :

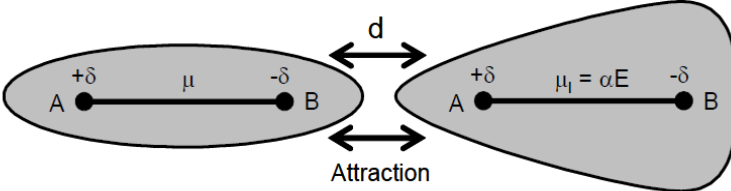
- Forces de Keesom (effets d'orientation) : Interactions entre deux dipôles permanents i.e. entre deux molécules polaires.

$$V = \frac{-2\mu_1\mu_2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2kTd^6}$$


avec :

μ : le moment dipolaire de la molécule AB
 k : la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K)
 T : la température (K)
 ϵ_0 : la permittivité du vide
 ϵ : la permittivité du milieu dans lequel évoluent les molécules
 d : la distance entre les deux dipôles

- Forces de Debye (effets d'induction) : Interaction entre une espèce polaire et une espèce apolaire.

$$V = -\frac{4\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2d^6}$$


avec :

μ : le moment dipolaire de la molécule AB
 μ_1 : le moment dipolaire induit
 α : la polarisabilité de la molécule
 E : le champ électrique
 ϵ_0 : la permittivité du vide
 ϵ : la permittivité du milieu dans lequel évoluent les molécules
 d : la distance entre les deux dipôles

CHAPITRE II

Partie expérimentales

Chapitre II : Partie expérimentale

Introduction

Ce chapitre est consacré à la détermination expérimentale des volumes molaires d'excès de mélanges binaires Butylamine+ Ethanol, + 1- propanol et ou +2-Propanol. Il comporte trois parties :

La première partie débute par la présentation des produits chimiques utilisés, de la description de la technique expérimentale de mesure et du traitement des résultats des densités et des volumes molaires d'excès des trois systèmes binaires étudiés. En ce qui concerne la deuxième partie, elle a pour objet, la détermination des propriétés volumétriques des trois systèmes binaires étudiés. Quant à la troisième, elle est dédiée à la détermination des indices de réfraction des trois mélanges binaires cités ci-dessus. Une analyse par spectrophotométrie infrarouge en fait partie.

Partie 1

II.1. Détermination des densités et des volumes molaires d'excès

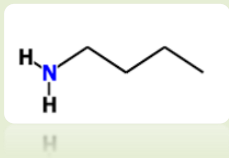
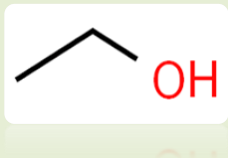
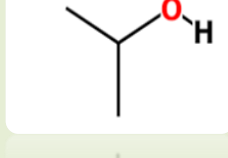
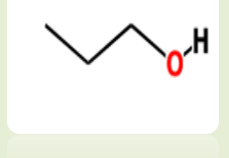
Les propriétés molaires d'excès : enthalpie molaire d'excès, enthalpie libre molaire d'excès et volumes molaires d'excès, sont indispensables dans la conception et l'optimisation des procédés industriels de séparation et dans le développement des modèles thermodynamiques. Ces propriétés permettent l'étude et la compréhension des interactions moléculaires soluté/soluté, soluté/solvant et solvant/solvant. Cependant, les déviations positives ou négatives des propriétés thermodynamiques dépendent de la nature et de la force des interactions moléculaires d'une part, et de la température d'autre part.

II.1.1. Produits chimiques utilisés :

Les produits chimiques utilisés dans cette étude n'ont pas subi de purification ultérieure.

Le nom, la formule brute et quelques propriétés, des composés chimiques utilisés dans cette étude, sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1.1 : Tableau récapitulatif des produits chimiques utilisés, leurs propriétés.

	Butylamine	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Structure				
Formule brute	C ₄ H ₁₁ N	C ₂ H ₅ O	C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₈ O
Masse molaire	73.14	46.07	60.1	60.1
Pureté	≥98.0	99.8	99.5	99.8
T fusion (C°)	-49,15	-114,4	-126,5	-90 à-88
T ébullition (C°)	76,9 à 78,9	78,4	97,1	82 à 83
Masse volumique	0.74 g/cm ⁻³	0.789 g/cm ⁻³	0.803 g/cm ⁻³	0.786 g/cm ⁻³
Viscosité dynamique	500uPas	1.20*10 ⁻³ Pas	2.26*10 ⁻³ PaS	2.2mPas
Polarité	/	5.2	4.3	4.3
N°CAS	109-73-9	64-17-5	71-23-8	200-661-7
Origine	Fluka	Panreac	Riedel-de Haën	Panreac

II.1.2. Appareillage :

Les volumes molaires d'excès des systèmes binaires liquides étudiés ont été déterminés par la méthode indirecte, en utilisant un densimètre équipé d'un tube vibrant. Le principe de cette méthode et l'appareillage sont présentés ci-dessous :

a. Principe de la densimétrie à tube vibrant et description du densimètre DMA5000

Cette technique expérimentale, développée par la fondation Anton-Paar, est basée sur le principe de la détermination de la période d'oscillation d'un tube en forme de « U », de volume connu. La fréquence caractéristique de ce tube dépend de la densité du contenant (gaz ou liquide).

Le densimètre utilisé dans notre étude, représenté sur la figure II.1.1, est de type Anton Paar DMA 5000 dont les caractéristiques techniques sont les suivantes :

- ✓ l'appareil permet de mesurer la densité d'un liquide à la pression atmosphérique, dans l'intervalle de température [0 – 90] °C, avec une précision de $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ g.cm⁻³ ;
- ✓ la température, contrôlée par effet Peltier, est mesurée à ± 0.01 K, à l'aide du thermomètre à résistance de platine ;
- ✓ le tube vibrant (cellule de mesure) a un volume bien déterminé ;
- ✓ l'étalonnage du densimètre se fait avec de l'air sec et de l'eau bidistillée.



Figure II.1.1. Photo du densimètre Anton-Paar 5000 utilisé pour les mesures des densités.

b. Mode opératoire :

Préparation des mélanges binaires

Les mélanges liquides ont été préparés par pesée, à l'aide d'une balance électronique de type OHAUS d'une précision de 10^{-4} g, d'une masse m_1 du premier constituant, à laquelle on rajoute une masse m_2 du deuxième.

La composition du mélange se calcule par l'équation suivante :

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}} \quad \text{II.1}$$

où m_1 , m_2 , M_1 et M_2 sont respectivement, les masse pesées et les masse molaires des constituants 1 et 2.

Mesure des densités

Le liquide pur ou le mélange binaire étudié est introduit au moyen d'une seringue dans le tube en U, en évitant la formation et l'apparition de bulles d'air qui fausseraient la mesure. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, à la température de consigne, la valeur de la densité s'affiche, après un signal sonore indiquant que la mesure est valide. Après chaque mesure, la cellule est vidée, lavée avec de l'acétone et séchée à l'aide de la pompe intégrée. Avant d'effectuer une autre mesure de densité, pour un autre échantillon, la cellule de mesure est rincée aussi avec l'échantillon avant que ce dernier ne soit injecté dans le tube.

II.1.3. Résultats

II.1.3.1. Densités des corps purs et des mélanges binaires :

Les densités des liquides purs ont été déterminées à plusieurs températures, comprises entre 293.15 et 318.15 K. Les densités des mélanges binaires liquides ont été déterminées dans tout l'intervalle de composition et à différentes températures allant de 293.15 à 318.15 K. L'ensemble de nos résultats expérimentaux est consigné dans les tableaux II.1.2.a-II.1.4.a et représenté sur la figure II.1.2.

II.1.3.2. Volumes molaires d'excès des mélanges binaires liquides :

Les volumes molaires d'excès V_m^E , des systèmes binaires étudiés ont été calculés à partir de nos données expérimentales de densités des corps purs et des mélanges, en utilisant l'équation suivante :

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad \text{II.2}$$

où, x_1 et x_2 , M_1 et M_2 , ρ_1 et ρ_2 sont les fractions molaires, la masse molaire, les densités du constituant 1 (butylamine) et 2 (alcool), respectivement. ρ_m , étant la densité du mélange binaire liquide.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux II.1.2.a-II.1.4.a et représentés sur les figures II.1.3 à II.1.5. Une comparaison entre les valeurs du volume molaire d'excès des trois systèmes binaires à 303.15 K est montrée sur la figure II.1.6.

Les valeurs expérimentales de V_m^E des systèmes étudiés, ont été corrélées à l'aide de l'équation empirique classique de Redlich-Kister [10] :

$$V_{exp}^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^n A_i (2x_1 - 1)^i \quad \text{II.3}$$

Les valeurs ajustées des paramètres empiriques A_i de l'équation II.3, sont regroupées dans les tableaux II.1.2.b à II.1.4.b, avec celles des déviations standards, définies par :

$$\sigma(V^E) = \left[\sum_{i=1}^n (V^E - V_{exp}^E)^2 / (N - n) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.4}$$

où, $V_{(expt)}^E, V^E$ sont les valeurs expérimentales et calculées de V_m^E , respectivement, N représente le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètre.

Tableau II.1.2.a : Densité ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et volume molaire d'excès V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine, à différentes températures.

x_1	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E
	T=293.15 K		T=298.15 K		T=303.15 K		T=308.15 K		T=313.15 K		T=318.15 K	
0,0000	0,7917	0,0000	0,7884	0,0000	0,7852	0,0000	0,7821	0,0000	0,7791	0,0000	0,7762	0,0000
0,0995	0,7895	-0,4551	0,7860	-0,4595	0,7827	-0,4634	0,7795	-0,4679	0,7764	-0,4713	0,7734	-0,4751
0,1998	0,7870	-0,8798	0,7835	-0,8880	0,7801	-0,8954	0,7768	-0,9038	0,7736	-0,9098	0,7705	-0,9165
0,3025	0,7830	-1,1552	0,7795	-1,1789	0,7761	-1,1916	0,7727	-1,2029	0,7694	-1,2106	0,7662	-1,2196
0,4009	0,7791	-1,3754	0,7754	-1,3882	0,7718	-1,4009	0,7684	-1,4150	0,7651	-1,4246	0,7618	-1,4357
0,4992	0,7745	-1,4976	0,7708	-1,5135	0,7672	-1,5293	0,7638	-1,5469	0,7604	-1,5591	0,7571	-1,5732
0,5946	0,7692	-1,4719	0,7655	-1,4929	0,7619	-1,5112	0,7583	-1,5313	0,7549	-1,5448	0,7516	-1,5607
0,7931	0,7578	-1,2113	0,754	-1,2489	0,7506	-1,2809	0,7471	-1,3103	0,7436	-1,3273	0,7402	-1,3459
0,8999	0,7508	-0,8595	0,7477	-0,9712	0,7443	-1,0341	0,7408	-1,0656	0,7373	-1,0784	0,7339	-1,0934
1,0000	0,7408	0,0000	0,7369	0,0000	0,7331	0,0000	0,7294	0,0000	0,7258	0,0000	0,7223	0,0000

Tableau II.1.2.b : Paramètres A_i de l'équation de Redlich-Kister (Eq II.3), et déviation standard σ ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), obtenus pour le système binaire butylamine(1) + éthanol(2).

T(K)	A0	A1	A2	A3	A4	σ
293,15	-5,9309	0,7757	-0,2364	2,9188	-3,1338	0,0170
298,15	-6,0193	0,4977	0,4129	4,3879	-5,5436	0,0241
303,15	-6,1143	0,5101	1,3219	5,2283	-7,4052	0,0139
308,15	-6,1846	0,5528	1,2933	5,4513	-7,6757	0,0155
313,15	-6,0833	0,6958	-0,1246	5,1353	-5,5436	0,0304
318,15	-6,2873	0,6443	1,1903	5,5329	-7,7396	0,0155

Tableau II.1.3.a : Densité ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et volume molaire d'excès V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine, à différentes températures.

x_1	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E
	T=293.15 K		T=298.15 K		T=303.15 K		T=308.15 k		T=313.15 K		T=318.15 K	
0,0000	0,7865	0,0000	0,7832	0,0000	0,7800	0,0000	0,7769	0,0000	0,7738	0,0000	0,7709	0,0000
0,1001	0,7847	-0,3929	0,7813	-0,3966	0,7780	-0,4001	0,7749	-0,4038	0,7717	-0,4065	0,7686	-0,4094
0,2002	0,7818	-0,6679	0,7786	-0,7038	0,7755	-0,7302	0,7723	-0,7495	0,7692	-0,7605	0,7661	-0,7691
0,3037	0,7787	-0,9221	0,7752	-0,9419	0,7719	-0,9588	0,7686	-0,9736	0,7654	-0,9826	0,7622	-0,9919
0,4623	0,7719	-1,0566	0,7684	-1,0823	0,7649	-1,1034	0,7616	-1,1225	0,7582	-1,1336	0,7550	-1,1454
0,5962	0,7655	-1,0482	0,7618	-1,0581	0,7581	-1,0683	0,7547	-1,0816	0,7513	-1,0898	0,7479	-1,1009
0,7508	0,7583	-1,0017	0,7545	-1,0150	0,7509	-1,0283	0,7473	-1,0456	0,7439	-1,0559	0,7405	-1,0699
0,7990	0,7578	-0,9739	0,7540	-0,9944	0,7504	-1,0071	0,7468	-1,0202	0,7433	-1,0372	0,7399	-1,0470
0,8897	0,7409	-0,5332	0,7451	-0,5426	0,7414	-0,5519	0,7378	-0,5651	0,7343	-0,569	0,7308	-0,5776
1,0000	0,7408	0,0000	0,7369	0,0000	0,7331	0,0000	0,7294	0,0000	0,7258	0,0000	0,7223	0,0000

Tableau II.1.3.b: Paramètres A_i de l'équation de Redlich-Kister (Eq II.3) et déviation standard σ ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$). obtenus pour le système binaire butylamine (1)+ 2-propanol(2).

T (K)	A0	A1	A2	A3	A4	σ
293,15	-4,1811	1,0306	-4,0875	0,0509	4,6027	0,0418
298,15	-4,3628	-0,4514	-0,8116	5,9390	-5,5436	0,0078
303,15	-4,3048	0,8083	-4,6529	0,4350	5,3434	0,0329
308,15	-4,3682	0,7630	-4,7816	0,5685	5,4632	0,0418
313,15	-4,4481	0,5589	-3,8387	0,5975	4,2732	0,0254
318,15	-4,5719	-0,6612	-1,1828	6,6879	-5,5436	0,0131

Tableau II.1.4.a : Densité ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et volume molaire d'excès V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine, à différentes températures.

x_1	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	P	V^E	ρ	V^E
	T=293.15 K		T=298.15 K		T=303.15 K		T=308.15 K		T=313.15 K		T=318.15 K	
0,0000	0,8060	0,0000	0,8029	0,0000	0,7999	0,0000	0,7972	0,0000	0,7945	0,0000	0,7919	0,0000
0,0999	0,8029	-0,5089	0,7999	-0,5233	0,7968	-0,5293	0,7939	-0,5338	0,7911	-0,5377	0,7883	-0,5406
0,2003	0,7983	-0,8549	0,7953	-0,8903	0,7922	-0,9022	0,7892	-0,9115	0,7862	-0,9188	0,7834	-0,9255
0,3000	0,7930	-1,0908	0,7896	-1,1020	0,7863	-1,1123	0,7832	-1,1241	0,7801	-1,1330	0,7772	-1,1418
0,3976	0,7879	-1,3075	0,7844	-1,3222	0,7810	-1,3353	0,7778	-1,3505	0,7747	-1,3617	0,7716	-1,3736
0,4998	0,7802	-1,2594	0,7767	-1,2734	0,7732	-1,2872	0,7699	-1,3033	0,7667	-1,3145	0,7636	-1,3272
0,59929	0,7733	-1,2239	0,7697	-1,2417	0,7662	-1,2582	0,7628	-1,2771	0,7596	-1,2898	0,7564	-1,3047
0,70072	0,7655	-1,0459	0,7618	-1,0623	0,7582	-1,0789	0,7548	-1,0986	0,7514	-1,1112	0,7482	-1,1264
0,7956	0,7589	-0,9229	0,7555	-0,9778	0,7521	-1,0305	0,7488	-1,0793	0,7456	-1,1103	0,7423	-1,1356
0,8978	0,7505	-0,5793	0,7467	-0,5945	0,7431	-0,6157	0,7394	-0,6244	0,7359	-0,6311	0,7325	-0,6415
1,0000	0,7408	0,0000	0,7369	0,0000	0,7331	0,0000	0,7294	0,0000	0,7258	0,000	0,7223	0,0000

Tableau II.1.3.b: Paramètres A_i de l'équation de Redlich-Kister (Eq II.3), et déviation standard σ ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), obtenus pour le système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2).

T (K)	A0	A1	A2	A3	A4	Σ
293,15	-5,0486	-0,2708	-0,4662	1,2097	-1,7217	0,0187
298,15	-5,3084	-0,6987	1,8910	1,6738	-5,5436	0,0354
303,15	-5,2914	-0,6462	0,4273	1,8175	-3,2124	0,0278
308,15	-5,3580	-0,5975	0,3522	1,7857	-3,1084	0,0282
313,15	-5,4776	-0,6155	1,7104	1,7660	-5,5436	0,0367
318,15	-5,4575	-0,5463	0,2772	1,8134	-3,0705	0,0289

I.1.4 Discussions

II.1.4.1 Densité

La variation des densités en fonction de la fraction molaire du butylamine et à différentes températures, est schématisée sur la figure II.1.2. Nous pouvons constater une diminution des densités en fonction de la fraction molaire du butylamine, sur tout le domaine de la composition et à différentes températures.

A la même fraction molaire, les densités diminuent avec l'augmentation de la température. Ceci se traduit par l'augmentation de l'énergie cinétique, qui conduit, ainsi, à la vibration des molécules et l'affaiblissement des liaisons.

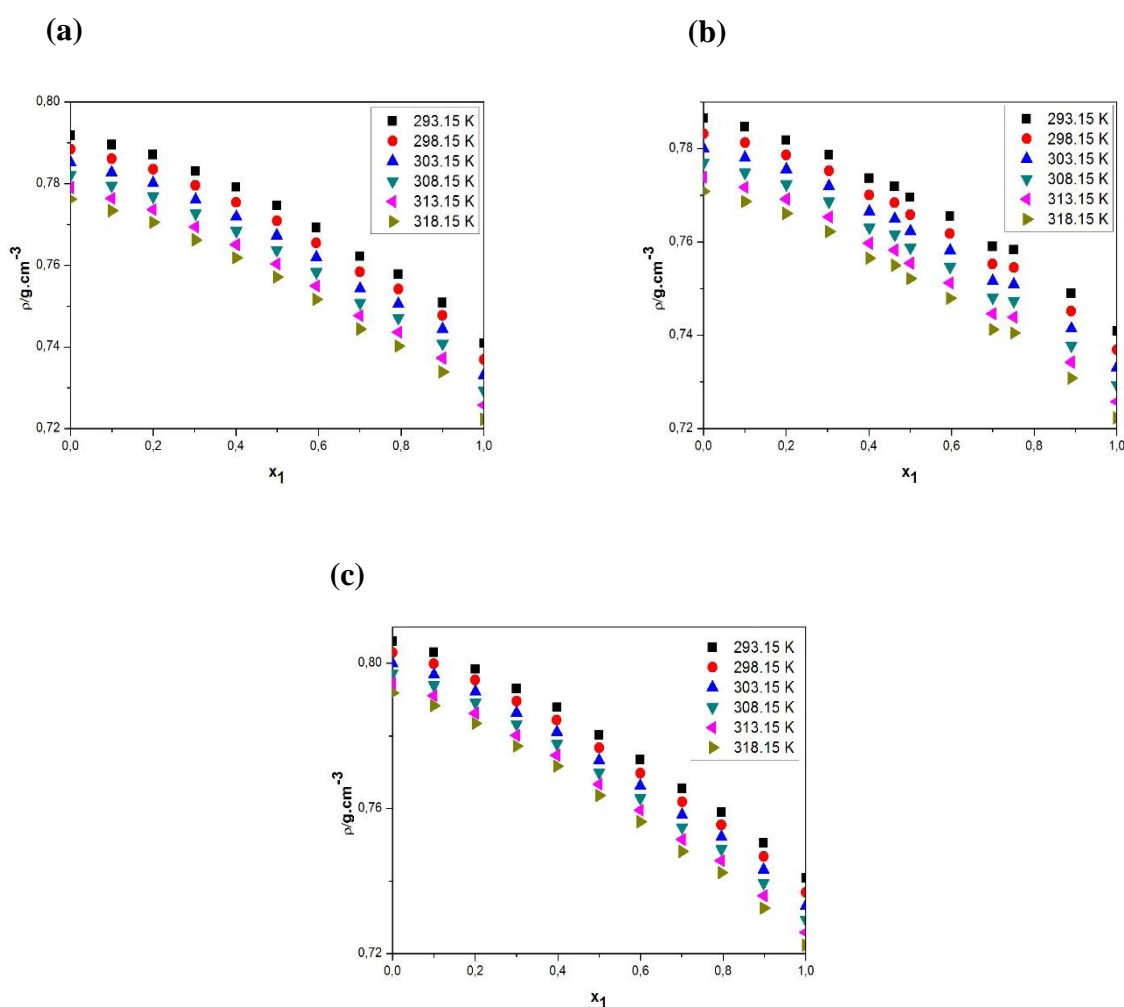


Figure II.1.2 : Variations des densités, ρ , des systèmes binaires étudiés en fonction de la fraction molaire x_1 et à différentes températures.

(a) système Butylamine(1) + Ethanol(2). (b) système Butylamine(1) + 2-propanol(2).

(c) système Butylamine(1) + 1-Propanol(2).

II.1.4.2. Volume molaire d'excès

➤ Système binaire Butylamine(1) + Ethanol(2)

Les volumes molaires d'excès du système binaire Butylamine (1) + Ethanol (2) (figure II.1.3), sont négatifs sur tout le domaine de la composition et à différentes températures, avec un minimum qui se situe à la fraction molaire $x_1=0.4992$. Les déviations négatives par rapport à l'idéalité, sont le résultat d'une contraction du volume du mélange, due à l'habilité de l'hydrogène du groupement fonctionnel « amino » à former des liaisons hydrogène intermoléculaires avec le groupement OH de l'alcool.

Les interactions amine/alcool sont plus fortes que les interactions intermoléculaires moyennes existantes entre les molécules : amine/amine et alcool/alcool.

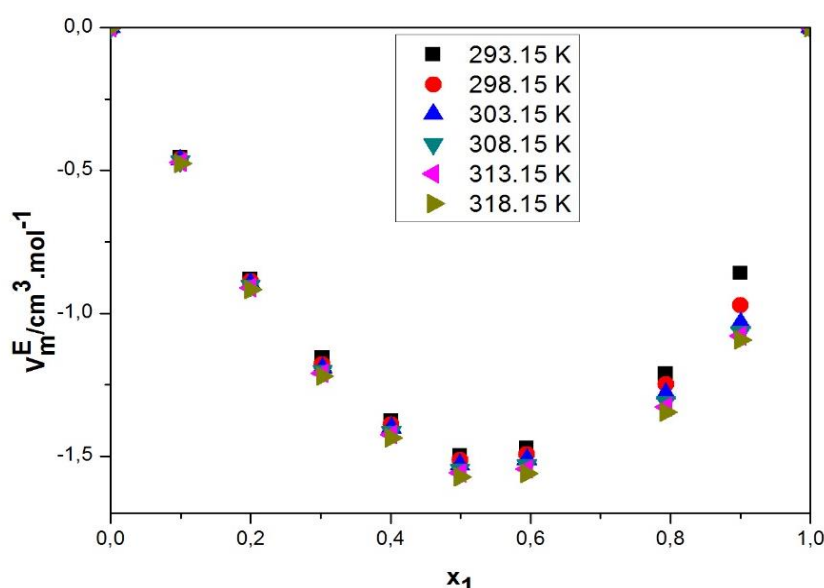


Figure II.1.3 : Variations du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire {Butylamine(1) + éthanol(2)}, en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine à différentes températures.

➤ Système binaire Butylamine(1) + 2-Propanol(2)

La figure II.1.4 illustre la variation des volumes molaires d'excès du système binaire Butylamine(1) + 2-propanol(2) en fonction de la composition, x_1 en amine. Les valeurs obtenues sont négatives. L'extrémum négatif se situe à la fraction molaire $x_1=0.4623$.

Les valeurs négatives peuvent être attribuées :

- Aux fortes interactions intermoléculaires soluté/solvant ;
- Aux interactions géométriques, par suite de la différence de taille et de forme des molécules, sachant que la molécule de l'amine est 1,3 fois plus grande que la molécule d'alcool.

- Aux forces spécifiques, par liaison hydrogène, entre le groupement $-NH_2$ de l'amine et OH de l'alcool, donnant naissance aux interactions dipôle-dipôle $H-N\dots H-O$ et $N-H\dots O-H$
- La température n'a pas une influence significative sur les volumes molaires d'excès.

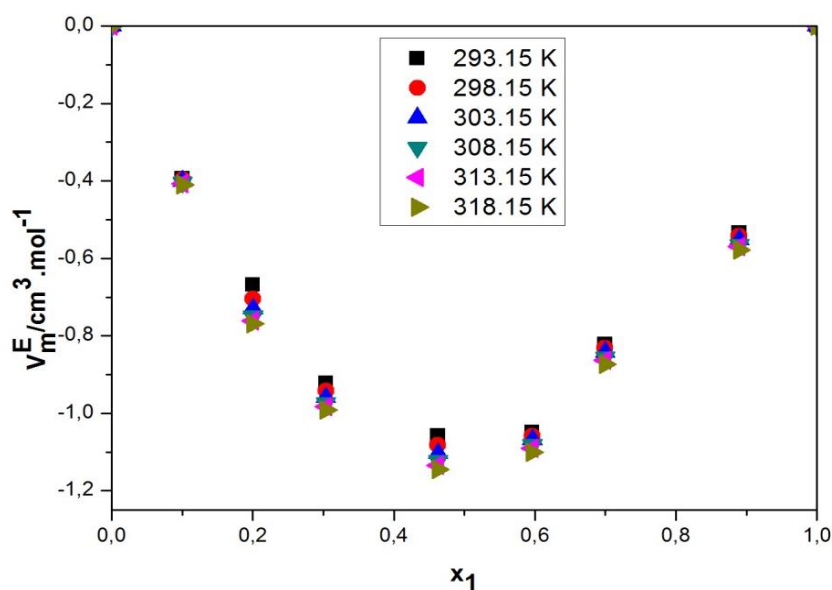


Figure II.1.4: Variations du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire {butylamine(1) + 2-propanol(2)}, en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine. À différentes températures T .

➤ **Système binaire Butylamine(1) + 1-Propanol(2)**

L'allure des courbes de la figure II.1.5 ressemble aux deux précédentes. Des déviations négatives par rapport à l'idéalité sont observées sur tout le domaine de composition à différentes températures, ce qui s'explique par une contraction du volume, qui pourra être attribuée aux fortes interactions intermoléculaires entre deux molécules de nature différente (amine et alcool). Ces interactions sont de type physique : interaction de Keesom, chimique : interaction spécifique par liaison hydrogène et géométrique.

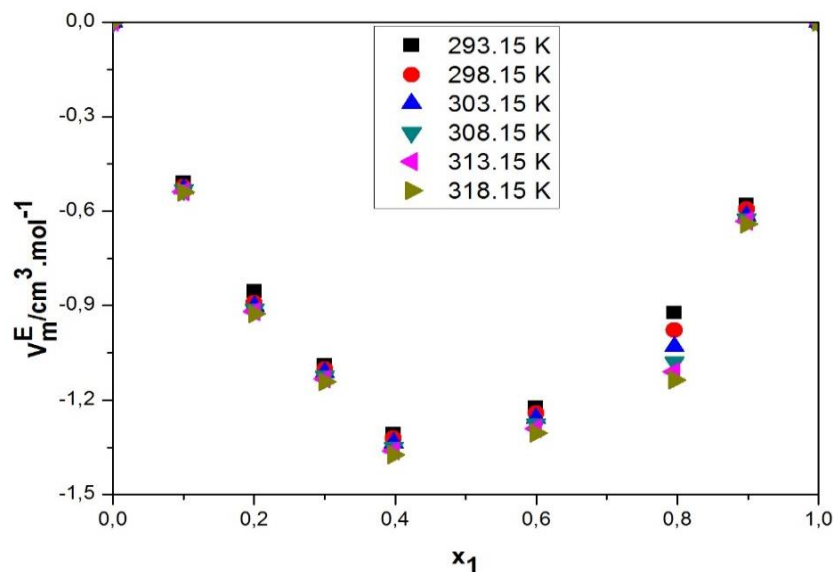


Figure II.1.5 : Variations du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire {Butylamine(1)+1-propanol(2)}, en fonction de la fraction molaire x_1 du butylamine à différentes températures.

La figure II.1.6 permet de comparer à la température de **303.15 K**, les volumes molaires d'excès des trois systèmes binaires étudiés.

Les valeurs obtenues avec l'éthanol sont inférieures à celles obtenues avec le 2-propanol et 1-propanol. Ce comportement peut s'expliquer par les forces dues aux paramètres géométriques liés à la forme et à la structure des molécules. Ces derniers peuvent avoir une influence considérable sur les valeurs obtenues. En effet, le volume molaire de l'éthanol est 2 fois plus petit que celui de l'amine, ce qui permet son incorporation facile et par conséquent, l'établissement de la liaison hydrogène sera favorisée.

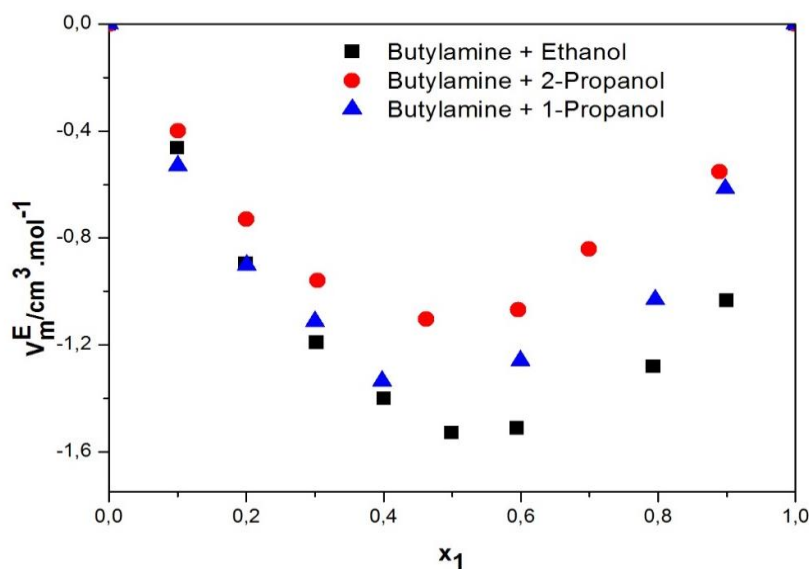


Figure II.1.6 : Volume molaire d'excès des trois systèmes binaires à $T=303,15$ K.

Partie 2

II.2. Calcul des propriétés volumétriques des constituants 1 et 2 des systèmes binaires étudiés

La connaissance des volumes molaires partiels et des volumes molaires partiels à dilution infinie, présente un intérêt bien particulier. En effet, à cette faible concentration, les interactions soluté/soluté sont négligeables, par conséquent, les principales interactions moléculaires dans le mélange sont les interactions soluté/solvant et solvant/solvant. De ce fait, le comportement volumétrique d'une solution infiniment diluée peut donc fournir des informations sur l'interaction soluté-solvant et sur l'influence d'un soluté sur la structure intermoléculaire du solvant.

Ces propriétés volumétriques molaires partielles de composés peuvent être déterminées selon deux approches différentes : soit en utilisant l'équation empirique de Redlich-Kister (équation. II.3), largement usitée pour la corrélation des valeurs expérimentales des propriétés thermodynamiques d'excès de mélanges multi-composants, soit à partir des volumes molaires apparents des constituants de ces mélanges. Ces deux approches ont été utilisées, dans le présent travail, pour déterminer les propriétés volumétriques molaires partielles à dilution infinie des constituants des systèmes binaires étudiés.

II.2.1. Résultats

II.2 .1.1. Résultats obtenus par la 1^{er} approche :

Les volumes molaires partiels V_1 et V_2 des composés d'un mélange binaire sont donnés par :

$$V_1 = V_1^0 + (1 - x_1)^2 \left[\sum_{i=0}^{i=n} A_i (2x_1 - 1)^{i-1} [2(i+1)x_1 - 1] \right] \quad \text{II.5}$$

$$V_2 = V_2^0 + x_1^2 \left[\sum_{i=0}^{i=n} A_i (2x_1 - 1)^{i-1} [2(i+1)x_1 - (2i+1)] \right] \quad \text{II.6}$$

Les volumes molaires partiels d'excès ($V_1^E = V_1 - V_1^0$ et $V_2^E = V_2 - V_2^0$) des constituants 1 et 2, peuvent être alors déduits par simple réarrangement des équations II.5 et II.6, respectivement.

Les volumes molaires partiels des constituants des mélanges, à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , sont obtenus en posant ($x_1=0$) dans l'équation II.5 et ($x_2=0$) dans l'équation II.6, comme suit :

$$V_1^\infty = V_1^0 + \sum_{i=0}^{i=n} A_i (-1)^i \quad \text{II.7}$$

$$V_2^\infty = V_2^0 + \sum_{i=0}^{i=n} A_i \quad \text{II.8}$$

Un simple réarrangement des équations II.7 et II.8, conduit aux équations II.9 et II.10 exprimant les volumes molaires partiels d'excès, à dilution infinie, (V_1^E) $^\infty$ et (V_2^E) $^\infty$, des constituants 1 et 2 :

$$V_1^{E,\infty} = \sum_{i=0}^{i=n} A_i(-1)^i \quad \text{II.9}$$

$$V_2^{E,\infty} = \sum_{i=0}^{i=n} A_i \quad \text{II.10}$$

Par le biais de cette approche, nous avons calculé les propriétés molaires partielles V_1 , V_2 , V_1^E , V_2^E , V_1^∞ , V_2^∞ , $V_1^{E,\infty}$, et $V_2^{E,\infty}$, des constituants 1 et 2, des systèmes binaires étudiés dans le présent travail.

Les valeurs des différentes propriétés, en fonction de la composition et/ou la température, sont récapitulées dans les tableaux II.2.1, II.2.2, II.2.5, II.2.6, II.2.9, II.2.10 et schématisées graphiquement sur les figures II.2.1, II.2.2 et II.2.3.

II.2 .1.1. Résultats obtenus par la 2^{ème} approche :

Les volumes molaires partiels et les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie des constituants d'un mélange peuvent être déterminés directement à partir des volumes molaires apparents de ces constituants dans le mélange.

Par définition, les volumes molaires apparents V_{ϕ_1} et V_{ϕ_2} des constituants 1 et 2 d'un mélange binaire, sont donnés par les équations suivantes :

$$V_{\phi_1} = (V - x_2 V_2^0) / x_1 \quad \text{II.11}$$

$$V_{\phi_2} = (V - x_1 V_1^0) / x_2 \quad \text{II.12}$$

V est le volume molaire de la solution, il est défini par :

$$V = V^E + (X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0) \quad \text{II.13}$$

Les volumes molaires apparents, V_{ϕ_1} et V_{ϕ_2} , respectivement des constituant 1 et 2 de chacun des mélanges, ont été déterminés en fonction de la composition et pour toutes les températures considérées. Leurs valeurs ainsi que leurs variations, en fonction de la composition en amine, sont reportées dans les tableaux II.2.3, II.2.7 et II.2.11 et représentées sur la figure II.2.4. Par extrapolation analytique (ou graphique) de V_{ϕ_i} , à $x_i=0$ (dilution infinie) et T donnée, on obtient la valeur du volume molaire partiel à dilution infinie V_i^∞ , ($V_{\phi_i}^\infty$), et donc celle du volume molaire partiel d'excès à dilution infinie, $V_i^{E,\infty}$ ($=V_{\phi_i}^\infty - V_i^0$). Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux II.2.4, II.2.8 et II.2.12 et représentés sur les figures II.2.5 et II.2.6

Tableau II.2.1 : Volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures, T, calculés respectivement à l'aide des équations II.5 et II.6 (1^{er} approche)

x_1	$V_1^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$						$V_2^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0,0000	-12,9958	-16,0357	-17,9360	-18,5713	-17,5826	-19,0139	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0995	-5,5663	-5,4933	-5,4315	-5,5410	-5,8618	-5,7047	-0,3296	-0,4567	-0,5352	-0,5578	-0,5107	-0,5706
0,1998	-3,0427	-2,5771	-2,3354	-2,3155	-2,4992	-2,3650	-0,7429	-0,9228	-1,0229	-1,0657	-1,0499	-1,0975
0,3025	-2,2642	-2,1327	-2,1165	-2,1013	-1,9788	-2,1131	-0,9935	-1,0585	-1,0823	-1,1227	-1,2076	-1,1664
0,4009	-1,8198	-1,9108	-1,9913	-1,9951	-1,8138	-1,9988	-1,2363	-1,1847	-1,1594	-1,1897	-1,3018	-1,2376
0,4992	-1,2933	-1,3856	-1,4070	-1,4139	-1,3516	-1,4167	-1,6721	-1,6241	-1,6502	-1,6784	-1,6900	-1,7269
0,5946	-0,7706	-0,7771	-0,7090	-0,7097	-0,7691	-0,7126	-2,3047	-2,3611	-2,4948	-2,5306	-2,3970	-2,5790
0,7931	-0,1619	-0,1588	-0,1211	-0,1215	-0,1350	-0,1245	-3,6143	-3,6396	-3,6458	-3,6777	-3,7163	-3,7261
0,8999	-0,0601	-0,0858	-0,0973	-0,1001	-0,0705	-0,1018	-4,1850	-4,0710	-3,8193	-3,8397	-4,0885	-3,8966
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-5,6066	-6,2643	-6,4592	-6,5629	-5,9204	-6,6593

Tableau II.2.2: Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système butylamine + éthanol, en fonction de la température, T, selon la 1^{er} approche.

T (K)	$V_1^\infty/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_2^\infty/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_1^{E\infty}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_2^{E\infty}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
293,15	85,7285	52,5788	-12,9958	-5,6066
298,15	83,2150	52,1697	-16,0357	-6,2643
303,15	81,8302	52,2152	-17,9360	-6,4592
308,15	81,7047	52,3444	-18,5713	-6,5629
313,15	83,1841	53,2135	-17,5826	-5,9204
318,15	82,2410	52,6961	-19,0139	-6,6593

Tableau II.2.3 : Volumes molaires apparents, V_{ϕ_1} et V_{ϕ_2} , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , à différentes température, T, calculée respectivement à l'aide des équations II.11 et II.12 (2nd approche).

x_1	$V_{\phi_1} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						$V_{\phi_2} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0,0000	94,3403	94,9724	95,5082	95,9894	96,4446	96,8925	58,1854	58,4341	58,6744	58,9072	59,1339	59,3555
0,0995	94,1499	94,6329	95,1083	95,5733	96,0302	96,4802	57,6799	57,9238	58,1598	58,3876	58,6105	58,8279
0,1998	94,3210	94,8060	95,2845	95,7522	96,2132	96,6676	57,0859	57,3243	57,5554	57,7777	57,9969	58,2101
0,3025	94,9053	95,3535	95,8268	96,2995	96,7647	97,2230	56,5291	56,7439	56,9660	57,1827	57,3982	57,6069
0,4009	95,2934	95,7878	96,2717	96,7464	97,2132	97,6734	55,8895	56,1168	56,3360	56,5453	56,7559	56,9589
0,4992	95,7243	96,2189	96,7026	97,1773	97,6436	98,1033	55,1950	55,4120	55,6207	55,8184	56,0207	56,2140
0,5946	96,2488	96,7399	97,2246	97,7007	98,1687	98,6300	54,5545	54,7515	54,9467	55,1300	55,3233	55,5057
0,7931	97,1970	97,6759	98,1512	98,6238	99,0931	99,5577	52,3309	52,3975	52,4836	52,5740	52,7184	52,8500
0,8999	97,7692	98,1714	98,6171	99,0918	99,5683	100,0398	49,5991	48,7311	48,3440	48,2613	48,3606	48,4323
1,0000	98,7243	99,2507	99,7662	100,2760	100,7667	101,2548	48,6903	47,8409	47,4410	47,3244	47,4015	47,4497

Tableau II.2.4 : Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la température, T. selon la 2nd approche.

T (K)	$V_1^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_1^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_2^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
293,15	94,3403	48,6903	-7,6204	-9,4951
298,15	94,9724	47,8409	-8,1617	-10,5932
303,15	95,5082	47,4410	-8,4947	-11,2335
308,15	95,9894	47,3244	-8,7016	-11,5828
313,15	96,4446	47,4015	-8,8012	-11,7324
318,15	96,8925	47,4497	-8,9167	-11,9058

Tableau II.2.5: Volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine ; aux différentes températures, T. calculés respectivement à l'aide des équations II.5 et II.6 (1^{er} approche).

x_1	$V_1^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$						$V_2^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$					
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0,0000	-4,7474	-16,2057	-4,8576	-5,0182	-5,1701	-17,3252	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1001	-4,9509	-4,1344	-5,1294	-5,2059	-4,9300	-4,3752	-0,0261	-0,5239	-0,0264	-0,0308	-0,0430	-0,5634
0,2002	-3,1194	-1,0830	-3,1758	-3,1987	-3,1281	-1,0578	-0,3573	-1,0063	-0,3793	-0,3928	-0,3661	-1,0884
0,3037	-1,5497	-1,0694	-1,5476	-1,5558	-1,6892	-1,0546	-0,8758	-0,9919	-0,9160	-0,9339	-0,8406	-1,0680
0,4623	-0,7996	-1,3120	-0,8667	-0,8906	-0,9997	-1,4063	-1,2921	-0,8766	-1,2854	-1,2929	-1,2265	-0,8860
0,5962	-0,7518	-0,7757	-0,8549	-0,8821	-0,8712	-0,8702	-1,3507	-1,5048	-1,3080	-1,3130	-1,3802	-1,5191
0,7508	-0,3389	-0,2339	-0,3682	-0,3752	-0,3611	-0,2549	-2,2784	-2,5950	-2,4022	-2,4515	-2,5067	-2,7669
0,7990	-0,1702	-0,1628	-0,1721	-0,1729	-0,1774	-0,1656	-2,8605	-2,8379	-3,0783	-3,1494	-3,1400	-3,0724
0,8897	0,0247	-0,0842	0,0441	0,0481	0,0268	-0,0747	-3,8814	-3,2726	-4,2025	-4,2966	-4,2059	-3,5661
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-2,5843	-5,2303	-2,3709	-2,3550	-2,8572	-5,2717

Tableau II.2.6: Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 1^{er} approche.

T (K)	$V_1^\infty/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_2^\infty/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_1^{E\infty}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_2^{E\infty}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
293,1500	93,9769	73,8290	-4,7474	-2,5843
298,1500	83,0450	71,5031	-16,2057	-5,2303
303,1500	94,9086	74,6758	-4,8576	-2,3709
308,1500	95,2578	74,9999	-5,0182	-2,3550
313,1500	95,5966	74,8025	-5,1701	-2,8572
318,1500	83,9297	72,6914	-17,3252	-5,2717

Tableau II.2.7: Volumes molaires apparents, V_{ϕ_1} et V_{ϕ_2} , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) +2- propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , aux différentes températures, T. calculée respectivement à l'aide des équations II.11 et II.12 (**2nd approche**).

x_1	$V_{\phi_1} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						$V_{\phi_2} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0,0000	94,0018	94,4429	94,8905	95,3388	95,7839	96,2333	76,4133	76,7334	77,0467	77,3549	77,6597	77,9630
0,1001	94,7989	95,2880	95,7690	96,2418	96,7056	97,1647	75,9767	76,2926	76,6021	76,9061	77,2080	77,5081
0,2002	95,3881	95,7348	96,1187	96,5321	96,9681	97,4131	75,5782	75,8534	76,1337	76,4177	76,7089	77,0014
0,3037	95,6879	96,1493	96,6089	97,0700	97,5312	97,9887	75,0889	75,3807	75,6696	75,9565	76,2485	76,5385
0,4012	96,4306	96,9456	97,4502	97,9408	98,4199	98,8891	74,8765	75,1890	75,4950	75,7903	76,0874	76,3780
0,4623	96,4387	96,9096	97,3794	97,8480	98,3145	98,7772	74,4483	74,7206	74,9946	75,2673	75,5514	75,8328
0,5002	96,7270	97,2386	97,7387	98,2272	98,7058	99,1746	74,4145	74,7198	75,0176	75,3045	75,5972	75,8811
0,5962	96,9662	97,4758	97,9744	98,4617	98,9388	99,4082	73,8175	74,1129	74,4012	74,6761	74,9608	75,2366
0,6994	97,5501	98,0617	98,5625	99,0523	99,5334	100,0071	73,6814	73,9671	74,2462	74,5078	74,7902	75,0600
0,7508	97,3900	97,8987	98,3965	98,8833	99,3603	99,8298	72,3934	72,6602	72,9202	73,1590	73,4225	73,6696
0,7990	97,5054	98,0061	98,5057	98,9991	99,4685	99,9444	71,5681	71,7862	72,0361	72,2792	72,4994	72,7540
0,8897	98,1249	98,6408	99,1459	99,6408	100,1268	100,6055	71,5787	71,8137	72,0430	72,2317	72,4984	72,7257
1,0000	98,7243	99,2507	99,7662	100,2760	100,7667	101,2548	71,2829	71,5224	71,7654	71,9823	72,2321	72,4696

Tableau II.2.8 : Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 2^{ème} approche .

T (K)	$V_1^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_1^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_2^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
293,15	94,0018	71,2829	-4,7226	-5,1304
298,15	94,4429	71,5224	-4,8078	-5,2111
303,15	94,8905	71,7654	-4,8757	-5,2814
308,15	95,3388	71,9823	-4,9372	-5,3726
313,15	95,7839	72,2321	-4,9828	-5,4277
318,15	96,2333	72,4696	-5,0215	-5,4935

Tableau II.2.9: Volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, aux différentes températures, T. calculés respectivement à l'aide des équations II.5 et II.6 (1^{er} approche).

x_1	$V_1^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$						$V_2^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$					
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0,0000	-8,1754	-9,9361	-9,2479	-9,3025	-10,4613	-9,5181	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0999	-4,2063	-3,6465	-4,0524	-4,1462	-3,8805	-4,2395	-0,1781	-0,2615	-0,2245	-0,2236	-0,2754	-0,2281
0,2003	-2,7529	-2,4549	-2,6396	-2,7013	-2,5469	-2,3594	-0,4194	-0,4440	-0,4519	-0,4571	-0,4818	-0,4724
0,3000	-2,1865	-2,4347	-2,3222	-2,3483	-2,4710	-2,0730	-0,6038	-0,4492	-0,5537	-0,5707	-0,5048	-0,5974
0,3976	-1,7859	-2,1638	-2,0125	-2,0205	-2,1857	-2,1374	-0,8196	-0,6036	-0,7243	-0,7505	-0,6665	-0,7850
0,4998	-1,3308	-1,5032	-1,4855	-1,4900	-1,5247	-1,9116	-1,1935	-1,1510	-1,1602	-1,1890	-1,2141	-1,2273
0,5993	-0,8917	-0,8472	-0,9357	-0,9418	-0,8684	-1,3455	-1,7311	-1,9500	-1,8329	-1,8598	-2,0136	-1,9008
0,7007	-0,5291	-0,4521	-0,5200	-0,5253	-0,4685	-0,9645	-2,4040	-2,6692	-2,5998	-2,6287	-2,7421	-2,6763
0,7956	-0,2877	-0,3110	-0,2907	-0,2923	-0,3201	-1,8150	-3,1223	-3,0792	-3,2769	-3,3171	-3,1744	-3,3764
0,8978	-0,0999	-0,1696	-0,1177	-0,1167	-0,1720	-5,7451	-4,1861	-3,9375	-4,2692	-4,3221	-4,0704	-4,3932
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-6,2975	-7,9859	-6,9052	-6,9242	-8,1604	-6,9811

Tableau II.2.10: Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 1^{er} approche.

T (K)	$V_1^\infty/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_2^\infty/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_1^{E\infty}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$V_2^{E\infty}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
293,15	90,5489	68,2659	-8,1754	-6,2975
298,15	89,3146	66,8647	-9,9361	-7,9859
303,15	90,5183	68,2207	-9,2479	-6,9052
308,15	90,9735	68,4648	-9,3025	-6,9260
313,15	90,3054	67,4869	-10,4613	-8,1604
318,15	91,7368	68,9129	-9,5181	-6,9838

Tableau II.2.11: Volumes molaires apparents, $V_{\phi 1}$ et $V_{\phi 2}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1- propanol(2), en fonction de la, et de la fraction molaire x_1 , aux différentes températures, T, calculée respectivement à l'aide des équations II.11 et II.12 (2nd approche).

x_1	$V_{\phi 1} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$						$V_{\phi 2} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0,0000	93,3266	93,7200	94,1783	94,6354	95,0835	95,5338	74,5634	74,8506	75,1258	75,3908	75,6472	75,8968
0,0999	93,6295	94,0118	94,4681	94,9329	95,3837	95,8432	73,9980	74,2691	74,5378	74,7977	75,0498	75,2961
0,2003	94,4562	94,8058	95,2620	95,7252	96,1795	96,6344	73,4944	73,7373	73,9977	74,2509	74,4983	74,7395
0,3000	95,0883	95,5773	96,0584	96,5289	96,9899	97,4487	73,0052	73,2763	73,5368	73,7849	74,0286	74,2656
0,3976	95,4358	95,9251	96,4078	96,8794	97,3418	97,7999	72,3929	72,6556	72,9092	73,1489	73,3867	73,6165
0,4998	96,2045	96,7028	97,1908	97,6683	98,1367	98,5993	72,0457	72,3048	72,5525	72,7852	73,0193	73,2433
0,5993	96,6820	97,1786	97,6667	98,1449	98,6145	99,0778	71,5091	71,7517	71,9859	72,2035	72,4284	72,6409
0,7007	97,2317	97,7346	98,2265	98,7081	99,1809	99,6473	71,0686	71,3009	71,5208	71,7198	71,9344	72,1329
0,7956	97,5643	98,0216	98,4709	98,9193	99,3711	99,8275	70,0484	70,0665	70,0841	70,1102	70,2151	70,3411
0,8978	98,0790	98,5885	99,0804	99,5805	100,0638	100,5403	68,8948	69,0336	69,1011	69,2810	69,4721	69,6196
1,0000	98,7243	99,2507	99,7662	100,2760	100,7667	101,2548	68,9010	69,0151	69,0949	69,2145	69,3737	69,5163

Tableau II.2.12 : Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la température, T. selon la 2nd approche.

T (K)	$V_1^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_1^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_2^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
293,15	93,3266	68,9009	-5,6624	-5,3976
298,15	93,7200	69,0151	-5,8354	-5,5305
303,15	94,1783	69,0949	-6,0309	-5,5878
308,15	94,6354	69,2145	-6,1762	-5,6405
313,15	95,0835	69,3736	-6,2735	-5,6831
318,15	95,5338	69,5163	-6,3804	-5,7209

II.2.2. Discussions

Comme nous l'avons cité dans la partie expérimentale, deux approches différentes ont été utilisées pour déterminer les propriétés volumétriques des trois systèmes binaires étudiés. La première, basée sur les paramètres A_i du polynôme de Redlich-Kister (équation II.3.), nous a permis de calculer les volumes molaires partiels des constituants 1 et 2 (Tableaux 1, 2,3 Annexe), les volumes molaires partiels d'excès (tableau II.2.1, II.2.5 et II.2.9, figure II.2.1), les volumes molaires partiels à dilution infinie (tableaux II.2.2, II.2.6 et II.2.10 ; figure II.2.2) et les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie (tableaux II.2.2, II.2.6 et II.2.10 , figures II.2.3).

La deuxième approche basée sur les volumes apparents, permet de déduire les mêmes propriétés volumétriques que précédemment, à savoir : les volumes molaires partiels et les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie.

Une comparaison entre les deux approches s'est avérée indispensable.

II.2.2.1. Détermination des propriétés volumétriques par l'approche 1

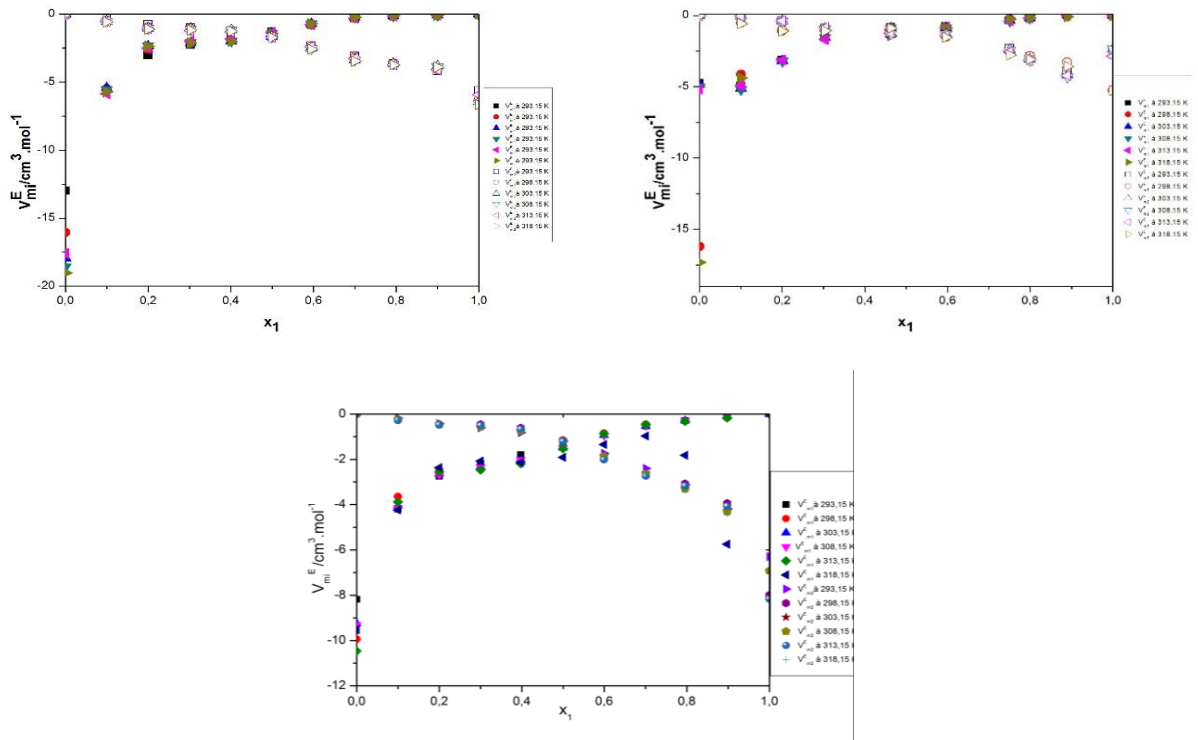
▪ *Volumes molaires partiels d'excès*

Les figures II.2.1.a, II.2.1.b et II.2.1.c montrent des valeurs négatives des volumes molaires partiels d'excès, des trois systèmes binaires étudiés, sur tout le domaine de composition et à différentes températures. Ces déviations négatives se traduisent par de fortes interactions moléculaires soluté/solvant.

Les valeurs du volume molaire partiel d'excès de l'amine augmentent avec l'augmentation de sa composition. Les régions fortement diluées manifestent une augmentation prononcée.

La séquence de réactivité est comme suit : Butylamine(1)+Ethanol(2)<Butylamine(1)+1-Propanol<Butylamine(1)+2-Propanol.

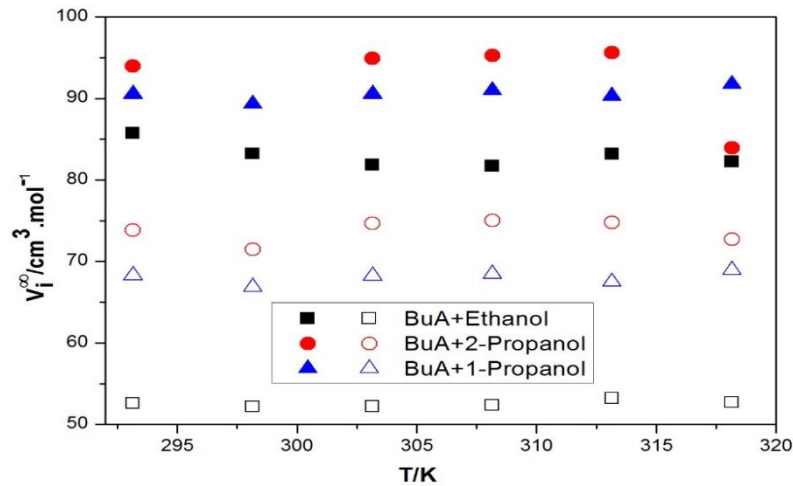
Le mélange binaire Butylamine(1) + Ethanol(2) présente les valeurs les plus fortement négatives des volumes molaires partiels d'excès. Ce résultat confirme les fortes déviations négatives déduites des valeurs des volumes molaires d'excès du même système binaire.



Figures II.2.1 : Volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , des constituants 1 et 2, en fonction de la fraction molaire x_1 du Butylamine à différentes températures. (a) système {BuA(1) + Ethanol(2)}. (b) système {BuA(1) + 2-Propanol(2)}. (c) système {BuA(1) + 1-Propanol(2)}.

▪ ***Volumes molaires partiels et volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie***

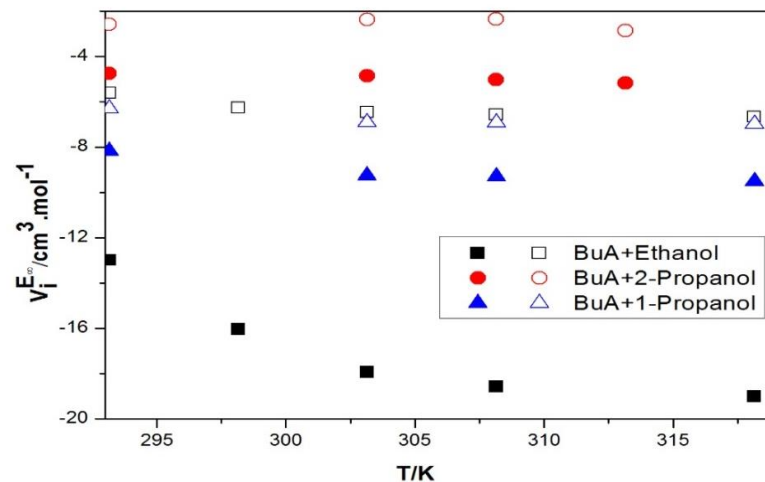
Les variations des volumes molaires partiels à dilution infinie, V_i^∞ , des deux constituants des mélanges binaires en fonction de la température (figure II.2.2), sont inférieures aux volumes molaires des constituants purs V_i^0 . Ce résultat peut être attribué aux interactions moléculaires soluté/solvant, puisque les interactions soluté/soluté sont négligeables à dilution infinie.



Figures II.2.2 : Volumes molaires partiels à dilution infinie, V_1^∞ et V_2^∞ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.

La figure II.2.3 montre la variation des volumes molaires partiels d'excès de l'amine et de l'alcool à dilution infinie. Il apparaît que les valeurs sont négatives. En effet, cette évolution ne laisse aucun doute sur la nature et la force des interactions soluté/solvant.

Dans les trois systèmes binaires envisagés, l'amine manifeste les valeurs les plus fortement négatives. Ce résultat peut être dû au phénomène de solvation : Il semble que la solvation de l'amine par l'alcool entraîne une modification des interactions de l'amine avec son environnement.



Figures II.2.3 : Volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.

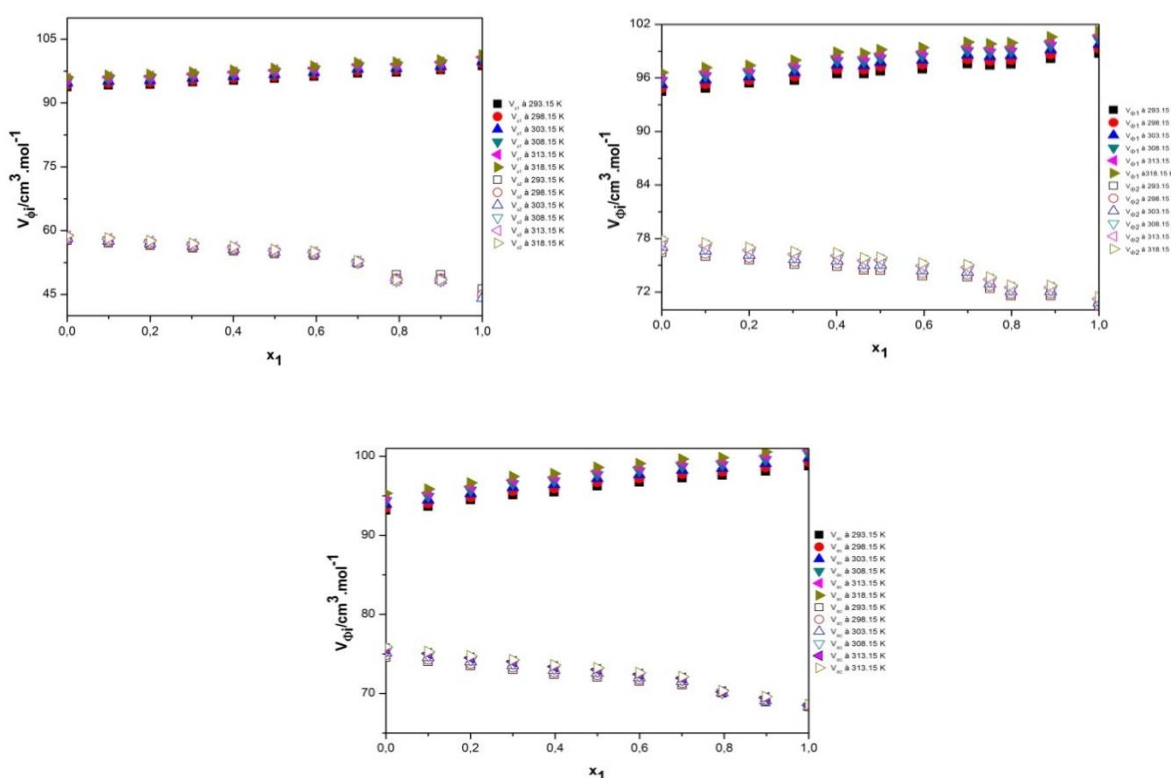
II.2.2.1. Détermination des propriétés volumétriques par l'approche 2

▪ *Volume molaire apparent*

La variation des volumes molaires apparents, V_{ϕ_i} $\{i=1,2\}$, en fonction de la composition x_1 en amine, est représentée sur la figure II.2.4.

L'allure des courbes montre une augmentation de V_{ϕ_1} avec l'augmentation de la fraction molaire du constituant 1. Quant à V_{ϕ_2} , il diminue sur tout le domaine de la fraction molaire. Notons que les volumes molaires apparents augmentent avec l'augmentation de la température.

De plus, les volumes molaires apparents V_{ϕ_1} du butylamine et V_{ϕ_2} de l'alcool, sont plus petits que les volumes molaires des constituants purs. Ceci peut être attribué à la présence d'un espace interne insuffisant, dû à un meilleur ajustement géométrique et aux fortes interactions moléculaires dans le mélange que dans les corps purs, confirmant ainsi, les fortes interactions par liaison hydrogène soluté/solvant. Ceci est en accord avec les résultats obtenus des volumes molaires d'excès.



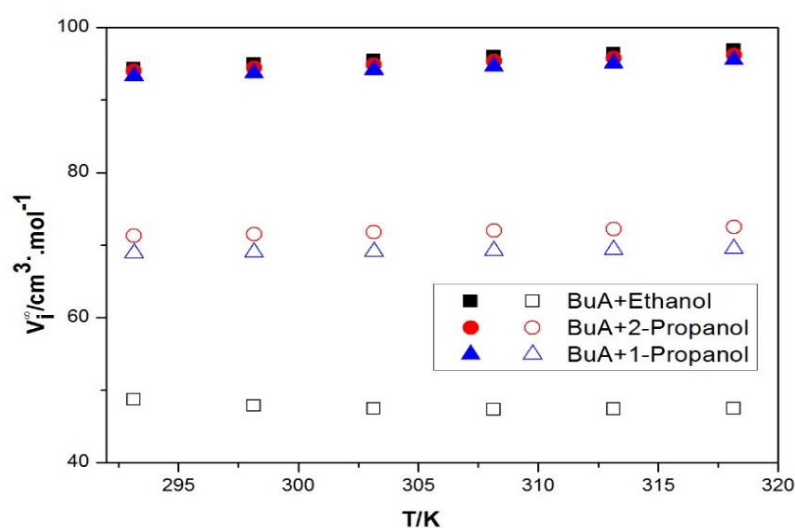
Figures II.2.4: Volumes molaires apparents, V_{ϕ_1} et V_{ϕ_2} , des constituants 1 et 2, en fonction de la fraction molaire x_1 du Butylamine à différentes températures.

(a) système {BuA(1) + Ethanol(2)}. (b) système {BuA(1) + 2-Propanol(2)}. (c) système {BuA(1) + 1-Propanol(2)}.

Des volumes molaires apparents, nous avons pu aboutir aux autres propriétés volumétriques, à savoir : les volumes molaires partiels à dilution infinie (figure II.2.5) et les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie (figure II.2.6).

▪ **Volume molaire partiel à dilution infinie**

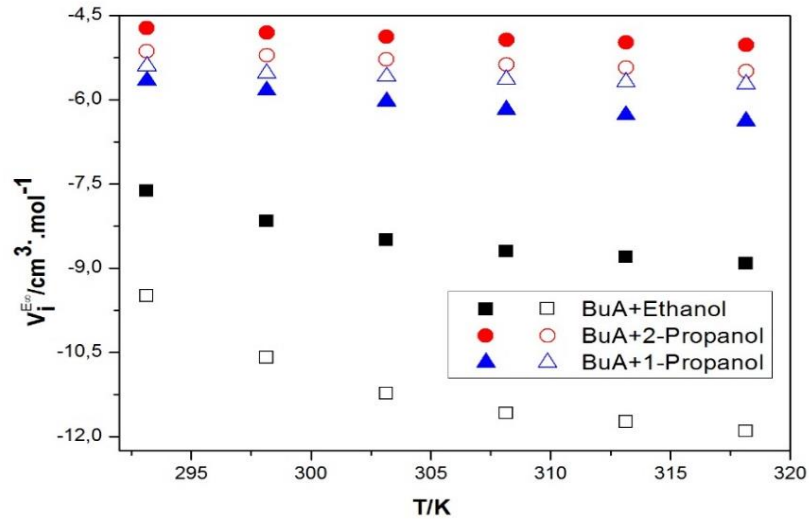
Les déviations obtenues ressemblent à celles déduites de la 1^{ère} approche. Pour chacun des systèmes étudiés, les volumes molaires partiels à dilution infinie sont inférieurs aux volumes molaires des constituants purs. Ceci indique l'existence de la liaison hydrogène au sein du mélange, les interactions dipôle-dipôle et un arrangement géométrique favorable.



Figures II.2.5 : Volumes molaires partiels à dilution infinie, V_1^∞ et V_2^∞ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.

▪ **Volume molaire partiel d'excès à dilution infinie**

Le calcul de $V_i^{E\infty}$ de l'amine et de l'alcool est représenté sur la figure II.2.6. Il apparaît que les valeurs de $V_i^{E\infty}$ diminuent rapidement dans les régions pauvres en amine pour atteindre des valeurs presque constantes dans les régions riches. Ceci confirme l'existence des interactions spécifiques par liaisons hydrogène entre deux molécules de nature différentes.



Figures II.2.6 : Volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ des constituants 1 et 2, en fonction de la température.

Les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie en fonction de la température, obtenus par le biais des deux approches sont négatifs, s'expliquant par une contraction du volume, après addition de l'amine dans un volume infinie de l'alcool. Néanmoins, les écarts enregistrés dont la récapitulation est portée sur les tableaux ci-dessous, peuvent être attribués aux paramètres de corrélation d'une part, et aux approximations dans la détermination des volumes molaires apparents à dilution infinie d'autre part.

Tableau II.2.13 : Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système butylamine +éthanol, en fonction de la température, T. Comparaison des valeurs calculées selon les deux approches

T/K	$V_1^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_1^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_2^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche
293.15	85,7285	94,3403	52,5788	48,6903	-12,9958	-7,6204	-5,6066	-9,4951
298.15	83,2150	94,9724	52,1697	47,8409	-16,0357	-8,1617	-6,2643	-10,5932
303.15	81,8302	95,5082	52,2152	47,4410	-17,9360	-8,4947	-6,4592	-11,2335
308.15	81,7047	95,9894	52,3444	47,3244	-18,5713	-8,7016	-6,5629	-11,5828
313.15	83,1841	96,4446	53,2135	47,4015	-17,5826	-8,8012	-5,9204	-11,7324
318.15	82,2410	96,8925	52,6961	47,4497	-19,0139	-8,9167	-6,6593	-11,9058

Tableau II.2.14: Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système butylamine +2-propanol, en fonction de la température, T. Comparaison des valeurs calculées selon les deux approches.

T /K	$V_1^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_1^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_2^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche
293,15	93,9769	94,0018	73,829	71,2829	-4,7474	-4,7226	-2,5843	-5,1304
298,15	83,045	94,4429	71,5031	71,5224	-16,2057	-4,8078	-5,2303	-5,2111
303,15	94,9086	94,8905	74,6758	71,7654	-4,8576	-4,8757	-2,3709	-5,2814
308,15	95,2578	95,3388	74,9999	71,9823	-5,0182	-4,9372	-2,355	-5,3726
313,15	95,5966	95,7839	74,8025	72,2321	-5,1701	-4,9828	-2,8572	-5,4277
318,15	83,9297	96,2333	72,6914	72,4696	-17,3252	-5,0215	-5,2717	-5,4935

Tableau II.2.15: Volumes molaires partiels à dilution infini, V_1^∞ et V_2^∞ , et volumes molaires partiels d'excès à dilution infini, $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, des constituants 1 et 2, du système butylamine + 1-propanol, en fonction de la température, T. Comparaison des valeurs calculées selon les deux approches.

T /K	$V_1^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_1^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_2^{E\infty} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche	1 ^{er} approche	2 nd approche
293.15	90,5488	93,3266	68,2659	68,9009	-8,1754	-5,6624	-6,2975	-5,3976
298.15	89,3145	93,7200	66,8646	69,0151	-9,9361	-5,8354	-7,9859	-5,5305
303.15	90,5182	94,1783	68,2206	69,0949	-9,2479	-6,0309	-6,9051	-5,5878
308.15	90,9735	94,6354	68,4647	69,2145	-9,3024	-6,1762	-6,9259	-5,6405
313.15	90,3054	95,0835	67,4868	69,3736	-10,4612	-6,2735	-8,1603	-5,6831
318.15	91,7367	95,5338	68,9129	69,5163	-9,5180	-6,3804	-6,9838	-5,7209

Partie 3

II.3. Détermination des variations des indices de réfraction à la température de 293.15 K et des spectres Infrarouge des systèmes binaires étudiés.

Afin de mieux comprendre les interactions intermoléculaires entre les deux constituants des trois mélanges binaires étudiés, nous avons déterminé expérimentalement les indices de réfraction de ces systèmes à la température de 293.15 K ainsi que les spectres IR des constituants purs et des mélanges à quelques fractions molaires.

II.3.1. Résultats

II.3.1.1. Détermination de la variation des indices de réfraction

L'indice de réfraction n_D peut être utilisé pour mesurer la polarisabilité électronique d'une molécule et peut fournir des informations utiles pour l'étude d'interaction entre les molécules ou de leur comportement en solution. De plus, les déviations de l'indice de réfraction Δn_D peuvent être physiquement interprétables comme la déviation du volume libre réduit, qui sont corrélés négativement aux valeurs de volumes molaires d'excès.

Les indices de réfraction expérimentaux, déterminés au moyen d'un réfractomètre de type analytikjena, figure II.3.1, nous ont permis de calculer leur déviation par l'équation :

$$\Delta n_D = n_m - [n_{D1}x_1 + n_{D2}x_2] \quad \text{II.14}$$

où x_1, x_2, n_{D1} et n_{D2} sont respectivement les fractions molaires et les indices de réfraction des constituants 1 et 2 du mélange, et n_m est l'indice de réfraction du mélange binaire.



Figure II.3.1: Photo du réfractomètre utilisé

Les résultats obtenus sont portés sur les tableaux II.3.1- II.3.3 et représentés sur les figures II.3.3- II.3.5.

Tableau II.3.1: Variation des indices de réfraction du système binaire Butylamine(1) + Ethanol(2)

X1	X2	n(mélange)	Δn
0,0000	1,0000	1,37941	0,0000
0,0995	0,9005	1,37242	0,0050
0,1998	0,8002	1,37941	0,0080
0,3025	0,6975	1,38442	0,0089
0,4009	0,5991	1,38939	0,0099
0,4992	0,5008	1,3934	0,0100
0,5946	0,4054	1,39641	0,0092
0,7000	0,3000	1,39841	0,0070
0,7931	0,2069	1,40042	0,0053
0,8999	0,1001	1,40342	0,0040
1,0000	0,0000	1,40340	0,0000

Tableau II.3.2 : Variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du système binaire butylamine + 2-propanol.

X1	X2	n(mélange)	Δn
0,0000	1	1,37941	0
0,1001	0,8999	1,38242	0,0006086
0,2002	0,7998	1,38642	0,0022072
0,3037	0,6963	1,39141	0,00471424
0,4623	0,5377	1,39742	0,00691942
0,6994	0,3006	1,40042	0,00423139
0,7508	0,2492	1,39942	0,00199831
0,7990	0,201	1,40042	0,00184199
0,8897	0,1103	1,40142	0,0006661
1,0000	0	1,4034	0

Tableau II.3.3 : Variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du système binaire butylamin + 1-propanol.

x_1	x_2	$n(\text{mélange})$	Δn
0,0000	1,0000	1,38642	0,0000
0,0999	0,9001	1,39042	0,0023
0,2003	0,7997	1,39342	0,0036
0,3000	0,7000	1,39642	0,0049
0,3976	0,6024	1,39942	0,0062
0,4998	0,5002	1,40042	0,0055
0,59929	0,40071	1,40142	0,0048
0,70072	0,29928	1,40241	0,0041
0,7956	0,2044	1,40341	0,0035
0,8978	0,1022	1,40342	0,0017
1,0000	0,0000	1,40340	0

II.3.1.2. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Il y a plusieurs raisons pour expliquer son succès, la spectroscopie IR est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre de type JASCO FT/IR 4200, représenté sur la figure II.3.2. Les spectres obtenus des constituants purs, à savoir : la butylamine, le 2-propanol, le 1-propanol et des mélanges binaires BuA+Éthanol, 1-propanol et ou 2-propanol, à quelques fractions choisies sur la base des résultats obtenus des volumes molaires d'excès, sont représentés sur les figures II.3.6-II.3.8.



Figure II.3.2: Photo du spectrophotomètre utilisé

II.3.2. Discussions

II.3.2.1. Déviations des indices de réfraction

Les déviations de l'indice de réfraction Δn_D des mélanges binaires étudiés en fonction de x_1 à $T = 293.15$ K, sont positives sur toute la gamme de composition. Ces déviations sont négativement corrélées aux valeurs des volumes molaires d'excès V^E en raison des fortes interactions moléculaires constatées. Les valeurs maximales de Δn_D concordent avec les valeurs minimales des volumes molaires d'excès, elles sont respectivement atteintes à $x_1=0,5$ pour le système binaire Butylamine + Ethanol (figure II.3.2), $x_1=0,45$ pour le mélange Butylamine + 2-Propanol (figure II.3.3), et $x_1=0,4$ pour le système Butylamine + 1-Propanol (figure II .3.4). Selon la littérature [11], lorsque le volume molaire d'excès d'un mélange est négatif, le volume libre dans un mélange réel est plus petit que celui dans une solution idéale et les photons seront plus susceptibles d'interagir avec les molécules ou les ions du mélange. En conséquence, la lumière se déplacera à une vitesse plus faible en mélange envisagée et son indice de réfraction sera supérieur à celui de la solution idéale.

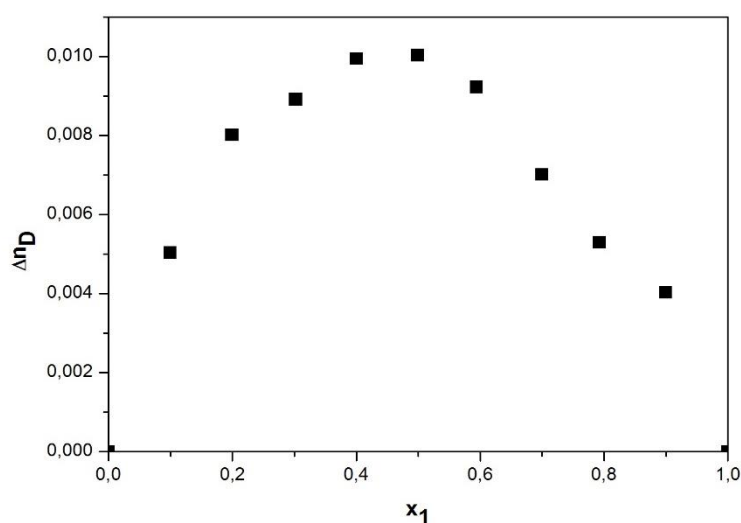


Figure II.3.3: Variation des indices de réfraction mélange binaire Butylamine (1)+ Ethanol(2) en fonction de la composition à $T=293,15$ K.

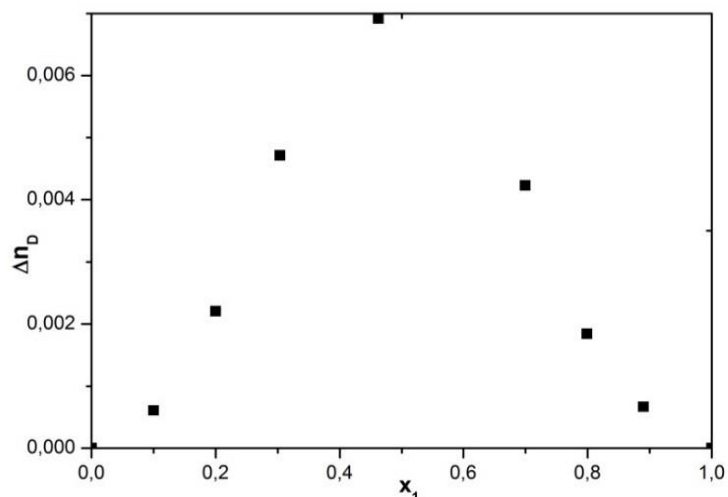


Figure II.3.4: Variation des indices de réfraction mélange binaire Butylamine (1)+ 1-propanol(2) en fonction de la composition à T=293,15 K.

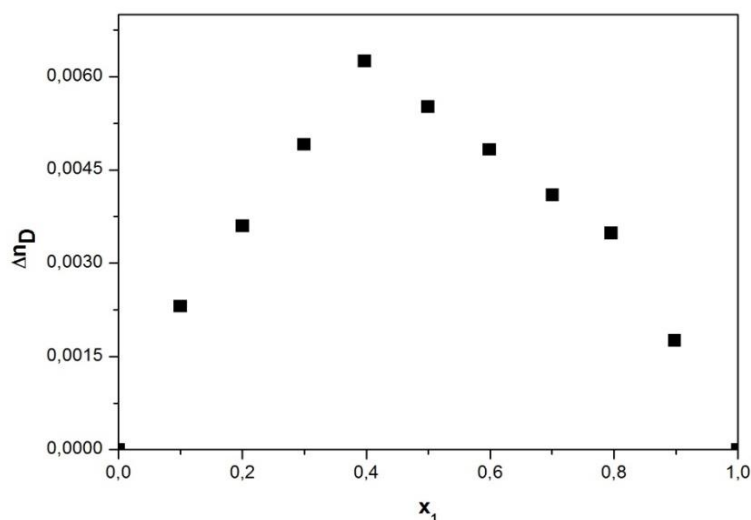


Figure II.3.5: Variation des indices de réfraction mélange binaire Butylamine (1)+ 1-propanol(2) en fonction de la composition à T=293,15 K.

II.3.2. Interprétation des spectres Infra Rouge

La formation de la liaison hydrogène est d'une importance capitale dans de nombreux procédés industriels, elle joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire. Elle est responsable de la réorganisation structurale des molécules de mélanges, elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques.

✓ Système binaire (Butylamine +Ethanol)

Le spectre représenté sur la figure II.3.6 révèle la présence de bandes intenses et larges à environ 3400 cm^{-1} . Le pic correspondant à la liaison hydrogène formée par l'auto-association de deux molécules d'alcools diminue avec l'augmentation de la fraction molaire en amine. Ainsi à $x_1=0.5$, les bandes sont très intenses, expliquant et confirmant les valeurs minimales des volumes molaires d'excès. La diminution de l'intensité des bandes correspondant aux auto-association, montre que l'hydrogène du groupement hydroxyle est impliqué dans la liaison intermoléculaire avec l'azote du groupement amino, et entre l'oxygène du groupement OH et l'hydrogène du groupement amino. Ces résultats concordent avec les valeurs négatives des volumes molaires d'excès.

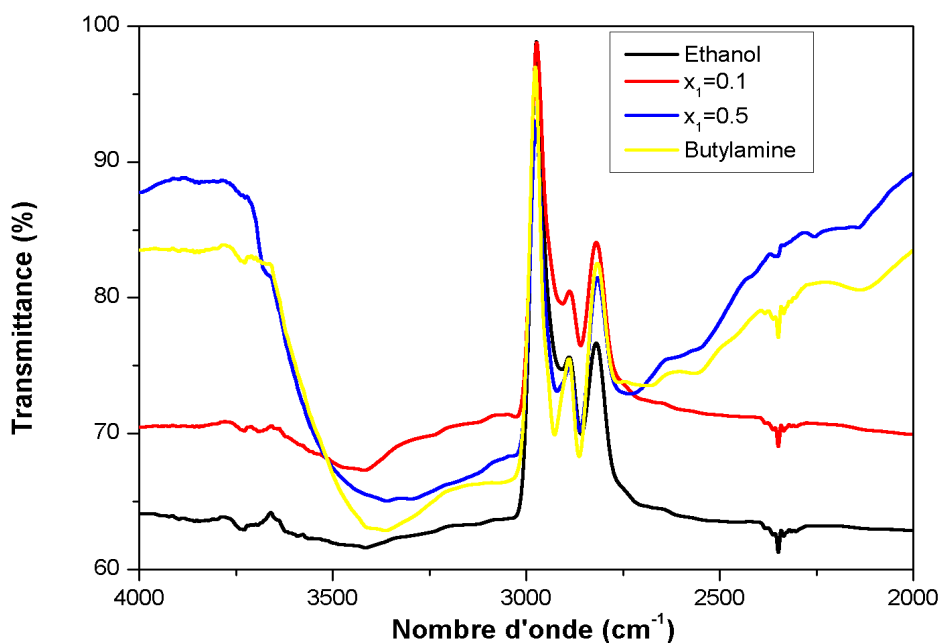


Figure II.3.6 : Spectre IR du système binaire BuA(1)+Ethanol(2).

✓ Système binaire (Butylamine +2-Propanol)

Le spectre enregistré sur la figure II.3.7 correspond aux corps purs et aux mélanges binaires à différentes fractions molaires ($x_1=0.1, 0.5$ et 0.6). Des bandes intenses et larges sont observées à des nombres d'onde compris entre 3200 et 3500 cm^{-1} , dues à la formation de la liaison hydrogène intermoléculaire entre l'azote de l'amine et l'hydrogène du groupement hydroxyle de l'alcool. Cette liaison qui s'établit entre deux molécules de nature différente (unlikes) provoque la rupture de l'auto-association alcool-alcool. L'intensité de cette bande caractéristique de la

liaison hydrogène intermoléculaire confirme les fortes interactions intermoléculaires, traduites par les valeurs négatives des volumes molaires d'excès, avec un minimum à $x_1=0.5$.

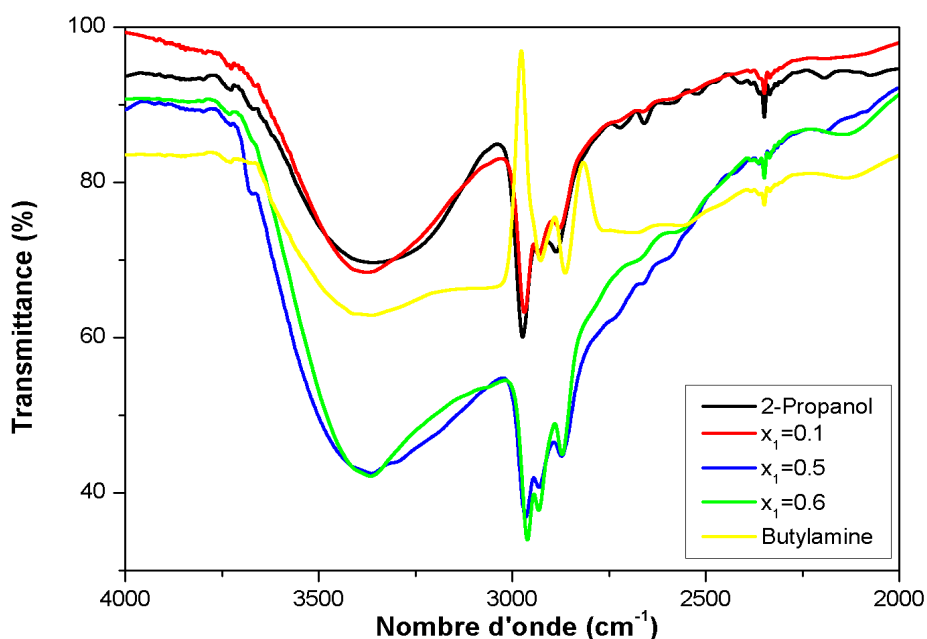


Figure II.3.7 : Spectre IR du système binaire BuA(1)+2-Propanol(2).

✓ Système binaire (Butylamine +1-Propanol)

Le spectre représenté sur la figure II.3.8 révèle la présence de bandes intenses et larges à environ 3400 cm^{-1} . Ainsi à $x_1=0.5$ et 0.6 , les bandes sont larges et intenses. Cette allure peut être expliquée par la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires entre deux molécules de même nature et la formation de ce type de liaison entre deux molécules de nature différentes. Ces résultats confirment les valeurs minimales des volumes molaires d'excès obtenues à la même fraction molaire. La diminution de l'intensité des bandes correspondant aux auto-association, montre l'implication de l'hydrogène du groupement hydroxyle dans l'établissement de la liaison intermoléculaire avec l'azote du groupement amino, donnant naissance aux interactions dites de Debye.

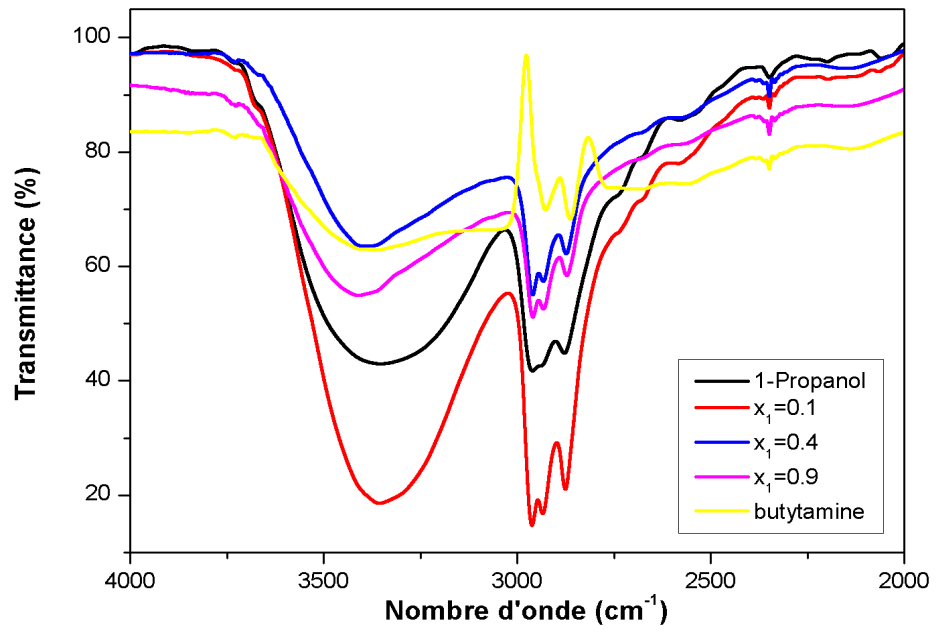


Figure II.3.8 : Spectre IR du système binaire BuA(1)+1-Propanol(2)

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail que nous venons de présenter s'insère dans un programme d'étude des interactions moléculaires en phase condensés. Il vise un double intérêt, le premier, pratique, a pour objectif de recueillir les données expérimentales des propriétés thermodynamiques, acoustiques et spectroscopiques des mélanges contenant des amines et des alcools, quant au deuxième, il est fondamental et a pour but de mieux comprendre les interactions moléculaires mises en jeu dans de tels mélanges.

A l'issue de notre étude thermodynamique, effectuée sur des trois systèmes binaires liquides : {Butylamine + Alcool (Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol)} et après l'analyse des résultats obtenus, nous estimons avoir atteint l'objectif que nous nous sommes fixé, qui est la détermination des volumes molaires d'excès puis les propriétés volumétrique de trois systèmes étudiés. En effet :

✚ Les volumes molaires d'excès des trois systèmes binaires liquides étudiés ont été calculés par les mesures de densité, au moyen d'un densimètre de type Anton-Paar 5000, dans tout le domaine de la composition et dans un intervalle de température allant de 293.15 K à 318.15 K. L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corréliser le volume molaire d'excès. Les valeurs négatives de V^E ont été interprétées en termes d'interactions moléculaires entre les molécules de ces mélanges. Il s'agit de la présence de fortes interactions spécifiques établies par la liaison hydrogène, formée entre l'atome d'azote du groupe $-NH_2$ de l'amine et l'atome d'hydrogène du groupe $-OH$ de molécules de l'alcool et/ou entre l'oxygène du groupement OH et l'hydrogène du groupement $-NH_2$.

La température fait diminuer les valeurs des volumes molaires d'excès, puisque son élévation provoque la rupture des liaisons entre les molécules de même nature (like), pour être remplacées par de nouvelles liaisons entre les molécules de nature différente (unlike).

Une comparaison des résultats obtenus des trois systèmes binaires étudiés à 303.15 K, a montré l'existence de fortes interactions intermoléculaires en présence de l'éthanol, qui se traduit par des forces dues aux paramètres géométriques liés à la forme et à la structure des molécules. En effet, le volume molaire de l'éthanol est 2 fois plus petit que celui de l'amine, ce qui permet son incorporation facile et par conséquent, l'établissement de la liaison hydrogène sera favorisée.

✚ Les propriétés volumétriques telles que, les volumes molaires partiels d'excès, les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie et les volumes molaires apparents des constituants 1 et 2 des systèmes suscités ont été déduites à partir nos données expérimentales directes. Leurs valeurs en fonction de la composition et de la température, en particulier à

dilution infinie, contribuent à un éclairage supplémentaire sur les interactions moléculaires existant dans les mélanges étudiés.

✚ Afin d'éclairer mieux les interactions intermoléculaires, nous avons déterminé par les mesures des indices de réfraction, la variation de leurs déviation. Les résultats obtenus montrent des déviations positives, se traduisant par une vitesse du trajet optique plus petite dans les mélanges réels que dans les mélanges idéaux. Ces résultats sont en accord avec ceux des volumes molaires d'excès.

✚ Afin de confirmer l'existence de la liaison hydrogène intermoléculaire, nous avons procédé à une analyse par Infrarouge. Les spectres obtenus ont révélé la présence d'une bande intense et large entre 3500 et 3200 cm^{-1} . Il s'agit bien de la liaison hydrogène intermoléculaire.

Références Bibliographiques

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Mishra, An eye on molecular interaction studies of non-aqueous binary liquid mixtures with reference to dielectric, refractive properties and spectral characteristics. *Journal of Molecular Liquids*, (2019).
- [2] M. Hashemi, M. Moosavi, A. Omrani, A.A. Rostami, An eye on molecular interaction studies of non-aqueous binary liquid mixtures with reference to dielectric, refractive properties and spectral characteristics . *Journal of Molecular Liquids*, 256 (2018) 445-455.
- [3] X.-X. Li, G.-C. Fan, Z.-L. Zhang, Y.-W. Wang, Y.-Q. Lu, Density and viscosity for binary mixtures of diethylene glycol monobutyl ether with monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine from (293.15 to 333.15) K . *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (2013) 1229-1235.
- [4] F.I. Chowdhury, S. Akhtar, M. Saleh, M. Khandaker, Y. Amin, A. Arof, Volumetric and viscometric properties of aqueous solutions of some monoalkanolamines *Journal of Molecular Liquids*, 223 (2016) 299-314.
- [5] M. Mundhwa, R. Alam, A. Henni, Volumetric properties, viscosities, and refractive indices for aqueous 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol solutions from (298.15 to 343.15) K *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006) 1268-1273.
- [6] G.P. Dubey, S. Rani, H. Kumar, Acoustic, volumetric and spectral studies of binary liquid mixtures of aliphatic dialkylamine and 2-alkanols at different temperatures *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 132 (2019) 1-8.
- [7] G.P. Dubey, K. Kumar, Studies of thermodynamic, thermophysical and partial molar properties of liquid mixtures of diethylenetriamine with alcohols at 293.15 to 313.15 K *Journal of Molecular Liquids*, 180 (2013) 164-171.
- [8] F. Mutelet, J.-N. Jaubert, Measurement of activity coefficients at infinite dilution in 1-hexadecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39 (2007) 1144-1150.
- [9] A. Kokorin, *Ionic liquids: theory, properties, new approaches*, BoD–Books on Demand, 2011.

[10] O. Redlich, A. Kister, Recherches sur la préparation et les propriétés de la thyroglobuline pure. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40 (1948) 345-348.

[11] M. Anouti, Volumetric properties, viscosity and refractive index of the protic ionic liquid, pyrrolidinium octanoate, in molecular solvents A. Vigeant, J. Jacquemin, C. Brigouleix, D. Lemordant, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 834–845.

Annexe

Tableau 1: Volumes molaires partiels V_1 et V_2 , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures, calculés respectivement à l'aide des équations II.5 et II.6 (**1^{er} approche**)

x_1	$V_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						$V_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0,0000	85,7284	83,2149	81,8302	81,7046	83,1841	82,2409	58,1853	58,4340	58,6744	58,9072	59,1338	59,3555
0,0995	93,1580	93,7574	94,3347	94,7349	94,9049	95,5501	57,8557	57,9773	58,1393	58,3495	58,6232	58,7849
0,1998	95,6815	96,6736	97,4308	97,9605	98,2675	98,8898	57,4424	57,5112	57,6516	57,8415	58,0839	58,2580
0,3025	96,4600	97,1179	97,6497	98,1747	98,7878	99,1417	57,1919	57,3755	57,5922	57,7845	57,9263	58,1890
0,4009	96,9044	97,3399	97,7749	98,28086	98,9529	99,2560	56,9490	57,2493	57,5150	57,7176	57,8321	58,1179
0,4992	97,4309	97,8651	98,3591	98,86206	99,4150	99,8381	56,5132	56,8099	57,0242	57,2288	57,4438	57,6285
0,5946	97,9537	98,4736	99,0572	99,56627	99,9976	100,5422	55,8807	56,0729	56,1796	56,3766	56,7369	56,7765
0,7931	98,5624	99,0919	99,6450	100,1545	100,6317	101,1303	54,5710	54,7945	55,0287	55,2295	55,4175	55,6294
0,8999	98,6642	99,1649	99,6689	100,1759	100,6962	101,1530	54,0004	54,3630	54,8551	55,0675	55,0453	55,4588
1,0000	98,7243	99,2506	99,7662	100,2759	100,7667	101,2548	52,5788	52,1697	52,2152	52,3443	53,2134	52,6961

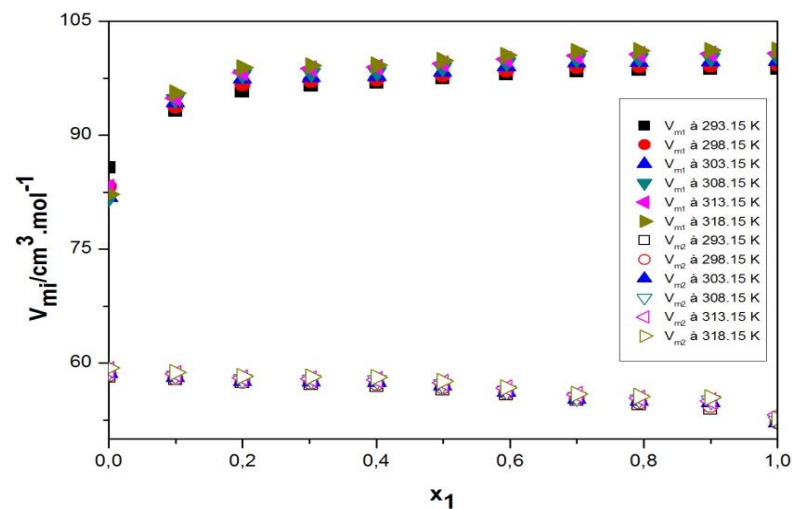


Figure 1: Volumes molaires partiels V_1 et V_2 , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + éthanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures.

Tableau 2 : Volumes molaires partiels V_1 et V_2 , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures, calculés respectivement à l'aide des équations II.5 et II.6 (**1^{er} approche**)

x_1	$V_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						$V_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
0,0000	93,9769	83,0450	94,9086	95,2578	95,5966	83,9297	76,4133	76,7334	77,0467	77,3549	77,6597	77,9630
0,1001	93,7734	95,1162	94,6368	95,0701	95,8367	96,8796	76,3872	76,2096	77,0203	77,3241	77,6167	77,3997
0,2002	95,6049	98,1677	96,5904	97,0773	97,6386	100,1970	76,0561	75,7271	76,6674	76,9621	77,2936	76,8747
0,3037	97,1746	98,1812	98,2186	98,7202	99,0775	100,2002	75,5375	75,7416	76,1308	76,4210	76,8191	76,8951
0,4623	97,9247	97,9387	98,8995	99,3854	99,7671	99,8485	75,1213	75,8569	75,7614	76,0620	76,4332	77,0771
0,5962	97,9725	98,4749	98,9113	99,3939	99,8955	100,3846	75,0626	75,2287	75,7387	76,0419	76,2795	76,4440
0,7508	98,3854	99,0168	99,3980	99,9007	100,4056	100,9999	74,1349	74,1384	74,6446	74,9034	75,1530	75,1962
0,7990	98,5541	99,0878	99,5941	100,1031	100,5893	101,0892	73,5528	73,8956	73,9684	74,2055	74,5197	74,8906
0,8897	98,7490	99,1665	99,8103	100,3241	100,7935	101,1802	72,5319	73,4608	72,8442	73,0582	73,4538	74,3969
1,0000	98,7243	99,2507	99,7662	100,2760	100,7667	101,2548	73,8290	71,5031	74,6758	74,9999	74,8025	72,6914

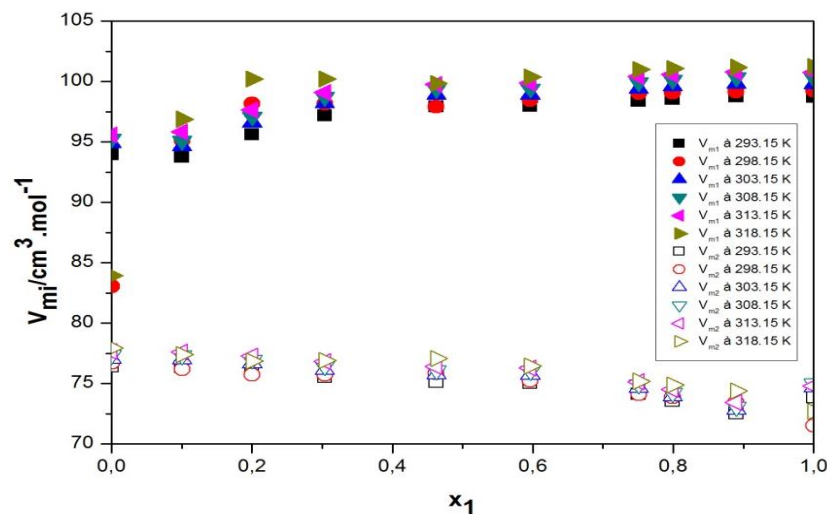


Figure 2: Volumes molaires partiels V_1 et V_2 , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 2-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures.

Tableau 3: Volumes molaires partiels V_1 et V_2 , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures, calculés respectivement à l'aide des équations II.5 et II.6 (**1^{er} approche**)

X_1	$V_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						$V_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0,0000	90,5489	89,3146	90,5183	90,9735	90,3054	91,7368	74,5634	74,8506	75,1258	75,3908	75,6472	75,8968
0,0999	94,5180	95,6042	95,7138	96,1298	96,8862	97,0153	74,3853	74,5891	74,9014	75,1672	75,3719	75,6687
0,2003	95,9714	96,7958	97,1266	97,5747	98,2198	98,8954	74,1440	74,4066	74,6740	74,9337	75,1655	75,4244
0,3000	96,5378	96,8160	97,4441	97,9277	98,2957	99,1819	73,9596	74,4014	74,5721	74,8201	75,1424	75,2994
0,3976	96,9384	97,0869	97,7537	98,2555	98,5810	99,1175	73,7438	74,2469	74,4016	74,6402	74,9807	75,1117
0,4998	97,3936	97,7474	98,2807	98,7860	99,2420	99,3432	73,3699	73,6996	73,9657	74,2018	74,4332	74,6694
0,5993	97,8326	98,4035	98,8305	99,3342	99,8983	99,9093	72,8323	72,9006	73,2929	73,5310	73,6337	73,9959
0,7007	98,1952	98,7986	99,2462	99,7507	100,2982	100,2903	72,1594	72,1814	72,5261	72,7621	72,9051	73,2205
0,7956	98,4366	98,9397	99,4755	99,9837	100,4466	99,4398	71,4411	71,7713	71,8489	72,0736	72,4729	72,5204
0,8978	98,6244	99,0810	99,6485	100,1592	100,5947	95,5097	70,3774	70,9131	70,8566	71,0687	71,5769	71,5036
1,0000	98,7243	99,2507	99,7662	100,2760	100,7667	101,2548	68,2659	66,8647	68,2207	68,4666	67,4869	68,9156

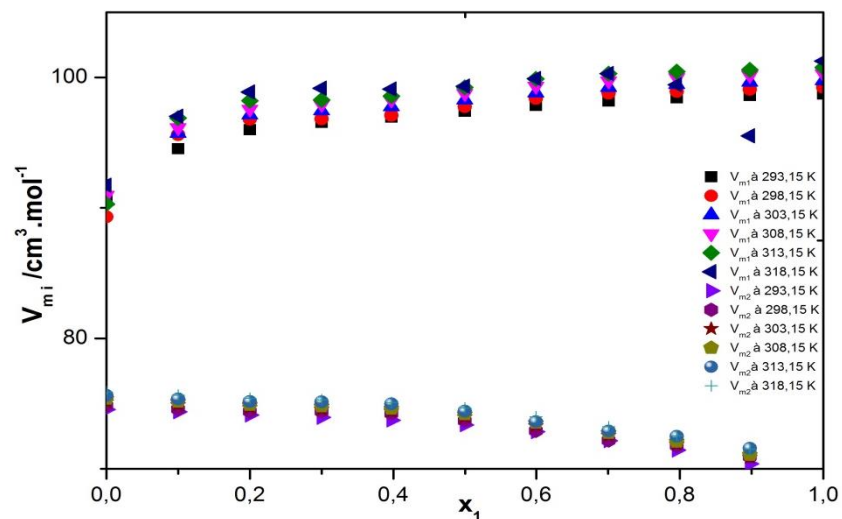


Figure 3: Volumes molaires partiels V_1 et V_2 , des constituants 1 et 2, du système binaire butylamine(1) + 1-propanol(2), en fonction de la fraction molaire x_1 , de butylamine, à différentes températures.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تحديد الخصائص الحجمية للأنظمة الثنائية التي تحتوي على أمين. هذه الخصائص ضرورية لوصف القوى بين الجزيئات الموجودة في الخليط السائل من جهة، واختبار وتطوير نظريات المحاليل من جهة أخرى. الأمين المختار هو بوتيل أمين، وله نفع في مختلف العمليات الكيميائية والصناعية والبيئية، ولا سيما في التقاط الغازات المسببة للاحتباس الحراري. إنها وسيلة مفضلة لتطوير الكيمياء الخضراء. تم تحديد الأحجام المولية الزائدة للأنظمة الثنائية بوتيل أمين + إيثانول 1-بروبانول أو 2-بروبانول من بيانات الكثافة المقاسة باستخدام جهاز تجاري، وهو مقياس كثافة أنتون بار 5000، في درجة الحرارة تتراوح من 293.15 إلى 318.15 كالفن. أظهرت النتائج وجود تفاعلات محددة، الرابطة الهيدروجينية. تم استخدام معادلة متعددة الحدود غدليش-كيستر لصقل الحجم المولي الزائد. تم استخدام النتائج التي تم الحصول عليها لحساب الكميات المولية الجزئية الزائدة و الكميات المولية الجزئية الزائدة مع التخفيف اللانهائية. التي تسهم في المزيد من الضوء على التفاعلات الجزيئية الموجودة في الخلائط المدروسة. وقد تم تأكيد التفاعلات، الرابطة الهيدروجينية، عن طريق تحليل الأشعة تحت الحمراء وكذلك عن طريق الانحرافات الإيجابية لمؤشرات الانكسار

الكلمات المفتاحية: أمين. الكحول. الكثافة. حجم المولي الزائد. خصائص الحجمي. التفاعلات.

Résumé :

Le présent travail a pour but la détermination des volumes molaires d'excès de systèmes binaires contenant une amine. Ces propriétés sont indispensables pour la compréhension des forces intermoléculaires présentes dans les mélanges liquides d'une part, et dans le test et le développement des théories des solutions d'autre part.

L'amine choisie est la butylamine, ayant un intérêt dans différents procédés chimiques, industriel et environnemental, et en particulier dans le captage des gaz à effet de serre. C'est un milieu de choix pour le développement de la chimie verte.

Les volumes molaires d'excès des systèmes binaires Butylamine + Ethanol, 1-Propanol ou 2-Propanol ont été déterminés à partir des données des densités, mesurées à l'aide d'un dispositif commercial, un densimètre de type Anton-Paar 5000, dans un intervalle de température, allant de 293.15 à 318.15 K. Les résultats montrent l'existence des interactions spécifiques, par liaison hydrogène. L'équation polynomiale de Redlich-Kister a été utilisée pour corréliser le volume molaire d'excès. Les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer, les volumes molaires partiels d'excès, V_1^E et V_2^E , les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie $V_1^{E\infty}$ et $V_2^{E\infty}$, qui contribuent à un éclairage supplémentaire des interactions moléculaires existantes dans les mélanges étudiés. Les interactions par la liaison hydrogène, ont été confirmés par une analyse par Infrarouge ainsi que par les déviations positives des indices de réfraction.

Mots clés: Amine; alcool; Densité; Volume molaire d'excès; Propriétés volumétriques; Interactions.

Abstrat

The present work aims to determine the excess molar volumes of binary systems containing an amine. These properties are indispensable for the characterization of the intermolecular forces present in liquid mixtures on the one hand, and in the test and the development of solution theories on the other hand.

The amine chosen, in this case: butylamine, having an interest in various chemical, industrial and environmental processes and in particular in the capture of greenhouse gases. It is a medium of choice for the development of green chemistry.

The excess molar volumes of the binary systems Butylamine + Ethanol, 1-Propanol or 2-Propanol were determined from the density data, measured using a commercial device, an Anton-Paar 5000 density meter, in a temperature range, ranging from 293.15 to 318.15 K. the results show the existence of specific interactions, by hydrogen bonding. The Redlich-Kister polynomial equation was used to correlate the excess molar volumes. The results obtained were used to calculate the excess partial, V_1^E and V_2^E , and the excess partial molar volumes at infinite dilution $V_1^{E\infty}$ and $V_2^{E\infty}$, which contribute to additional illumination of the molecular interactions existing in the mixtures studied. The hydrogen bonding interactions, were confirmed by infrared analysis as well as positive deviations of the refractive indices.

Keywords: Amine; alcohol; Density; Excess molar volume; Volumetric property; interactions.