

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE 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 : KECHAR Belhadj

CHIKH BEALHADJ Ilyas

THEME

Détermination des grandeurs d'excès de quelques systèmes binaires et un système ternaire

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

M^{lle} BATANA Fatima Zohra

M^{me} BOUZIANE Amel

M^{me} ALLAL Farida

M. A. A à U. Laghouat. Présidente

M.A.A à U. Laghouat. Examinatrice

M.C.A à U. Laghouat. Rapporteur

Année Universitaire 2019- 2020

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	01
Chapitre I: synthèse bibliographique	03
I.1 Introduction	03
I.2_Grandeurs d'excès.....	04
I.2.1 Volumes molaires d'excès.....	04
I.3. Nature des forces intermoléculaires.....	05
I.4 Objectifs du travail de mémoire.....	08
Chapitre II : Partie expérimentale	09
II.1. Introduction.....	09
II.2. Produits et méthodes	09
II.2.1. Produits utilisés	09
II.2.2. Méthodes.....	10
II.2.3. Appareillage.....	11
II.3. Détermination de la variation des indices de réfraction	12
II.4. Résultats expérimentaux.....	13
II.4.1. Densités des corps purs et des mélanges binaire et ternaire.....	13
II.4.2. Détermination des volumes molaires d'excès.....	15
II.5. Discussions.....	19
II.5.1. Densités des systèmes binaires.....	19
II.5.2. Densités du système ternaire.....	21
II.5.3. Volumes molaires d'excès.....	27

II.5.4. Variations des indices de réfraction.....	32
Conclusion générale.....	36
Références bibliographiques	
Résumé	

Remerciement

Nous remercions Dieu, le tout puissant pour nous avoir donné le courage et la patience pour la réalisation et l'aboutissement de ce projet.

Nous tenons à remercier notre encadreur Mme. ALLAL Farida, pour avoir accepté de nous encadrer et pour ses conseils précieux

Nous remercions aussi le responsable du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) Université Amar Téliidji Laghouat Algérie.

Nos remerciements vont à M^{elle} BATANA F. Zahra, d'avoir accepté de présider ce jury.

Nos remerciements s'adressent également à M^{me} Bouziane A dont leur présence dans le jury en tant qu'examinatrices, nous fait plaisir et nous honore.

Enfin, que tous ceux et toutes celles qui ont participé, de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, trouvent l'expression de notre sincère reconnaissance. A vous qui vous intéressez à notre étude.

DEDICACES

Avec l'aide de dieu, le tout puissant, ce travail est achevé. Je le dédie à toutes les
personnes qui me sont chères.

A vous mes très chers parents, merci de m'avoir donné un sens à mon existence.

On m'offrant une éducation digne de confiance.

A ma adorable femme, et a tous mes frères qui j'adore et je leurs souhaite
tout le bonheur de la vie.

A mes oncles et mes tantes.

A mes cousines et mes cousins.

A tous mes amis.

A toute la promotion master de chimie inorganique 2020.

À tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Et à tous ceux qui j'aime et qi m'aime.

DEDICACES

Au nom du Dieu tout puissant

Je dédie ce travail

À mon cher grand père ZAKARIA Aïssa

A mes très chers parents pour leurs conseils et leurs sacrifices.

A tous mes frères qui j'adore et je leurs souhaite tout le bonheur de la vie.

A mes oncles et mes tantes.

A mes cousines et mes cousins.

A toute ma grande famille

A tous mes amis.

A toute la promotion master deux chimie inorganique 2020.

À tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Et à tous ceux qui j'aime et qí m'aime.

BELHADJ

Liste des abréviations

I : Potentiel d'ionisation.

K : Constante de Boltzmann.

M : Masse molaire.

M_i : Masse molaire du constituant i.

N : Nombre de points expérimentaux.

n : Nombre de paramètres.

n_D : Indice de réfraction.

r : Distance entre les deux molécules.

V_m^E : Volume molaire d'excès.

x_i : Fraction molaire du constituant i.

α : Polarisabilité de la molécule.

ε₀ : Permittivité dans le vide.

ρ_m : Densité du mélange.

ρ_i : Densité du constituant i.

n_{Dm} : Indice de réfraction du mélange binaire ou ternaire .

μ : moment dipolaire.

μ₁ et **μ₂** : Moments dipolaires des molécules 1 et 2.

Listes des figures

Figure	Titre	page
Chapitre I : Synthèse bibliographique		
Figure I.1	Représentation de l'attraction de Keesom.	5
Figure I.2	Représentation de la force d'induction de Debye.	6
Figure I.3	Représentation de la force de dispersion de London.	7
Figure I.4	Représentation de la liaison hydrogène	8
Chapitre II : Partie expérimentale.		
Figure II.1	Photo du densimètre Anton-Paar DMA 5000 utilisé pour les mesures des densités.	11
Figure II.2	Photo du Réfractomètre de type Kruss.	12
Figure II.3	Densités en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane du système binaire Cyclohexane(1) + Butan-2-ol à différentes températures.	19
Figure II.4	Densités en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane du système binaire Hexane(1) + Butan-2-ol à différentes températures.	20
Figure II.5	Densités en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane du système binaire Hexane(1) + Cyclohexane(2) à différentes températures.	20
Figure II.6	Variations des densités du système ternaire Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures des systèmes ternaire : Cyclohexane + hexane + Buta-2-ol et pour $x_2=0,25$	21
Figure II.7	Variations des densités du système ternaire Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures des systèmes ternaire : Cyclohexane + hexane + Buta-2-ol et pour $x_2=0,5$	22
Figure II.8	Variations des densités des systèmes binaires en fonction de la température : (a) Cyclohexane(1)+ Butan-2-ol(2), (b) Hexane(1) + Butan-2-ol(2), (c) Hexane(1) + Cyclohexane(2)	24
Figure II.9	Variations des densités en fonction de la température du système ternaire étudié : (a) Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)+ Butan-2-ol(2) à $x_2 = 0,25$, (b) Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)+ Butan-2-ol(2) à $x_2 = 0,50$	25

Figure II.10	Variations des coefficients d'expansion thermique d'excès en fonction de la composition à T=293,15 K : a) Systèmes binaires, b) Système ternaire	26
Figure II.11	Variation des volumes molaires d'excès du système binaire Cyclohexane(1) + Butan-2-ol(2) en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane à différentes températures.	27
Figure II.12	Variation des volumes molaires d'excès du système binaire Hexane(1) + Butan-2-ol(2) en fonction de la fraction molaire x_1 de l'hexane à différentes températures.	28
Figure II.13	Variation des volumes molaires d'excès du système binaire Hexane(1) + Cyclohexane(2) en fonction de la fraction molaire x_1 de l'hexane à différentes températures.	29
Figure II.14	Variation du volume molaire d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1)+Hexane(2) + Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures et à $x_2=0,25$.	30
Figure II.15	Variation du volume molaire d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1)+Hexane(2) + Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures et à $x_2=0,5$.	30
Figure II.16	Lignes constantes à volumes molaires d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) à différentes températures.	32
Figure II.17	Représentations graphiques de la superficie du volume molaire d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) à différentes	32
Figure II.18	Variation des indices de réfraction du mélange binaire Cyclohexane (1)+ Butan-2-ol(2) en fonction de la composition x_1 du cyclohexane à T=293,15 K.	33
Figure II.19	Variation des indices de réfraction du mélange binaire Hexane (1) + Butan-2-ol(2) en fonction de la composition x_1 de l'hexane à T=293,15 K.	34
Figure II.20	variation des indices de réfraction du mélange binaire Hexane(1) + Cyclohexane(2) en fonction de la composition à T=293,15 K.	34

Figure II.20 Variation des indices de réfraction du mélange ternaire Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane (1 en fonction de la composition du butan-2-ol à T=293,15 K. **35**

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	récapitulatif des produits utilisés.	9
Tableau II.2	Densités des trois systèmes binaires étudiés en fonction de la fraction molaire x_1 en hexane et ou en cyclohexane à différentes températures.	13
Tableau II.3	Densités du système ternaire {Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)} à $x_2=0,25$ et $0,5$) en fonction de la fraction molaire x_1 en Butan-2-ol à différentes températures.	14
Tableau II.4	Volumes molaires d'excès des systèmes binaires étudiés, en fonction de la fraction molaire x_1 en hexane et ou en cyclohexane à différentes températures et à la pression atmosphérique.	16
Tableau II.5	Volumes molaires d'excès du système ternaire étudié, en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures et à la pression atmosphérique.	17
Tableau II.6	Valeurs des déviations standards $\sigma(V^E)$ des équations utilisées dans la corrélation des volumes molaires d'excès du système ternaire étudié à différentes températures.	18

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, la chimie des alcools et des hydrocarbures aliphatiques et cycliques (alcanes, cycloalcane) est primordiale dans de nombreuses problématiques industrielles et académiques. Elle fait l'objet de financement de plusieurs recherches dans des domaines très variés, incluant, l'industrie pétrochimique, l'énergie et la chimie verte [1].

Dans la chimie moderne, la disponibilité des solvants et leurs mélanges est fortement limitée par des aspects allant de l'impact sur l'environnement aux problèmes technologiques. Cela est dû, en premier lieu, à la connaissance insuffisante des propriétés physiques et chimiques des solvants et de leurs mélanges. Pour ces raisons, la collecte des données expérimentales, n'accroît pas seulement les connaissances, en créant des bases de données, mais elle est aussi utile pour une meilleure généralisation des modèles de solvants, des systèmes à multi constituants, et aussi pour une meilleure optimisation des équipements et des procédés de séparation industriels. [2]

Les propriétés thermodynamiques d'excès tels que les volumes molaires d'excès des solutions liquides sont très importantes, car elles traduisent les écarts des fonctions thermodynamiques de ces mélanges, par rapport à l'idéalité ; ces écarts étant la résultante de facteurs structuraux et énergétiques se manifestant dans les liquides. Elles permettent une meilleure compréhension de la nature et du type d'interactions existantes entre des molécules de nature différente, d'une part et revêtent une importance considérable et cruciale quant à la conception, l'optimisation et la modélisation des processus chimiques et pétrochimiques, d'autre part [1].

Le présent travail est consacré à la détermination des volumes molaires d'excès de trois systèmes binaires d'alcane, de cyclo-alcane et d'alcool et d'un système ternaire. Ces données sont indispensables pour la compréhension et la quantification 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.

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.

Quant au 2^{ème} chapitre, il porte sur la détermination expérimentale des volumes molaires d'excès et des indices de réfraction des systèmes binaires et ternaire suscités, Les équations de Nagata-Tamura [3], Redlich-Kister[4], Tsao-Smith[5] et Cibulka [6] ont été utilisées dans la corrélation des volumes molaires d'excès du système ternaire étudié. Les valeurs de V_m^E des binaires correspondants ont été lissées par le polynôme de Redlich-Kister.

Une discussion en termes des interactions intermoléculaires en fait partie.

CHAPITRE I :

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

De nos jours, le développement des procédés respectueux de l'environnement est devenu une priorité de l'industrie chimique et pétrochimique. En effet, la réduction des émissions des gaz à effet de serre est primordiale et a suscité les chercheurs et les industriels à substituer les combustibles fossiles, non renouvelables, et polluants majeurs par des carburants alternatifs tels que les mélanges binaires alcanes/alcools ou cycloalcanes/alcools [7-9].

La connaissance des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires et ternaires d'alcanes, de cycloalcanes et d'alcools, tels que les propriétés volumétriques, viscosimétriques, optiques et diélectriques est d'une importance significative dans la compréhension des interactions existantes entre les molécules de nature différente, dans la conception, la modélisation et l'optimisation des procédés chimiques, pharmaceutiques et pétrochimiques et dans le test et le développement des modèles thermodynamiques semi-empiriques et empiriques de contribution des groupes [10-16].

Dans la littérature, les données expérimentales des propriétés thermodynamiques de tels mélanges sont rares. Gupta et al [17] ont déterminé les propriétés volumétriques et optiques des mélanges binaires {alcools + alcanes} sur tout le domaine de la composition et dans un intervalle de température allant de 293.15K à 318.15K. Les volumes molaires d'excès et les enthalpies molaires d'excès des mélanges ternaires {éthers +alcanes +alcools} ont été déterminés par Meenachi et al [18]. Les résultats obtenus ont montré des déviations positives par rapport à l'idéalité, qui s'expliquent par l'établissement des forces répulsives.

Aussi, Gahlyan et ses collaborateurs [19], ont déterminés les propriétés thermodynamiques d'excès des systèmes binaires {méthylcyclohexane + benzène, + toluène, +p-xylène} dans un intervalle de température de 298.15 à 308.15 K et à la pression atmosphérique.

Dan Li et al [20] ont mesuré les densités et les viscosités du système ternaire {ethylcyclohexane+1-butanol+ethyloctanoate} dans un intervalle de température allant

de 293,15 à 323,15 K. Les résultats obtenus ont montré des déviations positives par rapport à l'idéalité, se traduisant par l'auto-association des molécules d'alcool et aux effets de structure moléculaire.

Les propriétés thermo physiques des mélanges binaires d'hydrocarbures et d'alcools ont été reportées dans la littérature [21-24], dans un intervalle de température allant de 293,15 à 313,15K.

I.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.

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.

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 associées en des fragments ou des molécules. Une déviation négative est due aux interactions physiques, chimiques ou géométriques [1].

I.2.1 Les volumes molaires d'excès

Les propriétés thermodynamiques des mélanges liquides (les capacités calorifiques molaires, les coefficients d'activité à dilution infinie, les volumes molaires d'excès ...etc.) apportent des informations importantes quant aux interactions mise en jeu dans ces systèmes liquides. Ces propriétés sont aussi importantes dans le test et le développement des théories et des modèles thermiques. Les volumes molaires d'excès sont utilisés dans la compréhension des interactions : soluté - soluté, solvant – soluté et solvant – solvant et la conception et la modélisation des procédés industriels de séparation tels que l'extraction liquide- liquide et la distillation extractive.

Pour interpréter ces propriétés thermodynamiques d'excès, en l'occurrence, les volumes molaires d'excès, il est nécessaire de connaître la nature des forces intermoléculaires.

I.3 Nature des forces intermoléculaires

Les liaisons physiques résultent des forces intermoléculaires s'exerçant entre atomes ou molécules distincts, en contraste avec les liaisons chimiques qui mettent en jeu les forces intermoléculaires. Les propriétés thermodynamiques des constituants purs et des mélanges, dépendent des forces intermoléculaires entre les molécules. On distingue :

- Les forces coulombiennes.
- Les forces d'interaction électrostatiques qui se divisent en trois catégories :

★ Les forces de polarisation de Keesom :

Ce type d'interaction se développe entre deux molécules polaires.

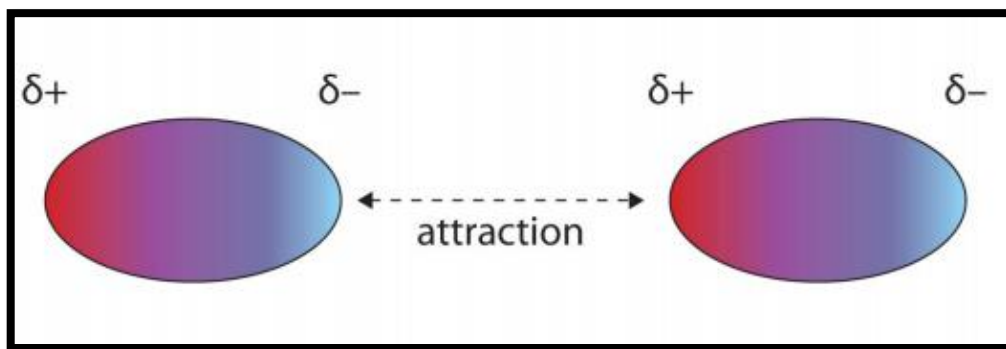


Figure I.1 : Représentation de l'attraction de Keesom [1]

Cette énergie d'attraction s'appelle l'énergie de Keesom et elle s'écrit comme suit :

$$U(r) = - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(3\pi\epsilon_0)^2 K T r^2} \quad \text{I.1}$$

Où :

μ_1 et μ_2 sont respectivement les moments dipolaires des molécules 1 et 2 (C.m).

r est la distance entre les deux molécules (m).

K est la constante de Boltzmann. ($1.38 \cdot 10^{-23}$)

ϵ_0 est la permittivité dans le vide ($C \cdot m^{-1} \cdot V^{-1}$)

★ Les forces d'induction de Debye :

Ce type d'interaction se développe entre une molécule polaire et une molécule quelconque (polaire ou apolaire)

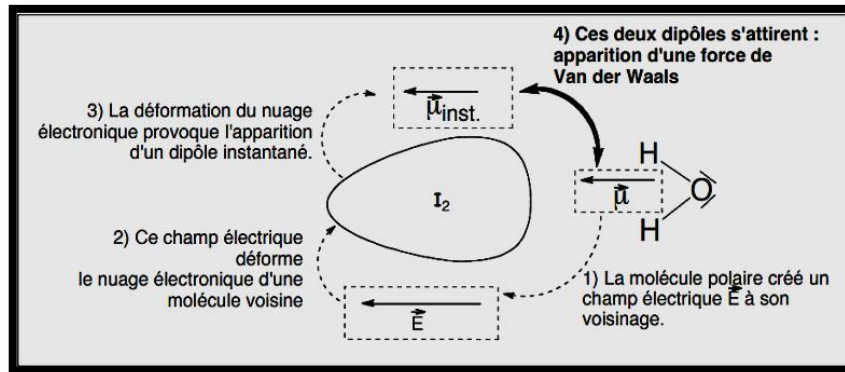


Figure I.2 : Représentation de la force d'induction de Debye [1]

L'énergie correspondante obtenue par intégration pour toutes les directions possibles du dipôle permanent dans l'espace est :

$$U(r) = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad \text{I. 2}$$

Où :

μ : moment dipolaire (C.m).

α : polarisabilité de la molécule.

r : distance entre les deux molécules (m).

ϵ_0 : permittivité dans le vide (C.m⁻¹.V⁻¹)

★ Les forces de dispersion de London :

Ce type d'interaction se développe entre deux molécules quelconques (polaires ou apolaires)

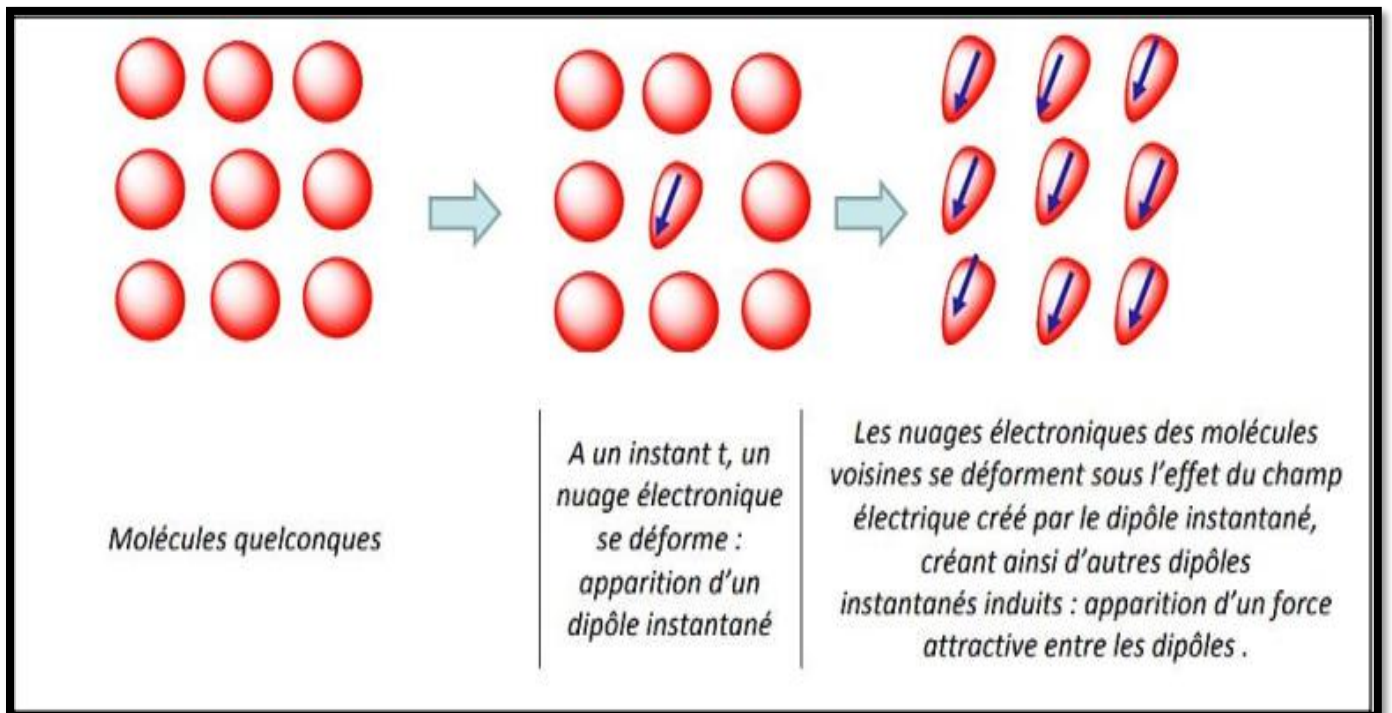


Figure I.3 : Représentation de la force dispersion de London [1].

L'énergie de dispersion correspondant à l'interaction électrostatique proposée par London est donnée par la formule suivante :

$$U(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6} = -\frac{K}{r^6} \quad \text{I. 3}$$

Où

α : la polarisabilité

r : la distance entre les deux centres(m).

I : le potentiel d'ionisation.

Les forces de dispersion sont seules responsables de la cohésion des molécules qui ne possèdent ni charges libres ni moment électrique.

★ La liaison hydrogène :

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome A très électronégatif (A = N, O, F exclusivement), interagit avec un atome B, également très

électronégatif et porteur d'un doublet libre (B=N, O, F exclusivement). On symbolise la liaison hydrogène par des pointillés :

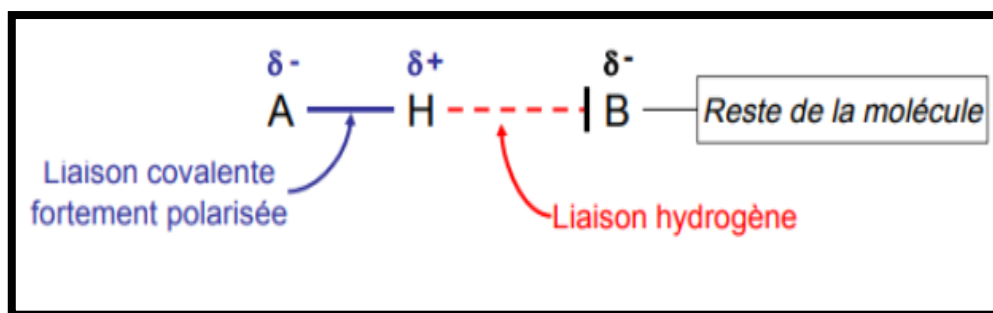


Figure I.4: Représentation de la liaison hydrogène [1].

Cette interaction est plus favorable lorsque les trois noyaux A, H et B sont alignés (lorsque cela est possible) [1].

I.4 Objectifs du travail de mémoire

Dans ce travail, nous sommes intéressés à la détermination des volumes molaires d'excès des mélanges binaires et ternaires de composés organiques {alcanes + alcools} à différentes températures et à la pression atmosphérique en mesurant les densités des mélanges sur tout l'intervalle de composition par la méthode densimétrique.

Ces grandeurs permettent de connaître la nature et le type des interactions moléculaires mises en jeu entre les différents composants des mélanges.

Les variations des indices de réfraction ont été calculées à 293.15 K, par une mesure directe des indices de réfraction des corps purs, des mélanges binaires et ternaire étudiés.

CHAPITRE II :

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction :

L'objectif de ce travail réside dans la détermination des volumes molaires d'excès de trois mélanges binaires et un mélange ternaire de composés organiques, contenant un alcane, un cycloalcane et un alcool, à partir des mesures de densités, à des températures allant de 293.15 K jusqu'à 323.15 K avec un pas de 5 K et pour un intervalle de composition de 0 à 1.

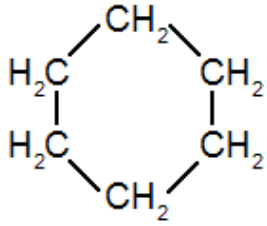
Les systèmes ciblés sont les binaires à savoir : Hexane (1) + Cyclohexane(2) ; Hexane(1) + Butan-2-ol(2) ; Cyclohexane(1) +Butan-2-ol (2) et leur ternaire, en l'occurrence : Butan-2-ol(1) + Hexane(2) +Cyclohexane(3)

II.2. Produits et méthodes

II.2.1 Produits utilisés

Les produits utilisés dont la récapitulation est portée sur le tableau II.1, n'ont pas subi de purification ultérieure.

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des produits utilisés.

Produits utilisés	Formule semi-développe	Masse Molaire (g/mol)	Origine	Pureté (%GC)
Hexane	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	86.18	Fluka	99.78
Cyclohexane		84.16	Fluka	>99
Butan-2-ol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	74.12	Fluka	>99

II.2.2. Méthode de détermination des volumes molaires d'excès :

Le volume molaire d'excès est défini par la différence entre le volume molaire du mélange réel V^r et le volume molaire du mélange idéal V^{id}

$$V^E = V^r - V^{id} \quad (\text{II.1})$$

Pour un système binaire :

$$V^{id} = x_1 V_1^* + x_2 V_2^* = x_1 \frac{M_1}{\rho_1} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \quad (\text{II.2})$$

$$V^r = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} \quad (\text{II.3})$$

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} - \left(x_1 \frac{M_1}{\rho_1} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \right) \quad (\text{II.4})$$

Où x_1 et x_2 , M_1 et M_2 , V_1^* et V_2^* , ρ_1, ρ_2 sont respectivement : les fractions molaires, les masses molaires, les volumes molaires et les densités des constituants du mélange. ρ_m étant la densité du mélange binaire.

Pour un mélange à multiconstituants, le volume molaire d'excès est exprimé par la relation ci-dessous :

$$V^E = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i}{\rho_m} - \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i}{\rho_i} \quad (\text{II.5})$$

Où ρ_m , x_i , ρ , et M_i sont respectivement, la densité du mélange, la fraction molaire, la densité et la masse molaire du constituant i .

Cette méthode exige une très grande précision sur la mesure des densités car les volumes molaires d'excès sont en général faibles, et la méthode est rendue plus délicate encore dans le cas de mélanges de composés de volatilités très différentes, car la préparation des solutions par pesée entraîne des erreurs dans la concentration des mélanges par suite de l'évaporation plus ou moins importante du constituant le plus volatil.

II.2.3. Appareillage

II.2.3.1. Description de l'appareillage utilisé :

Le densimètre utilisé pour la mesure des densités, représenté sur la figure II.1, est de type Anton Paar DMA 5000, équipé d'un tube digital en U. Les mesures ont été effectuées dans l'intervalle de température allant de 293.15 à 323.15 K et à la pression atmosphérique. L'appareil est calibré au moyen d'eau bi distillée et de l'air au début de chaque mesure. L'erreur systématique maximale sur les mesures de la densité est de $5 \cdot 10^{-5}$, avec une reproductibilité des mesures de l'ordre de 10^{-6}g/cm^3 .

Le calibrage de la température est fait au moyen de deux thermomètres en platine Pt 100, garantissant un contrôle extrêmement précis de la température $\Delta T = 0.01 \text{ K}$.

L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure à l'aide de la pompe intégrée ou à l'aide d'une seringue.



Figure II.1. Photo du densimètre Anton-Paar DMA 5000 utilisé pour les mesures des densités.

II.2.3.2 Mode opératoire

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

ensuite, introduites dans la cellule de mesure densimétrique. Une fois l'équilibre thermique est atteint, la valeur de la densité s'affiche.

II.3. 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. Il peut fournir des informations utiles sur la connaissance des interactions intermoléculaires dans les solutions liquides. De plus, les déviations de l'indice de réfraction Δn_D peuvent être physiquement interprétables comme la déviation du volume libre réduit, qui sont corrélées négativement aux valeurs de volumes molaires d'excès.

Les indices de réfraction expérimentaux, déterminés au moyen d'un réfractomètre de type Kruss (figure II.2) nous ont permis de calculer leur déviation par l'équation :

- Pour les systèmes binaires :

$$\Delta n_D = n_{Dm} - (n_{D1}x_1 + n_{D2}x_2) \quad (\text{II. 6})$$

- Pour le système ternaire :

$$\Delta n_D = n_{Dm} - (n_{D1}x_1 + n_{D2}x_2 + n_{D3}x_3) \quad (\text{II. 7})$$

Où $x_{1,2,3}$, n_{D1} , n_{D2} et n_{D3} sont respectivement les fractions molaires et les indices de réfraction des constituants 1, 2 et 3 du mélange, et n_m est l'indice de réfraction du mélange binaire ou ternaire .



Figure II.2 : Photo du Réfractomètre de type Kruss.

II.4. Résultats expérimentaux

II.4.1. Densités des corps purs et des mélanges binaires et ternaire

Les densités des liquides purs ont été déterminées à plusieurs températures, comprises entre 293.15 et 323.15 K. Les densités des mélanges binaires et ternaire ont été déterminées dans tout l'intervalle de composition et à différentes températures (293.15 à 323.15 K) avec un pas de 5K. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II-2 et II.3 et représentés sur les figures II.3-II.7.

L'étude de l'influence de la température sur les valeurs des densités est reportée sur les figures II.8 et II.9.

Tableau II.2 : Densités des trois systèmes binaires étudiés en fonction de la fraction molaire x_1 en hexane et ou en cyclohexane à différentes températures.

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
	T/K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
Cyclohexane + Butan-2-ol							
0,0000	0,807895	0,804724	0,801641	0,798627	0,795665	0,792733	0,789818
0,1006	0,804330	0,800971	0,797703	0,794513	0,791381	0,788292	0,785228
0,2005	0,799858	0,796363	0,792963	0,789641	0,786381	0,783166	0,779982
0,3001	0,795841	0,792233	0,788722	0,785293	0,781934	0,778626	0,775357
0,4001	0,792077	0,788374	0,784773	0,781264	0,777830	0,774455	0,771128
0,5003	0,788309	0,784530	0,780862	0,777293	0,773805	0,770379	0,767003
0,5979	0,785827	0,782016	0,778317	0,774718	0,771203	0,767751	0,764355
0,7494	0,782105	0,778253	0,774512	0,770874	0,767321	0,763836	0,760409
0,8112	0,781211	0,777340	0,773583	0,769931	0,766366	0,762874	0,759444
0,9010	0,779989	0,776097	0,772325	0,768663	0,765098	0,761614	0,757396
1,0000	0,780015	0,776206	0,772537	0,769011	0,765593	0,762274	0,759046
Hexane + Butan-2-ol							
0,0000	0,807895	0,804724	0,801641	0,798627	0,795665	0,792733	0,789818
0,0999	0,787772	0,784424	0,781149	0,777940	0,774780	0,771656	0,768548
0,2004	0,768177	0,764665	0,761227	0,757862	0,754549	0,751267	0,748180
0,3006	0,749240	0,745596	0,742032	0,738540	0,735103	0,731706	0,728338

0,3998	0,730710	0,726973	0,723318	0,719739	0,716222	0,712750	0,709308
0,5004	0,719440	0,715655	0,711962	0,708350	0,704797	0,701292	0,697815
0,6001	0,706386	0,702581	0,698864	0,695222	0,691637	0,688096	0,684580
0,7008	0,693863	0,690039	0,686299	0,682633	0,679025	0,675455	0,671912
0,8002	0,679904	0,676056	0,672290	0,668596	0,664959	0,661371	0,657806
0,9008	0,670930	0,667077	0,663312	0,659619	0,655989	0,652406	0,648859
1,0000	0,661100	0,657330	0,653668	0,650095	0,646599	0,643161	0,639773

Hexane + Cyclohexane

0,0000	0,780015	0,776206	0,772537	0,769011	0,765593	0,762274	0,759046
0,1013	0,764896	0,7611	0,757444	0,753914	0,750490	0,747166	0,743927
0,2002	0,750729	0,746984	0,743368	0,739875	0,736486	0,733192	0,729976
0,3004	0,732597	0,728869	0,725267	0,721777	0,718386	0,715081	0,711851
0,3500	0,723598	0,719874	0,716271	0,712779	0,709384	0,706073	0,702835
0,4005	0,724854	0,721132	0,717532	0,714043	0,710650	0,707343	0,704107
0,5000	0,712155	0,708426	0,704815	0,701311	0,697899	0,694567	0,691303
0,6005	0,698593	0,694863	0,691246	0,687731	0,684303	0,68095	0,677657
0,6999	0,692132	0,688394	0,684766	0,681238	0,677793	0,674422	0,671109
0,7999	0,681396	0,677655	0,674019	0,67048	0,667024	0,663633	0,660298
0,8997	0,666363	0,662607	0,658953	0,655387	0,651899	0,648475	0,645098
1,0000	0,661100	0,65733	0,653668	0,650095	0,646599	0,643161	0,639773

Tableau II.3 : Densités du système ternaire {**Butan-2-ol(1)+ Hexane(2) + Cyclohexane(3)**} à $x_2=0,25$ et $0,5$) en fonction de la fraction molaire x_1 en Butan-2-ol à différentes températures.

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
Butan-2-ol(1)+Hexane(2) +Cyclohexane(3) à $x_2=0,25$							
0,0000	0,744680	0,740940	0,737326	0,733834	0,730447	0,727148	0,723930
0,0996	0,748640	0,744780	0,741062	0,737441	0,733908	0,730450	0,727058
0,2014	0,753230	0,749400	0,745678	0,742051	0,738510	0,735024	0,731597
0,3011	0,757620	0,753810	0,750100	0,746488	0,742951	0,739475	0,736048
0,4009	0,762810	0,759010	0,755316	0,751719	0,748201	0,744742	0,741329
0,5002	0,769680	0,765900	0,762237	0,758666	0,755172	0,751736	0,748346
0,6004	0,776030	0,772310	0,768698	0,765175	0,761721	0,758323	0,754966
0,7006	0,783990	0,780370	0,776855	0,773418	0,770043	0,766712	0,763419
0,7999	0,791520	0,788030	0,784626	0,781298	0,778026	0,774795	0,771589

0,9000	0,799870	0,796520	0,793259	0,790068	0,786933	0,783833	0,780755
1,0000	0,807900	0,804720	0,801641	0,798627	0,795665	0,792733	0,789818

Butan-2-ol(1)+Hexane(2) +Cyclohexane(3) à x₂=0,5

0,0000	0,714392	0,710658	0,707049	0,703551	0,700148	0,696827	0,693577
0,1007	0,720436	0,716610	0,712892	0,709267	0,705722	0,702242	0,698815
0,2003	0,727308	0,723487	0,719762	0,716131	0,712569	0,709065	0,705607
0,3004	0,733940	0,730132	0,726423	0,722801	0,719249	0,715750	0,712292
0,4003	0,743052	0,739267	0,735584	0,731987	0,728459	0,724985	0,721551
0,4989	0,751725	0,747956	0,744294	0,740718	0,737215	0,733767	0,730358
0,6012	0,761950	0,758241	0,754628	0,751099	0,747634	0,744223	0,740851
0,7004	0,772852	0,769234	0,765705	0,762254	0,758865	0,755518	0,752208
0,8007	0,784283	0,780787	0,777376	0,774038	0,770759	0,767515	0,764300
0,8992	0,795939	0,792578	0,789303	0,786100	0,782952	0,779839	0,776750
1,0000	0,807895	0,804724	0,801641	0,798627	0,795665	0,792733	0,789818

II.4.2. Détermination des volumes molaires d'excès

Pour tous les systèmes étudiés, les volumes molaires d'excès V^E sont calculés en utilisant l'équation II.5 :

Les résultats obtenus des volumes molaires d'excès des trois systèmes binaires étudiés sont lissés par le polynôme de Redlich-Kister [4] :

$$V_{\text{exp}}^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^n A_i (2x_1 - 1)^i \quad \text{II.8}$$

Et l'écart type est défini par la relation :

$$\sigma(V^E) = \left[\sum_{i=1}^n (V^E - V_{\text{exp}}^E)^2 / (N - n) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.9}$$

où N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres A_i .

Les volumes molaires d'excès du système ternaire {Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)} sont corrélés en utilisant quatre équations empiriques dont les formules sont exprimées par:

Equation de Nagata-Tamura [3]

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E + x_1x_2x_3RT(B_0 - B_1x_3 - B_2x_3 - B_3x_1^2 - B_4x_2^2 - B_5x_1x_2 - B_6x_1^3 - B_7x_2^3 - B_8x_1^2x_2) \quad \text{II.10}$$

Equation de Redlich-Kister [4]

$$V_{123}^E = x_1x_2 \sum_{v=0}^r V_{12}(x_1 - x_2)^v + x_1x_3 \sum_{v=0}^r V_{13}(x_1 - x_3)^v + x_2x_3 \sum_{v=0}^r V_{23}(x_2 - x_3)^v \quad \text{II.11}$$

Equation de Tsao-Smith [5]

$$V_{123}^E = x_2(1 - x_1)^{-1}V_{12} + x_3(1 - x_1)^{-1}V_{13} + (1 - x_1)V_{23} \quad \text{II.12}$$

Equation de Cibulka [6]

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E + x_1x_2x_3(A + B(x_1 - x_2)) + C(x_2 - x_3) \quad \text{II.13}$$

Les tableaux II.4 et II.5 récapitulent les résultats obtenus des V_{ij}^E et V_{ijk}^E des binaires et du ternaire. Les figures II.8 à II.12 représentent la variation des volumes molaires d'excès des systèmes étudiés.

Les déviations standards obtenues par la corrélation des données expérimentales par les équations citées ci-dessus sont récapitulées dans le tableau II.6.

Tableau II.4 : Volumes molaires d'excès des systèmes binaires étudiés, en fonction de la fraction molaire x_1 en hexane et ou en cyclohexane à différentes températures et à la pression atmosphérique.

x_1	$V_m^E/\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$							
	T/K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
Cyclohexane + Butan-2-ol								
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1006	0,0376	0,0509	0,0647	0,0788	0,0931	0,1071	0,1214	
0,2005	0,2003	0,2228	0,2463	0,2711	0,2966	0,3226	0,3494	
0,3002	0,3284	0,3578	0,3888	0,4216	0,4551	0,4894	0,5247	

0,4001	0,4416	0,4762	0,5125	0,5505	0,5893	0,6288	0,6693
0,5004	0,5708	0,6088	0,6480	0,6891	0,7310	0,7742	0,8190
0,5979	0,5588	0,5938	0,6304	0,6697	0,7100	0,7524	0,7966
0,7495	0,5418	0,5711	0,6031	0,6388	0,6765	0,7169	0,7603
0,8112	0,4576	0,4842	0,5136	0,5469	0,5824	0,6204	0,6614
0,9011	0,3280	0,3498	0,3742	0,4026	0,4323	0,4642	0,6151
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Hexane + Butan-2-ol

0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0999	0,0150	0,0230	0,0333	0,0446	0,0570	0,0692	0,0825
0,2005	0,1493	0,1680	0,1896	0,2118	0,2353	0,2601	0,2623
0,3007	0,4115	0,4410	0,4733	0,5068	0,5419	0,5777	0,6144
0,3999	0,8503	0,8897	0,9322	0,9757	1,0204	1,0656	1,1123
0,5005	0,3440	0,3785	0,4150	0,4521	0,4912	0,5310	0,5730
0,6002	0,2556	0,2861	0,3195	0,3550	0,3932	0,4332	0,4767
0,7008	0,1974	0,2247	0,2561	0,2901	0,3271	0,3674	0,4115
0,8003	0,5642	0,5950	0,6306	0,6694	0,7121	0,7566	0,8063
0,9008	0,1373	0,1595	0,1859	0,2158	0,2488	0,2844	0,3230
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Hexane + Cyclohexane

0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1013	0,1254	0,1239	0,1218	0,1210	0,1198	0,1176	0,1154
0,2002	0,2516	0,2432	0,2350	0,2275	0,2191	0,2096	0,2001
0,3004	1,0634	1,0602	1,0568	1,0549	1,0521	1,0486	1,0448
0,4005	1,5264	1,5273	1,5285	1,5307	1,5321	1,5326	1,5328
0,7000	0,0194	0,0086	-0,0014	-0,0113	-0,0211	-0,0324	-0,0436
0,7999	0,0179	0,0089	0,0011	-0,0067	-0,0150	-0,0236	-0,0323
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau II.5 : Volumes molaires d'excès du système ternaire étudié, en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures et à la pression atmosphérique.

x_1	$V_{123}^E/\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$						
	T/K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
Hexane +Cyclohexane + Buta-2-ol à $x_2=0,25$							
0,0000	0,1818	0,1722	0,1621	0,1527	0,1421	0,1309	0,1189
0,0997	0,3495	0,3654	0,3808	0,3997	0,4199	0,4414	0,4643
0,2014	0,4540	0,4751	0,4986	0,5255	0,5541	0,5853	0,6189
0,3011	0,6015	0,6284	0,6575	0,6897	0,7240	0,7605	0,7995
0,4009	0,6639	0,6972	0,7318	0,7685	0,8062	0,8457	0,8873
0,5003	0,5240	0,5607	0,5970	0,6349	0,6736	0,7133	0,7545
0,6005	0,4977	0,5330	0,5694	0,6070	0,6457	0,6850	0,7255
0,7006	0,3067	0,3349	0,3645	0,3957	0,4282	0,4620	0,4964
0,8000	0,2108	0,2311	0,2535	0,2771	0,3019	0,3274	0,3543
0,9000	0,0635	0,0747	0,0869	0,1000	0,1136	0,1276	0,1422
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Hexane +Cyclohexane + Buta-2-ol à $x_2=0,5$							
0,0000	0,1004	0,0883	0,0754	0,0623	0,0481	0,0324	0,0157
0,1007	0,3055	0,3178	0,3321	0,3491	0,3677	0,3876	0,4097
0,2004	0,4184	0,4378	0,4607	0,4857	0,5136	0,5437	0,5765
0,3004	0,6206	0,6469	0,6758	0,7074	0,7412	0,7774	0,8164
0,4004	0,5049	0,5336	0,5641	0,5968	0,6313	0,6674	0,7058
0,4989	0,5107	0,5445	0,5788	0,6148	0,6516	0,6891	0,7283
0,6012	0,3875	0,4195	0,4532	0,4882	0,5246	0,5612	0,5988
0,7004	0,2375	0,2642	0,2928	0,3229	0,3539	0,3862	0,4188
0,8008	0,1072	0,1262	0,1469	0,1688	0,1915	0,2154	0,2398
0,8992	0,0259	0,0373	0,0498	0,0628	0,0763	0,0901	0,1041
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau II.6 : Valeurs des déviations standards $\sigma(V^E)$ des équations utilisées dans la corrélation des volumes molaires d'excès du système ternaire étudié à différentes températures.

T/K	$\sigma (V_{123}^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$						
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Nagata-Tamura	0.0036	0.0036	0.0036	0.0037	0.0038	0.0031	0.0034
Redlich-Kister	0.0083	0.0086	0.0085	0.0084	0.0085	0.0088	0.0082
Tsao-Smith	0.0146	0.0143	0.0144	0.0144	0.0142	0.0143	0.0144
Cibulka	0.0075	0.0074	0.0077	0.0076	0.0076	0.0073	0.0078

II.5. Discussions :

II.5.1. Densités des systèmes binaires

Les densités obtenues des trois systèmes binaires étudiés en fonction de la fraction molaire x_1 en hexane et ou en cyclohexane et à différentes températures, sont représentées sur les figures II.3-II.5.

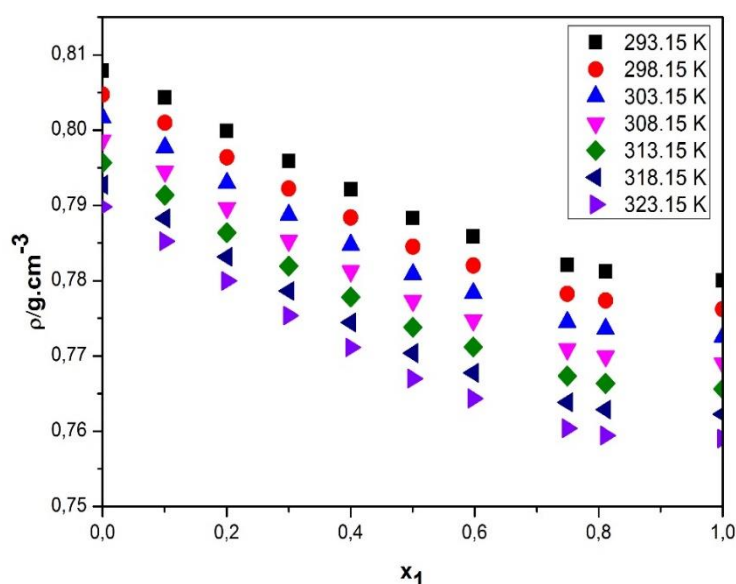


Figure II.3 : Densités en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane du système binaire Cyclohexane(1) + Butan-2-ol à différentes températures.

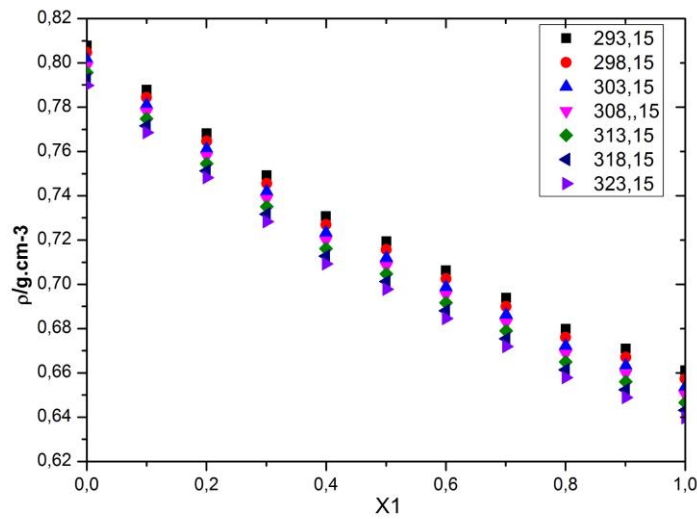


Figure II.4 : Densités en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane du système binaire Hexane(1) + Butan-2-ol à différentes températures.

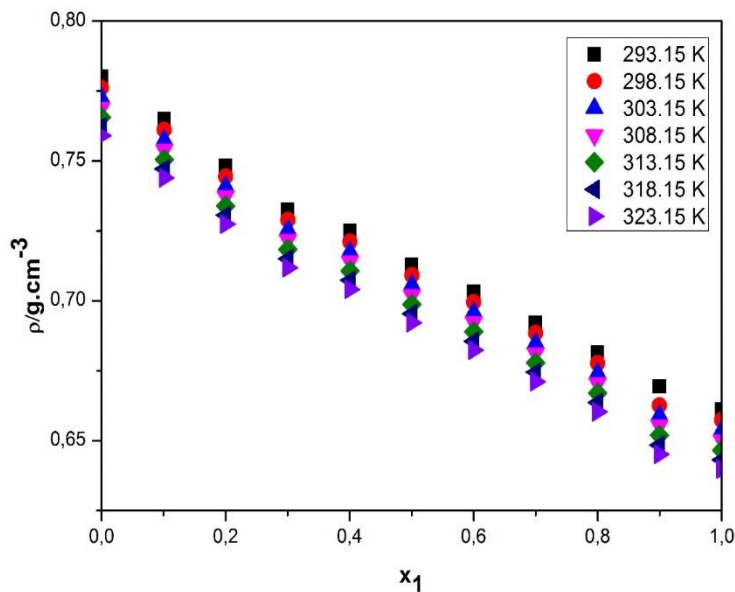


Figure II.5 : Densités en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane du système binaire Hexane(1) + Cyclohexane(2) à différentes températures.

D'après les figures (II.3-II.5), nous pouvons constater que les densités des systèmes binaires {Cyclohexane + Butan-2-ol}, {Hexane + Butan-2-ol}, {Hexane +

Cyclohexane} diminuent avec l'augmentation de la fraction molaire x_1 en hexane pour les mélanges binaires hexane(1)+cyclohexane(2) et hexane (1)+butan-2-ol(2) et en cyclohexane pour le binaire cyclohexane(1)+butan-2-ol(2).

A la même fraction molaire, les densités diminuent avec l'augmentation de la température, ceci est dû à l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules des différents mélanges.

II.5.2. Densités du système ternaire

Les variations des densités du système ternaire {Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)} en fonction de la fraction molaire x_1 en butan-2-ol et à $x_2=0,25$ et $0,5$ du pseudo binaire {Hexane(2)+Cyclohexane(3)}, sont représentées sur les figure II.6 et II.7.

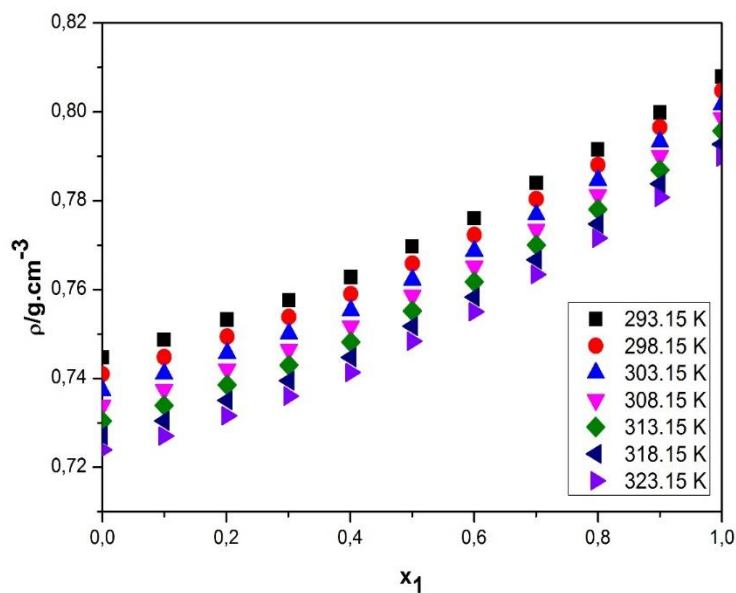


Figure II. 6 : Variations des densités du système ternaire Butan-2-ol(1) +Hexane(2) +Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures des systèmes ternaire : Cyclohexane + hexane + Buta-2-ol et pour $x_2=0,25$.

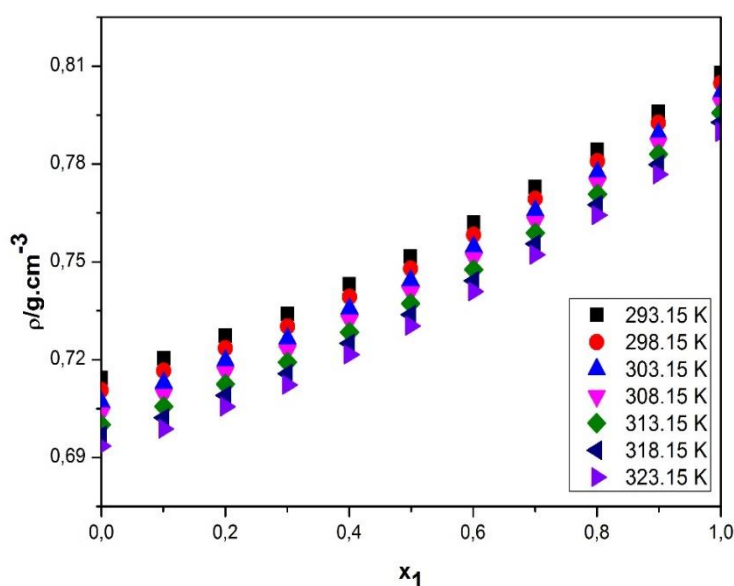


Figure II. 7 : Variations des densités du système ternaire Butan-2-ol(1) +Hexane(2) +Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures des systèmes ternaire : Cyclohexane + hexane + Buta-2-ol et pour $x_2=0,5$

D'après les figures (II.6 et II.7), nous pouvons constater que les densités du système ternaire {hexane + Cyclohexane+Buta-2-ol à $x_2=0,25$ et $0,5$, augmente avec l'augmentation de la fraction molaire x_1 en butan-2-ol.

A la même fraction molaire, les densités diminuent avec l'augmentation de la température, ceci est dû à l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules des différents mélanges.

Influence de la température

Dans le but de déterminer un autre facteur qui nous permet de comprendre l'interaction intermoléculaire mise en jeu, nous avons étudié l'influence de la température sur les densités. Pour cela nous avons tracé les courbes de densité en fonction de la température {figures (II.8-II.9)}

Les variations des densités des systèmes à multiconstituants étudiés dans ce travail, en fonction de la température sont linéaires. La corrélation des valeurs expérimentales par une droite de la forme :

$$\rho = A + BT \quad \text{II.13}$$

Donne naissance à des coefficients de corrélation R^2 , de l'ordre de 0,999, indiquant une bonne régression linéaire. Le tracé de la courbe $\ln \rho$ en fonction de la température permet de déterminer les coefficients d'expansion thermique, α_p , par un lissage en utilisant, un polynôme du deuxième degré. Leurs déviations, α_p^E , sont déduites par l'expression ci-dessous :

$$\alpha_p^E = \alpha_p - x_1\alpha_1 - x_2\alpha_2 \quad \text{II.14}$$

où α_p^E , α_1 et α_2 sont respectivement, les coefficients d'expansion thermique du mélange binaires et des constituants purs 1 et 2.

La figure II.10 représente la variation des coefficients d'expansion thermique en fonction de la composition à $T = 293,15\text{K}$ des systèmes étudiés.

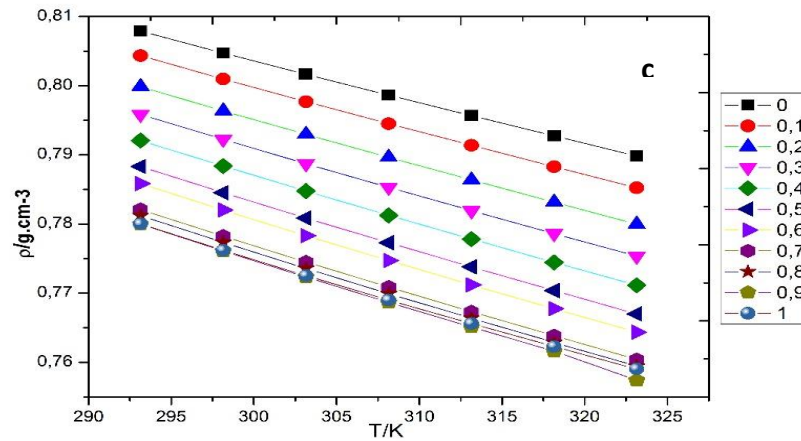
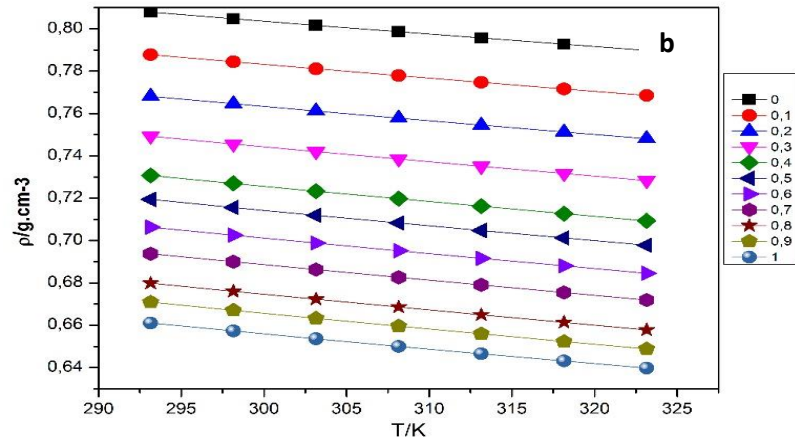
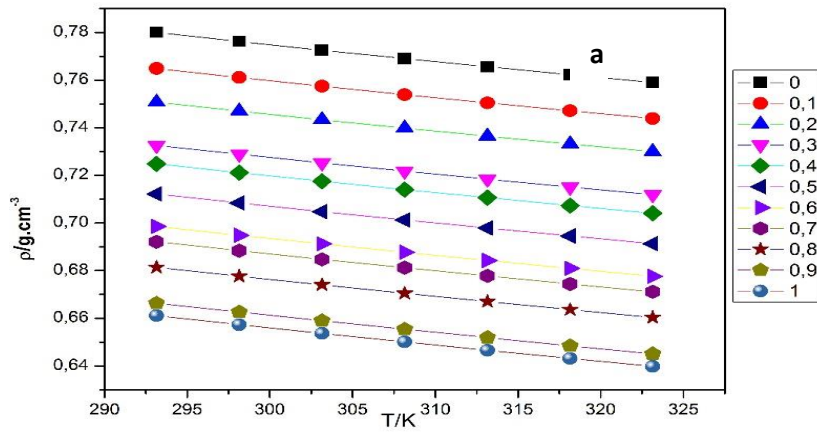


Figure II.8 : Variations des densités des systèmes binaires en fonction de la température : (a) Cyclohexane (1) + Butan-2-ol (2), (b) Hexane (1) + Butan-2-ol (2), (c) Hexane(1) + Cyclohexane(2).

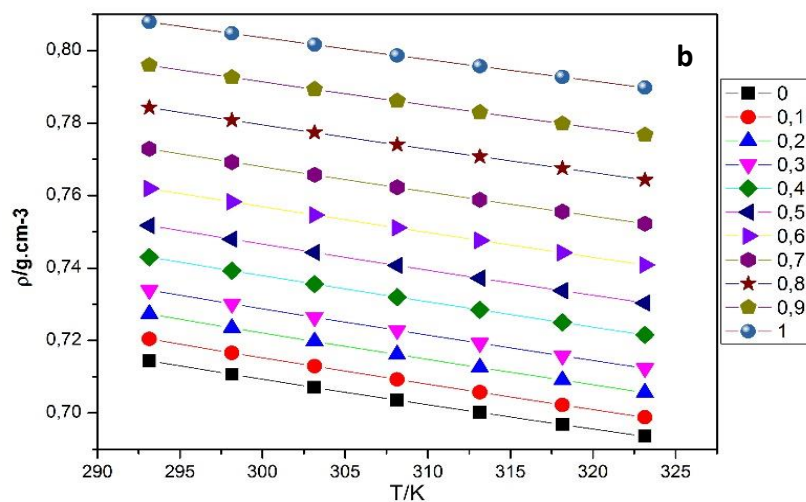
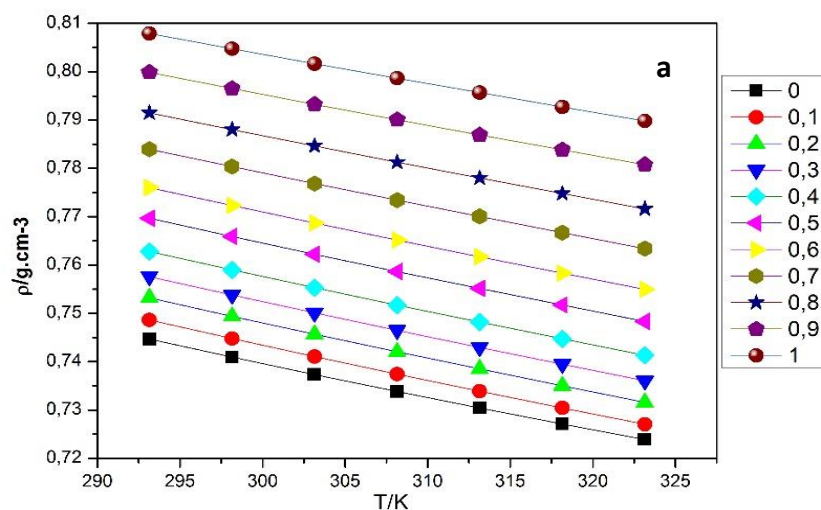


Figure II.9 : Variations des densités en fonction de la température du système ternaire étudié : (a) Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)+ Butan-2-ol(2) à $x_2 = 0,25$, (b) Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)+ Butan-2-ol(2) à $x_2 = 0,50$.

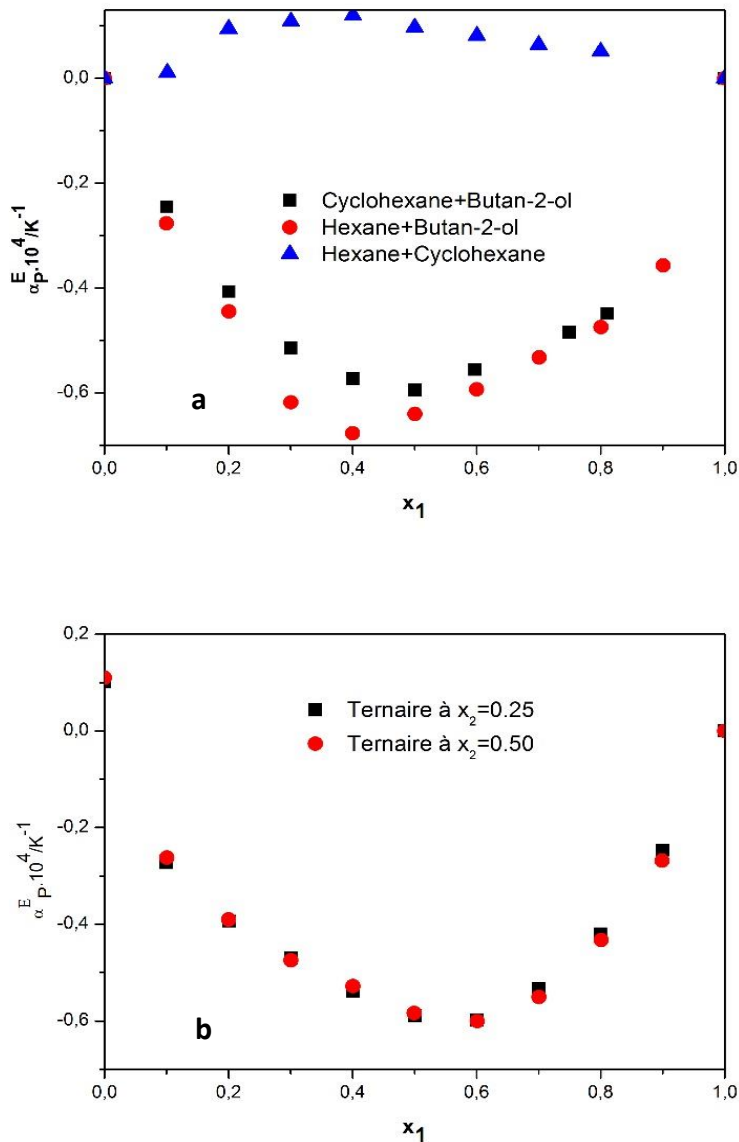


Figure II.10 : Variations des coefficients d'expansion thermique d'excès en fonction de la composition à $T=293,15 \text{ K}$: a) Systèmes binaires, b) Système ternaire.

D'après la figure II.10, nous pouvons constater que tous les mélanges binaires et ternaire exhibent des valeurs négatives du coefficient d'expansion thermique, sauf pour le mélange binaire hexane(1) + cyclohexane(2). Ceci peut être expliquée par une contribution négative de $\frac{\partial \rho}{\partial T}$, indiquant une destruction de l'ordre des molécules au cours du mélange.

II.5.3. Volumes molaires d'excès

II.5.3.1. Systèmes binaires

Les volumes molaires d'excès V_m^E des trois systèmes binaires étudiés, calculés à partir des valeurs expérimentales des densités des corps purs et des mélanges, ont été lissés au moyen de l'équation empirique de Redlich-Kister [4]. Les écarts standards estimés par l'expression de l'équation II.9 sont de l'ordre de 0,004 à 0,006.

➤ Système binaire Cyclohexane(1) + Butan-2-ol(2)

Les volumes molaires d'excès du système binaire Cyclohexane (1) + Butan-2-ol (2) (figure II.11), sont positifs sur tout le domaine de la composition et à différentes températures, avec un maximum qui se situe à la fraction molaire $x_1=0,5004$. Les déviations positives par rapport à l'idéalité, sont le résultat d'une dilatation du volume du mélange, due à la forte auto-association du butan-2-ol à l'état pur, qui conduit à un phénomène de polymérisation.

L'effet de la température est significatif lorsque le mélange binaire s'enrichit en cyclohexane.

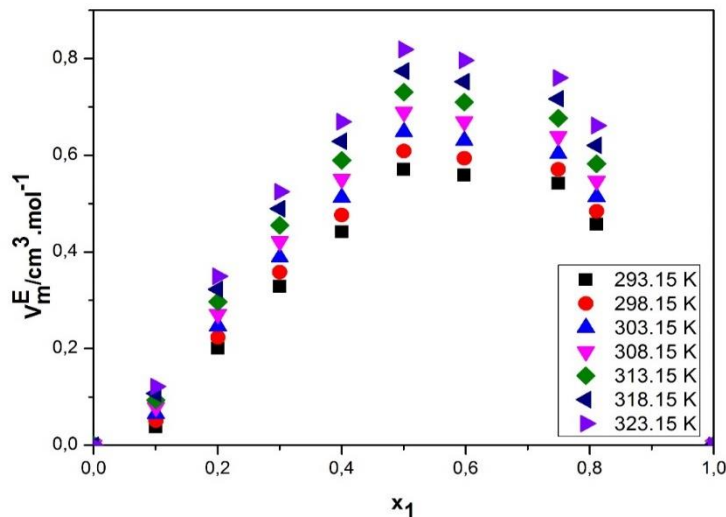


Figure II.11 : Variation des volumes molaires d'excès du système binaire Cyclohexane(1) + Butan-2-ol(2) en fonction de la fraction molaire x_1 du cyclohexane à différentes températures.

➤ **Système binaire Hexane(1) + Butan-2-ol(2)**

La figure II.12 illustre la variation des volumes molaires d'excès du système binaire Hexane(1) + Butan-2-ol(2) en fonction de la composition, x_1 en hexane. Les valeurs obtenues sont positives. L'extrémum positif se situe à la fraction molaire $x_1=0.3500$.

Les valeurs des volumes molaires d'excès sont le résultat de plusieurs effets opposés, qui peuvent être divisés en trois types : physiques, chimiques et structuraux. Cependant, les contributions physiques, qui sont les interactions non spécifiques entre les espèces présentes dans le mélange, donnent des valeurs positives des volumes molaires d'excès V_m^E . L'effet de la température est significatif dans le domaine de composition allant de 0,3 à 1.

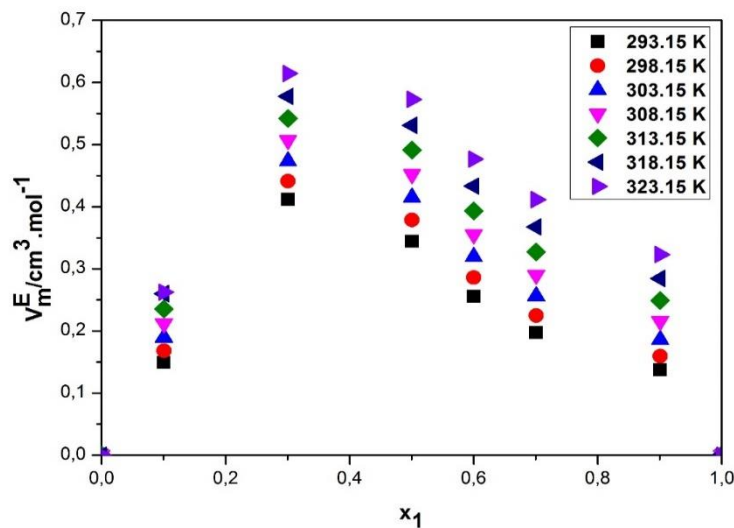


Figure II.12: Variation des volumes molaires d'excès du système binaire Hexane(1) + Butan-2-ol(2) en fonction de la fraction molaire x_1 de l'hexane à différentes températures.

➤ **Système binaire Hexane(1) + Cyclohexane(2)**

L'allure des courbes de la figure II.13 ressemble aux deux précédentes. Des déviations positives par rapport à l'idéalité sont observées sur tout le domaine de composition à différentes températures, ce qui s'explique par une dilatation du volume,

qui pourrait être attribuée aux forces répulsives entre deux molécules de nature différente. Ces interactions sont de type physique : ce sont les forces de London. L'extremum positif se situe à la fraction molaire $x_1=0,4009$

La température n'a pas d'influence sur les valeurs des volumes molaires d'excès en raison d'un faible effet entropique.

Nous pouvons constater une dissymétrie de l'allure des courbes de la figure qui peut être expliquée par une miscibilité partielle des constituants de ce mélange binaire.

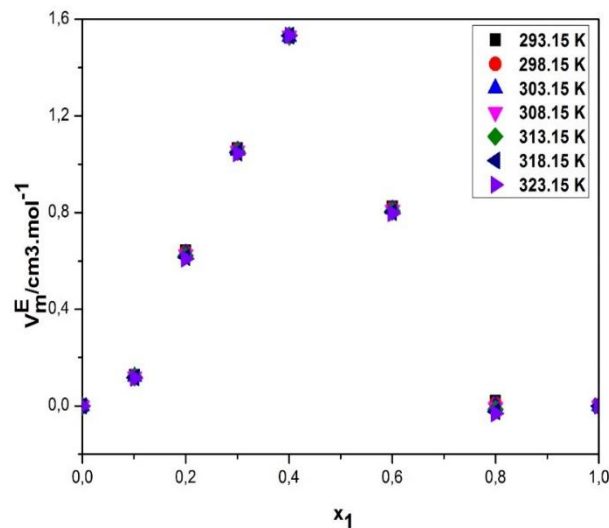


Figure II.13 : Variation des volumes molaires d'excès du système binaire Hexane(1) + Cyclohexane(2) en fonction de la fraction molaire x_1 de l'hexane à différentes températures.

II.5.3.2. Système ternaire Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3)

Les variations des volumes molaires d'excès V_{123}^E du système ternaire étudié à deux fractions molaires ($x_2=0,25$ et $0,5$) du pseudo binaire correspondant **Hexane(2) + Cyclohexane(3)** sont représentées sur les figures II.14 et II.15.

Les lignes constantes des V_{123}^E en fonction de la température sont illustrées par la figure II.16.

La représentation graphique de la superficie du volume molaire d'excès V_{123}^E est représentée sur la figure II.17. La corrélation des données expérimentales par l'équation de Nagata-Tamura est meilleure, avec un écart type de l'ordre de 0.003.

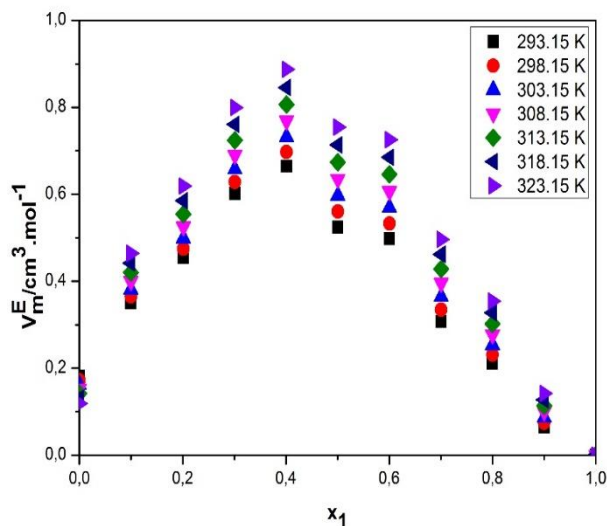


Figure II.14 : Variation du volume molaire d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1)+Hexane(2) + Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-Ol à différentes températures et à $x_2=0,25$.

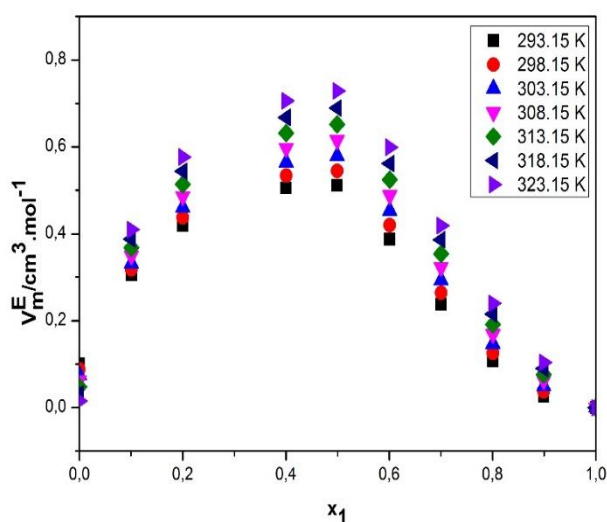
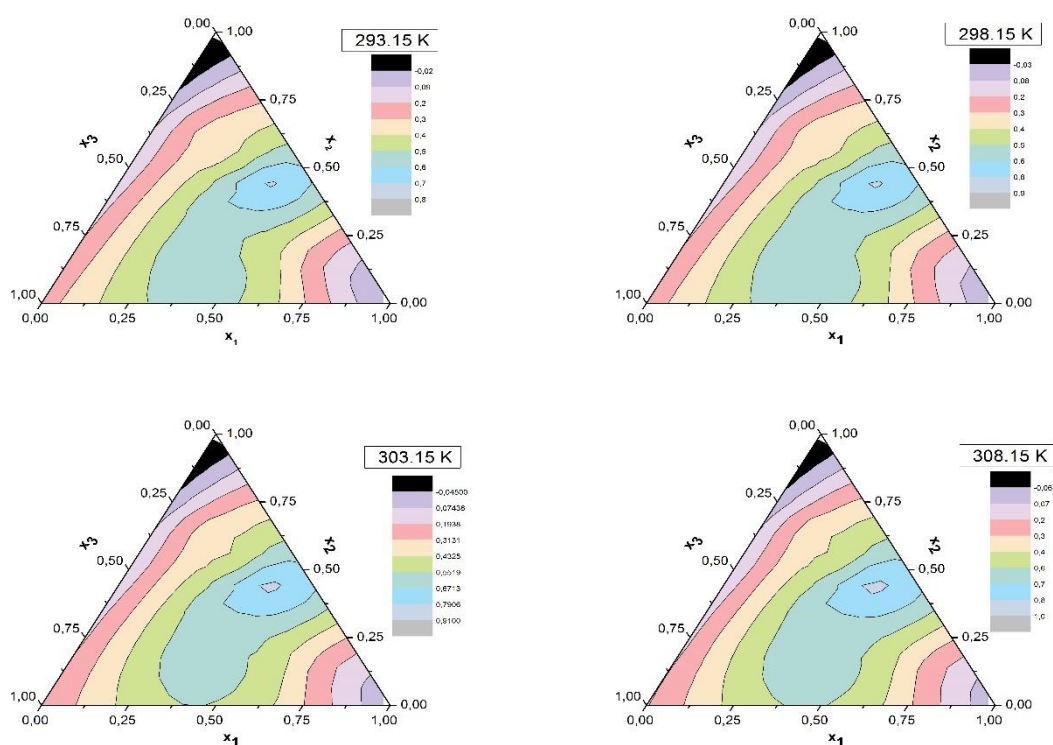


Figure II.15 : Variation du volume molaire d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1)+Hexane(2) + Cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_1 du butan-2-ol à différentes températures et à $x_2=0,5$.

Des figures II.14 et II.15, nous constatons des déviations positives par rapport à l'idéalité, s'expliquant par une forte auto-association des molécules de l'alcool, donnant naissance à une polymérisation. En effet, les solvants non polaires sont incapables de rompre la liaison hydrogène intramoléculaire, ce qui intensifie la non idéalité du mélange.

Les valeurs positives des V_{123}^E indiquent que le processus du mélange s'effectue avec une dilatation du volume dues à des interactions moins importantes dans le mélange que dans les corps purs et que les forces répulsives dominent le comportement de la solution.

A la même fraction molaire, les volumes d'excès augmentent avec l'augmentation de la température.



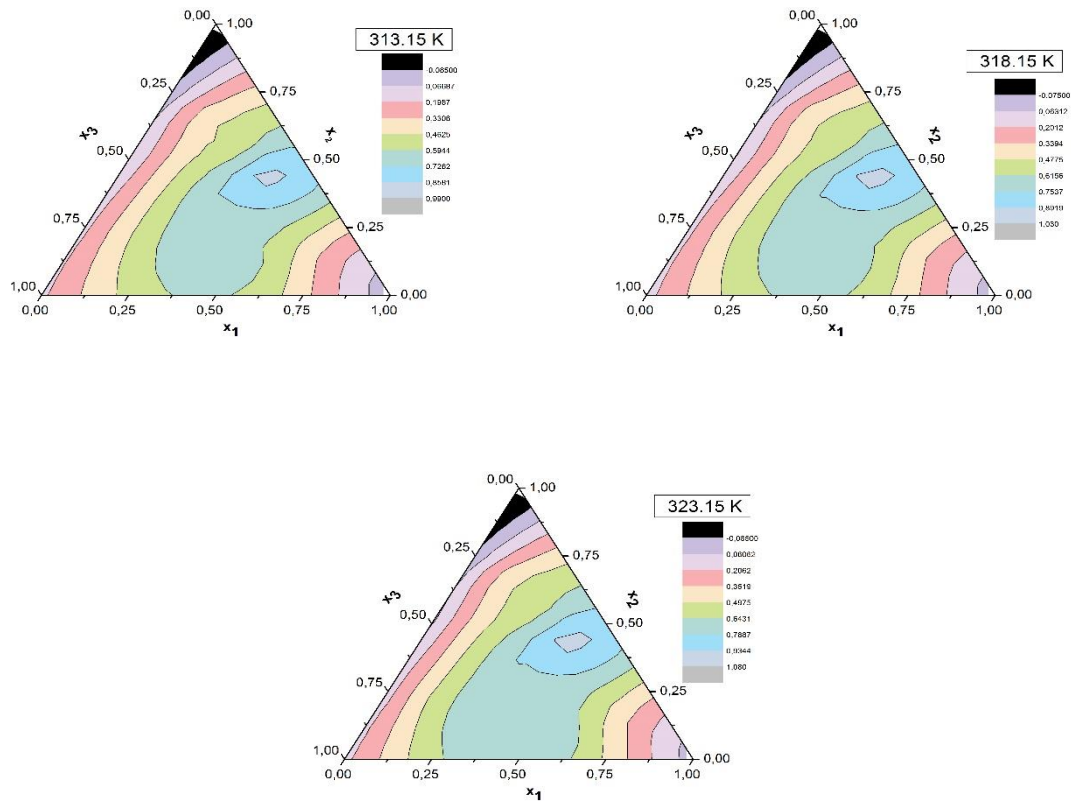


Figure II.16 : Lignes constantes à volumes molaires d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) à différentes températures.

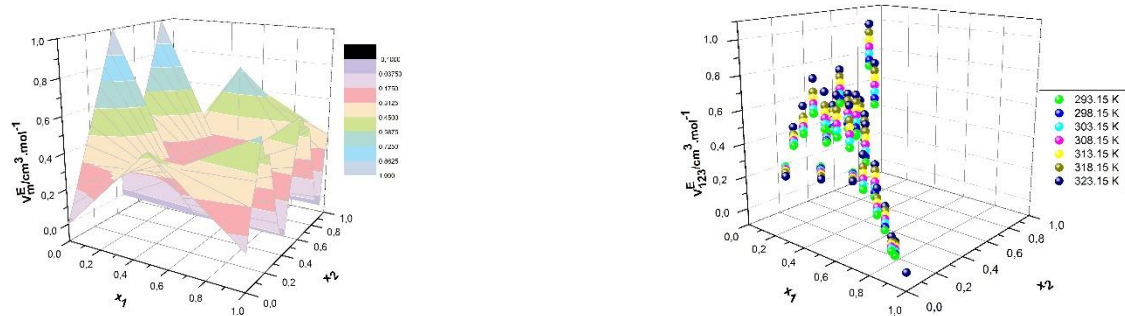


Figure II.17 : Représentations graphiques de la surface du volume molaire d'excès V_{123}^E du système ternaire Butanol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) à différentes températures.

II.5.4. Variations des indices de réfraction

Les indices de réfraction évoluent dans le sens inverse des volumes molaires d'excès. Quand le mélange réel présente une décontraction du volume, traduite par des

valeurs positives de V_m^E les variations des indices de réfraction sont négatives, puisque la vitesse du trajet optique est plus grande dans le mélange binaire ou ternaire que dans le mélange idéal.

Les figures II.18-II.21 représentent les déviations des indices de réfraction des trois systèmes binaires et du système ternaire étudiés.

Les allures des courbes sont toutes semblables, avec des valeurs négatives, qui concordent avec les résultats des V_m^E , confirmant ainsi, l'existence des forces de dispersion de London au sein des différents mélanges.

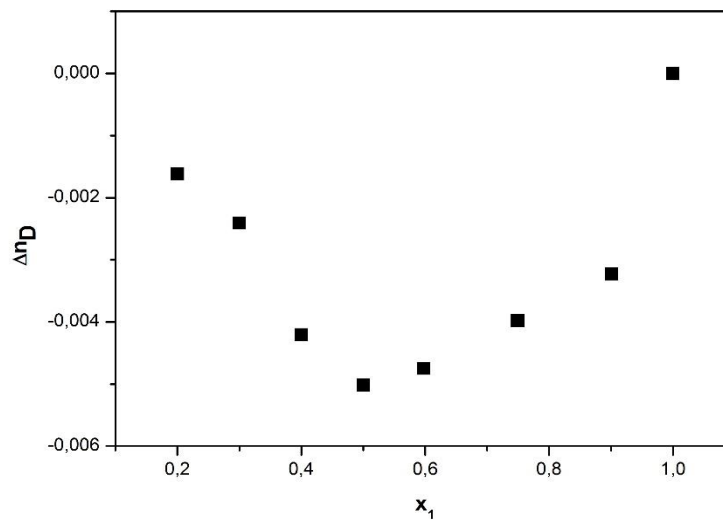


Figure II.18 : Variation des indices de réfraction du mélange binaire Cyclohexane (1)+ Butan-2-ol(2) en fonction de la composition x_1 du cyclohexane à $T=293,15$ K.

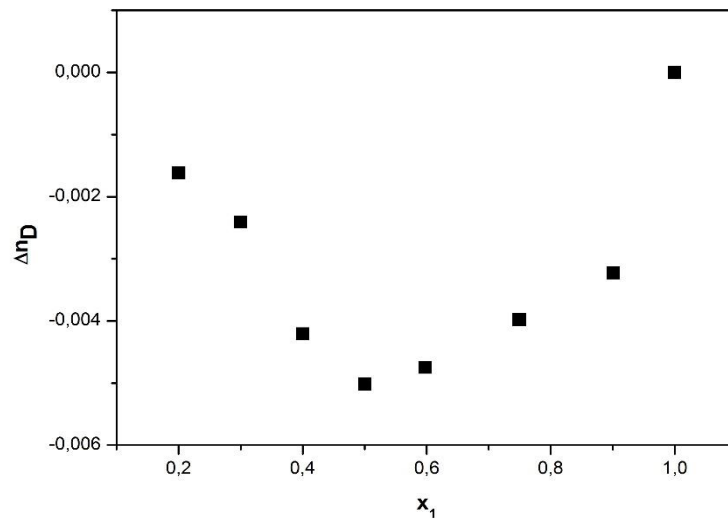


Figure II.19: Variation des indices de réfraction du mélange binaire Hexane (1) + Butan-2-ol(2) en fonction de la composition x_1 de l'hexane à $T=293,15$ K.

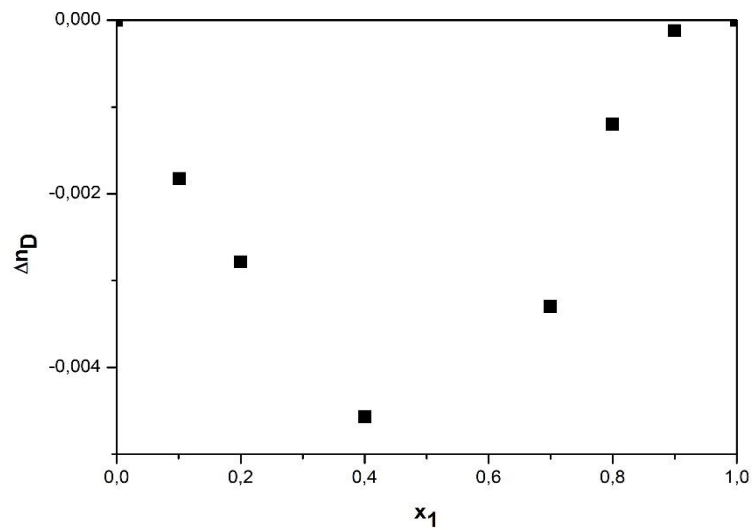


Figure II.20: variation des indices de réfraction du mélange binaire Hexane(1) + Cyclohexane(2) en fonction de la composition à $T=293,15$ K.

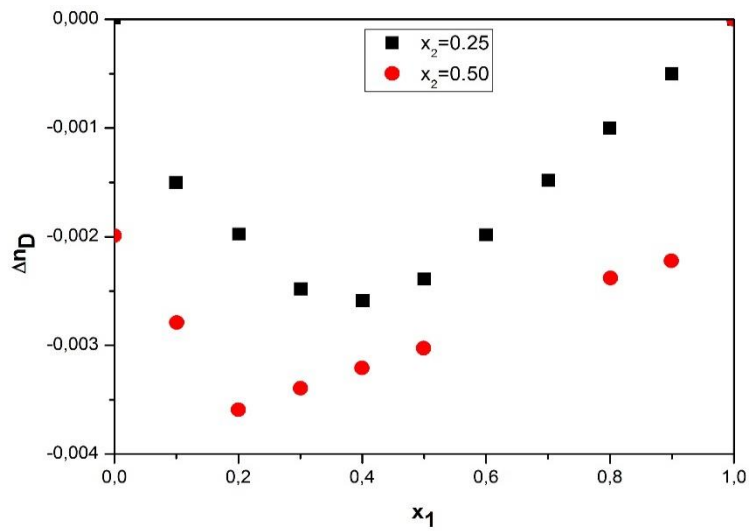


Figure II.21: Variation des indices de réfraction du mélange ternaire Butan-2-ol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane (1 en fonction de la composition du butan-2-ol à T=293,15 K.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le présent travail se place dans la perspective de conception, dimensionnement et modélisation des procédés industriels de séparation, tels que l'extraction liquide-liquide et la distillation extractive, se basant sur la connaissance des grandeurs thermodynamiques d'excès des mélanges binaires et à multicomposants.

Notre étude vise un double intérêt, le premier, pratique, il a pour objectif la collecte des données expérimentales des propriétés thermodynamiques et thermophysiques des mélange contenant des alcools et des hydrocarbures, nécessaires dans l'enrichissement de la banque de données. Quant au deuxième, il est fondamental et il a pour but la compréhension des interactions intermoléculaires mises en jeu dans de tels mélanges et dans le test et le développement des théories et des modèles..

Les volumes molaires d'excès de trois systèmes binaires et un système ternaire : {Hexane + Cyclohexane}, {Hexane + Butan-2-ol}, {Cyclohexane + butan-2-ol}, {Hexane + Cyclohexane +Butan-2-ol} ont été calculés à partir des mesures des densités dans un intervalle de température allant de 293,15 à 323,15 K et dans tout le domaine de la composition.

Pour chacun des systèmes binaires étudiés, V_m^E sont positives sur toute la gamme de composition et à différentes températures.

Les écarts positifs par rapport à l'idéalité ont été interprétés en termes d'interactions intermoléculaires, ils peuvent être attribués :

- ❖ Aux forces dispersives de London, résultant des interactions entre des molécules apolaires de nature différente soluté/solvant.
- ❖ A l'arrangement géométrique des molécules présentes dans les mélanges.
- ❖ A l'auto association entre les molécules d'alcool, favorisant ainsi le phénomène de polymérisation et conduisant à l'établissement de la liaison hydrogène entre les molécules de même nature.

La corrélation des données expérimentales des volumes molaires d'excès des trois systèmes binaires étudiés a été effectuée en utilisant le polynôme de Redlich-Kister. Les écarts types obtenus sont petits, de l'ordre de 0,004 à 0,006.

Le système ternaire étudié montrent des valeurs positives des V_{123}^E , s'expliquant par une dilatation du volume, due à des interactions moins importantes dans le mélange que dans les corps purs, correspondant à des forces de nature répulsive.

Le lissage du système ternaire suscité a été fait en utilisant quatre équations empiriques. L'équation de Nagata-Tamura est meilleure avec des écarts types de l'ordre de 0,003.

Les variations des indices de réfraction des mélanges suscités ont été calculées à 293.15 K à partir des mesures des indices de réfraction des corps purs et des mélanges. Les résultats obtenus montrent des déviations négatives par rapport à l'idéalité, se traduisant par une vitesse du trajet optique plus petites dans les mélanges réels que dans les mélanges idéaux en raison de la dilatation du volume libre. Ces résultats sont en accord avec les valeurs positives des volumes molaires d'excès.

Références bibliographiques

- [1] T.Abdallah, B. Imane «Détermination expérimentale des volumes molaires d'excès des systèmes binaires des composés organiques». Mémoire de Master, Université AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, 2018 – 2019.
- [2] D. Hadda « Détermination expérimentale et prédiction des propriétés d'excès des mélange contenant des composés oxygénés d'hydrocarbures et chloroalcanes » Mémoire de Magister, Université HOUARI BOUMEDIENE – ALGER, 2007–2008
- [3] I. Nagata, K. Tamura, J. Chem. Eng. Data 33 (1988) 283-285
- [4] O. Redlich, A. Kister, Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345-348.
- [5] Tsao-Smith, Chem. Eng. Prog ? Symp. Ser. (1953) 107-117.
- [6] L.Cibulka, Czech Chem. Commun. 47 (1982) 1414-1419
- [7] R.J.Sengwa, Indian J.Pure Appl.phys. 41 (2003) 295-300.
- [8] A.G.Gilani, H.Ghanadzahed, K.Bahrpaima, A.Ranjkech, J.Chem.Thermodyn. 42 (2010) 967-972.
- [9] V.A.Rana, H.A.Chaube, D.H.Gadani, J.Mol.Liq. 164 (2011) 191-196.
- [10] S.I.Abd-ElMessieh, J.Mol.Liq. 95 (2002) 167-182.
- [11] R.J.Sengwa, R.Chaudhary, S.C.Mehrotra, Polymers 43 (2002) 1467-1471.
- [12] M.Orozco, A.Camacho, S.Canzoneiro, Phys.Chem.Liq. 56 (2018) 353-362.
- [13]M.Orozco, A.Camacho, A.Mariano, Phys.Chem.Liq. doi : 10.1080/00319104.2020.1712719.

- [14] M.Hajbabaee, G.Karavalakis, K.C.Johnson, J.Guthrie, A.Mitchell, Fuel Process.Technol. 126 (2014) 402-414.
- [15] S.Qing, Z.Qiang, X.Guanghui, W.Dezheng, W.Jinfu, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 1002-1008.
- [16] S.K.Ruengwit, B.K.Kunchana, N.Somkiat, Fuel process. Technol. 55(2010) 1-13.
- [17] M.Gupta, I.Vibhu, J.P.Shukla, Phys. Chem. Liq. 48 (2010) 415-427.
- [18] M.Meenachi, P.Krishnamurthi, Rasayan J . Chem. 8 (2015) 98-104.
- [19] S.Gahlyan, S.Verma, M.Rani, S.Maken, Korean J. Chem. Eng. 54 (2017) 520-529.
- [20] Dan Li, Dehui Xiao, Xiaoman Liu, Juan Zhao, Xinlu Xu, Cheng Wang, Wugang Wang, J. Chem. Thermodyn. 150 (2020) 106173.
- [21] Suman Gahlayan, Payal Bhagat, Rekha Devi, Sweety Verma, Manju Rani, Sanjeev Maken, J. Mol. Liq. 304 (2020) 1127-1140.
- [22] Alejandra Mariano, Salvador Canzonieri, Chemical Data Collections 29 (2020) 100532.
- [23] Mohsen Doust Mohammadi, Majed Hamzehloo, Fluid Phase Equilibria 483 (2019) 14-30
- [24] Sanghamitra Pradhan, Sajata Mishra, J. Mol. Liq. 279 (2019) 317-326.

الغرض من هذه الدراسة هو تحديد مؤشرات كثافة الإنكسار 293.15 كلفن وبيانات الكثافة في درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 293.15 كلفن و 318.15 كلفن، المخاليط الثنائية { Cyclohexane(1) + Butan-2-ol(2) } و { Hexane(1) + Butan-2-ol(2) } و { Hexane(1) + Cyclohexane(2) }، المخاليط الثلاثية { Butanol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) }، من أجل قيم الكسر المولي من 0 إلى 1 وتحت الضغط الجوي. تم تحديد الأحجام الزائدة المولية من قياسات الكثافة، وتم تعديلها من قبل كثيرة الحدود Redlich-Kister للأنظمة الثنائية، وتم استخدام معادلات Nagata-Tamura, Redlich-Kister, Tsao-Smith et Cibulka في علاقة أحجام المولات الزائدة لنظام الثلاثي، أظهرت النتائج انحرافات إيجابية وقد نوقشت هذه الانحرافات من حيث قوى التنافر بين جزيئين مختلفين الطبيعية (قوى لندن)، وكيميائي وبنوي، ويتم تفسير هذه الانحرافات بتوسيع حجم الجزيئات وانتماء ذاتي قوي لها، واختلافات في المؤشرات الانكسار، محسوبة في 293.15 كلفن، أكد وجود قوى تشتيت لندن داخل المخاليط المختلفة التي تمت دراستها.

كلمات مفتاحية: الكحول؛ الكثافة؛ الحجم المولي الزائد، التفاعلات، مؤشر الإنكسار، المخاليط الثنائية، المخاليط الثلاثية.

Résumé

Cette étude a pour but la détermination des indices de réfraction à 293.15 K et les données de densité à différentes températures allant de 293.15 à 318.15 K, des mélanges binaires : { Cyclohexane(1) + Butan-2-ol(2) }, { Hexane(1) + Butan-2-ol(2) } et { Hexane(1) + Cyclohexane(2) } et mélange ternaire { Butanol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) }, sur tout l'intervalle de composition et à la pression atmosphérique. Les volumes molaires d'excès ont été déterminés à partir des mesures des densités, et ajustés par le polynôme de Redlich-Kister pour les systèmes binaires. Les équations de Nagata-Tamura, Redlich-Kister, Tsao-Smith et Cibulka ont été utilisées dans la corrélation des volumes molaires d'excès du système ternaire, Les résultats obtenus ont montré des écarts positifs par rapport à l'idéalité. Ces déviations ont été discutées en terme des forces répulsives entre deux molécules de nature différente (forces de London), chimiques et structurales, s'expliquant par une dilatation du volume, émanant de l'auto-association des molécules d'alcool. Les variations des indices de réfraction, calculées à 293.15K ont confirmé l'existence des forces de dispersion de London au sein des différents mélanges étudiés.

Mots clés : Alcool ; Densité ; Volume d'excès ; Interactions ; Indice de réfraction ; mélanges binaires ; mélange ternaire .

Abstract

The purpose of this study is to determine 293.15 K refractive indices and density data at various temperatures ranging from 293.15 to 318.15 K, binary mixtures: { Cyclohexane(1) + Butan-2-ol(2) }, { Hexane(1) + Butan-2-ol(2) } and { Hexane(1) + Cyclohexane(2) } and ternary mixture { Butanol(1) + Hexane(2) + Cyclohexane(3) }, over the entire compositional interval and at atmospheric pressure. Excess molar volumes were determined from density measurements, and adjusted by the Redlich-Kister polynomial for binary systems, Nagata-Tamura equations [3], Redlich-Kister[4], Tsao-Smith[5] and Cibulka [6] were used in the correlation of excess molar volumes of the ternary system, The results obtained showed positive deviations These deviations were discussed in terms of the repulsive forces between two molecules of different nature (London forces), chemical and structural interactions, being explained by an expansion of the volume and strong self-association of the molecules, Variations in refractive indices, calculated at 293.15K, confirmed the existence of London dispersion forces within the different mixtures studied.

Key words: Alcohol; Density; Excess molar volume; Interactions; Refractive index; Binary mixtures; Ternary mixture .