



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

THÈSE

Présentée à :

Faculté des Sciences – Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT LMD

Spécialité : Chimie physique et analytique

Par :

M^{lle} OUAAR Faiza

Sur le thème

CONTRIBUTION À L'INVESTIGATION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUE ET THERMOPHYSIQUE DE MÉLANGE CONTENANT DES MOLÉCULES ISSUES DE LA BIOMASSE

Mesure et Modélisation

Soutenue publiquement le 18/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	M TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen
Directrice de thèse	M ^{me} NEGADI Amina	Professeur	Université de Tlemcen
Co-directeur de thèse	M DAHMANI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen
Examineurs	M ^{me} ZIZI Zahia	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
	M MOUFFOK Benali	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
	M ^{me} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

THÈSE

Présentée à :

Faculté des Sciences – Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT LMD

Spécialité : Chimie physique et analytique

Par :

M^{lle} OUAAR Faiza

Sur le thème

CONTRIBUTION À L'INVESTIGATION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUE ET THERMOPHYSIQUE DE MÉLANGE CONTENANT DES MOLÉCULES ISSUES DE LA BIOMASSE

Mesure et Modélisation

Soutenue publiquement le 18/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	M TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen
Directrice de thèse	M ^{me} NEGADI Amina	Professeur	Université de Tlemcen
Co-directeur de thèse	M DAHMANI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen
Examineurs	M ^{me} ZIZI Zahia	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
	M MOUFFOK Benali	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
	M ^{me} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen

DÉDICACE

A mes Chers Parents
mes sœurs, mes frères
mon neveu Ziad et ma nièce Khadidja
tous ceux qui me sont chers et proches

Life is like riding a bicycle. To keep your balance,
you must keep moving.

ALBERT EINSTEIN

I have not failed. I've just found 10.000 ways that
won't work.

THOMAS A. EDISON

REMERCIEMENTS

AU PREMIER LIEU, je voudrais remercier Dieu de nous avoir fourni le courage, la patience et la volonté pour achever ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen. Je tiens à remercier Madame NEGADI Latifa la directrice du laboratoire de m'avoir accueillie et m'avoir permis d'utiliser tous les moyens disponibles au laboratoire lors de mon travail.

Au Professeur Boufeldja TABTI, Je vous remercie de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et d'avoir accepté de partager votre savoir ainsi que votre expérience sans hésiter à chacune de mes sollicitations. Aux Professeurs, Madame Zahia ZIZI et Monsieur Benali MOUFEK. Je vous remercie d'avoir accepté de consacrer un peu de votre temps si précieux pour examiner et juger mon travail. Soyez assuré de ma profonde reconnaissance.

Au Professeur Latifa NEGADI, Recevez l'expression de ma reconnaissance pour toute ton aide, gentillesse et patience tout au long de ce travail. Je suis ravie d'avoir travaillé avec elle, elle a toujours été là pour me soutenir et me conseiller.

Je remercie très sincèrement ma directrice de thèse Madame Amina NEGADI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et critiques qui ont grandement facilité ce travail.

J'adresse également mes remerciements au professeur Benamar DAHMANI, mon co-directeur de thèse, pour avoir su me guider pendant ces années de thèse. Vos encouragements et vos conseils avisés m'ont permis de développer ce travail de recherche, je vous s'adresse ici, toute ma gratitude.

Je remercie sincèrement Madame Ilham MOKBEL et Monsieur Jacques JOSE de m'avoir accueillie de la meilleure manière durant un stage très enrichissant au sein de laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard, Lyon 1. (France).

Un grand merci à mes parents pour les valeurs qu'ils ont su me transmettre avec beaucoup d'amour et d'abnégation. Je tiens tout particulièrement à remercier ma très chère sœur, Fatima OUAAR qui a été un support inestimable dans la réalisation de mes études universitaires. Merci beaucoup pour ton amour et ton dévouement envers moi. Je remercie toute la famille OUAAR

pour leur amour et leur support sans lesquels rien n'aurait été possible.

FAIZA OUAAR.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux	i
Table des figures	v
Introduction générale	1
1 Propriétés volumétriques, acoustiques et optique	11
1.1 Introduction	11
1.2 Produits utilisés	11
1.3 Appareillage et procédure	14
1.4 Résultats et discussion	15
1.4.1 Propriétés thermophysiques et optiques	15
1.4.1.1 Densité	15
1.4.1.2 Vitesse du son	18
1.4.1.3 L'indice de réfraction	19
1.4.2 Propriétés dérivés	20
1.4.2.1 Volumes molaires d'excès	20
1.4.2.2 Facteur de compressibilité isentropique et déviation en compression isentropique	25
1.4.2.3 Déviation de l'indice de réfraction	30
1.4.3 Corrélation des propriétés dérivées	33
1.5 Conclusion	34
2 Les équilibres Liquide-Vapeur des systèmes binaires	79
2.1 Généralités	79
2.2 Dispositif expérimental	80
2.2.1 Principe de fonctionnement et description de l'appareil	80
2.2.2 Étalonnage du thermocouple	80
2.2.3 Étalonnage des capteurs des pressions	82
2.2.4 Capteurs de pression, domaine de mesure	83
2.2.5 Incertitude des mesures	84

2.2.6	Cellule de mesure	84
2.3	Contrôle de l'appareil et dégazage de l'échantillon avant mesure	85
2.4	Les produits étudiés	89
2.5	Résultats expérimentaux	90
2.5.1	Lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine	90
2.5.2	Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker	90
2.6	Discussions des résultats	92
2.6.1	Pressions de vapeur des corps purs	92
2.6.2	Équilibres liquide - vapeur des systèmes binaires	93
2.7	Les systèmes binaires	93
2.7.1	Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2)	93
2.7.2	Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2)	95
2.7.3	Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2)	98
2.7.4	Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2)	100
2.8	Conclusion	102
3	Modélisation des diagrammes d'équilibres Liquide-Vapeur	127
3.1	Introduction	127
3.2	Rappels thermodynamiques sur les modèles de coefficients d'activité	127
3.2.1	Modèle NRTL (<i>Non Random Two Liquids</i>)	127
3.2.2	Modèle UNIQUAC (<i>Universal Quasi Chemical</i>)	129
3.3	Modélisation des résultats expérimentaux	130
3.3.1	Application du modèle NRTL pour les systèmes étudiés	130
3.3.2	Application du modèle UNIQUAC pour les systèmes étudiés	130
3.4	Conclusion	135
	Conclusion et Perspectives	137
	Bibliographie	139

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Tableau récapitulatif des produits utilisés, leur pureté, CAS #, et provenance. . . .	12
1.2	Comparaison des valeurs expérimentales de densité ρ , de vitesse du son u et de l'indice de réfraction des corps purs aux différentes températures 283,15 K, 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$	35
1.3	Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son u , l'indice de réfraction et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires {MIBK (1) + DMSO (2), acetone (2), acetonitrile (2), ou cyclohexane (2)} aux différentes températures 283,15 K, 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$. 39	
1.4	Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son u , l'indice de réfraction et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires {2,5-DMF (1) + FA (2), MIBK (2), 1-butanol (2), ou 2-butanol (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$	47
1.5	Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son u , l'indice de réfraction et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires {22EEE (1) + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol et 2-butanol (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$	56
1.6	Volume molaire d'excès V_m^E , la déviation de l'indice de réfraction Δn_D et la déviation en compression isentropique $\Delta \kappa_s$ des systèmes binaires {MIBK (1) + DMSO (2), acetone (2), acetonitrile (2), ou cyclohexane (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$	64
1.7	Volume molaire d'excès V_m^E et la déviation en compression isentropique $\Delta \kappa_s$ des systèmes binaires {2,5-DMF (1) + FA (2), MIBK (2), 1-butanol (2), ou 2-butanol (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$	67
1.8	Volume molaire d'excès V_m^E , la déviation de l'indice de réfraction Δn_D et la déviation en compression isentropique $\Delta \kappa_s$ des systèmes binaires {22EEE (1) + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$	70

1.9	Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires {MIBK (1) + DMSO (2), acetone (2), acetonitrile (2) ou cyclohexane (2)} à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5 Pa$.	72
1.10	Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires {2,5-DMF (1) + FA (2), MIBK (2), 1-butanol (2) ou 2-butanol (2)} à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5 Pa$.	74
1.11	Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires { 22EEE (1) + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol (2) } à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5 Pa$.	76
2.1	Légende du dispositif expérimental	82
2.2	Légende de la figure	87
2.3	Produits utilisés.	89
2.4	Paramètres avec écart-type et écart moyen de lissage sur les pressions des corps purs par l'équation d'Antoine	103
2.5	Tensions de vapeur expérimentales de 22EEE et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.	104
2.6	Tensions de vapeur expérimentales de 1-propanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine	105
2.7	Tensions de vapeur expérimentales de 2-propanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine	106
2.8	Tensions de vapeur expérimentales de 1-butanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine	107
2.9	Tensions de vapeur expérimentales de 2-butanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine	108
2.10	Coefficients G_j du polynôme de Redlich – Kister et écarts-type (σ) pour les systèmes binaires.	109
2.11	Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 1-propanol (2).	111
2.12	Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 2-propanol(2).	112
2.13	Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 1-butanol(2).	113
2.14	Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 2-butanol (2).	114
2.15	Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire {22EEE (1) + 1 – propanol (2)}.	115
2.16	Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire {22EEE (1) + 2 – propanol (2)}.	118

LISTE DES TABLEAUX

2.17	Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire $\{22EEE(1) + 1 - butanol(2)\}$	121
2.18	Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1, y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire $\{22EEE(1) + 2 - butanol(2)\}$	124
3.1	Paramètres d'ajustement selon les deux modèles NRTL et UNIQUAC pour les quatre systèmes binaires étudiés.	131

TABLE DES FIGURES

1	Structure type d'une paroi cellulaire végétale.	4
2	Les principales voies de valorisation des composés lignocellulosiques.	4
3	Conversion d'hémicellulose en furfural à l'aide d'un catalyseur acide solide, Bhaumik et al.[Bhaumik et al., 2014].	6
1.1	Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système MIBK (1) + cyclohexane (2) à 303,15K : ce travail ($\blacktriangle$) et [Lee and Chuang, 1997] ($\times$).	16
1.2	Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système (MIBK + DMSO) à 303,15K : ce travail ($\blacktriangle$), Tiwari et al [Tiwari et al., 1996] ($---$) et Radhamma et al [Radhamma et al., 2008] ($+$).	16
1.3	Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système MIBK (1) + acetone (2) à différentes températures : 293,15 K ($\bullet$), 303,15 K ($\circ$) et 313,15 K ($\bullet$) ; Karr et al [Karr et al., 1951] ($\circ$) 298,15 K.	17
1.4	Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système 22EEE (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : 293,15 K ($\blacklozenge$) et 303,15 K ($\blacksquare$) ; Mozo et al [Mozo et al., 2007] ($\blacklozenge$) 293,15 K et 303,15 ($\square$).	18
1.5	Comparaison des valeurs expérimentales de la vitesse du son, u , en fonction de la composition du système (MIBK + DMSO) à 303,15K : ce travail ($\blacktriangle$), Tiwari et al [Tiwari et al., 1996] ($-$) et Radhamma et al [Radhamma et al., 2008] ($+$).	19
1.6	Comparaison des valeurs expérimentales de l'indice de réfraction n_D , en fonction de la composition du système MIBK (1) + acetone (2) à différentes températures : ce travail 293,15 K ($\bullet$), 303,15 K ($\circ$) et 313,15 K ($\bullet$) ; Karr et al [Karr et al., 1951] ($\circ$) 298,15 K.	20
1.7	Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK(1) + acetone (2) }, (c) { MIBK (1) + acetonitrile (2)} et (d) { MIBK (1) + cuyclohexane (2)} en fonction de la fraction molaire en MIBK à 293,15 K ($\blacksquare$), 303,15 K ($\blacktriangle$), et 313,15 K ($\bullet$) et (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation de <i>Redlich-Kister</i>	22

1.8	Comparaison des valeurs du volume molaire d'excès du système binaire {MIBK (1) + cyclohexane (2)} à 303,15 K : ce travail (▲) et Lee et al [Lee and Chuang, 1997] (×)...	22
1.9	Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : (a) {2,5-DMF(1) + FA(2)} ; (b) {2,5-DMF(1) + MIBK(2)} ; (c) {2,5-DMF(1) + 1-butanol(2)} et (d) {2,5-DMF(1) + 2-butanol(2)} en fonction de la fraction molaire en 2,5-DMF à 293,15 K (◆) ; 303,15 K (■) ; 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation <i>Redlich-Kister</i> .	23
1.10	Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : (a) {22EEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {22EEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {22EEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {22EEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 22EEE à 293,15 K (◆) ; 303,15 K (■) ; 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation <i>Redlich-Kister</i> .	24
1.11	Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : {22EEE (1) + 1-propanol (2)} (-). {22EEE (1) + 2-propanol (2)} (⋯). {22EEE (1) + 1-butanol (2)} (---) et {22EEE (1) + 2-butanol (2)} { (---) en fonction de la fraction molaire en 22EEE à : (a) 293,15 K ; (b) 303,15 K ; (c) 313,15 K et (d) 323,15 K.	25
1.12	Variation de La déviation en compression isentropique du système binaire : (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK(1) + acetone (2)}, (c) {MIBK (1) + acetonitrile (2)} et (d) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} en fonction de la fraction molaire en MIBK à 293,15 K (■) ; 303,15 K (▲) et 313,15 K (●). (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation <i>Redlich-Kister</i> .	27
1.13	Variation de La déviation en compression isentropique du système binaire : (a) {2,5-DMF (1) + FA (2)} ; (b) {2,5-DMF (1) + MIBK (2)} ; (c) {2,5-DMF (1) + 1-butanol (2)} et (d) {2,5-DMF (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2,5-DMF à 293,15 K (◆) ; 303,15 K (■) ; 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation <i>Redlich-Kister</i> .	28
1.14	Variation de La déviation en compression isentropique du système binaire : (a) {22EEE (1) + 1-propanol (2)}, (b) {22EEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {22EEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {22EEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 22EEE à 293,15 K (◆) ; 303,15 K (■) ; 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation <i>Redlich-Kister</i> .	29
1.15	Variation de La déviation en compression isentropique du système binaire : {22EEE (1) + 1-propanol (2)} (—). {22EEE (1) + 2-propanol (2)} (⋯). {22EEE (1) + 1-butanol (2)} (---) et {22EEE (1) + 2-butanol (2)} { (---) en fonction de la fraction molaire en 22EEE à : (a) 293,15 K ; (b) 303,15 K ; (c) 313,15 K et (d) 323,15 K.	30
1.16	Variation de La déviation de l'indice de réfraction du système binaire : (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK(1) + acetone (2)}, (c) {MIBK (1) + acetonitrile (2)} et (d) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} en fonction de la fraction molaire en MIBK à 293,15 K (■), 303,15 K (▲), et 313,15 K (●) et (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation de <i>Redlich-Kister</i> .	31

TABLE DES FIGURES

1.17	Variation de La déviation de l'indice de réfraction du système binaire : (a){22EEE (1) + 1-propanol (2)}, (b){22EEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {22EEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {22EEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 22EEE à 293,15 K (◆); 303,15 K (■); 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation <i>Redlich-Kister</i>	32
1.18	Variation de La déviation de l'indice de réfraction du système binaire : {22EEE (1) + 1-propanol (2)} (—). {22EEE (1) + 2-propanol (2)} (· · ·). {22EEE (1) + 1-butanol (2)} (- - -) et {22EEE (1) + 2-butanol (2)} (— · —) en fonction de la fraction molaire en 22EEE à : (a) 293,15 K; (b) 303,15 K; (c) 313,15 K et (d) 323,15 K.	33
2.1	Schéma du dispositif expérimental	81
2.2	Système de dégazage du dispositif expérimental	86
2.3	Programmation du four	88
2.4	Des exemples d'analyses chromatographique des systèmes binaires contenant le 2(2-ethoxyethoxy) ethanol avec 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol et le 2-butanol . . .	89
2.5	Les pressions de vapeur de 2(2-ethoxyethoxy)ethanol à différentes températures : (—) Valeurs expérimentales; (◆), Gardner et al [Gardner and Brewer, 1937]. . . .	93
2.6	Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K; ◆.283,15 K; ◆.293,15 K; ◆. 303,15 K; ◆. 313,15 K; (b) ◆. 323,15 K; ◆.333,15 K; ◆. 343,15 K; ◆. 353,15 K; ◆. 363,15 K; (- - -), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.	94
2.7	Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K; ◆.283,15 K; ◆.293,15 K; ◆. 303,15 K; ◆. 313,15 K; (b) ○. 323,15 K; ○. 333,15 K; ○.343,15 K; ○. 353,15 K; ○. 363,15 K.	95
2.8	Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K; ◆.283,15 K; ◆.293,15 K; ◆. 303,15 K; ◆. 313,15 K; (b) ◆. 323,15 K; ◆.333,15 K; ◆. 343,15 K; ◆. 353,15 K; ◆. 363,15 K; (- - -), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.	96
2.9	Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K; ◆.283,15 K; ◆.293,15 K; ◆. 303,15 K; ◆. 313,15 K; (b) ○. 323,15 K; ○. 333,15 K; ○.343,15 K; ○. 353,15 K; ○. 363,15 K.	97
2.10	Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K; ◆.283,15 K; ◆.293,15 K; ◆. 303,15 K; ◆. 313,15 K; (b) ◆. 323,15 K; ◆.333,15 K; ◆. 343,15 K; ◆. 353,15 K; ◆. 363,15 K; (- - -), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.	98

2.11	Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a)  273,15 K;  283,15 K;  293,15 K;  303,15 K;  313,15 K; (b)  323,15 K;  333,15 K;  343,15 K;  353,15 K;  363,15 K.	99
2.12	Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2) à différentes températures : (a)  273,15 K;  283,15 K;  293,15 K;  303,15 K;  313,15 K; (b)  323,15 K;  333,15 K;  343,15 K;  353,15 K;  363,15 K; (— —), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.	100
2.13	Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2) à différentes températures : (a)  273,15 K;  283,15 K;  293,15 K;  303,15 K;  313,15 K; (b)  323,15 K;  333,15 K;  343,15 K;  353,15 K;  363,15 K.	101
3.1	Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) à différentes températures : (a)  273,15 K;  283,15 K;  293,15 K;  303,15 K;  313,15 K; (b)  323,15 K;  333,15 K;  343,15 K;  353,15 K;  363,15 K; (—) NRTL; (— + + + —) UNIQUAC.	132
3.2	Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) à différentes températures : (a)  273,15 K;  283,15 K;  293,15 K;  303,15 K;  313,15 K; (b)  323,15 K;  333,15 K;  343,15 K;  353,15 K;  363,15 K; (—) NRTL; (— + + + —) UNIQUAC.	133
3.3	Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a)  273,15 K;  283,15 K;  293,15 K;  303,15 K;  313,15 K; (b)  323,15 K;  333,15 K;  343,15 K;  353,15 K;  363,15 K; (—) NRTL; (— + + + —) UNIQUAC.	134
3.4	Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2) à différentes températures : (a)  273,15 K;  283,15 K;  293,15 K;  303,15 K;  313,15 K; (b)  323,15 K;  333,15 K;  343,15 K;  353,15 K;  363,15 K; (—) NRTL; (— + + + —) UNIQUAC.	135

INTRODUCTION GÉNÉRALE

DEPUIS le début du siècle dernier, les populations et les gouvernements se sont préoccupés par les problèmes écologiques et particulièrement les questions de durabilité. Le développement durable est souvent défini comme devant « répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs » [Brundtland, 1987]. La durabilité demande donc d'éviter toute dégradation irréversible de la planète qui entraînerait une perte de la qualité de vie pour les générations à venir.

Or, il s'est avéré que le développement de l'industrialisation, l'accroissement démographique, l'agriculture intensive et la multiplication de mode de transport, sont à l'origine de l'épuisement de l'énergie fossile et de l'émission de gaz à effet de serre (GES) (le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone ...) et de particules en suspensions dans l'air, tout particulièrement dans les villes. La modification de la composition de l'atmosphère qui en découle provoque des répercussions aussi bien à l'échelle locale (conséquences sur la santé humaine, les végétaux ou les matériaux) qu'à l'échelle planétaire (diminution de la couche d'ozone, pluies acides et modifications du climat). Face à ce changement climatique, il y a un besoin d'actions et de programmes à long terme pour la protection de l'environnement, il est connu que le secteur des hydrocarbures représente un secteur stratégique pour l'énergie à court et moyen terme. Le pétrole brut, le gaz naturel, le charbon et l'uranium se classent dans les énergies non-renouvelables parce que leur reconstitution naturelle demanderait des millions d'années. Parallèlement, plusieurs régions rentrent dans une nouvelle transition énergétique et pensent à d'autres types d'énergies pour leur développement durable tel que les énergies renouvelables.

L'accord de Paris, adopté à la 21ème Conférence des parties (COP21) en décembre 2015, a fixé un objectif de réduction du réchauffement climatique à 2°C par rapport aux niveaux préindustriels (1800-1900) (UNFCCC). Il nécessite à la fois des réductions de la consommation énergétique, des améliorations technologiques, et une importante transition énergétique, des combustibles fossiles aux énergies renouvelables : solaire, éolienne, hydraulique, géothermie et biomasse.

a) Energie solaire :

L'énergie solaire est l'énergie transmise par le soleil sous la forme de lumière et de chaleur. Cette énergie est virtuellement inépuisable à l'échelle des temps humains, ce qui lui vaut d'être classée parmi les énergies renouvelables. L'énergie solaire peut être utilisée directement par l'homme pour s'éclairer (fenêtres, puits de lumière), se chauffer et cuisiner (chauffe-eau solaire,

four solaire) ou pour produire de l'électricité par l'intermédiaire de panneaux photovoltaïques. Indirectement, l'énergie solaire est aussi la source de la plupart des énergies renouvelables et des hydrocarbures fossiles. Elle est en effet responsable de la mise en mouvement des masses d'eau (énergies marines) et d'air (énergie éolienne), du cycle de l'eau (énergie hydraulique) et de la photosynthèse (biomasse et hydrocarbures).

b) Energie marine :

Les énergies marines sont l'ensemble des énergies exploitées en mer ou sur le littoral. Ces différentes énergies sont engendrées par l'énergie solaire et la gravité. Parmi ces énergies marines, on distingue la biomasse marine, en particulier pour produire des biocarburants à partir des algues. L'importance des masses océaniques sur la terre et la diversité des modes d'exploitation dotent ces énergies marines d'un potentiel énergétique très important.

c) Energie éolienne :

L'énergie éolienne désigne l'énergie cinétique véhiculée par les masses d'air, c'est-à-dire par les vents, autour de notre planète. Il s'agit d'une énergie renouvelable de plus en plus utilisée pour produire une électricité verte à grande échelle (électrifier des sites isolés du réseau électrique comme les îles, les villages ...).

d) Energie hydraulique :

L'énergie hydraulique est une énergie renouvelable très faiblement émettrice de gaz à effet de serre. Cette source d'énergie renouvelable exploite les mouvements de l'eau actionnés par le soleil et la gravité à travers le cycle de l'eau, les marées et les courants marins. Qu'elles utilisent les chutes d'eau naturelles (cascades) ou artificielles (barrages hydroélectriques), le débit des cours d'eau ou les courants marins (marée, circulation thermohaline, etc.), les centrales hydrauliques produisent de l'énergie mécanique convertie la plupart du temps en électricité (hydroélectricité).

e) Energie géothermique :

Le principe de la géothermie consiste à extraire l'énergie contenue dans le sol pour l'utiliser sous forme de chauffage ou d'électricité. Partout, la température croît depuis la surface vers l'intérieur de la Terre. Selon les régions l'augmentation de la température avec la profondeur est plus ou moins forte, et varie de 3 °C par 100 m en moyenne jusqu'à 15 °C ou même 30 °C. Cependant, l'extraction de cette chaleur n'est possible que lorsque les formations géologiques constituant le sous-sol sont poreuses ou perméables et contiennent des aquifères (nappe souterraine renfermant de l'eau ou de la vapeur d'eau).

f) Biomasse :

La biomasse est produite par les organismes vivants principalement par l'activité photosynthétique des plantes, mais aussi des animaux, des micro-organismes, ... Elle est essentiellement constituée de polymères complexes de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N) et d'éléments inorganiques. Selon la réglementation de l'union européenne, la biomasse est définie comme étant *la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux* (directive 2001/77/CE) [Damien, 2008]. La directive 2001/80/CE du 23 octobre 2001 fait inclure les produits composés de la totalité ou d'une partie d'une matière végétale agricole ou forestière susceptible d'être utilisée comme combustible en vue de reconstituer son contenu énergétique et les déchets suivants, utilisés comme combustibles :

-
- Déchets végétaux agricoles et forestiers.
 - Déchets végétaux provenant du secteur industriel de la transformation alimentaire, si la chaleur produite est valorisée.
 - Déchets végétaux fibreux issus de la production de pâte vierge et de la production de papier à partir de pâte, s'ils sont co-incinérés sur le lieu de production et si la chaleur produite est valorisée.
 - Déchets de liège.
 - Déchets de bois, à l'exception des déchets de bois qui sont susceptibles de contenir des composés organiques halogénés ou des métaux lourds à la suite d'un traitement avec des conservateurs du bois ou du placement d'un revêtement, y compris en particulier les déchets de bois de ce type provenant de déchets de construction ou de démolition [Damien, 2008].

La directive 2003/30/CE du 8 mai 2003 vise à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports, elle mentionne que les biocarburants sont des combustibles liquides ou gazeux utilisés pour le transport et produit à partir de la biomasse : Parmi les biocarburants listés dans cette directive : bioethanol, biodiesel, biogaz, biomethanol, biocarburants synthétiques (issus de la biomasse) et l'huile végétale pure. Ces biocarburants sont employés à l'état pur ou mélangés avec l'essence et le gazole [Damien, 2008].

Potentiellement, on peut donc produire de l'énergie à partir de tout ce qui pousse et de tout ce qui vit !

Les provenances de la biomasse sont multiples, principalement les suivantes : l'agriculture, la forêt, les milieux marins et aquatiques, les haies, les parcs et jardins (déchets verts) et les industries et activités humaines ayant traité de la matière d'origine vivante (industries agroalimentaires, papetières, de transformation du bois, etc...) et générant des coproduits, des déchets organiques (notamment les boues de stations d'épuration) ou des effluents d'élevage. Selon ces ressources on distingue trois catégories de biomasses :

- La biomasse lignocellulosique.
- Les déchets organiques.
- La biomasse issue des algues marines ou aquatiques et des micro-organismes [Poitrat, 1999].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous focalisons plus particulièrement sur la biomasse lignocellulosique d'origine agricole ou forestière et les différents produits obtenus à travers sa valorisation.

Une biomasse lignocellulosique est composée principalement de trois polymères : la lignine, la cellulose et l'hémicellulose. La proportion de ces trois molécules et leur agencement varient en fonction du type de bois considéré (résineux ou feuillu) sans que la composition élémentaire ne varie sensiblement pour autant. En moyenne, la biomasse lignocellulosique contient 40 à 60 % de cellulose, 20 à 40 % d'hémicelluloses et 10 à 25 % de lignine.

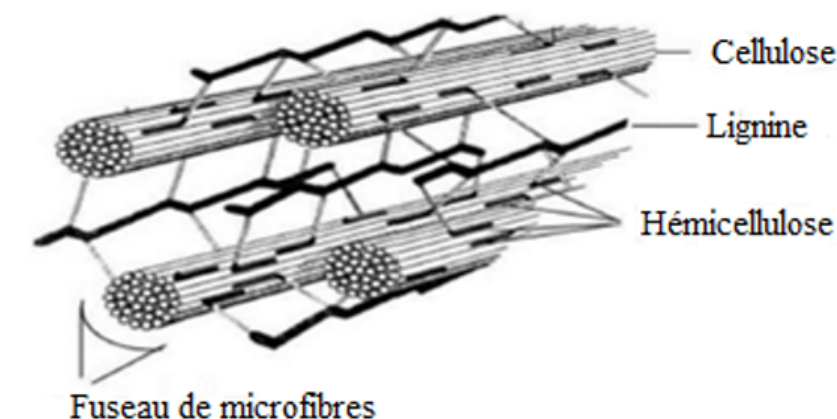


Figure 1 – Structure type d'une paroi cellulaire végétale.

L'étude des différentes voies de valorisations des résidus lignocellulosiques, importants aussi bien en quantité qu'en variété, a fait l'objet de nombreux travaux. Outre la fabrication de la pâte à papier, ils présentent un intérêt dans l'alimentation humaine et animale ainsi qu'en tant que précurseurs pour la production de produits chimiques organiques, d'énergie et de matériaux polymériques (Figure 2). Cette utilisation variée de la biomasse s'explique par plusieurs facteurs : le souci de préserver l'environnement, le besoin de devenir de plus en plus indépendant vis-à-vis des produits pétroliers, la nécessité de trouver un débouché au surplus des productions agricoles [Eggersdorfer et al., 1992, Narayan, 1992, Spelman, 1994] et par la possibilité d'exploiter des matières premières végétales sur les jachères à des fins non-alimentaires.

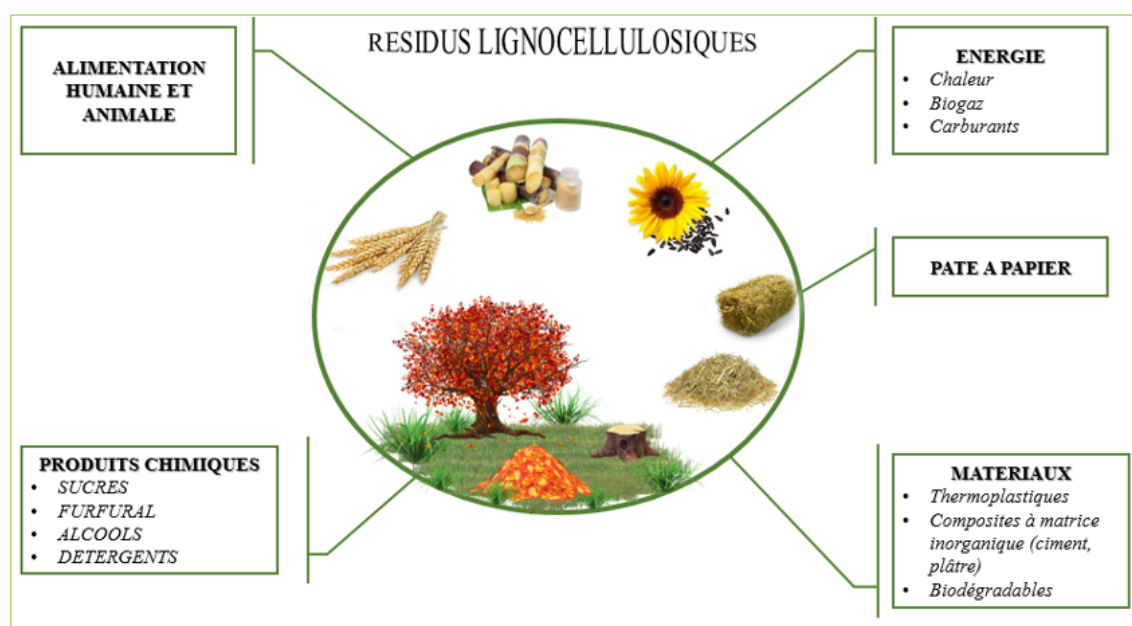


Figure 2 – Les principales voies de valorisation des composés lignocellulosiques.

La valorisation de la biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles tant pour la production d'énergie que de carburants. Le bois et les autres formes de biomasse font partie des principales sources d'énergie durable et renouvelable permettant de fournir des combustibles à la fois solides, liquides et gazeux.

Une autre voie de valorisation de la biomasse est la production des bioproduits parmi lesquels sont regroupés les biopolymères, les fibres, les biomatériaux (fabriqués à partir de produits et sous-produits des céréales telles que l'amidon, et les plantes fibreuses) et les solvants (biomolécules). Les usages de la biomasse lignocellulosique reposent sur la connaissance précise de la composition chimique de la matière première : sucres, cellulose, hémicellulose, lignines, minéraux, . . . elle peut être transformée puis utilisée sous différentes formes et différentes façons pour produire de l'énergie. On distingue alors les processus : biochimique, thermochimique et physico-chimique

1. Processus thermochimique

Ce processus appelé aussi la voie sèche car il permet d'utiliser surtout la biomasse dite « sèche » tel que le bois sec et la paille, combine la conversion thermique (en présence de chaleur) et la conversion chimique ou la synthèse (réaction entre deux corps). Il regroupe les technologies de la pyrolyse, de la combustion, et de la gazéification.

2. Processus biochimique

Ce processus valorise surtout la biomasse dite humide. Il est basé sur une décomposition en présence de bactéries. Il regroupe deux filières : la fermentation des plantes amylacées (blé, maïs, patate douce) et les plantes sucrées (betterave, canne à sucre) destinée à la production de biocarburants de première génération : le bioéthanol (pour les véhicules à essence) et la digestion anaérobie destinée au biogaz : le méthane et le gaz carbonique.

3. Processus physico – chimique

Ce processus concerne en premier lieu la valorisation des plantes oléagineuses pour produire du biodiesel à l'aide d'un procédé connu sous le nom d'estérification ou transestérification. D'autres matières grasses peuvent être utilisées pour produire du biodiesel tel que les huiles usagées et les graisses animales ayant le statut de déchets (après traitement, purification et ensuite l'estérification).

La production de furfural :

Le furfural, isolé en 1821 par Dobereiner est obtenu par hydrolyse acide des pentosanes de la matière végétale [Carrasco, 1991]. La transformation des pentosanes en furfural s'effectue en deux étapes dans un même réacteur sous pression de vapeur et en présence d'un catalyseur (acides sulfurique, acétique ou phosphorique) : la première étape : l'hydrolyse en milieu acide des pentosanes en pentoses (xylose, arabinose) et la deuxième étape : la déshydratation des pentoses.

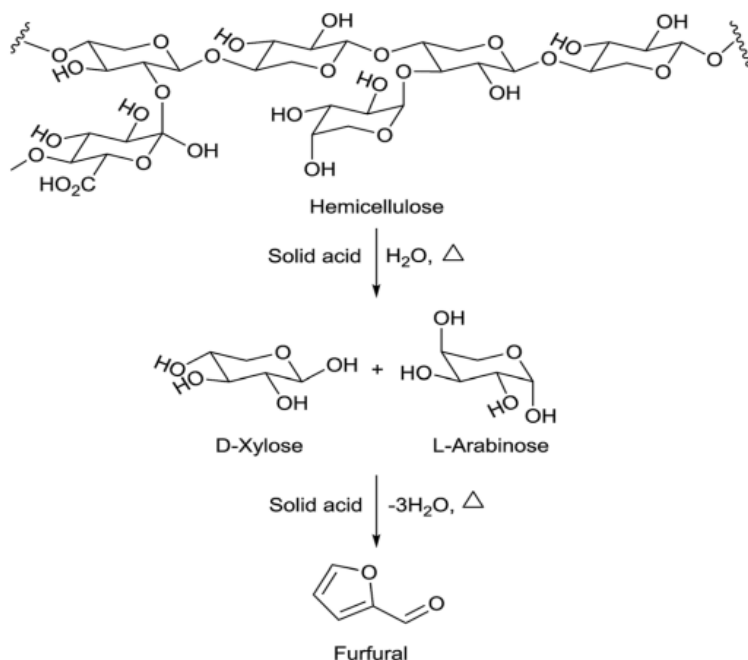


Figure 3 – Conversion d’hémicellulose en furfural à l’aide d’un catalyseur acide solide, Bhaumik et al.[Bhaumik et al., 2014].

Le furfural est un intermédiaire de synthèse important en chimie fine. Ainsi, de nombreuses résines sont obtenues par condensation du furfural avec le phénol, des cétones alkylées ou des composés nitrés ou par résinification du furfural à chaud en présence de catalyseurs acides. De tous les dérivés du furfural, l’alcool furfurylique est de loin le plus important.

De plus, le furfural sert de solvant d’extraction dans les industries de dérivés du pétrole pour le raffinage des huiles lubrifiantes, la purification du buta-1,3-diène, de l’isoprène et de l’anthracène ou pour l’amélioration de la qualité des huiles diesel, par exemple.

Associé à d’autres solvants, il entre dans la composition de résines, de colorants, et de décapants pour vernis et peintures [Merat, 1988].

Ce travail de thèse, entre dans le cadre d’un programme de recherche sur les propriétés thermodynamiques et thermophysiques des systèmes contenant des composés dérivés de la biomasse initié au sein du *Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l’Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen*.

Le présent travail est consacré à l’étude des propriétés volumétriques, acoustiques et optique et des diagrammes d’équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires contenant des composés dérivés de la biomasse. Il s’agit principalement du 2,5-diméthylfurane (2,5-DMF), le méthylisobutylcétone (MIBK) et le 2-(éthoxyéthoxy) éthanol (22EEE) en présence d’alcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol), d’acetone, d’acetonitrile, de diméthylsulfoxyde (DMSO), de cyclohexane, et d’alcool furfurylique (FA).

Parmi plusieurs biocarburants à base de furane, c’est le 2,5-DMF qui a été identifié comme l’un des produits chimiques les plus prometteurs pour la production durable de combustibles en raison de sa densité énergétique élevée ($34 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$) et un indice d’octane (RON = 96). Ces valeurs sont

similaires à celles de l'essence qui possède également une densité énergétique élevée ($34 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$) ainsi que de l'indice d'octane ($\text{RON} = 96$). De plus, le 2,5-DMF est presque non miscible avec l'eau, il est donc plus facile à mélanger à l'essence que l'éthanol. Pour explorer l'application du 2,5-DMF en tant que carburant ou en tant qu'additif pour l'essence, il est nécessaire de caractériser ses propriétés thermophysiques, notamment la densité, la vitesse du son, les indices de réfraction, la viscosité, la tension superficielle et les équilibres liquide Vapeur, comme corps purs ou en mélange avec des hydrocarbures ou d'autres additifs de l'essence. Notons que, les études expérimentales et théoriques concernant les propriétés clés sont rares et limitées à des conditions expérimentales étroites.

Ainsi le MIBK est la cétone aliphatique la plus produite dans le monde ; elle occupe la troisième place après l'acétone et la méthyléthylcétone (MEK) dans l'industrie [Lladosa et al., 2011]. Ce composé a été obtenu industriellement par un procédé classique en trois étapes. Tout d'abord, une condensation aldol de l'acétone sur un catalyseur basique pour former du diacétone alcool (DAA) ; deuxièmement, une déshydratation sur un catalyseur acide pour former de l'oxyde de mésityle (MO) ; et finalement, une hydrogénation de la cétone insaturée (MO) en MIBK [Chen et al., 1998].

De nos jours, la complexité et les coûts élevés de l'exploitation de ces procédés conduisent à la production du MIBK dans un procédé en phase liquide à une étape à partir d'acétone et de l'hydrogène, au moyen d'un catalyseur multifonctionnel entre 393 et 433 K et (1-10) MPa [Torres et al., 2007].

Sur la base de ces considérations, plusieurs études ont été avancées pour étudier les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de mélanges binaires contenant MIBK afin d'expliquer les interactions moléculaires et l'effet géométrique dans les mélanges. Männist et al. [Mannisto et al., 2016] ont rapporté des données des équilibres liquide-liquide pour les mélanges (MIBK + furfural + eau) pour des températures comprises entre 298 et 401 K. Negadi et al. [Negadi et al., 2014] ont étudié les équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire (2,5-DMF + MIBK) pour des températures comprises entre 313 et 393 K, Zaitseva et al. [Zaitseva et al., 2014] ont également étudié les équilibre liquide-vapeur du mélange binaire (furfural + MIBK) à 333, 346 et 353K, Les équilibre liquide-vapeur du système (cyclohexane + MIBK) à 100 kPa ont été étudiées par Marrufo et al. [Marrufo et al., 2010]. Par ailleurs, des mesures du volume, de la vitesse du son et de la viscosité ont été effectuées pour le système (N, N – diméthylaniline + MIBK) à 303,15 et 308,15 K par Gowrisankar et al. [Gowrisankar et al., 2014], Krishna et al. [Krishna et al., 2009] ont mesuré la densité et la vitesse du son du système (thiolane-1,1-dioxyde + MIBK) à 303,15, 308,15 et 308,15 K. Par ailleurs Kumari et al. [Kumari et al., 2009] ont rapporté les volumes molaires d'excès et les propriétés acoustique de la N-méthyl-2-pyrrolidone avec MIBK à 303,15 K, mais aucune donnée n'a été trouvée pour les systèmes (MIBK + acétone ou acétonitrile). Le volume molaire d'excès du système (DMSO + MIBK) à 303,15 K a été déterminé par Tiwari et al. [Tiwari et al., 1996] et Radhamma et al. [Radhamma et al., 2008]. D'un autre côté, Zarei et al. [Zarei, 2006] ont rapporté des densités et des propriétés volumétriques de MIBK + alcanols (C1 – C4) de 298,15 à 308,15 K. Lee et al. [Lee and Chuang, 1997] ont mesuré les volumes molaires d'excès du cyclohexane + MIBK à 303,15 K, Karr et al. [Karr et al., 1951] ont rapporté la densité, l'indice de réfraction et la viscosité d'acétone + MIBK à 298,15 K.

Le MIBK est largement utilisé comme solvant pour le processus d'extraction. (l'extraction de produits chimiques à partir de ressources renouvelables furfural, hydroxy méthyl furfural)

[Bozell and Petersen, 2010], l'extraction et la purification de certains antibiotiques et de produits pharmaceutiques [Yang and Wu, 2000].

La connaissance des propriétés thermophysiques (densité, la vitesse du son, indice de réfraction, viscosité, ...) thermodynamique (capacité calorifique, énergie libre de Gibbs, enthalpie molaire d'excès, ...) permettent le développement de nouvelles corrélations et modèles prédictifs. Ces propriétés sont également importantes pour étudier les interactions intermoléculaires qui peuvent se produire dans des systèmes à plusieurs constituants.

Cette thèse comprend trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une étude des propriétés volumétriques, acoustiques et optique les douze systèmes binaires qui sont :

- MIBK (1) + DMSO (2)
- MIBK (1) + acetone (2)
- MIBK (1) + acetonitrile (2)
- MIBK (1) + cyclohexane (2)
- 2,5-DMF (1) + MIBK (2)
- 2,5-DMF (1) + 1-butanol (2)
- 2,5-DMF (1) + 2-butanol (2)
- 2,5-DMF (1) + FA (2)
- 22EEE (1) + 1-propanol (2)
- 22EEE (1) + 2-propanol (2)
- 22EEE (1) + 1-butanol (2)
- 22EEE (1) + 2-butanol (2)

Les valeurs expérimentales de la densité, la vitesse du son et de l'indice de réfraction ont été utilisés pour calculer les grandeurs d'excès comme les volumes d'excès, la compressibilité isentropique, la déviation de la compressibilité isentropique et la déviation de l'indice de réfraction sur toute la gamme de composition et pour chaque température étudiée (293,15 ; 303,15 ; 313,15 et 323,15K). Ces grandeurs ont été corrélées à l'aide de l'équation Redlich-Kister.

Le deuxième chapitre consacré à l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires suivants :

- 22EEE (1) + 1-propanol (2)
- 22EEE (1) + 2-propanol (2)
- 22EEE (1) + 1-butanol (2)
- 22EEE (1) + 2-butanol (2)

Les pressions de vapeurs saturantes des corps purs et celle des systèmes binaires ont été déterminées expérimentalement à l'aide d'un appareil statique original à différentes températures. La méthode de Barker a été utilisée pour calculer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des constituants.

La modélisation thermodynamique des isothermes liquide-vapeur (présentées dans le chapitre deux) a fait l'objet du **troisième chapitre**. Dans un premier temps, les principales équations des

deux modèles *NRTL* et *UNIQUAC* sont présentées. Par la suite, les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur des différents systèmes obtenus, ont été corrélées, en utilisant les deux modèles de coefficients d'activité.

Le manuscrit est terminé par une conclusion générale dans laquelle les résultats et les perspectives sont présentés.

PROPRIÉTÉS VOLUMÉTRIQUES, ACOUSTIQUES ET OPTIQUE

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés volumétriques et optique telles que la densité, la vitesse du son, l'indice de réfraction et les grandeurs d'excès des mélanges binaires contenant le methyl isobutyl cetone (MIBK), 2,5-dimethylfurane (2,5-DMF) ou le 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (22EEE) dans différents solvants dans un intervalle de température compris entre 293,15 K et 323,15 K et à pression atmosphérique en utilisant un analyseur de densité et de vitesse du son DSA 5000 M (Anton Paar), et un refractomètre numérique automatique Anton paar. Afin de vérifier l'exactitude de nos résultats, une corrélation de nos données a été effectuée en faisant appel à l'équation de Redlich-Kister.

1.2 Produits utilisés

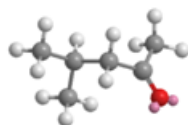
Les produits utilisés sont des produits commerciaux dont la pureté et la provenance sont regroupées dans le Tableau 1.1. La pureté des produits a été vérifiée, en comparant nos résultats expérimentaux de densité, vitesse du son et d'indice de réfraction avec ceux reportés dans la littérature; et sont rassemblés dans le Tableau 1.2. Dans tout les cas, une très bonne concordance est remarquée entre nos valeurs mesurées et celles de la littérature, permettant ainsi de vérifier l'inexactitude et la justesse de nos résultats et de l'appareil.

Tableau 1.1 – Tableau récapitulatif des produits utilisés, leur pureté, CAS #, et provenance.

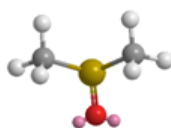
Produits	Pureté	CAS #	Masse molaire	Provenance
MIBK	0.990	108-10-1	100.16	Sigma-Aldrich
acetone	0.995	67-64-1	58.08	Merck
acetonitrile	0.999	75-05-8	41.05	Sigma-Aldrich
cyclohexane	0.995	110-82-7	84.16	Sigma-Aldrich
DMSO	0.995	67-68-5	78.13	Sigma-Aldrich
2,5-DMF	0.990	625-86-5	96.13	Sigma-Aldrich
FA	0.980	98-00-0	98.10	Sigma-Aldrich
1-butanol	0.995	71-36-3	74.12	Sigma-Aldrich
2-butanol	0.990	78-92-2	74.12	Sigma-Aldrich
22EEE	0.990	111-90-0	134.18	Sigma-Aldrich
1-propanol	0.990	71-32-8	60.10	Sigma-Aldrich
2-propanol	0.998	67-63-0	60.10	Sigma-Aldrich

1.2 Produits utilisés

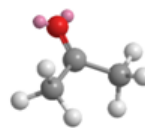
Structure des produits étudiés



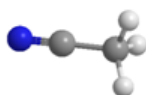
Methyl isobutyl ketone (MIBK)



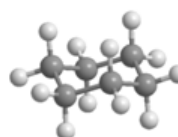
Dimethyl sulfoxide (DMSO)



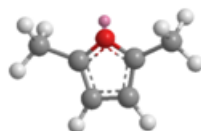
Acetone



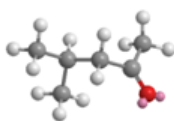
Acetonitrile



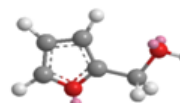
Cyclohexane



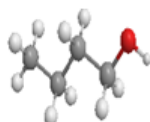
2,5-dimethylfuran (2,5-DMF)



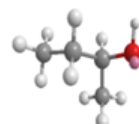
Methyl isobutyl ketone (MIBK)



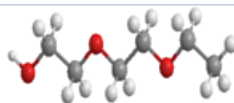
Alcool furfulique



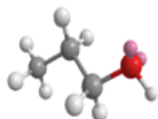
1-butanol



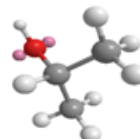
2-butanol



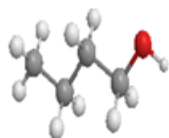
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol



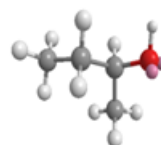
1-propanol



2-propanol



1-butanol



2-butanol

1.3 Appareillage et procédure

Les mélanges binaires contenant le MIBK, 2,5-DMF ou le 22EEE dans les différents solvants ont été préparés par masse en utilisant une balance analytique (OHAUS) avec une précision de $\pm 0,1g$. l'erreur estimée en fraction molaire est de 0,0005. La procédure expérimentale détaillée peut être trouvée dans la littérature [Bahadur et al., 2013]. Pour valider la technique expérimentale, une mesure [Bahadur et al., 2014] a été effectuée comme test pour le système binaire *diéthylcarbonate*+*éthanol* [Torres et al., 2007].

La densité et la vitesse du son des corps purs ainsi que celles des mélanges binaires ont été mesurées en utilisant un analyseur de densité et de vitesse du son à tube vibrant en U (DSA5000 M, Anton Paar) avec une précision de $\pm 0,02$ K. la vitesse du son a été mesurée en utilisant la technique de propagation d'ondes avec une fréquence autour de 3 MHz [Fortin et al., 2013].

L'échantillon est disposé entre deux capteurs ultra sonores piézoélectriques. Le premier capteur émet des ondes sonores passant à travers la cellule de mesure remplie avec l'échantillon, et le deuxième capteur reçoit ces ondes. Ainsi, la vitesse du son est obtenue en divisant la distance entre les deux capteurs par le temps de propagation des ondes sonores [Fortin et al., 2013]. Les erreurs estimées en densité et vitesse du son sont inférieures à $\pm 0,01$ Kg.m³ et $\pm 0,5$ m.s⁻¹, respectivement. Les erreurs estimées en volume molaire d'excès, facteur de compressibilité isentropique et déviation en compression isentropique sont $\pm 0.003 \times 10$ m³. mol⁻¹, $\pm 1 \times 10^{12}$ Pa⁻¹ et $\pm 0.6 \times 10^{12}$ Pa⁻¹, respectivement.

L'indice de réfraction n_D des corps purs ainsi que celles des mélanges binaires ont été mesurées

1.4 Résultats et discussion

en utilisant un refractomètre numérique automatique Anton Paar qui utilise la lumière réfléchie plutôt que la lumière émise. Dans cette approche, l'échantillon situé en haut du prisme de mesure est irradié par une DEL depuis des angles différents. Au niveau de la zone d'interface entre l'échantillon et le prisme, le faisceau incident est soit réfracté dans l'échantillon, soit réfléchi dans le prisme. Le faisceau incident est détecté par une série de capteurs. L'angle limite pour la réflexion totale est ensuite calculé, puis utilisé pour déterminer l'indice de réfraction n_D de l'échantillon.

Les réfractomètres Abbemat déterminent l'indice de réfraction avec une précision de $\pm 0,00002$ n_D , dans une plage de mesure allant de $1,26$ n_D à $1,72$ n_D et une plage de température allant de 4 °C à 125 °C. La précision élevée de $\pm 0,03$ °C est obtenue via un système Peltier intégré de contrôle des températures. Le banc optique est scellé hermétiquement et la température est stabilisée pour le protéger des influences extérieures.

1.4 Résultats et discussion

L'étude des propriétés volumétriques et acoustiques a été consacrée aux systèmes suivants :

1) MIBK

- ☐ Methyl isobutyl ketone (1) + dimethyl sulfoxide (DMSO) (2)
- ☐ Methyl isobutyl ketone (1) + acetone (2)
- ☐ Methyl isobutyl ketone (1) + acetonitrile (2)
- ☐ Methyl isobutyl ketone (1) + cyclohexane (2)

2) 2,5-DMF

- ☐ 2,5-dimethylfuran (1) + Methyl isobutyl ketone (MIBK) (2)
- ☐ 2,5-dimethylfuran(1) + 1-butanol (2)
- ☐ 2,5-dimethylfuran (1) + 2-butanol (2)
- ☐ 2,5-dimethylfuran (1) + furfuryl alcohol (FA) (2)

3) 22EEE

- ☐ 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 1-propanol (2)
- ☐ 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 2-propanol (2)
- ☐ 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 1-butanol (2)
- ☐ 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 2-butanol (2)

1.4.1 Propriétés thermophysiques et optiques

1.4.1.1 Densité

a) Systèmes contenant le MIBK : Les valeurs de densité ρ ont été mesurées à (293,15, 303,15 et 313,15) K, et à la pression $p = 0,1$ MPa pour les systèmes binaires (MIBK + DMSO ou acétone ou acétonitrile ou cyclohexane). Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.3. Il nous a été possible de comparer et de vérifier l'exactitude de nos mesures par rapport à la littérature, les valeurs de ρ des systèmes (MIBK+DMSO ou cyclohexane ou acétone) ont été présentées dans les

Figures (1.1, 1.2 et 1.3), et comparées avec des littératures disponibles [Tiwari et al., 1996], [Lee and Chuang, 1997], [Clará et al., 2007], [Radhama et al., 2008]. Elles montrent une certaine cohérence et suivent les tendances de concentration et de température avec les données expérimentales à l'exception de la référence [Lee and Chuang, 1997] à $x_1 = 0$. Ceci est probablement dû au manque de précision dans la préparation de la solution, à la précision de l'instrument utilisé dans la littérature ainsi qu'à une erreur typographique dans la littérature [Lee and Chuang, 1997].

Dans le présent travail, un densimètre à tube vibrant numérique Anton Paar DSA 5000 M a été utilisé, alors que dans la littérature [Tiwari et al., 1996, Lee and Chuang, 1997], et [Radhama et al., 2008] un dilatomètre et des pycnomètres (type Blaubrand, Gay-Lussac) qui donne une précision inférieure à celle du densimètre à tube vibrant numérique Anton Paar DSA 5000 M ont été utilisés.

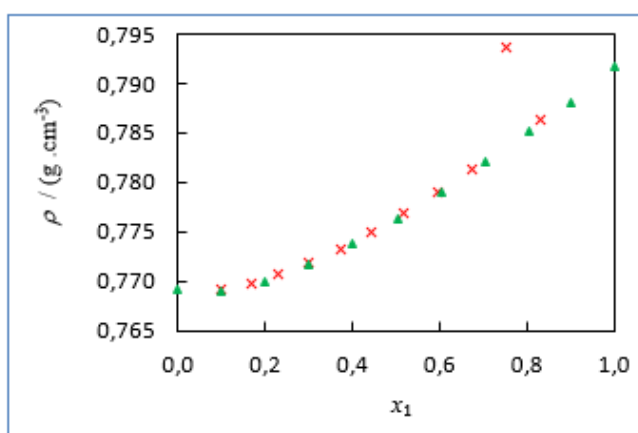


Figure 1.1 – Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système MIBK (1) + cyclohexane (2) à 303,15 K : ce travail ($\blacktriangle$) et [Lee and Chuang, 1997] ($\times$).

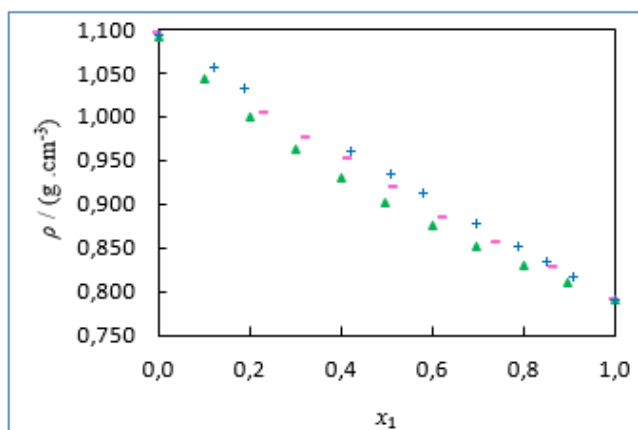


Figure 1.2 – Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système (MIBK + DMSO) à 303,15 K : ce travail ($\blacktriangle$), Tiwari et al [Tiwari et al., 1996] ($---$) et Radhama et al [Radhama et al., 2008] ($+$).

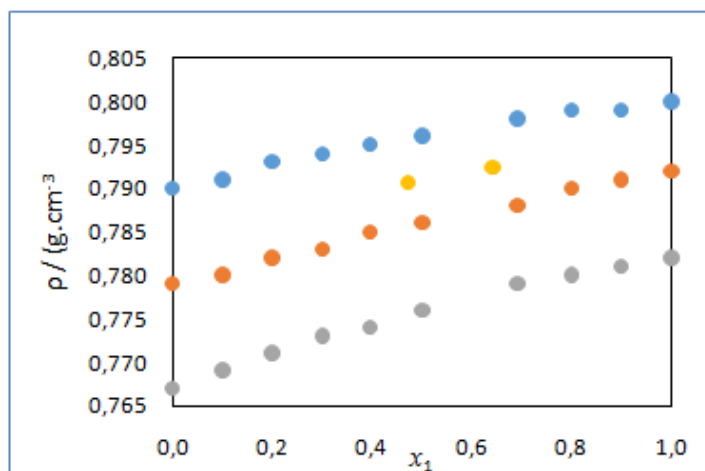


Figure 1.3 – Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système MIBK (1) + acetone (2) à différentes températures : 293,15 K (●), 303,15 K (●) et 313,15 K (●); Karr et al [Karr et al., 1951] (●) 298,15 K.

b) Systèmes contenant le 2,5-DMF : Pour tous les systèmes binaires contenant le 2,5-DMF dans le dimethyl sulfoxide (DMSO), acetone, acetonitrile ou cyclohexane, les mesures de densité ont été effectuées aux températures ; 293,15 K, 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$ pour toute la gamme de composition. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.4. Aucune donnée concernant les systèmes contenant le 2,5-DMF n'existe dans la littérature.

c) Systèmes contenant le 22EEE : La densité ρ a été mesurée aux températures 293,15, 303,15, 313,15 et 323,15K, et à $p = 1 \times 10^5 Pa$ pour les systèmes binaires { 22EEE (1) + 1 propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol (2)} et sont donnés dans le Tableau 1.5. La comparaison des valeurs expérimentales de densité du système (22EEE + 1-butanol) et des valeurs de la littérature Mozo et al [Mozo et al., 2007] à 293,15 et 303,15 K ont été illustrées dans la Figure 1.4. Nos résultats expérimentaux sont en très bon accord avec ceux reportés par Mozo et al [Mozo et al., 2007] .

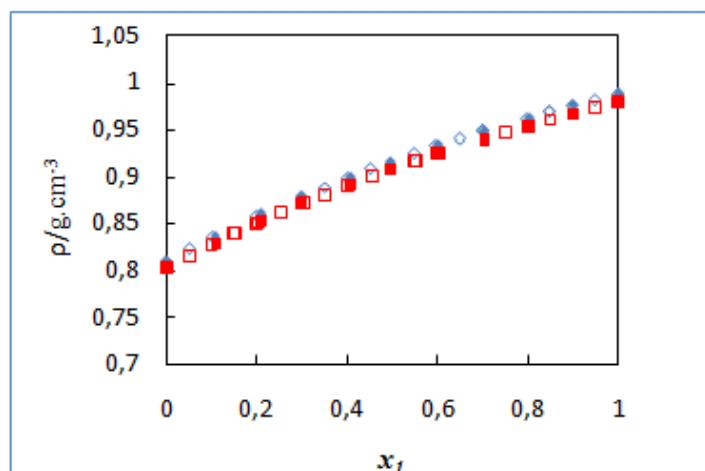


Figure 1.4 – Comparaison des valeurs expérimentales de densités, ρ , en fonction de la composition du système 22EEE (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : 293,15 K (♦) et 303,15 K (■) ; Mozo et al [Mozo et al., 2007] (◇) 293,15 K et 303,15 (□).

On peut voir clairement que pour tous les systèmes binaires étudiés, les valeurs de ρ diminuent linéairement avec l'augmentation de la température et elles augmentent avec l'augmentation de la concentration x_1 , à l'exception des systèmes { MIBK (1) +DMSO (2)} et {2.5-DMF (1) +FA (2)}, une valeur décroissante de ρ avec une concentration croissante est observée.

1.4.1.2 Vitesse du son

La vitesse du son, u , a été largement utilisée pour comprendre la nature des interactions intermoléculaires dans les liquides purs, binaire, de mélanges ternaires et quaternaires. Pour cela, la vitesse du son a été aussi mesurée dans les mêmes conditions pour tous les systèmes binaires contenant soit le MIBK , 2.5-DMF ou bien le 22EEE. Les résultats sont regroupés dans les Tableaux 1.3, 1.4 et 1.5. D'après ces résultats, il est bien clair que les valeurs de la vitesse du son, u , diminuent également lorsque la température augmente.

a) Systèmes contenant le MIBK : Pour le système (MIBK + DMSO), la comparaison de nos résultats expérimentaux de densité avec ceux rapportés par Tiwari et al [Tiwari et al., 1996] et Radhamma et al [Radhamma et al., 2008] à 303,15 K est illustrée dans la Figure 1.5. On peut voir une tendance similaire en fonction de la concentration et de la température par rapport aux données de la littérature, cependant, l'écart est supérieur. Ceci est probablement en raison des conditions opératoires, à la pureté des corps purs, à la précision de l'instrument utilisé dans la littérature. Dans les références [Tiwari et al., 1996, Radhamma et al., 2008], les auteurs ont utilisés un interféromètre ultrasonore.

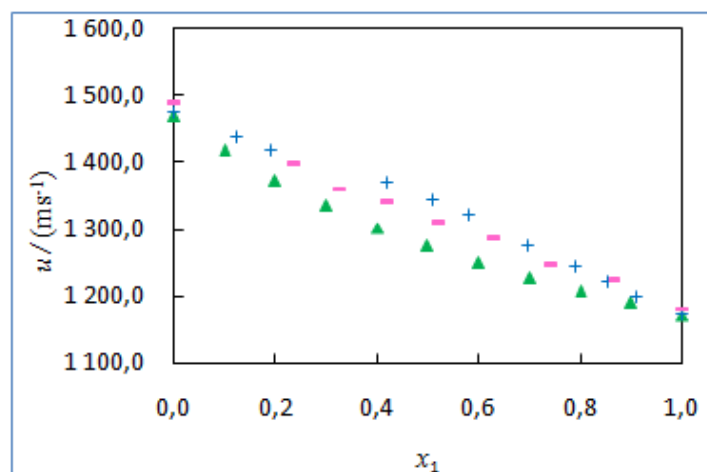


Figure 1.5 – Comparaison des valeurs expérimentales de la vitesse du son, u , en fonction de la composition du système (MIBK + DMSO) à 303,15K : ce travail (▲), Tiwari et al [Tiwari et al., 1996] (-) et Radhamma et al [Radhamma et al., 2008] (+).

b) Systèmes contenant le 2,5-DMF : Il est à noter qu'aucune donnée concernant les systèmes contenant le 2,5-DMF n'existe dans la littérature.

c) Systèmes contenant le 22EEE : De même, aucune donnée concernant les systèmes contenant le 22EEE n'existe pas dans la littérature.

1.4.1.3 L'indice de réfraction

a) Systèmes contenant le MIBK : Les indices de réfraction, n_D , ont été idem mesurées dans les mêmes conditions. Les valeurs sont données dans le Tableau 1.3. On peut voir que les valeurs diminuent lorsque la température augmente, et avec l'augmentation de la concentration des systèmes (MIBK + cyclohexane) et (MIBK + DMSO). Par contre, les valeurs croissantes de n_D avec une augmentation de la concentration sont observés pour les deux autres systèmes binaires (MIBK + acétone) et (MIBK + acétonitrile). La Figure 1.6 représente les valeurs de l'indice de réfraction des systèmes (MIBK + acétone) comparées avec la littérature [Clará et al., 2007]. On peut remarquer à partir de la Figure 1.6 que les valeurs de la littérature suivent les mêmes tendances pour la concentration et la température que ceux des résultats expérimentaux.

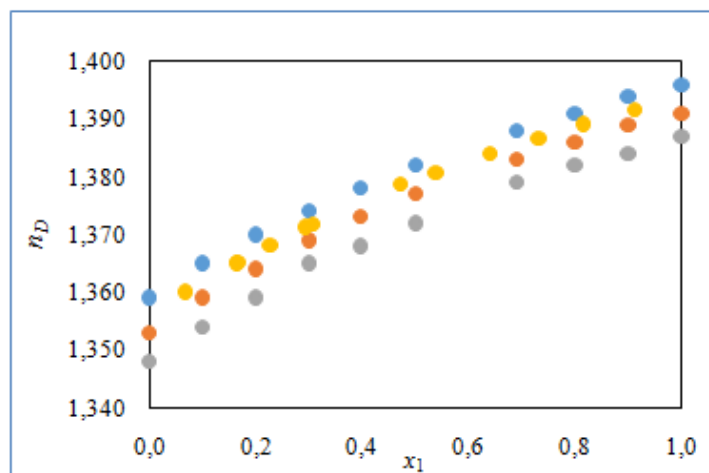


Figure 1.6 – Comparaison des valeurs expérimentales de l'indice de réfraction n_D , en fonction de la composition du système MIBK (1) + acetone (2) à différentes températures : ce travail 293,15 K (●), 303,15 K (●) et 313,15 K (●); Karr et al [Karr et al., 1951] (●) 298,15 K.

b) Systèmes contenant le 22EEE : Les données des indices de réfraction ont été mesurées dans les mêmes conditions et sont également données dans le Tableau 1.5. On peut voir que les valeurs de l'indices de réfraction n_D augmentent lorsque la concentration augmente et diminuent lorsque la température diminue pour tous les systèmes binaires. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature pour la comparaison dans la gamme de température étudiée pour tous les systèmes binaires.

1.4.2 Propriétés dérivés

1.4.2.1 Volumes molaires d'excès

Le volume molaire d'excès est une des grandeurs d'excès qui peuvent décrire les différentes interactions mises en jeu dans un mélange binaire, ternaire ou quaternaire et définie comme étant la différence entre le volume molaire du mélange et le volume molaire idéale.

Les volumes molaires d'excès V_m^E sont calculés en utilisant l'équation (1.1) pour tous les systèmes binaires étudiés, à partir des valeurs expérimentales de densité des corps purs ainsi que celles des mélanges.

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1.1)$$

Où

x_1 et x_2 sont les fractions molaires des composés (1) et (2).

M_1 et M_2 sont les masses molaires des composés (1) et (2).

ρ_1 , ρ_2 et ρ sont les densités des composés (1), (2) et celle du mélange.

a) Systèmes contenant le MIBK : Les valeurs calculées des volumes molaires d'excès V_m^E pour les quatre systèmes (MIBK + DMSO, acetone, acetonitrile ou cyclohexane), en utilisant

1.4 Résultats et discussion

l'équation de Redlich-Kister sont rassemblées dans le Tableau 1.6 et graphiquement schématisés sur les Figures 1.7 (a – d).

Ces résultats ont tous montré que les valeurs calculées des volumes molaires d'excès V_m^E sont négatives pour les systèmes (MIBK + DMSO ou acétonitrile) et positives pour les systèmes (MIBK + acétone ou cyclohexane). Les données expérimentales de ce travail suggère que les facteurs responsables de l'expansion en volume sont dominants sur toute la gamme de composition dans les mélanges MIBK avec acétone et cyclohexane alors qu'une inversion du signe pour les mélanges MIBK avec DMSO et acétonitrile suggère que les facteurs responsables de la diminution en volume sont dominants sur la gamme de composition. En outre, les valeurs positives suggèrent que des interactions spécifiques entre les molécules différentes. Comme on peut le voir dans le Tableau 1.6, les valeurs V_m^E et la tendance générale est (MIBK + cyclohexane) ($V_m^E = 0,739 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ à $x_1 = 0,4007$) > (MIBK + acétone) > (MIBK + acétonitrile) > (MIBK + DMSO). Par conséquent, il est clair que le MIBK interagit plus avec le DMSO qu'avec l'acétonitrile, l'acétone et le cyclohexane. Les valeurs augmentent avec une augmentation de température pour tous les systèmes, sauf pour le système contenant du DMSO. Pour vérifier l'exactitude et la fiabilité de nos résultats, nous avons comparé nos valeurs expérimentales de V_m^E pour le système {MIBK (1) + cyclohexane (1)} avec celles rapportées par Lee et al [Lee and Chuang, 1997] à 303,15 K. On peut remarquer dans la Figure 1.8 que nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature.

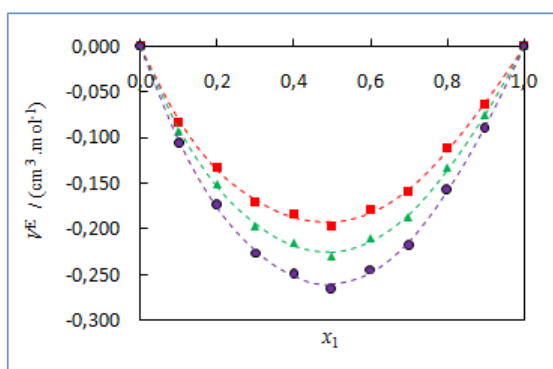


Figure 1.7. (a)

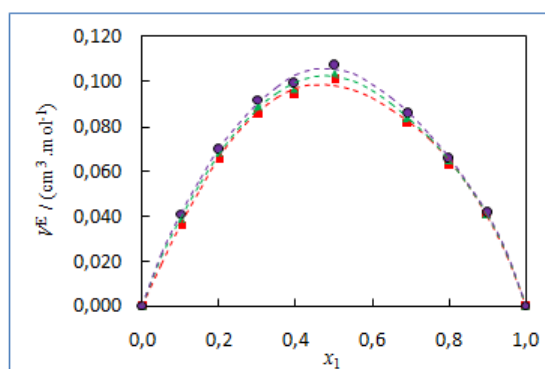


Figure 1.7. (b)

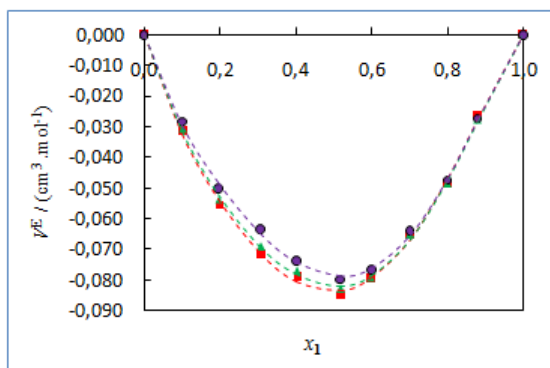


Figure 1.7. (c)

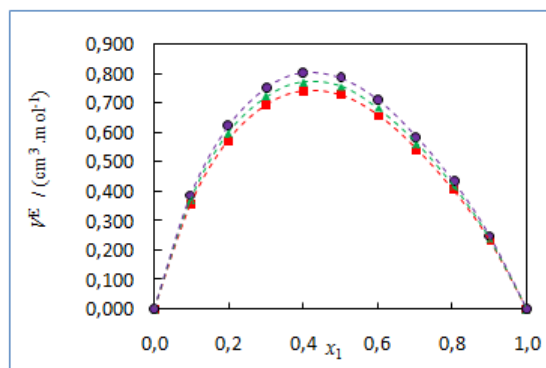


Figure 1.7. (d)

Figure 1.7 – Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK(1) + acetone (2)}, (c) { MIBK (1) + acetonitrile (2)} et (d) { MIBK (1) + cyclohexane (2)} en fonction de la fraction molaire en MIBK à 293,15 K (■), 303,15 K (▲), et 313,15 K (●) et (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation de *Redlich-Kister*.

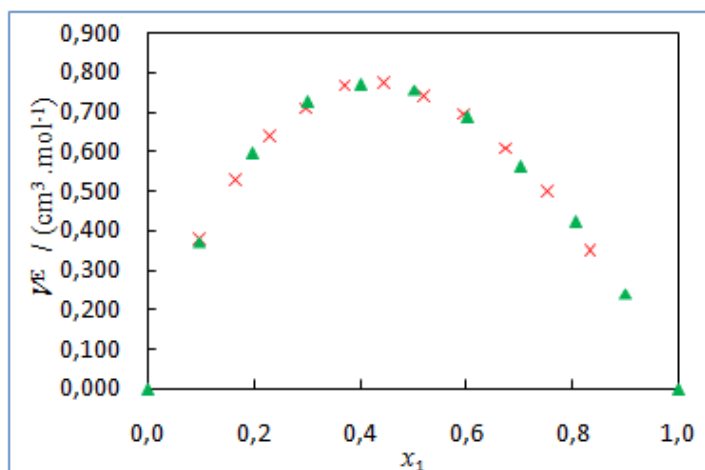


Figure 1.8 – Comparaison des valeurs du volume molaire d'excès du système binaire {MIBK (1) + cyclohexane (2)} à 303,15 K : ce travail (▲) et Lee et al [Lee and Chuang, 1997] (×)...

b) Systèmes contenant le 2,5-DMF : Les valeurs calculées des volumes molaires d'excès V_m^E sont positives pour les systèmes (2,5-DMF + 1-butanol, ou 2-butanol) et négatives pour les systèmes (2,5-DMF + MIBK, ou FA). Les résultats expérimentaux de présent travail suggèrent que les facteurs responsables de l'expansion en volume sont dominants sur toute la gamme de composition dans les mélanges (2,5-DMF+1-butanol ou 2-butanol) alors qu'une inversion du signe pour les mélanges (2,5-DMF + MIBK ou FA) et les facteurs responsables de la diminution en volume sont dominants sur toute la gamme de composition. Comme on peut le voir dans le Tableau 1.7, les valeurs V_m^E à $x_1 = 0,5938$ pour le 2-butanol > 1-butanol > MIBK > FA indiquant que l'interaction entre le 2,5-DMF avec FA ou MIBK ou le 1-butanol ou le 2-butanol suit l'ordre

1.4 Résultats et discussion

suivant $FA > MIBK > 1 - butanol > 2 - butanol$. Ces observations sont basées sur le fait que plus les valeurs V_m^E sont basses, plus l'interaction est forte et vice versa. D'après Figure 1.9 (a-d), on peut voir que les valeurs V_m^E augmentent lorsque la température augmente pour tous les systèmes sauf le MIBK alors qu'elles diminuent lorsque la température augmente. Les valeurs minimales et maximales de V_m^E augmentent lorsque la température augmente pour tous les systèmes, à l'exception du système contenant de l'alcool furfurylique.

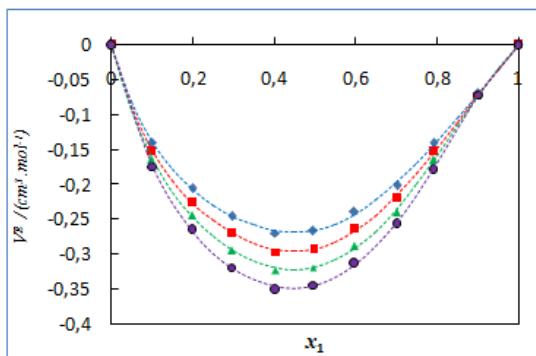


Figure 1.9 (a)

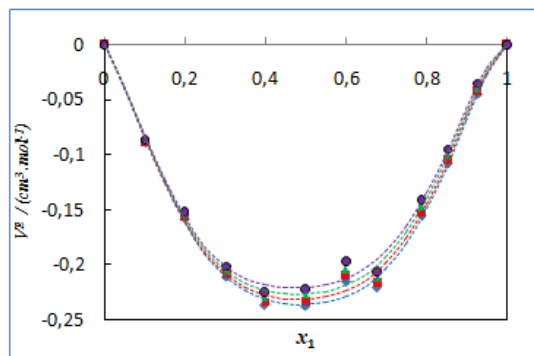


Figure 1.9(b)

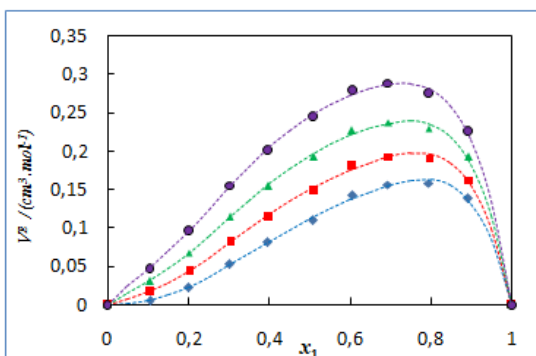


Figure 1.9 (c)

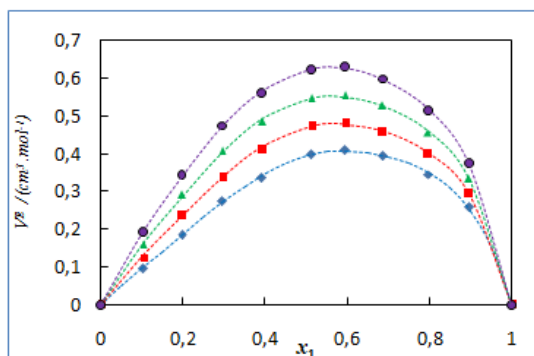


Figure 1.9 (d)

Figure 1.9 – Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : (a) $\{2,5 - DMF(1) + FA(2)\}$; (b) $\{2,5 - DMF(1) + MIBK(2)\}$; (c) $\{2,5 - DMF(1) + 1 - butanol(2)\}$ et (d) $\{2,5 - DMF(1) + 2 - butanol(2)\}$ en fonction de la fraction molaire en 2,5-DMF à 293,15 K (◆); 303,15 K (■); 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (–) les valeurs calculées en utilisant l'équation *Redlich-Kister*.

c) Systèmes contenant le 22EEE : Les résultats du Tableau 1.8 et les courbes de la Figure 1.10 (a-d) montrent que les valeurs sont négatives pour les systèmes $\{22EEE + 1 - propanol, ou 2 - propanol\}$ et positives pour les systèmes $\{22EEE + 1 - butanol, ou 2 - butanol\}$. D'après la Figure 1.11 (a-d), on remarque que les valeurs sont en ordre décroissant les valeurs sont en ordre décroissant : $(22EEE + 2 - butanol) (V_m^E = 0,193 \text{ cm}^3.mol^{-1} \text{ à } x_1 = 0,4036) > (22EEE + 1 -$

$butanol) > (22EEE + 2 - propanol) > (22EEE + 1 - propanol)$. Par conséquent, les valeurs plus négatives ont été trouvées pour le système $\{22EEE + 1-propanol\}$ ce qui signifie que le 1-propanol interagit plus fortement avec 22EEE que le 2-propanol, le 1-butanol et le 2-butanol ce qui peut être attribué à leur forme et à la présence des fortes interactions intermoléculaires telle que la liaison hydrogène entre le 22EEE et le 1-propanol.

Les valeurs minimales et maximales de V_m^E pour les systèmes $\{22EEE + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol \text{ ou } 2-butanol\}$ apparaissent près de la composition équimoléculaire, et sa diminution avec l'augmentation de la température pour tous les systèmes sauf le système contenant du 2-butanol, il est possible de voir que les volumes molaires d'excès du système $\{22EEE (1) + 1-propanol (2)\}$ dépend faiblement de la température.

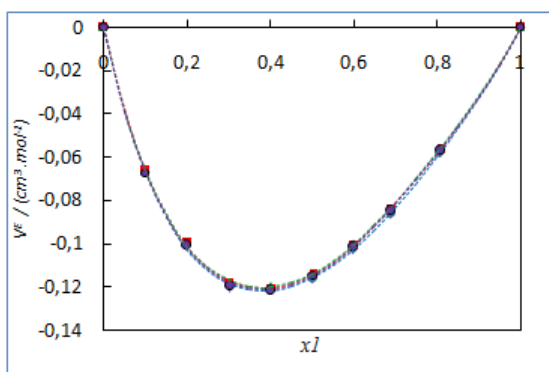


Figure 1.10 (a)

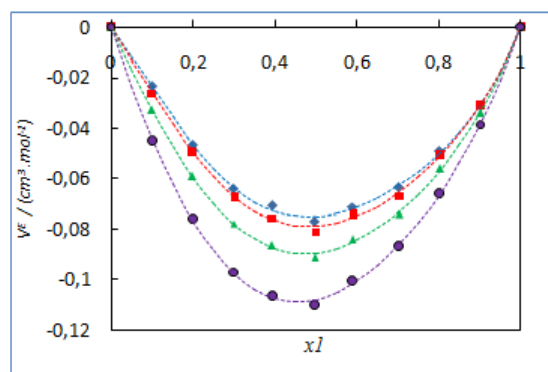


Figure 1.10 (b)

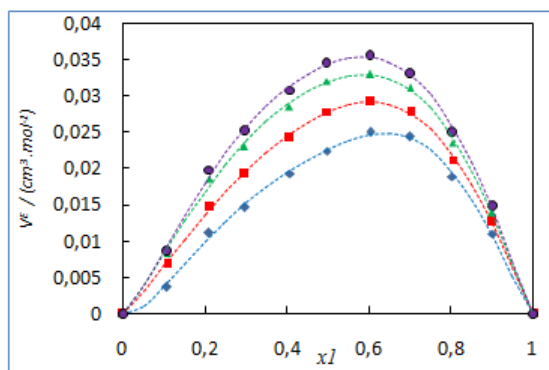


Figure 1.10(c)

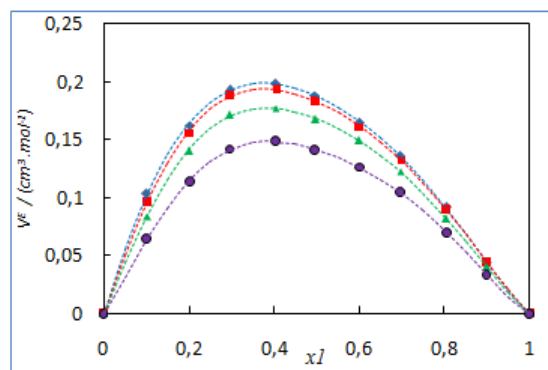


Figure 1.10 (d)

Figure 1.10 – Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : (a) $\{22EEE (1) + 1-propanol (2)\}$, (b) $\{22EEE (1) + 2-propanol (2)\}$, (c) $\{22EEE (1) + 1-butanol (2)\}$ et (d) $\{22EEE (1) + 2-butanol (2)\}$ en fonction de la fraction molaire en 22EEE à 293,15 K (◆); 303,15 K (■); 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (–) les valeurs calculées en utilisant l'équation *Redlich-Kister*.

1.4 Résultats et discussion

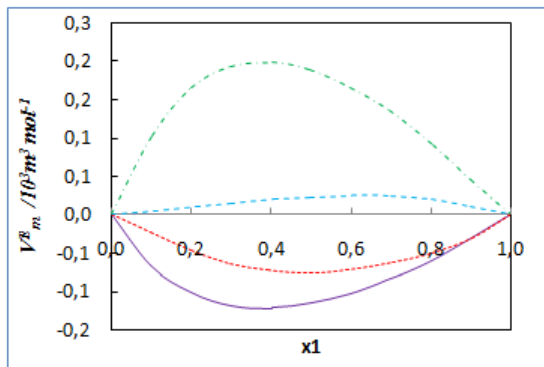


Figure I.11 (a)

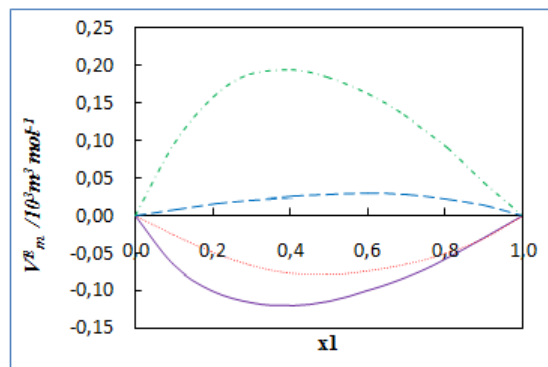


Figure I.11 (b)

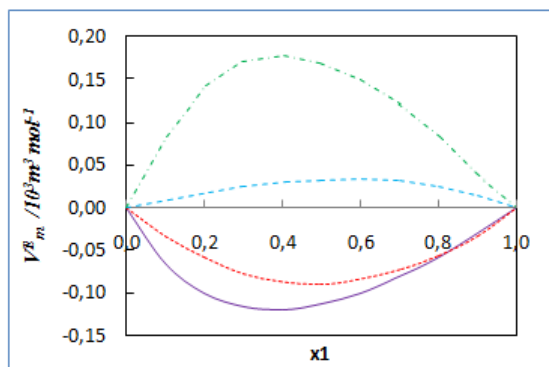


Figure I.11 (c)

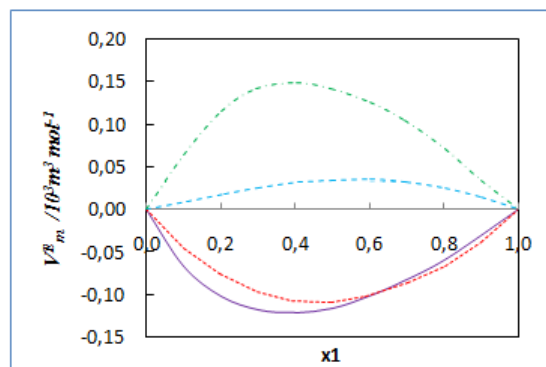


Figure I.11 (d)

Figure 1.11 – Variation du volume molaire d'excès V_m^E du système binaire : {22EEE (1) + 1-propanol (2)} (—). {22EEE (1) + 2-propanol (2)} (· · ·). {22EEE (1) + 1-butanol (2)} (— —) et {22EEE (1) + 2-butanol (2)} (— · —) en fonction de la fraction molaire en 22EEE à : (a) 293,15 K ; (b) 303,15 K ; (c) 313,15 K et (d) 323,15 K.

1.4.2.2 Facteur de compressibilité isentropique et déviation en compression isentropique

Un des paramètres relié à la structure du liquide est la compression. La détermination de cette propriété ainsi que ses dérivés tels que la déviation en compression isentropique permet l'investigation des structures des solutions.

Le facteur de compressibilité isentropique κ_s , est calculé en utilisant l'équation de Newton-Laplace :

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (1.2)$$

Où, ρ est la densité, et u , la vitesse du son des systèmes binaires.

La déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$, a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta\kappa_s = \kappa_s - \sum_i^2 x_i \kappa_{s,i} \quad (1.3)$$

Où $\kappa_{s,i}$ et x_i sont le facteur de compressibilité et la fraction molaire du composé i .

a) Systèmes contenant le MIBK : Les résultats de la compressibilité isentropique, κ_s pour les systèmes étudiés à (293,15, 303,15 et 313,15) K et à pression atmosphérique sont donnés dans le Tableau 1.3. La compressibilité isentropique, κ_s , augmente lorsque la température augmente à composition fixe pour tous les systèmes. Le même phénomène est observé à température fixée pour les systèmes de MIBK avec DMSO, acétonitrile et cyclohexane sauf pour le système qui contient le cyclohexane commence à diminuer à partir de $x_1 = 0,7038$, tandis que pour le mélange (MIBK + acetone) les valeurs de la compressibilité isentropique diminuent avec l'augmentation de la concentration.

Il est bien connu que l'ajout de molécules de MIBK à des molécules auto-associées de DMSO, acetone, acetonitrile et cyclohexane par liaison hydrogène induira la rupture de grappes de ces molécules en libérant des dipôles, qui interagissent avec les dipôles de MIBK. Les valeurs calculées de $\Delta\kappa_s$ pour le système étudié à (293,15, 303,15 et 313,15) K et à pression atmosphérique sont également données dans le Tableau 1.6 et ils sont présentées graphiquement sur les courbes de la Figure 1.12 (a-d).

Il est observé à partir de la Figure 1.12 (a-d), que les valeurs de $\Delta\kappa_s$ sont positives sur l'ensemble de la gamme de fraction molaire pour tous les systèmes. Ce comportement signifie que les mélanges sont plus compressibles que les composants purs ; il en résulte une interaction intermoléculaire entre des molécules différentes.

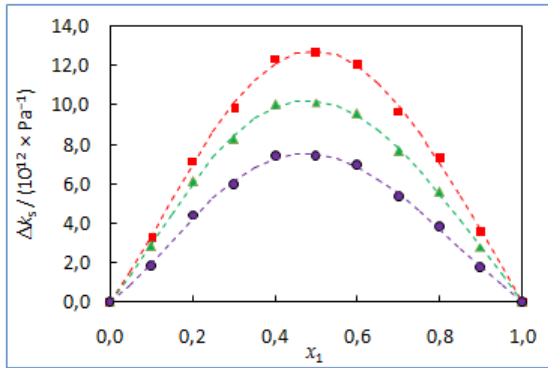


Figure I.12 (a)

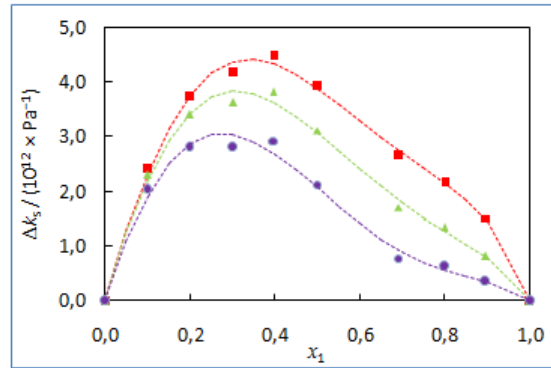


Figure I.12 (b)

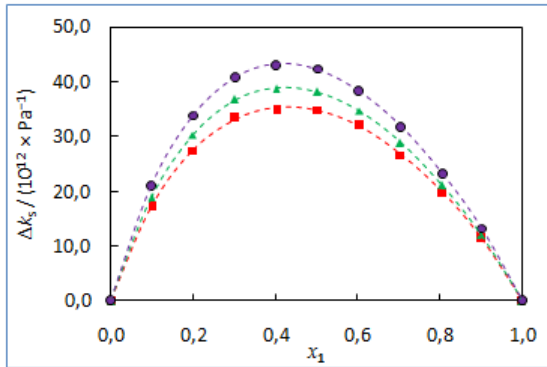


Figure I.12 (c)

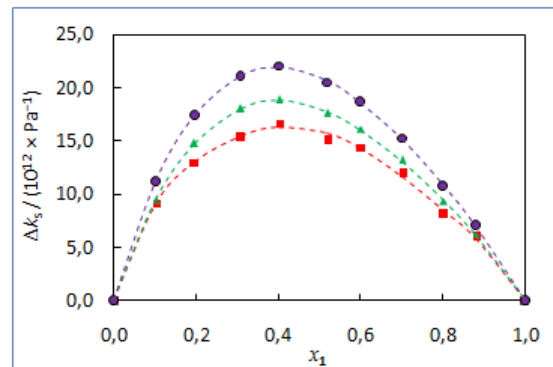


Figure I.12 (d)

Figure 1.12 – Variation de La déviation en compression isentropique du système binaire : (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK(1) + acetone (2)}, (c) {MIBK (1) + acetonitrile (2)} et (d) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} en fonction de la fraction molaire en MIBK à 293,15 K (■) ; 303,15 K (▲) et 313,15 K (●). (–) les valeurs calculées en utilisant l'équation *Redlich-Kister*.

b) Systèmes contenant le 2,5-DMF : Les résultats de la compressibilité isentropique, κ_s , pour les systèmes étudiés {2,5-DMF (1) + FA (2), + MIBK (2), + 1-butanol (2) ou +2-butanol (2)} à (293,15, 303,15, 313,15 et 323,15) K sont donnés dans le Tableau 1.4. La compressibilité isentropique, κ_s augmente lorsque la température augmente à une composition fixée pour tous les systèmes binaires en raison d'une augmentation de l'agitation thermique, ce qui rend le mélange plus compressible [Zafarani-Moattar and Taghi, 2005].

La valeur κ_s augmente lorsque la température augmente et la concentration de 2,5-DMF augmente à une température fixe pour tout les systèmes sauf pour les systèmes qui contiennent le 1-butanol et le 2-butanol, alors qu'elle commence à diminuer à partir de $x_1 = 0,5099$, $x_1 = 0,1972$ respectivement, tandis que pour le mélange (2,5-DMF + MIBK), elle diminue avec l'augmentation de la concentration.

Il est clair que l'ajout de molécules de 2,5-DMF à des molécules auto-associés telle que FA, 1-butanol et de 2-butanol induira la rupture des grappes de ces molécules, libérant ainsi des dipôles, qui interagissent avec les dipôles de 2,5-DMF. Cela entraîne une augmentation de l'espace libre,

une diminution de la vitesse du son et une déviation positive de la compressibilité isentropique [Jacobson, 1952]. Les valeurs $\Delta\kappa_s$ calculées pour les systèmes étudiés à (293,15, 303,15, 313,15 et 323,15) K sont également données dans le Tableau 1.7 et sont présentées graphiquement sur les courbes de la Figure 1.13 (a - d).

Il est observé à partir des courbes de la Figure 1.13 (a-d), que les valeurs de $\Delta\kappa_s$ sont négatives pour le système binaire (2,5-DMF+MIBK) et positives et négatives (sinusoïdales) pour les systèmes (2,5-DMF + FA). Des valeurs positives de $\Delta\kappa_s$ sont également observées pour les systèmes (2,5-DMF+1-butanol ou 2-butanol). Les valeurs négatives de la déviation en compression isentropique, $\Delta\kappa_s$, indiquent qu'il y a une forte interaction dipôle-dipôle dans les mélanges. Les valeurs positives de $\Delta\kappa_s$ peuvent être dues à la rupture de l'auto-association de 1-butanol ou 2-butanol dominé par plus de liaison hydrogène entre molécules différentes.

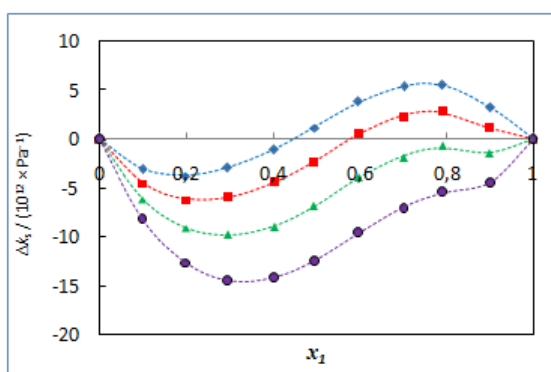


Figure 1.13 (a)

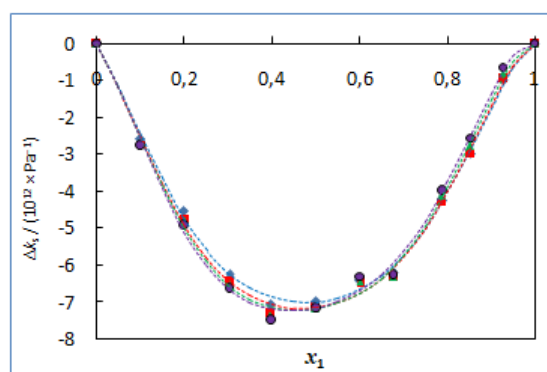


Figure 1.13 (b)

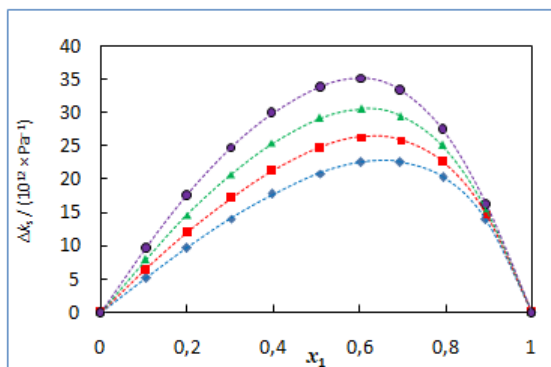


Figure 1.13 (c)

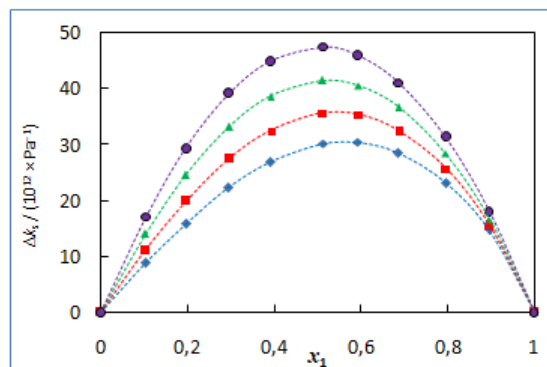


Figure 1.13 (d)

Figure 1.13 – Variation de La déviation en compression isentropique du système binaire : (a) {2,5-DMF (1) + FA (2)}; (b) {2,5-DMF (1) + MIBK (2)}; (c) {2,5-DMF (1) + 1-butanol (2)} et (d) {2,5-DMF (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 2,5-DMF à 293,15 K (◆); 303,15 K (■); 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (–) les valeurs calculées en utilisant l'équation *Redlich-Kister*.

c) Systèmes contenant le 22EEE : Les résultats de la compressibilité isentropique, κ_s , pour les systèmes étudiés {22EEE (1) + 1-propanol (2), + 2-propanol (2), 1-butanol (2) ou + 2-butanol (2)} à (293,15, 303,15, 313,15 et 323,15) K sont donnés dans le Tableau 1.5. La compressibilité

1.4 Résultats et discussion

isentropique, κ_s , augmente avec l'augmentation de la température à composition fixe pour tous les systèmes. La valeur κ_s diminue avec l'augmentation de la concentration à une température constante pour les quatre systèmes. Les valeurs calculées de déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ pour le système étudié à (293,15, 303,15, 313,15, 313,15 et 323,15) K sont données dans le Tableau 1.8 et sont présentées graphiquement dans la Figure 1.14 (a-d). Il est observé à partir des Figure 1.14 (a-d), que les valeurs de $\Delta\kappa_s$ sont négatives pour tous les mélanges, les valeurs négatives les plus grandes sont observées pour le système 22EEE avec 2-propanol. La Figure 1.15 montre que les valeurs algébriques de $\Delta\kappa_s$ aux mélanges équimolaires suivent l'ordre suivant : $\{22EEE (1) + 1\text{-butanol} (2)\} (\Delta\kappa_s = -40,2336 \text{ Tp } a^{-1} \text{ à } x_1 = 0,4060) > \{22EEE + 2 - butanol\} > \{22EEE + 1 - propanol\} > \{22EEE + 2 - propanol\}$.

Cette tendance est justifiée par la présence d'interactions faibles ou d'effets perturbateurs de structure entre les composées du mélange pour les systèmes binaires d'alcools et par la présence des fortes liaisons hydrogène entre les composées du mélange. Comme indiqué plus haut, les alcools à l'état pur s'associe entre eux par des liaisons hydrogène. Ces structures peuvent donc résister aux perturbations de structure en présence de 22EEE et cet effet augmente probablement avec la ramification dans les alcools.

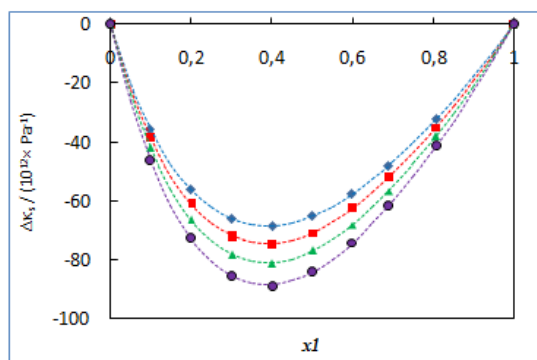


Figure 1.14 (a)

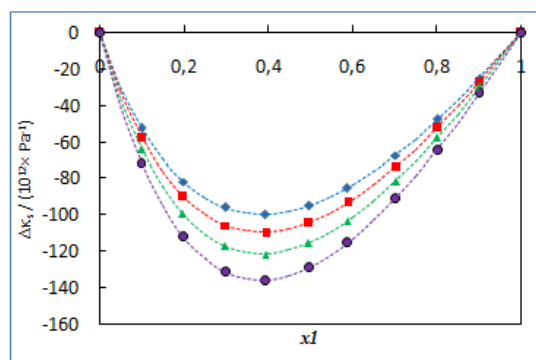


Figure 1.14 (b)

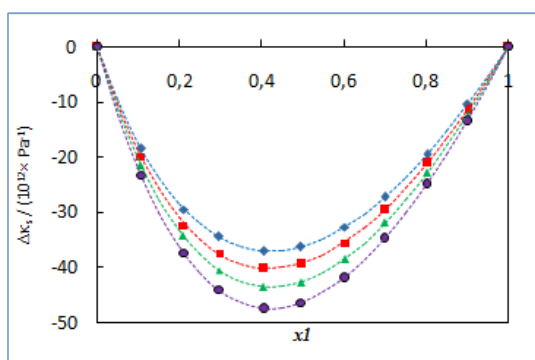


Figure 1.14 (c)

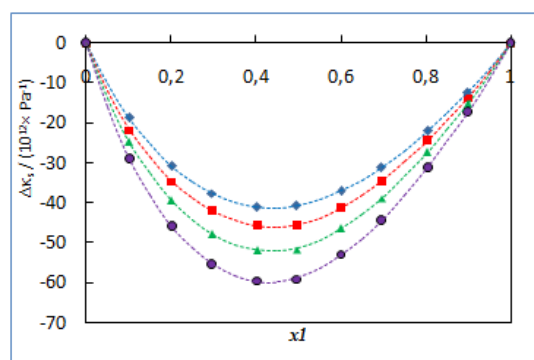


Figure 1.14 (d)

Figure 1.14 – Variation de La déviation en compression isentropique du système binaire : (a){22EEE (1) + 1-propanol (2)}, (b){22EEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {22EEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {22EEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 22EEE à 293,15 K (♦); 303,15 K (■); 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (–) les valeurs calculées en utilisant l'équation *Redlich-Kister*.

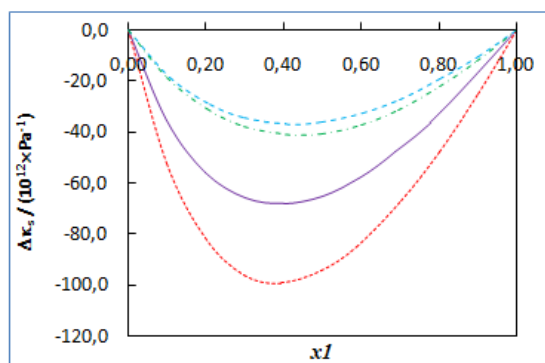


Figure I.15 (a)

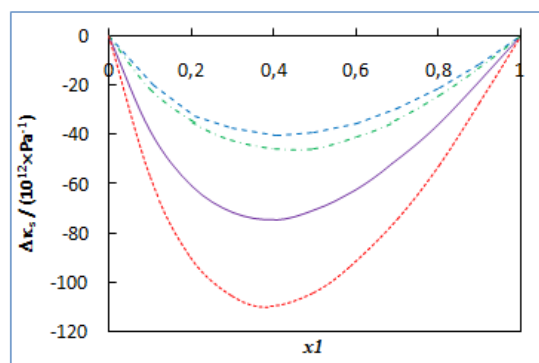


Figure I.15 (b)

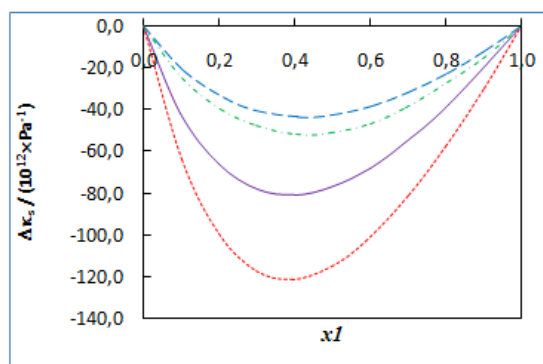


Figure I.15(c)

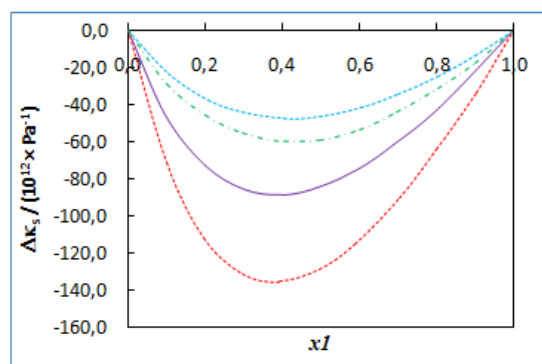


Figure I.15(d)

Figure 1.15 – Variation de la déviation en compression isentropique du système binaire : {22EEE (1) + 1-propanol (2)} (—). {22EEE (1) + 2-propanol (2)} (· · ·). {22EEE (1) + 1-butanol (2)} (- - -) et {22EEE (1) + 2-butanol (2)} (- · -) en fonction de la fraction molaire en 22EEE à : (a) 293,15 K ; (b) 303,15 K ; (c) 313,15 K et (d) 323,15 K.

1.4.2.3 Déviation de l'indice de réfraction

La déviation de l'indice de réfraction, Δn_D , a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta n_D = n_D - x_1 n_{D_1} - n_{D_2} \quad (1.4)$$

Où n_{D_1} et n_{D_2} sont l'indice de réfraction des composés purs 1 et 2 et n_D est l'indice de réfraction des mélanges.

a) Systèmes contenant le MIBK : Les résultats de l'indice de réfraction n_D pour les systèmes binaires (MIBK + DMSO, acétone, acétonitrile ou cyclohexane) à 293,15, 303,15 et 313,15 K sont donnés dans le Tableau 1.3. Les valeurs calculées la déviation de l'indice de réfraction Δn_D sont rassemblées dans le Tableau 1.6, et représentées graphiquement sur les courbes de la Figure 1.16 (a-d). On peut remarquer d'après la Figure 1.16 (a-d) que les valeurs de la déviation de l'indice de réfraction, Δn_D sont positives pour les systèmes binaires (MIBK + acétone ou acétonitrile) et

1.4 Résultats et discussion

négatives pour les systèmes binaires (MIBK + DMSO ou cyclohexane) sur toute la gamme de composition et dans tout l'intervalle de température.

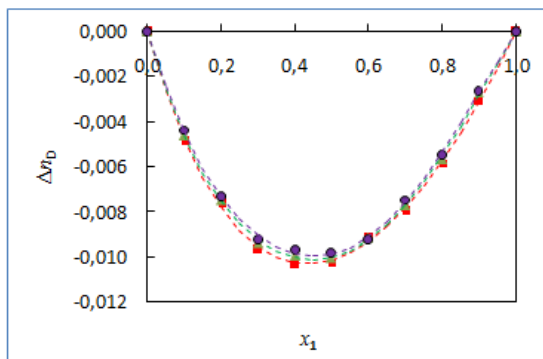


Figure I.16(a)

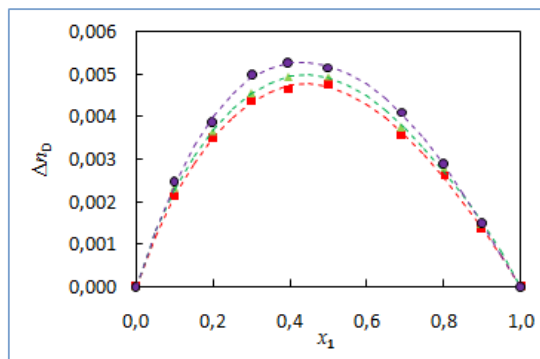


Figure I.16 (b)

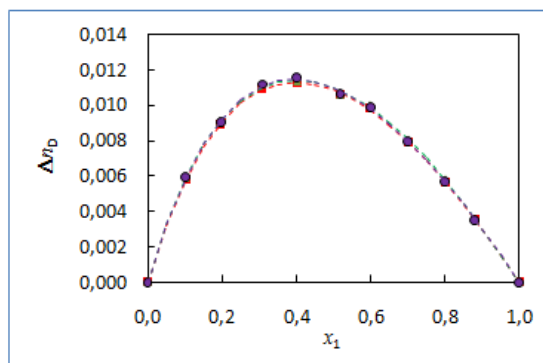


Figure I.16 (c)

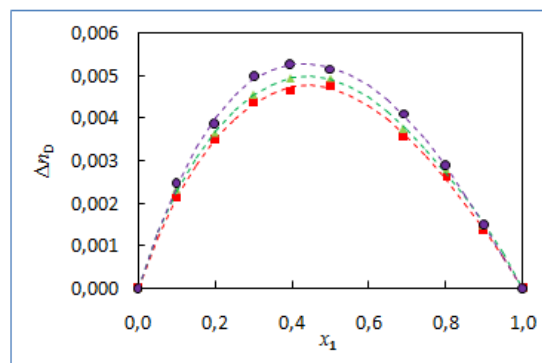


Figure I.16 (d)

Figure 1.16 – Variation de La déviation de l'indice de réfraction du système binaire : (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK(1) + acetone (2)}, (c) {MIBK (1) + acetonitrile (2)} et (d) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} en fonction de la fraction molaire en MIBK à 293,15 K (■), 303,15 K (▲), et 313,15 K (●) et (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation de *Redlich-Kister*.

b) Systèmes contenant le 22EEE : Les résultats de la déviation en indice de réfraction par rapport à la fraction molaire en 22EEE à (293,15, 303,15, 313,15, 313,15 et 323,15) K sont donnés dans le Tableau 1.8 et affichés dans les courbes de la Figure 1.17 (a-d). On observe que les valeurs de Δn_D sont positives pour les systèmes { 22EEE + 1-propanol, 2-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol } et sur tout l'intervalle de température. D'après la Figure 1.18, on peut voir que les valeurs varient dans l'ordre suivant : { 22EEE + 2-propanol } ($\Delta n_D = 0,0086 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ à $x_1 = 0,3934$) > { 22EEE + 1-propanol } > { 22EEE + 1-butanol } > { 22EEE + 2-butanol }.

En général, les valeurs de la déviation en indice de réfraction Δn_D augmentent lorsque la température augmente à une composition donnée pour tous les systèmes, alors que l'effet de la température sur Δn_D pour le système {22EEE (1) + 1-butanol (2)} n'est pas observé.

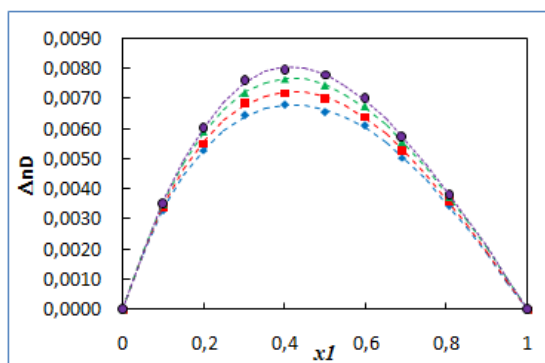


Figure I.17 (a)

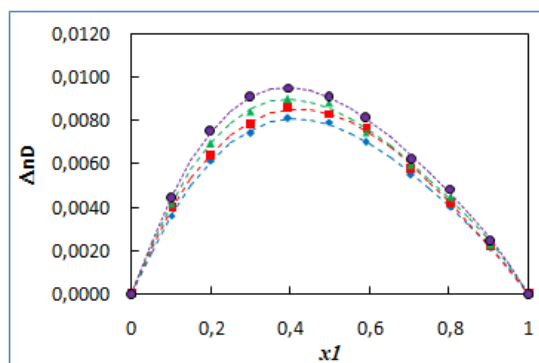


Figure I.17 (b)

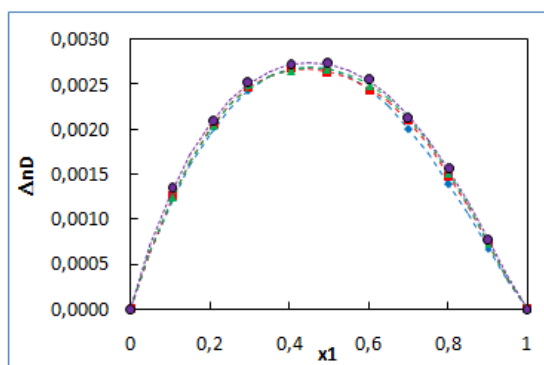


Figure I.17 (c)

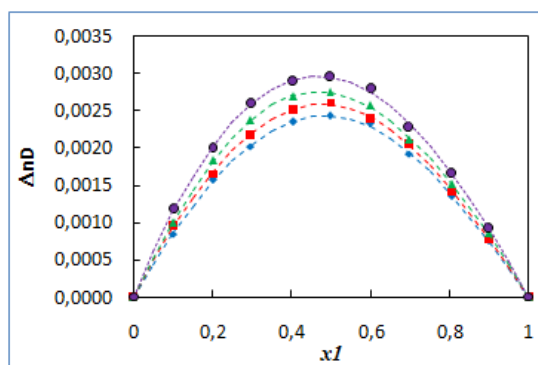


Figure I.17 (d)

Figure 1.17 – Variation de La déviation de l'indice de réfraction du système binaire : (a){22EEE (1) + 1-propanol (2)}, (b){22EEE (1) + 2-propanol (2)}, (c) {22EEE (1) + 1-butanol (2)} et (d) {22EEE (1) + 2-butanol (2)} en fonction de la fraction molaire en 22EEE à 293,15 K (◆); 303,15 K (■); 313,15 K (▲) et 323,15 K (●). (-) les valeurs calculées en utilisant l'équation *Redlich-Kister*.

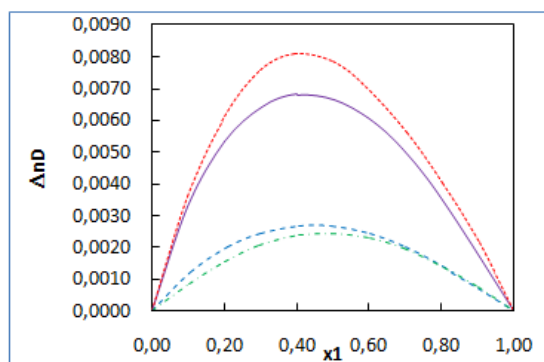


Figure I.18 (a)

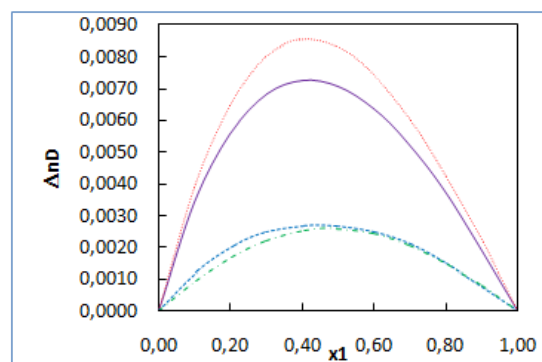


Figure I.18 (b)

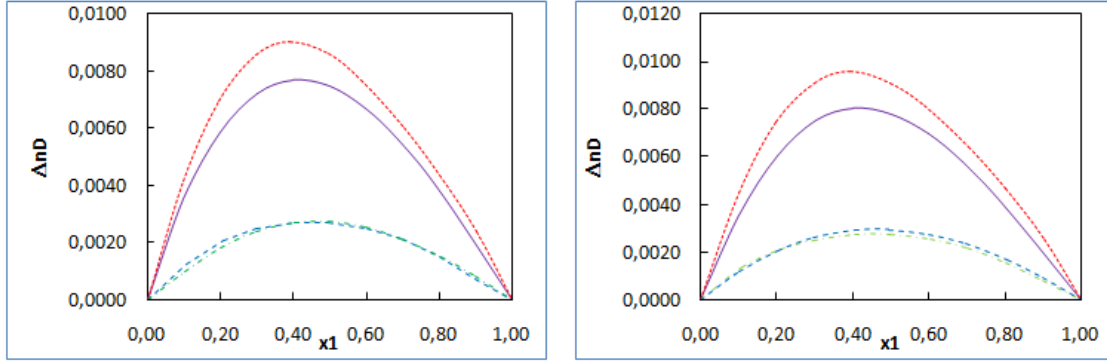


Figure 1.18 (c)

Figure 1.18(d)

Figure 1.18 – Variation de La déviation de l'indice de réfraction du système binaire : {22EEE (1) + 1-propanol (2)} (—). {22EEE (1) + 2-propanol (2)} (···). {22EEE (1) + 1-butanol (2)} (---) et {22EEE (1) + 2-butanol (2)} (-·-) en fonction de la fraction molaire en 22EEE à : (a) 293,15 K ; (b) 303,15 K ; (c) 313,15 K et (d) 323,15 K.

1.4.3 Corrélation des propriétés dérivées

Les propriétés expérimentales d'excès/déviations pour les trois séries de système binaire MIBK ; 2,5-DMF et 22EEE à (293,15 - 323,15) K ont été corrélées à l'aide de l'équation Redlich-Kister (1.5).

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (1.5)$$

Où X est le volume molaire d'excès, la déviation en compression isentropique ou la déviation des indices de réfraction. Les valeurs des paramètres d'ajustement A_i ont été évaluées selon la méthode des moindres carrés. Ces résultats sont résumés dans les Tableaux 1.9 ; 1.10 et 1.11, ainsi que les écarts-types correspondants, σ , pour la corrélation déterminée à l'aide de l'équation (1.6).

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{exp} - X_{calc})^2}{(N - k)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et k est le nombre de coefficients utilisés dans l'équation Redlich-Kister. Les valeurs V_m^E , $\Delta\kappa_s$ et Δn_D ainsi que les tracés du modèle de Redlich-Kister sont représentés respectivement dans les Figures : 1.7 (a-d), 1.9 (a-d) ; 1.10 (a-d) ; 1.12 (a-d) ; 1.13 (a-d), 1.14 (a-d) ; 1.16 (a-d) et 1.17. Les déviations standard entre les données expérimentales et celles calculées à l'aide de l'équation de Redlich-Kister sont également indiqués dans les Tableaux 1.9 ; 1.10 et 1.11, et montrent des valeurs très faibles à la fois pour le volume molaire d'excès, la déviation en compression isentropique et pour la déviation de l'indice de réfraction aux températures étudiées pour tous les systèmes. On peut déduire que l'équation de Redlich-Kister nous a permis de calculer avec une très bonne exactitude les volumes molaires d'excès V_m^E , les déviations

en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ et les déviations des indices de réfraction Δn_D .

1.5 Conclusion

La densité ρ , la vitesse du son u et l'indice de réfraction n_D de tous les systèmes binaires contenant soit le MIBK, 2,5-DMF ou le 22EEE dans différents solvants, ont été mesurés dans un intervalle de température compris entre 293,15 K et 323,15 K par pas de 10 K et à pression atmosphérique, en utilisant un densimétrie à tube vibrant DSA 5000 (Anton Paar) et un refractomètre numérique Abbe mat 300 (Anton Paar).

Les grandeurs d'excès tels que le volume molaire d'excès V_m^E , la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ et la déviation de indice de réfraction Δn_D ont été calculés en faisant appel à l'équation de Redlich-Kister. On peut déduire que l'équation de Redlich-Kister nous a permis de calculer avec une très bonne exactitude les propriétés dérivées de tous les mélanges étudiés dans la présente thèse.

La thermodynamique des équilibres liquide-vapeur pourra conduire à une meilleure compréhension du comportement de ces systèmes surtout en présence de plusieurs groupements hydroxyles. Ceci constitue le détail du chapitre deux de cette thèse.

1.5 Conclusion

Tableau 1.2 – Comparaison des valeurs expérimentales de densité ρ , de vitesse du son u et de l'indice de réfraction des corps purs aux différentes températures 283,15 K, 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$.

Composes	$T(K)$	$\rho(10^3.Kgm^{-3})$		$u(m.s^{-1})$		n_D	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
MIBK	283,15	0,809940	0,8098[1]	1252,40	-	1,400580	1,40061[1]
	293,15	0,800826	0,8008[2]	1212,25	-	1,395930	1,39591[1]
	303,15	0,791633	0,79163[3]	1171,37	1172[4]	1,391240	1,39122[1]
	313,15	0,782367	0,7823[5]	1131,36	1138,00[6]	1,386450	1,38648[1]
Acetone	283,15	0,801349	0,8000[7]	1228,90	-	1,364310	-
	293,15	0,790032	-	1184,26	-	1,358550	-
	303,15	0,778545	0,77870[8]	1139,38	1100,58[9]	1,353240	1,3540[10]
	313,15	0,766864	0,76703[8]	1094,61	-	1,347890	-
Acetonitrile	283,15	0,792689	-	1339,53	-	1,350790	-
	293,15	0,781972	-	1299,70	-	1,343880	-
	303,15	0,771128	0,77125[11]	1258,76	1258,99[12]	1,339050	1,3391[13]
	313,15	0,760176	0,760231[12]	1218,38	1219,27[12]	1,334190	-
Cyclohexane	283,15	0,787861	0,78779 [14]	1329,60	-	1,431710	-
	293,15	0,778536	0,77853 [14]	1279,47	-	1,426330	-
	303,15	0,769097	0,7691[9]	1230,05	1229,1[15]	1,420890	1,42088[10]
	313,15	0,759546	0,75965[16]	1181,83	-	1,415410	-
DMSO	293,15	1,100397	1,100401[15]	1504,70	-	1,479520	1,4793[15]
	303,15	1,090373	1,090423[15]	1470,98	1470[17]	1,475100	1,4751[15]
	313,15	1,080349	1,0803[18]	1437,38	1445,56[17]	1,470430	1,4707[15]
2,5- DMF	293,15	0,901021	0,901016[19]	1214,29	-	1,441570	-
	298,15	0,895645	0,89654 [20]	1193,12	-	1,438890	-

2,5- DMF	303,15	0,890226	0,890220[19]	1171,18	-	1,436090	-
	313,15	0,879294	0,879290[19]	1128,36	-	1,430640	-
	323,15	0,868218	0,868221[19]	1086,00	-	1,425030	-
FA	293,15	1,133124	1,13226[21]	1465,86	1466,1[16]	1,487480	-
	298,15	1,128499	1,1260[22]	1449,78	-	1,485380	-
	303,15	1,123851	1,1238[22]	1433,63	1433,6[16]	1,483240	-
	313,15	1,114494	1,11363[21]	1401,68	1401,7[16]	1,479080	-
	323,15	1,105038	-	1370,02	-	1,475020	-
1- butanol	293,15	0,810120	0,8098[23]	1258,59	1257,66[24]	1,399230	-
	298,15	0,806298	0,80607[25]	1241,78	1240,3[26]	1,397260	-
	303,15	0,802446	0,802407[27]	1224,92	1224,0[28]	1,395280	-
	313,15	0,794639	0,7946[29]	1191,55	1190,2[30]	1,391330	-
	323,15	0,786664	0,7864[23]	1158,41	1156,5[31]	1,387250	-
2-butanol	293,15	0,806420	0,8063[31]	1229,78	1230[28]	1,397340	-
	298,15	0,802307	0,80235[32]	1211,98	1212,1[31]	1,395240	-
	303,15	0,798117	0,7980[31]	1193,93	1194[31]	1,393080	-
	313,15	0,789437	0,7893[31]	1157,54	1157,6[31]	1,388620	-
	323,15	0,780336	0,7802[31]	1120,54	1120,6[31]	1,383990	-
MIBK	293,15	0,800623	0,8007[33]	1211,30	1212,3[34]	1,395840	-
	298,15	0,796037	0,79594[32]	1191,19	-	1,393490	-
	303,15	0,791435	0,7913[35]	1171,02	1171,4[34]	1,391150	-
	313,15	0,782167	0,7822[33]	1131,09	1131,4[34]	1,386450	-
	323,15	0,772812	-	1091,59	-	1,381690	-
22EEE	293,15	0,987497	0,987876[36]	1392,66	1392,35[36]	1,427410	-
	298,15	0,983059	0,983336[36]	1375,44	1374,35[36]	1,425420	1,4254[37]

1.5 Conclusion

22EEE	303,15	0,978598	0,978788[36]	1357,47	1356,60[36]	1,423440	-
	313,15	0,969649	-	1322,51	-	1,419420	-
	323,15	0,960644	-	1287,93	-	1,415370	-
1-propanol	293,15	0,803789	0,8036[38]	1224,28	-	1,385120	1,3852[39]
	298,15	0,799780	0,79975[40]	1207,27	1207,2[41]	1,383120	1,38307[42]
	303,15	0,795733	0,79561[43]	1189,89	1192,6[44]	1,381150	1,3811[39]
	313,15	0,787540	0,78740[38]	1156,04	1160,2[44]	1,377150	1,3774 [45]
	323,15	0,779160	0,7791[38]	1122,47	-	1,373050	1,3732[45]
2-propanol	293,15	0,785326	0,78535[46]	1157,80	-	1,377110	1,378[47]
	298,15	0,781111	0,78116[48]	1140,16	1145,5[44]	1,375170	1,37515[48]
	303,15	0,776836	0,77680[49]	1122,62	1126,3[44]	1,372910	-
	313,15	0,768038	0,76800[49]	1087,42	1091,3[44]	1,368590	-
	323,15	0,758858	0,75930[49]	1051,82	-	1,364060	-
1-butanol	293,15	0,809963	0,8098[38]	1258,41	1257,66[50]	1,399260	1,3992[51]
	298,15	0,806146	0,8060[38]	1241,79	1241,0[52]	1,397280	1,3972[39]
	303,15	0,802293	0,8021[38]	1225,01	1224[25]	1,395280	1,3953[39]
	313,15	0,794451	0,7943[38]	1191,82	1190[25]	1,391350	1,3908[45]
	323,15	0,786540	0,7864[38]	1158,69	1157,19[50]	1,387030	1,3867[45]
2-butanol	293,15	0,806467	0,80648[53]	1230,14	1230,1 [54]	1,397490	1,3971[51]
	298,15	0,802351	0,80241[55]	1212,08	1212,1 [54]	1,395400	1,3954[56]
	303,15	0,798152	0,7980 [54]	1194,05	1194 [54]	1,393050	1,3928[51]
	313,15	0,789472	0,78941[52]	1157,66	1157,5[55]	1,388820	1,3890[51]
	323,15	0,780374	0,7802 [54]	1120,67	1120,6 [54]	1,383900	-

- | | |
|--|---------------------------------------|
| (1). [Riggio et al., 1981] | (29). [Krishna et al., 2009] |
| (2). [Weissberger et al., 1955] | (30). [Zorębski et al., 2014] |
| (3). [Karr et al., 1951] | (31). [Jiménez et al., 2000] |
| (4). [Lee and Chuang, 1997] | (32). [Guan et al., 2017] |
| (5). [J.A.Riddic and W.B.Bungero., 1970] | (33). [Joshi et al., 2009] |
| (6). [Tiwari et al., 1996] | (34). [Naorem and Suri, 1991] |
| (7). [Fuge et al., 1952] | (35). [Bravo-Sanchez et al., 2010] |
| (8). [Kurmanadharao et al., 1957] | (36). [Mozo et al., 2007] |
| (9). [Kalali et al., 1991] | (37). [Riddick et al., 1986] |
| (10). [Nikam et al., 1998] | (38). [Mokhtarani et al., 2009] |
| (11). [Fan et al., 2016] | (39). [Jiménez et al., 2001] |
| (12). [Silva et al., 2009] | (40). [Resa et al., 2006] |
| (13). [TRC, 2003] | (41). [Gurung et al., 2006] |
| (14). [Takagi et al., 2002] | (42). [Orge et al., 1997] |
| (15). [Bicknell et al., 1982] | (43). [Pikkarainen, 1987] |
| (16). [Timmerman, 1959] | (44). [Ali et al., 2005] |
| (17). [Govinda et al., 2011] | (45). [Ortega, 1982] |
| (18). [Warminska and Grzybkowski, 2010] | (46). [Pang et al., 2007] |
| (19). [Iglesias et al., 1996] | (47). [Gupta et al., 2003] |
| (20). [Mejía et al., 2013] | (48). [Ku et al., 2008] |
| (21). [TRC, 2004] | (49). [Lee and Lin, 1995] |
| (22). [Bicknell et al., 1982] | (50). [Wilson and Bradley, 1964] |
| (23). [Zaoui-Djelloul-Daouadji et al., 2015] | (51). [Farhan et al., 2010] |
| (24). [De Almeida et al., 2012] | (52). [Giner et al., 2003] |
| (25). [Rodriguez et al., 2001] | (53). [Troncoso et al., 2000] |
| (26). [Kijevcanin et al., 2011] | (54). [Outcalt et al., 2010] |
| (27). [Resa et al., 2004] | (55). [Valen et al., 2002] |
| (28). [Laavi et al., 2012] | (56). [Francesconi and Comelli, 1996] |

1.5 Conclusion

Tableau 1.3 – Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son u , l'indice de réfraction et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires {MIBK (1) + DMSO (2), acetone (2), acetonitrile (2), ou cyclohexane (2)} aux différentes températures 283,15 K, 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$.

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
T=293,15K					
MIBK (1) +DMSO (2)	0,0000	1,100397	1504,70	401	1,479520
	0,1002	1,052417	1453,77	450	1,466290
	0,2004	1,010281	1409,21	498	1,455020
	0,3004	0,973292	1371,91	546	1,445310
	0,4007	0,940252	1338,72	593	1,435760
	0,4982	0,911638	1311,83	637	1,427850
	0,5999	0,884626	1287,07	682	1,420270
	0,6992	0,860889	1266,14	725	1,413130
	0,7995	0,838975	1246,50	767	1,406890
	0,8981	0,819392	1229,31	808	1,401410
	1,0000	0,800826	1212,25	850	1,395930
T=303,15 K					
MIBK (1) +DMSO (2)	0,0000	1,090373	1470,98	424	1,475100
	0,1002	1,042543	1418,85	476	1,462100
	0,2004	1,000560	1373,78	530	1,450740
	0,3004	0,963697	1335,97	581	1,440380
	0,4007	0,930769	1302,85	633	1,431090
	0,4982	0,902236	1275,28	682	1,423090
	0,5999	0,875293	1249,79	731	1,415380
	0,6992	0,851609	1227,85	779	1,408610

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
	0,7995	0,829737	1207,48	827	1,402370
	0,8981	0,810180	1189,18	873	1,396700
	1,0000	0,791633	1171,37	921	1,391240
T=313,15 K					
MIBK (1) + DMSO (2)	0,0000	1,080349	1437,38	448	1,470430
	0,1002	1,032678	1384,72	505	1,457650
	0,2004	0,990834	1339,18	563	1,446330
	0,3004	0,954089	1300,84	619	1,436030
	0,4007	0,921254	1267,13	676	1,426960
	0,4982	0,892795	1238,91	730	1,418840
	0,5999	0,865913	1212,71	785	1,410820
	0,6992	0,842274	1190,04	838	1,404150
	0,7995	0,820439	1168,93	892	1,397770
	0,8981	0,800903	1149,91	944	1,392450
	1,0000	0,782367	1131,36	999	1,386530
T=283,15 K					
MIBK (1) + Acetone (2)	0,0000	0,801558	1229,14	826	1,364310
	0,1004	0,802361	1229,29	825	1,369630
	0,1992	0,803306	1230,72	822	1,374590
	0,3012	0,804240	1232,57	818	1,379170
	0,3960	0,805103	1234,69	815	1,383110
	0,5005	0,805976	1237,31	810	1,387010
	0,6042	0,806842	1240,06	806	1,390380
	0,6912	0,807570	1242,75	802	1,393270

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
	0,7996	0,808409	1245,93	797	1,396170
	0,8992	0,809146	1249,15	792	1,398250
	1,0000	0,809944	1252,40	787	1,400580
T=293,15 K					
MIBK(1) + Acetone(2)	0,0000	0,790252	1185,09	901	1,358580
	0,1004	0,791389	1185,66	899	1,364440
	0,1992	0,792619	1186,79	896	1,369540
	0,3012	0,793833	1189,18	891	1,374330
	0,3960	0,794928	1191,80	886	1,378080
	0,5005	0,796026	1194,82	880	1,382020
	0,6042	0,797102	1198,60	873	1,385440
	0,6912	0,797983	1201,07	869	1,387960
	0,7996	0,799003	1205,19	862	1,390960
	0,8992	0,799886	1208,04	857	1,393540
	1,0000	0,800826	1212,25	850	1,395930
T=303,15 K					
MIBK (1) + Acetone (2)	0,0000	0,778754	1139,73	989	1,353240
	0,1004	0,780248	1140,93	985	1,359370
	0,1992	0,781802	1142,97	979	1,364570
	0,3012	0,783301	1145,86	972	1,369370
	0,3960	0,784639	1148,95	965	1,373310
	0,5005	0,785972	1152,42	958	1,377410
	0,6042	0,787253	1156,25	950	1,380650
	0,6912	0,788307	1159,47	944	1,383260

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
	0,7996	0,789509	1163,60	935	1,386360
	0,8992	0,790555	1167,19	929	1,388900
	1,0000	0,791633	1171,37	921	1,391240
T=313,15K					
MIBK (1) + Acetone (2)	0,0000	0,767075	1094,98	1087	1,347890
	0,1004	0,768938	1096,76	1081	1,354240
	0,1992	0,770827	1099,43	1073	1,359590
	0,3012	0,772625	1102,86	1064	1,364530
	0,3960	0,774217	1106,43	1055	1,368460
	0,5005	0,775794	1110,40	1045	1,372440
	0,6042	0,777300	1114,68	1035	1,375910
	0,6912	0,778528	1118,32	1027	1,378690
	0,7996	0,779927	1122,87	1017	1,381490
	0,8992	0,781138	1126,86	1008	1,384130
	1,0000	0,782367	1131,36	999	1,386530
T=283,15 K					
MIBK (1) + Acetonitrile (2)	0,0000	0,792689	1339,53	703	1,349180
	0,1020	0,796818	1321,91	718	1,359950
	0,1961	0,799737	1308,89	730	1,368440
	0,3082	0,802381	1295,92	742	1,376320
	0,4019	0,804126	1287,22	751	1,380880
	0,5188	0,805894	1278,04	760	1,387230
	0,6001	0,806865	1272,59	765	1,390600
	0,7014	0,807857	1266,58	772	1,394050

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
	0,8008	0,808674	1261,16	777	1,396030
	0,8801	0,809205	1257,53	781	1,398080
	1,0000	0,809944	1252,40	787	1,400580
T=293,15 K					
MIBK (1) + Acetonitrile (2)	0,0000	0,781972	1299,70	757	1,343880
	0,1020	0,786400	1280,35	776	1,354970
	0,1961	0,789554	1267,58	788	1,363000
	0,3082	0,792437	1255,21	801	1,370840
	0,4019	0,794344	1245,90	811	1,376060
	0,5188	0,796290	1237,36	820	1,381460
	0,6001	0,797365	1231,37	827	1,384930
	0,7014	0,798471	1225,40	834	1,388250
	0,8008	0,799395	1220,77	839	1,391200
	0,8801	0,799988	1216,55	845	1,393230
	1,0000	0,800826	1212,25	850	1,395930
T=303,15 K					
MIBK (1) + Acetonitrile (2)	0,0000	0,771130	1258,76	818	1,339050
	0,1020	0,775880	1239,92	838	1,350250
	0,1961	0,779270	1226,34	853	1,358360
	0,3082	0,782390	1213,50	868	1,366320
	0,4019	0,784470	1204,64	878	1,371370
	0,5188	0,786590	1195,80	889	1,376720
	0,6001	0,787780	1190,32	896	1,380360
	0,7014	0,789010	1184,49	903	1,383750

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
	0,8008	0,790030	1179,63	910	1,386610
	0,8801	0,790710	1175,90	915	1,388500
	1,0000	0,791630	1171,37	921	1,391240
T=313,15 K					
MIBK (1) + Acetonitrile (2)	0,0000	0,760176	1218,38	886	1,334160
	0,1020	0,765237	1199,11	909	1,345430
	0,1961	0,768872	1185,38	926	1,353470
	0,3082	0,772213	1172,51	942	1,361490
	0,4019	0,774490	1163,75	953	1,366740
	0,5188	0,776798	1155,02	965	1,371930
	0,6001	0,778104	1149,69	972	1,375430
	0,7014	0,779459	1144,03	980	1,378850
	0,8008	0,780587	1139,31	987	1,381800
	0,8801	0,781341	1135,74	992	1,383770
	1,0000	0,782367	1131,36	999	1,386450
T=283,15 K					
MIBK (1) + Cyclohexane (2)	0,0000	0,787861	1329,60	718	1,431710
	0,0978	0,787854	1309,58	740	1,426830
	0,1984	0,788864	1294,40	757	1,422370
	0,3014	0,790527	1282,63	769	1,418480
	0,4007	0,792548	1273,45	778	1,415180
	0,5023	0,794933	1266,31	784	1,412010
	0,6028	0,797597	1260,80	789	1,409070
	0,7038	0,800529	1256,76	791	1,406480

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
	0,8062	0,803528	1254,17	791	1,404340
	0,9004	0,806516	1252,52	790	1,402420
	1,0000	0,809944	1252,40	787	1,400580
T=293,15 K					
MIBK (1) + Cyclohexane (2)	0,0000	0,778536	1279,47	785	1,426330
	0,0978	0,778493	1260,70	808	1,421430
	0,1984	0,779495	1246,90	825	1,417160
	0,3014	0,781168	1236,17	838	1,413330
	0,4007	0,783221	1228,76	846	1,410070
	0,5023	0,785636	1222,03	852	1,406910
	0,6028	0,788340	1217,40	856	1,404160
	0,7038	0,791304	1214,20	857	1,401780
	0,8062	0,794339	1212,10	857	1,399320
	0,9004	0,797364	1211,33	855	1,397650
	1,0000	0,800826	1212,25	850	1,395930
T=303,15 K					
MIBK(1) + Cyclohexane(2)	0,0000	0,769100	1230,05	859	1,420890
	0,0978	0,769040	1212,62	884	1,416030
	0,1984	0,770030	1199,99	902	1,411720
	0,3014	0,771720	1190,31	915	1,407960
	0,4007	0,773800	1183,46	923	1,404870
	0,5023	0,776260	1178,01	928	1,401820
	0,6028	0,778990	1174,21	931	1,399220
	0,7038	0,782000	1171,77	931	1,396890

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
	0,8062	0,785080	1170,37	930	1,394570
	0,9004	0,788140	1170,22	927	1,392930
	1,0000	0,791630	1171,37	921	1,391240
T=313,15 K					
MIBK (1) + Cyclohexane (2)	0,0000	0,759546	1181,83	943	1,415410
	0,0978	0,759477	1165,58	969	1,410550
	0,1984	0,760474	1153,97	987	1,406390
	0,3014	0,762185	1145,25	1000	1,402700
	0,4007	0,764287	1139,24	1008	1,399350
	0,5023	0,766782	1134,63	1013	1,396810
	0,6028	0,769561	1131,61	1015	1,394240
	0,7038	0,772609	1129,90	1014	1,391970
	0,8062	0,775734	1129,21	1011	1,389870
	0,9004	0,778836	1129,64	1006	1,388020
	1,0000	0,782367	1131,36	999	1,386450

1.5 Conclusion

Tableau 1.4 – Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son u , l'indice de réfraction et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires {2,5-DMF (1) + FA (2), MIBK (2), 1-butanol (2), ou 2-butanol (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$.

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
T= 293,15 K				
2,5-DMF (1) + FA (2)	0,0000	1,133124	1465,86	410,71
	0,0996	1,107036	1430,01	441,73
	0,1996	1,081006	1395,20	475,22
	0,2964	1,056607	1363,40	509,14
	0,4031	1,030625	1331,17	547,56
	0,4954	1,008829	1305,85	581,29
	0,5973	0,985491	1280,52	618,83
	0,7022	0,962365	1258,39	656,19
	0,7916	0,943177	1242,28	687,02
	0,9004	0,920756	1226,55	721,91
	1,0000	0,901021	1214,29	752,70
T= 303,15K				
2,5-DMF (1) + FA (2)	0,0000	1,123851	1433,63	432,93
	0,0996	1,097601	1396,85	466,93
	0,1996	1,071402	1361,06	503,84
	0,2964	1,046828	1328,31	541,41
	0,4031	1,020662	1295,10	584,13
	0,4954	0,998712	1268,95	621,83
	0,5973	0,975207	1242,70	664,00
	0,7022	0,951918	1219,62	706,24

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
	0,7916	0,932591	1202,65	741,36
	0,9004	0,910018	1185,72	781,60
	1,0000	0,890226	1171,18	818,94
T= 313,15 K				
2,5-DMF (1) + FA (2)	0,0000	1,114494	1401,68	456,69
	0,0996	1,088059	1363,91	494,06
	0,1996	1,061680	1327,14	534,78
	0,2964	1,036939	1293,52	576,37
	0,4031	1,011057	1259,31	623,68
	0,4954	0,988456	1232,32	666,19
	0,5973	0,964803	1205,25	713,52
	0,7022	0,941348	1181,24	761,33
	0,7916	0,921870	1163,31	801,57
	0,9004	0,899137	1145,02	848,30
	1,0000	0,879294	1128,36	893,24
T= 323,15 K				
2,5-DMF (1) + FA (2)	0,0000	1,105038	1370,02	482,14
	0,0996	1,078398	1331,29	523,21
	0,1996	1,051833	1293,57	568,16
	0,2964	1,026907	1259,07	614,28
	0,4031	1,000347	1223,90	667,36
	0,4954	0,978058	1196,11	714,65
	0,5973	0,954230	1168,18	767,94
	0,7022	0,930594	1143,20	822,23

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
	0,7916	0,911016	1124,41	868,21
	0,9004	0,888107	1104,58	922,87
	1,0000	0,868218	1086,00	976,59
T= 293,15 K				
2,5-DMF (1) + MIBK (2)	0,0000	0,800623	1211,30	851,27
	0,1015	0,810030	1213,24	838,70
	0,2002	0,819349	1214,82	827,00
	0,3044	0,829372	1216,29	815,04
	0,3976	0,838466	1217,17	805,03
	0,5000	0,848573	1217,49	795,02
	0,6004	0,858636	1217,52	785,67
	0,6779	0,866800	1217,53	778,25
	0,7885	0,878240	1216,58	769,32
	0,8536	0,885087	1215,95	764,16
	0,9276	0,892974	1214,81	758,83
	1,0000	0,901021	1214,29	752,70
T= 303,15 K				
2,5-DMF (1) + MIBK (2)	0,0000	0,791435	1171,02	921,42
	0,1015	0,800688	1172,60	908,32
	0,2002	0,809851	1173,80	896,20
	0,3044	0,819705	1174,89	883,79
	0,3976	0,828645	1175,47	873,39
	0,5000	0,838588	1175,45	863,06
	0,6004	0,848479	1175,16	853,42

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
	0,6779	0,856515	1175,00	845,65
	0,7885	0,867775	1173,81	836,37
	0,8536	0,874517	1173,05	831,00
	0,9276	0,882285	1171,81	825,42
	1,0000	0,890226	1171,18	818,94
T= 313,15 K				
2,5-DMF (1) + MIBK (2)	0,0000	0,782167	1131,09	999,32
	0,1015	0,791260	1132,23	985,85
	0,2002	0,800260	1133,08	973,30
	0,3044	0,809940	1133,76	960,51
	0,3976	0,818730	1134,02	949,77
	0,5000	0,828495	1133,68	939,14
	0,6004	0,838210	1133,10	929,20
	0,6779	0,846120	1132,73	921,12
	0,7885	0,857190	1131,28	911,56
	0,8536	0,863818	1130,38	906,00
	0,9276	0,871467	1129,07	900,13
	1,0000	0,879290	1128,36	893,24
T= 323,15 K				
2,5-DMF (1) + MIBK (2)	0,0000	0,772812	1091,59	1085,94
	0,1015	0,781737	1092,32	1072,11
	0,2002	0,790573	1092,83	1059,14
	0,3044	0,800075	1093,09	1046,06
	0,3976	0,808698	1093,04	1035,00

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
2,5-DMF (1) + MIBK (2)	0,5000	0,818281	1092,37	1024,14
	0,6004	0,827820	1091,48	1013,99
	0,6779	0,835594	1090,93	1005,57
	0,7885	0,846465	1089,23	995,75
	0,8536	0,852984	1088,19	990,03
	0,9276	0,860505	1086,82	983,86
	1,0000	0,868218	1086,00	976,59
T= 293,15 K				
2,5-DMF(1) + 1-butanol(2)	0,0000	0,810120	1258,59	779,26
	0,1053	0,821044	1248,38	781,52
	0,2013	0,830566	1239,58	783,57
	0,3027	0,840209	1231,12	785,26
	0,3969	0,848887	1223,91	786,41
	0,5099	0,858995	1216,60	786,53
	0,6051	0,867184	1211,43	785,76
	0,6947	0,874800	1207,97	783,39
	0,7944	0,883160	1206,04	778,46
	0,8938	0,891442	1207,37	769,53
	1,0000	0,901021	1214,29	752,70
T= 303,15 K				
	0,0000	0,802446	1224,92	830,56
	0,1053	0,812914	1213,20	835,78
	0,2013	0,822049	1203,30	840,15
	0,3027	0,831299	1193,73	844,17

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$
2,5-DMF(1) + 1-butanol(2)	0,3969	0,839634	1185,62	847,26
	0,5099	0,849361	1177,36	849,35
	0,6051	0,857257	1171,56	849,88
	0,6947	0,864621	1167,57	848,42
	0,7944	0,872721	1165,18	843,99
	0,8938	0,880776	1166,05	835,03
	1,0000	0,890226	1171,18	818,94
T= 313,15 K				
2,5-DMF(1) + 1-butanol(2)	0,0000	0,794639	1191,55	886,35
	0,1053	0,804640	1178,36	895,04
	0,2013	0,813370	1167,27	902,33
	0,3027	0,822220	1156,61	909,15
	0,3969	0,830210	1147,63	914,55
	0,5099	0,839550	1138,47	918,99
	0,6051	0,847150	1132,06	921,08
	0,6947	0,854270	1127,61	920,64
	0,7944	0,862110	1124,75	916,90
	0,8938	0,869950	1125,14	908,02
	1,0000	0,879290	1128,36	893,24
T= 323,15 K				
	0,0000	0,786664	1158,41	947,30
	0,2013	0,804502	1131,56	970,77
	0,3027	0,812946	1119,86	980,87
	0,3969	0,820587	1110,06	988,97

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
2,5-DMF(1)+1-butanol(2)	0,5099	0,829549	1100,06	996,15
	0,6051	0,836858	1093,07	1000,12
	0,6947	0,843722	1088,15	1000,97
	0,7944	0,851317	1084,82	998,14
	0,8938	0,858950	1084,57	989,73
	1,0000	0,868218	1086,00	976,59
T= 293,15 K				
2,5-DMF(1) + 2-butanol(2)	0,0000	0,806420	1229,78	819,94
	0,1033	0,816742	1220,66	821,72
	0,1972	0,825794	1213,34	822,55
	0,2955	0,835031	1206,70	822,43
	0,3920	0,843995	1201,74	820,43
	0,5124	0,854980	1197,41	815,75
	0,5938	0,862420	1196,04	810,57
	0,6860	0,870893	1196,34	802,28
	0,7963	0,880999	1198,96	789,61
	0,8957	0,890204	1204,43	774,37
	1,0000	0,901021	1214,29	752,70
T= 303,15 K				
2,5-DMF(1)+2-butanol(2)	0,0000	0,798117	1193,93	878,97
	0,1033	0,807911	1183,32	883,96
	0,1972	0,816557	1174,94	887,12
	0,2955	0,825436	1167,47	888,84
	0,3920	0,834104	1161,93	888,01

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
2,5-DMF(1)+2-butanol(2)	0,5124	0,844800	1157,16	884,01
	0,5938	0,852077	1155,59	878,85
	0,6860	0,860379	1155,63	870,31
	0,7963	0,870302	1157,91	857,00
	0,8957	0,879395	1162,96	840,79
	1,0000	0,890226	1171,18	818,94
T= 313,15 K				
2,5-DMF(1) + 2-butanol(2)	0,0000	0,789440	1157,54	945,39
	0,1033	0,798730	1145,55	954,05
	0,1972	0,807000	1136,31	959,69
	0,2955	0,815550	1128,22	963,30
	0,3920	0,823960	1122,26	963,62
	0,5124	0,834390	1117,18	960,26
	0,5938	0,841510	1115,44	955,10
	0,6860	0,849650	1115,20	946,36
	0,7963	0,859420	1117,12	932,39
	0,8957	0,868430	1121,63	915,31
	1,0000	0,879290	1128,36	893,24
T= 323,15 K				
2,5-DMF(1)+2-butanol(2)	0,0000	0,780336	1120,54	1020,62
	0,1033	0,789170	1107,50	1033,10
	0,1972	0,797102	1097,61	1041,33
	0,2955	0,805364	1089,08	1046,86
	0,3920	0,813537	1082,82	1048,36

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(m.s^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$
T= 323,15 K				
2,5-DMF(1)+1-butanol(2)	0,5124	0,823724	1077,53	1045,59
	0,5938	0,830699	1075,60	1040,53
	0,6860	0,838697	1075,14	1031,49
	0,7963	0,848330	1076,64	1016,94
	0,8957	0,857292	1080,51	999,11
	1,0000	0,868218	1086,00	976,59

Tableau 1.5 – Valeurs expérimentales de densités ρ , vitesse du son u , l'indice de réfraction et du facteur de compressibilité isentropique κ_s , pour les systèmes binaires {22EEE (1) + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol et 2-butanol (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$.

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$	n_D
T=293,15K					
22EEE (1) + 1-propanol(2)	0,0000	0,803756	1223,89	831	1,385100
	0,0992	0,835090	1251,62	764	1,392590
	0,1997	0,862081	1275,53	713	1,398840
	0,3024	0,885859	1296,78	671	1,404330
	0,4014	0,905778	1315,08	638	1,408880
	0,5013	0,923513	1331,40	611	1,412880
	0,5992	0,938931	1345,77	588	1,416570
	0,6897	0,951736	1358,00	570	1,419330
	0,8074	0,966630	1372,26	549	1,422680
	1,0000	0,987497	1392,66	522	1,427410
T=303,15 K					
22EEE (1) + 1-propanol(2)	0,0000	0,795709	1189,76	888	1,381120
	0,0992	0,826851	1217,33	816	1,388720
	0,1997	0,853695	1241,06	761	1,395110
	0,3024	0,877354	1262,25	715	1,400780
	0,4014	0,897191	1280,81	679	1,405320
	0,5013	0,914838	1296,61	650	1,409340
	0,5992	0,930193	1310,89	626	1,412910
	0,6897	0,942949	1322,94	606	1,415580
	0,8074	0,957789	1337,09	584	1,418870

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$	n_D
	1,0000	0,978598	1357,47	555	1,423440
T=313,15 K					
22EEE (1) + 1-propanol(2)	0,0000	0,787518	1155,93	950	1,377060
	0,0992	0,818494	1183,38	872	1,384730
	0,1997	0,845203	1207,04	812	1,391430
	0,3024	0,868754	1228,14	763	1,397080
	0,4014	0,888508	1246,61	724	1,401730
	0,5013	0,906087	1262,29	693	1,405730
	0,5992	0,921389	1276,42	666	1,409180
	0,6897	0,934102	1288,37	645	1,411850
	0,8074	0,948896	1302,37	621	1,415010
	1,0000	0,969649	1322,51	590	1,419420
T=323,15 K					
22EEE (1) + 1-propanol(2)	0,0000	0,779137	1122,34	1019	1,372930
	0,0992	0,809970	1149,69	934	1,380660
	0,1997	0,836565	1173,29	868	1,387420
	0,3024	0,860026	1194,31	815	1,393390
	0,4014	0,879715	1212,64	773	1,397940
	0,5013	0,897235	1228,23	739	1,401990
	0,5992	0,912494	1242,28	710	1,405370
	0,6897	0,925174	1254,11	687	1,407950
	0,8074	0,939934	1268,00	662	1,411000
	1,0000	0,960644	1287,93	628	1,415370
T=293,15K					

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$	n_D
22EEE (1) + 2-propanol(2)	0,0000	0,785296	1157,49	950	1,377100
	0,1000	0,818844	1194,97	855	1,385750
	0,1985	0,847501	1226,93	784	1,393250
	0,2987	0,872954	1255,63	727	1,399550
	0,3934	0,894148	1280,12	682	1,405010
	0,4972	0,914786	1304,05	643	1,410070
	0,5883	0,930923	1323,20	614	1,413710
	0,7032	0,949170	1345,31	582	1,418020
	0,8020	0,963195	1362,53	559	1,421490
	0,9024	0,976120	1378,47	522	1,424640
	1,0000	0,987497	1392,66	950	1,427410
T=303,15 K					
22EEE (1) + 2-propanol(2)	0,0000	0,776811	1122,56	1022	1,372900
	0,1000	0,810261	1159,82	917	1,381940
	0,1985	0,838829	1191,81	839	1,389350
	0,2987	0,864220	1220,56	777	1,395830
	0,3934	0,885378	1245,44	728	1,401390
	0,4972	0,905972	1268,96	685	1,406400
	0,5883	0,922082	1288,06	654	1,410290
	0,7032	0,940309	1310,50	619	1,414220
	0,8020	0,954310	1327,22	595	1,417660
	0,9024	0,967219	1343,08	555	1,420700
	1,0000	0,978598	1357,47	1022	1,423440
T=313,15 K					

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}.Pa^{-1})$	n_D
22EEE (1) + 2-propanol(2)	0,0000	0,768011	1087,34	1101	1,368580
	0,1000	0,801437	1124,76	986	1,377840
	0,1985	0,829968	1156,86	900	1,385650
	0,2987	0,855329	1185,72	832	1,392200
	0,3934	0,876469	1210,65	778	1,397580
	0,4972	0,897049	1234,21	732	1,402700
	0,5883	0,913153	1253,32	697	1,405970
	0,7032	0,931366	1275,31	660	1,410290
	0,8020	0,945367	1292,39	633	1,413880
	0,9024	0,958272	1308,21	590	1,416770
	1,0000	0,969649	1322,51	1101	1,419420
$T=323,15\ K$					
22EEE (1) + 2-propanol(2)	0,0000	0,758829	1051,73	1191	1,364080
	0,1000	0,792315	1089,50	1063	1,373650
	0,1985	0,820864	1121,88	968	1,381780
	0,2987	0,846243	1150,94	892	1,388500
	0,3934	0,867401	1176,00	834	1,393760
	0,4972	0,887989	1199,67	782	1,398730
	0,5883	0,904102	1218,76	745	1,402440
	0,7032	0,922331	1240,74	704	1,406410
	0,8020	0,936344	1257,88	675	1,410040
	0,9024	0,949257	1273,66	628	1,412830
	1,0000	0,960644	1287,93	1191	1,415370

T=293,15K

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$	n_D
22EEE (1) + 1-butanol (2)	0,0000	0,809937	1258,13	780	1,399250
	0,1069	0,836700	1276,08	734	1,403500
	0,2102	0,860134	1292,16	696	1,407170
	0,2968	0,878219	1304,56	669	1,410040
	0,4060	0,899213	1320,02	638	1,413360
	0,4968	0,915310	1332,28	616	1,415930
	0,6029	0,932738	1345,96	592	1,418660
	0,7000	0,947537	1357,99	572	1,420970
	0,8030	0,962176	1370,32	553	1,423260
	0,9008	0,975155	1381,65	537	1,425290
	1,0000	0,987497	1392,66	522	1,427410
T= 303,15K					
22EEE (1) + 1-butanol (2)	0,0000	0,802272	1224,47	831	1,395280
	0,1069	0,828812	1242,15	782	1,399550
	0,2102	0,852075	1258,61	741	1,403250
	0,2968	0,870024	1270,70	712	1,406110
	0,4060	0,890869	1286,01	679	1,409390
	0,4968	0,906852	1298,08	654	1,411900
	0,6029	0,924171	1311,62	629	1,414720
	0,7000	0,938877	1323,46	608	1,417090
	0,8030	0,953427	1335,59	588	1,419370
	0,9008	0,966326	1346,67	571	1,421380
	1,0000	0,978598	1357,47	555	1,423440

$T=313,15 K$

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$	n_D
22EEE (1) + 1-butanol (2)	0,0000	0,794474	1191,12	887	1,391330
	0,1069	0,820815	1208,68	834	1,395580
	0,2102	0,843901	1224,53	790	1,399280
	0,2968	0,861731	1237,05	758	1,402170
	0,4060	0,882436	1252,18	723	1,405390
	0,4968	0,898317	1264,12	697	1,407950
	0,6029	0,915530	1277,47	669	1,410750
	0,7000	0,930148	1289,14	647	1,413150
	0,8030	0,944615	1301,05	625	1,415400
	0,9008	0,957442	1311,93	607	1,417360
	1,0000	0,969649	1322,51	590	1,419420
$T=323,15 K$					
22EEE (1) + 1-butanol (2)	0,0000	0,786505	1158,00	948	1,387270
	0,1069	0,812672	1175,50	891	1,391620
	0,2102	0,835606	1191,27	843	1,395270
	0,2968	0,853319	1203,68	809	1,398130
	0,4060	0,873900	1218,67	770	1,401400
	0,4968	0,889687	1230,46	742	1,403970
	0,6029	0,906801	1243,66	713	1,406770
	0,7000	0,921342	1255,14	689	1,409070
	0,8030	0,935734	1266,85	666	1,411400
	0,9008	0,948496	1277,52	646	1,413360
	1,0000	0,960644	1287,93	628	1,415370

T=293,15K

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$	n_D
22EEE (1) + 2-butanol (2)	0,0000	0,806427	1230,08	820	1,397340
	0,1013	0,831402	1249,31	771	1,401230
	0,2019	0,854334	1267,48	729	1,404980
	0,2964	0,874304	1284,02	694	1,408270
	0,4036	0,895362	1302,39	658	1,411820
	0,4960	0,912225	1317,86	631	1,414680
	0,6005	0,930005	1334,52	604	1,417720
	0,6961	0,945170	1349,16	581	1,420190
	0,8049	0,961299	1365,20	558	1,422890
	0,8990	0,974381	1378,91	540	1,425130
	1,0000	0,987497	1392,66	522	1,427410
T=303,15 K					
22EEE (1) + 2-butanol (2)	0,0000	0,798116	1194,01	879	1,393090
	0,1013	0,823053	1214,03	824	1,397120
	0,2019	0,845893	1232,03	779	1,400880
	0,2964	0,865788	1248,75	741	1,404260
	0,4036	0,886767	1267,25	702	1,407850
	0,4960	0,903582	1283,17	672	1,410760
	0,6005	0,921286	1299,38	643	1,413700
	0,6961	0,936400	1314,00	619	1,416260
	0,8049	0,952484	1330,19	593	1,418940
	0,8990	0,965514	1343,59	574	1,421160
	1,0000	0,978598	1357,47	555	1,423440

T=313,15 K

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(ms^{-1})$	$\kappa_s(10^{12}. Pa^{-1})$	n_D
22EEE (1) + 2-butanol (2)	0,0000	0,789436	1157,58	945	1,388630
	0,1013	0,814414	1178,25	884	1,392750
	0,2019	0,837236	1196,69	834	1,396670
	0,2964	0,857096	1213,68	792	1,400120
	0,4036	0,878032	1232,36	750	1,403740
	0,4960	0,894811	1248,38	717	1,406640
	0,6005	0,912474	1264,64	685	1,409690
	0,6961	0,927552	1279,24	659	1,412170
	0,8049	0,943600	1295,38	632	1,414930
	0,8990	0,956597	1308,74	610	1,417160
	1,0000	0,969649	1322,51	590	1,419420
T=323,15 K					
22EEE (1) + 2-butanol (2)	0,0000	0,780335	1120,58	1021	1,383990
	0,1013	0,805454	1142,18	952	1,388350
	0,2019	0,828318	1161,22	895	1,392320
	0,2964	0,848194	1178,62	849	1,395880
	0,4036	0,869127	1197,58	802	1,399550
	0,4960	0,885898	1213,71	766	1,402500
	0,6005	0,903543	1230,07	731	1,405620
	0,6961	0,918603	1244,75	703	1,408110
	0,8049	0,934632	1260,89	673	1,410910
	0,8990	0,947610	1274,20	650	1,413130
	1,0000	0,960644	1287,93	628	1,415370

Tableau 1.6 – Volume molaire d'excès V_m^E , la déviation de l'indice de réfraction Δn_D et la déviation en compression isentropique $\Delta \kappa_s$ des systèmes binaires {MIBK (1) + DMSO (2), acetone (2), acetonitrile (2), ou cyclohexane (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$.

	293,15 K			303,15 K			313,15 K		
x_1	V_m^E ($10^3 m^3$ mol^{-1})	Δn_D	$\Delta \kappa_s$ (10^{12} . Pa^{-1})	V_m^E ($10^3 m^3$ mol^{-1})	Δn_D	$\Delta \kappa_s$ (10^{12} . Pa^{-1})	V_m^E ($10^3 m^3$ mol^{-1})	Δn_D	$\Delta \kappa_s$ (10^{12} . Pa^{-1})
{MIBK (1) + DMSO (2)}									
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,1002	-0,0833	-0,0049	3,29	-0,0932	-0,0046	2,84	-0,1054	-0,0044	1,85
0,2004	-0,1323	-0,0076	7,21	-0,1515	-0,0075	6,16	-0,1736	-0,0073	4,42
0,3004	-0,1707	-0,0096	9,83	-0,1967	-0,0094	8,30	-0,2264	-0,0092	5,99
0,4007	-0,1841	-0,0103	12,41	-0,2150	-0,0099	10,04	-0,2490	-0,0097	7,42
0,4982	-0,1969	-0,0102	12,67	-0,2295	-0,0100	10,15	-0,2653	-0,0098	7,43
0,5999	-0,1785	-0,0091	12,06	-0,2100	-0,0092	9,56	-0,2444	-0,0092	6,95
0,6992	-0,1594	-0,0079	9,73	-0,1873	-0,0077	7,67	-0,2178	-0,0075	5,37
0,7995	-0,1110	-0,0058	7,30	-0,1325	-0,0056	5,57	-0,1561	-0,0055	3,82
0,8981	-0,0639	-0,0030	3,54	-0,0761	-0,0027	2,80	-0,0897	-0,0026	1,77
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	-0,0000	-0,0000	0,00
{MIBK (1) + acetone (2)}									
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,1000	0,0400	0,0022	2,41	0,0419	0,0023	2,31	0,0433	0,0025	2,05
0,1992	0,0658	0,0035	3,74	0,0680	0,0037	3,40	0,0700	0,0039	2,81
0,3012	0,0859	0,0044	4,17	0,0888	0,0045	3,62	0,0916	0,0050	2,82
0,3994	0,1047	0,0047	4,48	0,1085	0,0049	3,81	0,1121	0,0053	2,91
0,5118	0,1039	0,0047	3,92	0,1081	0,0050	3,12	0,1118	0,0051	2,11

Suite à la page suivante ...

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

x_1	293,15 K			303,15 K			313,15 K		
	V_m^E ($10^3 m^3$ mol^{-1})	Δn_D	$\Delta \kappa_s$ (10^{12} . Pa^{-1})	V_m^E ($10^3 m^3$ mol^{-1})	Δn_D	$\Delta \kappa_s$ (10^{12} . Pa^{-1})	V_m^E ($10^3 m^3$ mol^{-1})	Δn_D	$\Delta \kappa_s$ (10^{12} . Pa^{-1})
0,6971	0,0816	0,0036	2,65	0,0836	0,0038	1,71	0,0858	0,0041	0,76
0,7957	0,0672	0,0026	2,17	0,0692	0,0028	1,34	0,0714	0,0029	0,64
0,8962	0,0406	0,0014	1,52	0,0408	0,0015	0,81	0,0414	0,0015	0,37
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
{MIBK (1) + acetonitrile (2)}									
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,1020	-0,0314	0,0058	9,21	-0,0305	0,0059	9,47	-0,0284	0,0059	11,19
0,1961	-0,0551	0,0089	13,04	-0,0536	0,0091	14,79	-0,0503	0,0090	17,39
0,3082	-0,0715	0,0109	15,34	-0,0689	0,0112	18,02	-0,0635	0,0112	21,13
0,4019	-0,0788	0,0113	16,71	-0,0771	0,0113	18,92	-0,0736	0,0115	22,02
0,5188	-0,0846	0,0106	15,10	-0,0828	0,0106	17,61	-0,0799	0,0106	20,47
0,6001	-0,0795	0,0098	14,45	-0,0791	0,0100	16,14	-0,0767	0,0098	18,66
0,6946	-0,0750	0,0079	11,99	-0,0762	0,0080	13,23	-0,0762	0,0080	15,21
0,8001	-0,0496	0,0056	8,14	-0,0496	0,0058	9,35	-0,0487	0,0057	10,75
0,8801	-0,0264	0,0035	6,00	-0,0276	0,0035	6,24	-0,0274	0,0035	7,09
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
{MIBK (1) + cyclohexane (2)}									
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,0978	0,3564	-0,0019	17,22	0,3714	-0,0020	18,96	0,3865	-0,0021	21,08
0,1984	0,5724	-0,0032	27,59	0,5975	-0,0033	30,34	0,6228	-0,0033	33,75
0,3014	0,6942	-0,0038	33,48	0,7237	-0,0040	36,75	0,7537	-0,0040	40,83
0,4007	0,7390	-0,0041	34,92	0,7698	-0,0042	38,80	0,8016	-0,0042	43,08
0,5023	0,7284	-0,0042	35,02	0,7567	-0,0042	38,18	0,7866	-0,0041	42,29
0,6028	0,6601	-0,0038	32,03	0,6852	-0,0038	34,76	0,7114	-0,0037	38,40

Suite à la page suivante ... 65

Suite du tableau précédent

	293,15 K			303,15 K			313,15 K		
x_1	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$
	$(10^3 m^3$		$(10^{12}.$	$(10^3 m^3$		$(10^{12}.$	$(10^3 m^3$		$(10^{12}.$
	$mol^{-1})$		$Pa^{-1})$	$mol^{-1})$		$Pa^{-1})$	$mol^{-1})$		$Pa^{-1})$
{MIBK (1) + cyclohexane (2)}									
0,7038	0,5426	-0,0032	26,75	0,5621	-0,0031	28,86	0,5831	-0,0031	31,81
0,8062	0,4067	-0,0024	19,77	0,4200	-0,0022	21,15	0,4344	-0,0022	23,22
0,9004	0,2347	-0,0013	11,47	0,2414	-0,0013	12,00	0,2493	-0,0013	13,16
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00

1.5 Conclusion

Tableau 1.7 – Volume molaire d'excès V_m^E et la déviation en compression isentropique $\Delta\kappa_s$ des systèmes binaires {2,5-DMF (1) + FA (2), MIBK (2), 1-butanol (2), ou 2-butanol (2) } aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K et 323,15K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$.

293,15K			303,15K		313,15K		323,15K	
x_1	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$
	$(10^3m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$	$(10^3m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$	$(10^3m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$	$(10^3m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$
{2,5-DMF (1) + FA (2)}								
0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
0,0996	-0,1410	-3,04	-0,1520	-4,44	-0,1640	-6,12	-0,1750	-8,17
0,1996	-0,2050	-3,75	-0,2250	-6,14	-0,2440	-9,05	-0,2640	-12,66
0,2964	-0,2450	-2,93	-0,2690	-5,93	-0,2940	-9,72	-0,3190	-14,41
0,4031	-0,2690	-1,01	-0,2950	-4,40	-0,3220	-8,99	-0,3490	-14,09
0,4954	-0,2660	1,16	-0,2920	-2,33	-0,3180	-6,77	-0,3440	-12,44
0,5973	-0,2390	3,85	-0,2630	0,51	-0,2880	-3,92	-0,3110	-9,53
0,7022	-0,2010	5,34	-0,2190	2,25	-0,2390	-1,91	-0,2560	-7,11
0,7916	-0,1410	5,59	-0,1520	2,87	-0,1640	-0,70	-0,1770	-5,33
0,9004	-0,0700	3,28	-0,0720	1,11	-0,0730	-1,47	-0,0730	-4,47
1,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
{2,5-DMF (1) + MIBK (2)}								
0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
0,1015	-0,0890	-2,57	-0,0880	-2,70	-0,0880	-2,71	-0,0860	-2,73
0,2002	-0,1580	-4,53	-0,1560	-4,70	-0,1540	-4,79	-0,1520	-4,91
0,3044	-0,2110	-6,23	-0,2080	-6,44	-0,2050	-6,52	-0,2010	-6,59
0,3976	-0,2370	-7,05	-0,2330	-7,28	-0,2290	-7,37	-0,2240	-7,46
0,5000	-0,2370	-6,96	-0,2330	-7,11	-0,2290	-7,15	-0,2220	-7,13

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

293,15K			303,15K		313,15K		323,15K	
x_1	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$
	(10^3m^3 mol^{-1})	($10^{12}.$ Pa^{-1})	(10^3m^3 mol^{-1})	($10^{12}.$ Pa^{-1})	(10^3m^3 mol^{-1})	($10^{12}.$ Pa^{-1})	(10^3m^3 mol^{-1})	($10^{12}.$ Pa^{-1})
0,6004	-0,2160	-6,42	-0,2100	-6,47	-0,2040	-6,43	-0,1970	-6,30
0,6779	-0,2210	-6,19	-0,2160	-6,30	-0,2120	-6,29	-0,2060	-6,24
0,7885	-0,1560	-4,23	-0,1520	-4,25	-0,1470	-4,12	-0,1420	-3,96
0,8536	-0,0450	-2,97	-0,0420	-2,95	-0,0390	-2,77	-0,0360	-2,56
0,9276	-0,1080	-1,00	-0,1040	-0,94	-0,1000	-0,79	-0,0950	-0,65
1,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
{2,5-DMF (1) + 1-butanol (2)}								
0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
0,1053	0,0050	5,06	0,0170	6,44	0,0310	7,96	0,0470	9,68
0,2013	0,0230	9,66	0,0440	11,93	0,0680	14,60	0,0970	17,58
0,3027	0,0530	14,04	0,0820	17,13	0,1150	20,72	0,1550	24,71
0,3969	0,0810	17,70	0,1150	21,32	0,1550	25,46	0,2020	30,05
0,5099	0,1100	20,81	0,1490	24,72	0,1930	29,12	0,2440	33,92
0,6051	0,1420	22,58	0,1810	26,36	0,2270	30,56	0,2790	35,10
0,6947	0,1560	22,59	0,1940	25,93	0,2370	29,50	0,2880	33,33
0,7944	0,1580	20,30	0,1910	22,66	0,2300	25,08	0,2750	27,58
0,8938	0,1380	14,01	0,1630	14,85	0,1920	15,50	0,2260	16,25
1,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
{2,5-DMF (1) + 2-butanol (2)}								
0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
0,1033	0,0960	8,73	0,1270	11,19	0,1600	14,05	0,1920	17,03
0,1972	0,1850	15,87	0,2380	19,98	0,2910	24,59	0,3440	29,40
0,2955	0,2730	22,36	0,3390	27,61	0,4070	33,32	0,4740	39,25
0,3920	0,3380	26,84	0,4120	32,57	0,4860	38,68	0,5600	45,00

1.5 Conclusion

Suite du tableau précédent

	293,15K		303,15K		313,15K		323,15K	
x_1	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$	V_m^E	$\Delta\kappa_s$
	$(10^3 m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$	$(10^3 m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$	$(10^3 m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$	$(10^3 m^3$ $mol^{-1})$	$(10^{12}.$ $Pa^{-1})$
{2,5-DMF (1) + 2-butanol (2)}								
0,5124	0,3980	30,27	0,4730	35,80	0,5490	41,58	0,6250	47,53
0,5938	0,4110	30,56	0,4820	35,52	0,5550	40,67	0,6300	46,06
0,6860	0,3950	28,47	0,4600	32,52	0,5270	36,74	0,5980	41,08
0,7963	0,3460	23,22	0,3990	25,83	0,4560	28,52	0,5160	31,38
0,8957	0,2590	14,66	0,2960	15,59	0,3350	16,63	0,3750	17,93
1,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00

Tableau 1.8 – Volume molaire d'excès V_m^E , la déviation de l'indice de réfraction Δn_D et la déviation en compression isentropique $\Delta \kappa_s$ des systèmes binaires {22EEE (1) + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol (2)} aux différentes températures 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K et 323,15 K et à la pression $p = 1 \times 10^5 Pa$.

	293,15 K			303,15 K			313,15 K			323,15 K		
x_1	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$
	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})
{2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 1-propanol(2)}												
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,0992	-0,0670	0,0033	-35,60	-0,0660	0,0034	-38,64	-0,0670	0,0035	-42,11	-0,0680	0,0035	-46,04
0,1997	-0,1010	0,0053	-56,03	-0,0100	0,0055	-60,75	-0,0100	0,0059	-66,23	-0,1010	0,0060	-72,42
0,3024	-0,1200	0,0064	-66,04	-0,1190	0,0069	-71,66	-0,1180	0,0072	-78,12	-0,1200	0,0076	-85,39
0,4014	-0,1210	0,0068	-68,41	-0,1200	0,0072	-74,61	-0,1200	0,0077	-81,32	-0,1210	0,0080	-88,80
0,5013	-0,1160	0,0066	-65,10	-0,1140	0,0070	-70,57	-0,1140	0,0074	-76,87	-0,1150	0,0078	-83,91
0,5992	-0,1030	0,0061	-57,69	-0,1010	0,0064	-62,51	-0,1010	0,0067	-68,05	-0,1010	0,0070	-74,28
0,6897	-0,0860	0,0050	-48,09	-0,0840	0,0053	-52,02	-0,0840	0,0056	-56,62	-0,0850	0,0057	-61,76
0,8074	-0,0580	0,0034	-32,16	-0,0570	0,0036	-34,74	-0,0560	0,0037	-37,79	-0,0570	0,0038	-41,23
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
{2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 2-propanol(2)}												
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,1000	-0,0230	0,0036	-52,39	-0,0260	0,0040	-57,39	-0,0330	0,0042	-63,82	-0,0450	0,0044	-71,71
0,1985	-0,0470	0,0062	-81,61	-0,0500	0,0064	-89,57	-0,0590	0,0070	-99,45	-0,0760	0,0075	-111,54
0,2987	-0,0640	0,0074	-95,93	-0,0670	0,0078	-105,36	-0,0780	0,0084	-116,88	-0,0970	0,0091	-130,89
0,3934	-0,0710	0,0081	-99,47	-0,0750	0,0086	-109,68	-0,0860	0,0090	-121,57	-0,1070	0,0095	-135,95
0,4972	-0,0770	0,0080	-94,67	-0,0810	0,0084	-103,89	-0,0920	0,0088	-115,08	-0,1100	0,0091	-128,57
0,5883	-0,0710	0,0070	-84,94	-0,0740	0,0077	-93,15	-0,0840	0,0075	-103,13	-0,1000	0,0082	-115,04
0,7032	-0,0630	0,0055	-67,13	-0,0670	0,0058	-73,92	-0,0740	0,0060	-81,34	-0,0870	0,0063	-90,61
0,8020	-0,0490	0,0040	-47,70	-0,0510	0,0042	-52,14	-0,0560	0,0045	-57,64	-0,0660	0,0048	-64,22
0,9024	-0,0310	0,0021	-24,79	-0,0310	0,0022	-26,97	-0,0340	0,0023	-29,82	-0,0390	0,0025	-33,19
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00

1.5 Conclusion

	293,15 K			303,15 K			313,15 K			323,15 K		
x_1	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$	V_m^E	Δn_D	$\Delta \kappa_s$
	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})	($10^3 m^3$ mol^{-1})		(10^{12} . Pa^{-1})
{2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 1-butanol (2)}												
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,1069	0,0040	0,0013	-18,47	0,0068	0,0013	-19,78	0,0084	0,0012	-21,43	0,0087	0,0013	-23,38
0,2102	0,0110	0,0020	-29,49	0,0147	0,0021	-32,30	0,0186	0,0020	-34,37	0,0198	0,0021	-37,48
0,2968	0,0150	0,0024	-34,40	0,0194	0,0025	-37,35	0,0231	0,0025	-40,54	0,0253	0,0025	-44,16
0,4060	0,0190	0,0027	-37,08	0,0244	0,0027	-40,23	0,0286	0,0027	-43,63	0,0308	0,0027	-47,51
0,4968	0,0220	0,0027	-36,37	0,0280	0,0026	-39,40	0,0322	0,0027	-42,74	0,0346	0,0027	-46,50
0,6029	0,0250	0,0024	-32,73	0,0294	0,0024	-35,49	0,0331	0,0025	-38,48	0,0357	0,0026	-41,88
0,7000	0,0240	0,0020	-27,21	0,0280	0,0021	-29,49	0,0312	0,0022	-31,99	0,0332	0,0021	-34,78
0,8030	0,0190	0,0014	-19,45	0,0213	0,0015	-21,09	0,0236	0,0015	-22,86	0,0251	0,0016	-24,83
0,9008	0,0110	0,0007	-10,51	0,0126	0,0007	-11,37	0,0140	0,0007	-12,33	0,0149	0,0008	-13,37
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
{2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (1) + 2-butanol (2)}												
0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00
0,1013	0,1030	0,0008	-18,77	0,0960	0,0010	-21,65	0,0840	0,0010	-24,83	0,0640	0,0012	-29,06
0,2019	0,1630	0,0016	-30,89	0,1570	0,0017	-34,55	0,1410	0,0018	-39,47	0,1140	0,0020	-45,89
0,2964	0,1940	0,0020	-37,65	0,1880	0,0022	-42,04	0,1710	0,0024	-47,83	0,1420	0,0026	-55,36
0,4036	0,1980	0,0023	-41,06	0,1940	0,0025	-45,76	0,1770	0,0027	-51,85	0,1490	0,0029	-59,69
0,4960	0,1890	0,0024	-40,83	0,1830	0,0026	-45,85	0,1680	0,0027	-51,81	0,1410	0,0029	-59,35
0,6005	0,1650	0,0023	-37,18	0,1620	0,0024	-41,22	0,1490	0,0026	-46,49	0,1260	0,0028	-53,09
0,6961	0,1360	0,0019	-31,26	0,1330	0,0020	-34,59	0,1230	0,0021	-38,93	0,1050	0,0023	-44,39
0,8049	0,0920	0,0013	-22,00	0,0890	0,0014	-24,46	0,0820	0,0015	-27,47	0,0700	0,0017	-31,24
0,8990	0,0440	0,0008	-12,40	0,0440	0,0008	-13,57	0,0400	0,0008	-15,24	0,0340	0,0009	-17,28
1,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	0,00

Tableau 1.9 – Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires {MIBK (1) + DMSO (2), acetone (2), acetonitrile (2) ou cyclohexane (2)} à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5 Pa$.

		$T\ (K)$	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
MIBK (1) + DMSO (2)		293,15	-0,768	0,050	-0,028	0,151	-	0,004
	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	303,15	-0,899	0,042	-0,016	0,140	-	0,004
		313,15	-1,042	0,037	-0,015	0,133	-	0,004
		293,15	51,0	-2,1	-19,7	6,0	-	0,3
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	303,15	40,9	-5,2	-14,3	6,8	-	0,2
		313,15	30,1	-5,0	-14,6	6,2	-	0,2
		293,15	-0,041	0,010	-0,004	0,003	-	0,000
	Δn_D	303,15	-0,040	0,008	-0,002	0,007	-	0,000
		313,15	-0,039	0,007	0,000	0,008	-	0,000
MIBK (1) + acetone (2)		293,15	0,393	-0,047	0,033	0,112	0,022	0,003
	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	303,15	0,408	-0,042	-0,039	0,076	0,145	0,002
		313,15	0,421	-0,041	-0,054	0,063	0,172	0,002
		293,15	15,5	-11,2	8,4	7,8	-	0,2
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	303,15	12,3	-12,8	6,6	4,4	-	0,2
		313,15	8,2	-13,5	6,8	4,0	-	0,2
		293,15	0,019	-0,005	-0,001	-0,001	0,003	0,000
	Δn_D	303,15	0,020	-0,005	-0,001	-0,001	0,005	0,000
		313,15	0,021	-0,005	0,003	-0,002	-0,003	0,000

1.5 Conclusion

		T (K)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
MIBK (1) + acetonitrile(2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	-0,334	0,006	0,049	0,093	-	0,002
		303,15	-0,328	-0,007	0,041	0,097	-	0,001
		313,15	-0,315	-0,028	0,042	0,113	-	0,001
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	63,6	-20,0	-0,9	-11,8	37,5	0,5
		303,15	72,3	-28,3	9,7	0,2	6,1	0,2
		313,15	83,9	-34,5	12,4	-0,7	6,1	0,1
	Δn_D	293,15	0,043	-0,016	0,007	-0,004	-	0,000
		303,15	0,044	-0,016	0,008	-0,006	-	0,000
		313,15	0,044	-0,018	0,008	-0,003	-	0,000
MIBK (1) + cyclohexane (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	2,910	-0,826	0,238	-0,065	0,665	0,004
		303,15	3,024	-0,884	0,264	-0,068	0,643	0,004
		313,15	3,145	-0,938	0,277	-0,066	0,648	0,004
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	139,4	-34,1	22,9	-13,0	17,6	0,3
		303,15	152,7	-41,9	21,7	-12,6	18,3	0,1
		313,15	169,2	-48,3	23,5	-13,4	20,3	0,1
	Δn_D	293,15	-0,017	0,003	-0,003	0,002	0,001	0,000
		303,15	-0,017	0,005	-0,002	0,002	-0,001	0,000
		313,15	-0,017	0,006	-0,001	-0,001	-0,004	0,000

Tableau 1.10 – Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires {2,5-DMF (1) + FA (2), MIBK (2), 1-butanol (2) ou 2-butanol (2)} à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5 Pa$.

		T (K)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
2,5-DMF(1) + FA (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	-1,063	0,225	0,110	0,392	-0,421	0,004
		303,15	-1,167	0,249	0,114	0,464	-0,359	0,004
		313,15	-1,273	0,263	0,090	0,554	-0,223	0,004
		323,15	-1,377	0,297	0,075	0,603	-0,107	0,004
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	5,4	51,5	7,5	-11,2	-21,4	0,1
		303,15	-8,6	52,9	6,4	-21,0	-34,0	0,1
		313,15	-26,9	53,3	4,0	-31,4	-42,8	0,2
		323,15	-49,1	50,4	-4,1	-36,7	-45,0	0,2
2,5-DMF(1) + MIBK (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	-0,944	0,021	-0,385	0,130	0,828	0,008
		303,15	-0,925	0,033	-0,391	0,140	0,846	0,009
		313,15	-0,906	0,045	-0,393	0,150	0,863	0,009
		323,15	-0,881	0,058	-0,416	0,156	0,914	0,009
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	-28,0	2,0	-6,2	4,1	21,7	0,2
		303,15	-28,6	2,8	-6,9	4,4	23,4	0,2
		313,15	-28,7	3,7	-7,2	5,1	26,4	0,3
		323,15	-28,6	5,0	-8,2	5,3	29,8	0,3

1.5 Conclusion

		T (K)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
2,5-DMF(1) + 1-butanol (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	0,446	0,542	0,208	0,525	0,446	0,004
		303,15	0,599	0,583	0,207	0,594	0,553	0,004
		313,15	0,778	0,629	0,215	0,679	0,658	0,005
		323,15	0,982	0,679	0,258	0,782	0,737	0,005
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	82,7	48,3	26,2	18,0	4,6	0,1
		303,15	98,2	51,3	25,4	8,0	-3,9	0,1
		313,15	115,7	53,1	24,5	-3,5	-17,8	0,1
		323,15	134,9	53,8	22,0	-14,7	-29,4	0,2
2,5-DMF(1) + 2-butanol (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	1,579	0,574	-0,125	0,770	1,021	0,005
		303,15	1,878	0,529	-0,072	0,904	1,112	0,005
		313,15	2,181	0,505	0,027	1,007	1,158	0,005
		323,15	2,487	0,508	0,158	1,076	1,160	0,005
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	120,2	31,3	-0,6	12,8	14,9	0,1
		303,15	142,5	23,6	-1,3	9,1	6,0	0,1
		313,15	165,8	14,2	-0,2	5,0	-1,6	0,1
		323,15	190,0	3,8	0,5	3,4	-5,6	0,2

Tableau 1.11 – Valeurs des coefficients A_i , et les déviations standard σ , obtenues par l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes binaires { 22EEE (1) + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol (2) } à différentes températures et à $p = 1 \times 10^5 Pa$.

		$T\ (K)$	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ	
22EEE(1) + 1-propanol (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	-0,463	0,191	-0,128	0,085	-	0,001	
		303,15	-0,456	0,197	-0,118	0,077	-	0,001	
		313,15	-0,455	0,196	-0,119	0,085	-	0,001	
		323,15	-0,459	0,199	-0,123	0,084	-	0,001	
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	-260,8	110,2	-44,1	24,2	-20,2	0,1	
		303,15	-283,4	122,5	-41,4	20,0	-32,4	0,2	
		313,15	-308,7	134,2	-45,1	20,9	-35,3	0,2	
		323,15	-336,9	147,2	-50,9	23,1	-36,4	0,2	
	Δn_D	293,15	0,027	-0,008	0,003	-0,004	-	0,000	
		303,15	0,028	-0,009	0,002	-0,002	-	0,000	
		313,15	0,030	-0,010	0,002	0,000	-	0,000	
		323,15	0,031	-0,012	0,000	0,002	-	0,000	
	22EEE(1) + 2-propanol (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	-0,300	0,022	-0,007	-0,116	-	0,001
			303,15	-0,316	0,023	-0,002	-0,092	-	0,001
			313,15	-0,358	0,038	-0,020	-0,073	-	0,001
			323,15	-0,432	0,072	-0,049	-0,053	-	0,001
$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$		293,15	-377,8	163,2	-72,8	37,2	-18,5	0,1	
		303,15	-415,2	180,4	-81,7	39,5	-10,4	0,3	
		313,15	-459,9	203,3	-86,5	41,3	-21,5	0,3	
		323,15	-513,6	230,3	-98,1	46,9	-26,0	0,3	
Δn_D		293,15	0,031	-0,012	0,001	0,003	-	0,000	
		303,15	0,033	-0,012	0,001	0,000	-	0,000	
		313,15	0,034	-0,016	0,004	0,006	-	0,000	
		323,15	0,036	-0,017	0,005	0,006	-	0,000	

1.5 Conclusion

		T (K)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
22EEE(1) + 1-butanol (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	0,093	0,055	-0,008	-0,010	-	0,001
		303,15	0,113	0,051	-0,006	-0,017	-	0,001
		313,15	0,129	0,044	-0,004	-0,012	-	0,001
		323,15	0,14	0,044	-0,009	-0,006	-	0,001
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	-144,9	42,9	-17,0	8,8	-	0,1
		303,15	-157,2	48,0	-18,1	6,2	-	0,2
		313,15	-170,5	51,1	-17,1	5,9	-	0,0
		323,15	-185,6	55,9	-18,8	7,0	-	0,0
	Δn_D	293,15	0,0107	-0,002	0,000	-0,002	-0,001	0,000
		303,15	0,0106	-0,002	0,002	-0,002	-0,004	0,000
		313,15	0,0107	-0,002	0,002	-0,002	-0,004	0,000
		323,15	0,0109	-0,002	0,002	-0,003	-0,001	0,000
22EEE(1) + 2-butanol (2)	$V_m^E/(cm^3.mol^{-1})$	293,15	0,751	-0,336	0,206	-0,089	-0,183	0,001
		303,15	0,732	-0,327	0,215	-0,040	-0,248	0,001
		313,15	0,673	-0,293	0,189	-0,005	-0,279	0,001
		323,15	0,566	-0,234	0,165	0,043	-0,338	0,001
	$\Delta\kappa_s/(10^{12}.Pa^{-1})$	293,15	-162,9	40,0	-3,3	6,5	-16,0	0,1
		303,15	-182	44,7	5,1	15,2	-37,7	0,2
		313,15	-205,7	53,2	3,5	18,1	-42,7	0,2
		323,15	-235,6	65,3	-0,8	22,2	-46,9	0,3
	Δn_D	293,15	0,0097	-0,001	-0,002	0,000	0,010	0,000
		303,15	0,0103	-0,001	-0,002	0,000	0,010	0,000
		313,15	0,0109	-0,002	-0,001	0,001	0,011	0,000
		323,15	0,0118	-0,002	-0,001	0,000	0,012	0,000

LES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES SYSTÈMES BINAIRES

Le chapitre présente est dédié à la technique expérimentale permettant d'effectuer des mesures des équilibres liquide vapeur ELV des systèmes binaires ainsi que les résultats expérimentaux.

2.1 Généralités

Les méthodes utilisées pour l'étude des équilibres liquide-vapeur de corps purs ou de mélanges binaire, ternaire ou quaternaire, présentant en général, une seule phase liquide sont :

- Méthode statique.
- Méthode par saturation ou méthode dynamique.

Dans la première méthode, le liquide est soigneusement "dégazé". Il est placé dans une enceinte préalablement vidée d'air et maintenu à une température constante. On mesure la pression lorsque l'équilibre thermodynamique entre les deux phases (la phase vapeur et la phase liquide) est atteint. La composition de la phase vapeur peut ensuite être déduite par calcul.

L'avantage de la méthode statique est sa précision puisque le système est à l'équilibre thermodynamique lorsque la mesure est faite. Son inconvénient réside dans le fait que la fraction molaire de la phase vapeur n'est pas mesurée. Elle doit être calculée ; le calcul ne peut être effectué que pour un système binaire.

La méthode par saturation ou dynamique, le liquide est placé dans une enceinte, régulée en température, balayée par un gaz inerte qui se sature de la vapeur émise par le liquide. La tension de vapeur est obtenue après détermination de la concentration du gaz inerte. Cette méthode présente certains inconvénients, à savoir la durée (excessive) des mesures et le manque de précision pour les faibles pressions à cause des phénomènes d'adsorption.

Dans notre travail, la méthode statique a été choisie pour l'étude des équilibres liquide-vapeur des corps purs et des mélanges binaires. L'appareil statique (isoténiscope) utilisé a été développé au Laboratoire Multimatériaux et Interface à L'Université Claude Bernard - Lyon I.

2.2 Dispositif expérimental

L'appareil statique (isoténiscope) a été réalisée la première fois par Sasse (Sasse, 1988). Ensuite plusieurs modifications ont été apportées successivement par N'Guimbi (N'Guimbi, 1992), Kasehgari (Kasehgari, 1993) et enfin Mokbel (Mokbel, 1995). Ces améliorations ont permis d'étendre le domaine de mesure de l'appareil et d'augmenter la précision des résultats. Sous sa forme actuelle, l'appareil statique permet des mesures de tension de vapeur de corps purs et de mélanges dans le domaine :

$$\begin{aligned}-70 \leq t(^{\circ}\text{C}) \leq 195 \\ 10^{-4} \leq P(\text{kPa}) \leq 190\end{aligned}$$

2.2.1 Principe de fonctionnement et description de l'appareil

L'ensemble de l'appareil (voir Figure 2.1) est maintenu sous un vide poussé de 10^{-4} Pa à l'aide du système de pompage P constitué par une pompe à diffusion montée en série avec une pompe à palettes.

Le circuit de "vide" se divise en deux parties, l'une dite de purge, l'autre de mesure. Chacune d'elles est équipée d'un piège (F1, F2) empêchant les remontées d'huiles provenant de la pompe à diffusion.

Les deux branches du circuit de pompage se rejoignent à l'entrée de la cellule de mesure, de façon à permettre, lors du dégazage du liquide, l'évacuation de l'air et des impuretés volatiles par la branche de purge. La branche de mesure se trouve ainsi protégée de toute pollution.

L'appareil (capteur "Datametrics" D, vannes et canalisations) est contenu dans une enceinte thermorégulée E munie d'une turbine. La température est fixée afin d'éviter les risques de condensation.

Le liquide à étudier est placé dans la cellule de mesure C puis soigneusement dégazé. La cellule C est alors immergée dans le bain thermorégulé B dont la température est mesurée de manière précise par un thermocouple cuivre-constantan T qui commande un régulateur de température CORECI de type tout ou rien. Le transfert de la vapeur vers la partie mesure du capteur se fait par l'ouverture de la vanne V2. L'évacuation de la vapeur après mesure est effectuée à l'aide de V4. Avant de procéder à une nouvelle mesure, la vanne de "by-pass" V3 est ouverte afin de porter les deux branches du capteur à la même pression (voisine de 10^{-4} Pa). On ramène éventuellement le signal du capteur à "zéro".

2.2.2 Étalonnage du thermocouple

Le thermocouple cuivre-constantan utilisé a été étalonné à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine connecté à un pont de Mueller de haute précision Leeds & Northrup, modèle G2. L'étalonnage consiste à mesurer la force électromotrice E délivrée par le thermocouple en fonction de la température t ($^{\circ}\text{C}$) repérée par le thermomètre à résistance de platine.

2.2 Dispositif expérimental

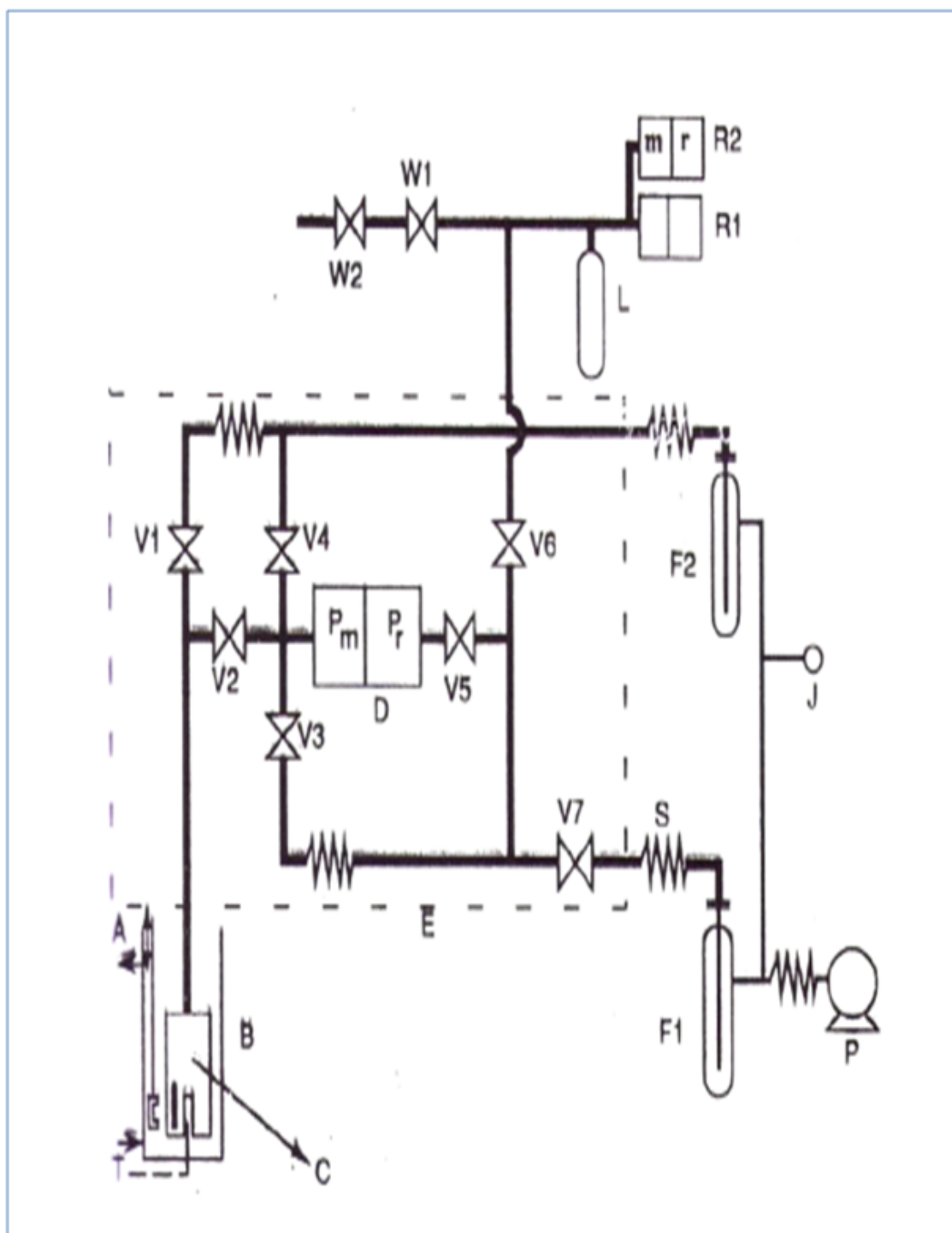


Figure 2.1 – Schéma du dispositif expérimental

Tableau 2.1 – Légende du dispositif expérimental

A	Agitateur
B	Bain JULABO CRY 40/F. thermorégulé à $\pm 0,02^\circ\text{C}$ Température d'utilisation : $-30 < t(^{\circ}\text{C}) < 200$
C	Cellule de mesure
D	Capteur de différence de pression "Datametrics" type 531. électronique associé type 1173 Température d'utilisation : $20 < t(^{\circ}\text{C}) < 450$. Gamme de pression : $10^{-5} < P(\text{mmHg}) < 11$. Pm : partie mesure ; Pr : Partie référence
E	Enceinte thermorégulé à $200^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$
F1, F2	Pièges à azote liquide
J	Jauge de pression COMBITRON modèle CM 30
L	Réserve de 250 cm ³ en inox
P	Pompe primaire rotative à palettes (2 étages) EDWARDS modèle ES 35 (vide limite : 10^{-3} mmHg) couplée en série à une pompe à diffusion gazeuse (4 étages) EDWARDS modèle E02 (vide limite $< 10^{-6}$ mmHg)
R₁	Capteur absolue de pression Rosemount, type 1151 AP4S22, Gamme de pression : $10 < P\text{mmHg} < 300$
R₂	Capteur de différence de pression Rosemoun, Type 1151 DP5 E22., Gamme de pression : $300 < P\text{mmHg} < 1400$
S	Soufflet de dilatation en acier inoxydable – diamètre $\frac{1}{2}$
T	Thermocouple cuivre-constantan
V_{1.2.3.4.5.6.7}	Vannes à diaphragme haut vide. haute température Hoke type 4618 N4M (passage droit) ou 4628 N4M (passage d'équerre)
W₁	Vanne d'arrêt Hoke type 1751 G4Y
W₂	Vanne à aiguille Hoke type 1315 G2Y

Les températures sont mesurées à $\pm 0,001$ K (dans l'échelle internationale IPTS 1968), et les f.e.m à $\pm 1\mu$ V. Le lissage des mesures est effectué par la méthode des moindres carrés au moyen d'un polynôme $E = f(t)$ de degré 9 [Handbook, 1994]. La température d'équilibre mesurée est estimée être précise à $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

2.2.3 Étalonnage des capteurs des pressions

Les capteurs de pression "Datametrics" D et "Rosemount" R1 ont été étalonnés par comparaison avec les tensions de vapeur du naphthalène qui sont connues avec précision. C'est ainsi que pour

2.2 Dispositif expérimental

des pressions comprises entre 10^{-3} et 10 mmHg, les données De Kruif [De Kruif et al., 1981] ont été utilisées, et celles de Fowler [Fowler et al., 1968] pour des pressions comprises entre 10 et 300 mmHg. Les résultats expérimentaux ont été lissés par des polynômes $P = f(E)$, $E(V)$ étant la f.e.m délivrée par le capteur et mesurée au moyen d'un voltmètre de précision.

Dans le cas de l'étalonnage du capteur de pression différentielle "Rosemount" R2, c'est l'hexane qui a été choisi comme substance étalon entre 40 °C et 70 °C selon les mesures de Willingham et coll [Willingham et al., 1945].

2.2.4 Capteurs de pression, domaine de mesure

Selon le domaine de pression, différents capteurs sont utilisés :

■ $0,1 \leq P(\text{Pa}) \leq 1300$

Dans ce domaine de faibles pressions, seul le capteur Datamétries (type 531) est utilisé. Ce capteur D, placé dans l'enceinte thermorégulée, permet de mesurer une différence de pression entre 10^{-3} Pa et 1300 Pa. Afin d'obtenir une précision suffisante (environ 2%), la pression minimale réellement mesurée est en fait de 0,1 Pa. Ce capteur permet de limiter l'espace vapeur du composé (ou mélange) étudié à une zone toujours surchauffée par rapport à la température de l'équilibre liquide-vapeur, ce qui supprime tout risque de condensation.

On applique la pression de vapeur du composé étudié du côté mesure P_m du capteur. Lorsque les pressions mesurées sont inférieures à 1300 Pa, le côté référence P_r de la membrane est soumis à un pompage permanent, la pression résiduelle étant de 10^{-4} Pa.

La pression de vapeur P est donnée par la relation :

$$P = P_m - P_r \quad (2.1)$$

P_r , de l'ordre de 10^{-4} Pa, est donc négligeable par rapport à P_m .

■ $1,3 \leq P(\text{kPa}) \leq 40$

La mesure se fait comme précédemment en appliquant la tension de vapeur sur la partie "mesure" du Datamétries. Mais cette fois-ci la partie référence du Datamétries n'est plus soumise au pompage mais à une contre-pression d'air P_R . En ouvrant W1 et W2, on introduit de l'air avec précaution du côté de la branche de référence du Datamétries de telle manière que la différence de pression (2.1) reste inférieure à 1300 Pa. La pression de l'air introduit P_{abs} est par ailleurs mesurée par un capteur absolu "Rosemount 1" R1. La tension de vapeur d'équilibre est obtenue par la relation :

$$P = (P_m - P_r)_{\text{Datamétries}} - P_{abs(\text{Rosemount1})} \quad (2.2)$$

■ $37,3 \leq P(\text{kPa}) \leq 100$

Le principe est le même que précédemment mais la contre-pression d'air est mesurée par le capteur différentiel "Rosemount 2" R2, dont la partie référence est soumise à un vide primaire P_{R2} . La tension de vapeur est calculée selon :

$$P = (P_m - P_r)_{\text{Datamétries}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount2}} \quad (2.3)$$

$$(PR2 \cong 0,1Pa)$$

■ $100 \leq P(kPa) \leq 187$

Pour des mesures de pression de vapeur supérieures à la pression atmosphérique, l'air introduit pour équilibrer les deux branches du capteur "Datamétries" D ne suffit plus. Il est nécessaire alors de mettre en liaison la partie référence "Datamétries" avec de l'azote sous pression. Simultanément, la partie référence du capteur "Rosemount 2" est mise en liaison avec l'atmosphère.

En fin d'étude, la pression atmosphérique P_{atm} est mesurée par le capteur Rosemount. La pression de vapeur est alors donnée par :

$$P = (Pm - Pr)_{Data} + (Pr - PR2)_{Rosemount2} + P_{atm} \quad (2.4)$$

2.2.5 Incertitude des mesures

Les incertitudes relatives estimées pour les mesures sont indiquées ci-après :

Grandeur	Domaine		Incertitude
Température	$-70 \leq t(^{\circ}C) \leq 190$		0,02°C
Pression	$0,1 \leq P(Pa) \leq 1300$	$10^{-3} \leq P(mmHg) \leq 10$	2%
	$1,3 \leq P(kPa) \leq 13$	$10 \leq P(mmHg) \leq 100$	1%
	$13 \leq P(kPa) \leq 187$	$100 \leq P(mmHg) \leq 1400$	0,3%

2.2.6 Cellule de mesure

Il s'agit d'une cellule adaptée aussi bien à l'étude des corps purs très peu volatils qu'à celle des mélanges. Faite en acier inoxydable, elle a une forme cylindrique avec une hauteur de 60 mm. Elle comporte deux parties :

- *La partie supérieure*, qui reste en permanence connectée à l'appareil par l'intermédiaire de brides à couteaux et comporte un petit serpentin. Ce dernier est parcouru par une circulation d'eau glacée (ou d'azote liquide) au moment du dégazage (dans le cas des corps purs).
- *La partie inférieure*, qui constitue la réserve du liquide étudié, est facilement démontable grâce à un système de vis - écrou. L'étanchéité étant obtenue par écrasement d'une rondelle en laiton. Les opérations de montage et démontage de cette partie sont réalisables rapidement.

2.3 Contrôle de l'appareil et dégazage de l'échantillon avant mesure

1. *Dispositif de dégazage*

Le dispositif (voir Figure 2.2), que nous décrivons ci-dessous à été conçu pour permettre l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires. Il permet d'effectuer le dégazage et de limiter le plus possible le changement de composition du liquide (dans le cas des mélanges binaires). Il comprend plusieurs parties en verre :

- Une ampoule A de préparation du mélange
- Un réfrigérant B
- Une ampoule C où a lieu le dégazage

Une soudure verre-métal D assure la liaison avec une vanne V9 en "inox" type ultra-vide. Cette dernière permet l'injection directe du mélange dégazé dans la cellule de mesure F. La canalisation en "inox" reliant V9 à F comporte un serpentin E.

2. *Préparation du dégazage* La veille nous préparons dans l'ampoule A environ 60 ml de mélange liquide. La vanne V8 étant fermée, l'appareil dans sa totalité (système de dégazage compris) est soumis à un vide poussé pendant toute la nuit afin d'éliminer l'air. Pour favoriser la désorption, le dispositif de dégazage et la cellule de mesure sont entourés de cordons chauffants.

3. *Dégazage du mélange liquide*

Après avoir fermé la vanne V9, pour effectuer le dégazage, nous introduisons le liquide de l'ampoule A vers l'ampoule C. L'ampoule A est ensuite enlevée pour être remplacée par une électrovanne "normalement fermée" reliée elle-même à une pompe assurant un vide d'environ 10^{-3} mm Hg. L'ouverture de l'électrovanne est commandée manuellement par un poussoir.

Le liquide est ensuite porté à ébullition grâce aux cordons chauffants bobinés sur la partie inférieure de C et sur V9. Le dégazage s'effectue en déclenchant l'ouverture de l'électrovanne pendant environ 0,5 seconde. Cette opération est répétée entre 5 et 10 fois à intervalles de quelques minutes. La circulation d'eau froide du réfrigérant assure la condensation des vapeurs et limite l'évolution de la composition du mélange.

L'ensemble cellule vide-serpentin est entièrement plongé dans le bain thermorégulé. Lorsque la température est stable nous transférons lentement le liquide vers la cellule de mesure en ouvrant V9. Le serpentin augmente le trajet du mélange lui permettant ainsi d'atteindre la cellule à la température du bain. Cette précaution permet d'éviter tout risque de condensation sur le haut de la cellule.

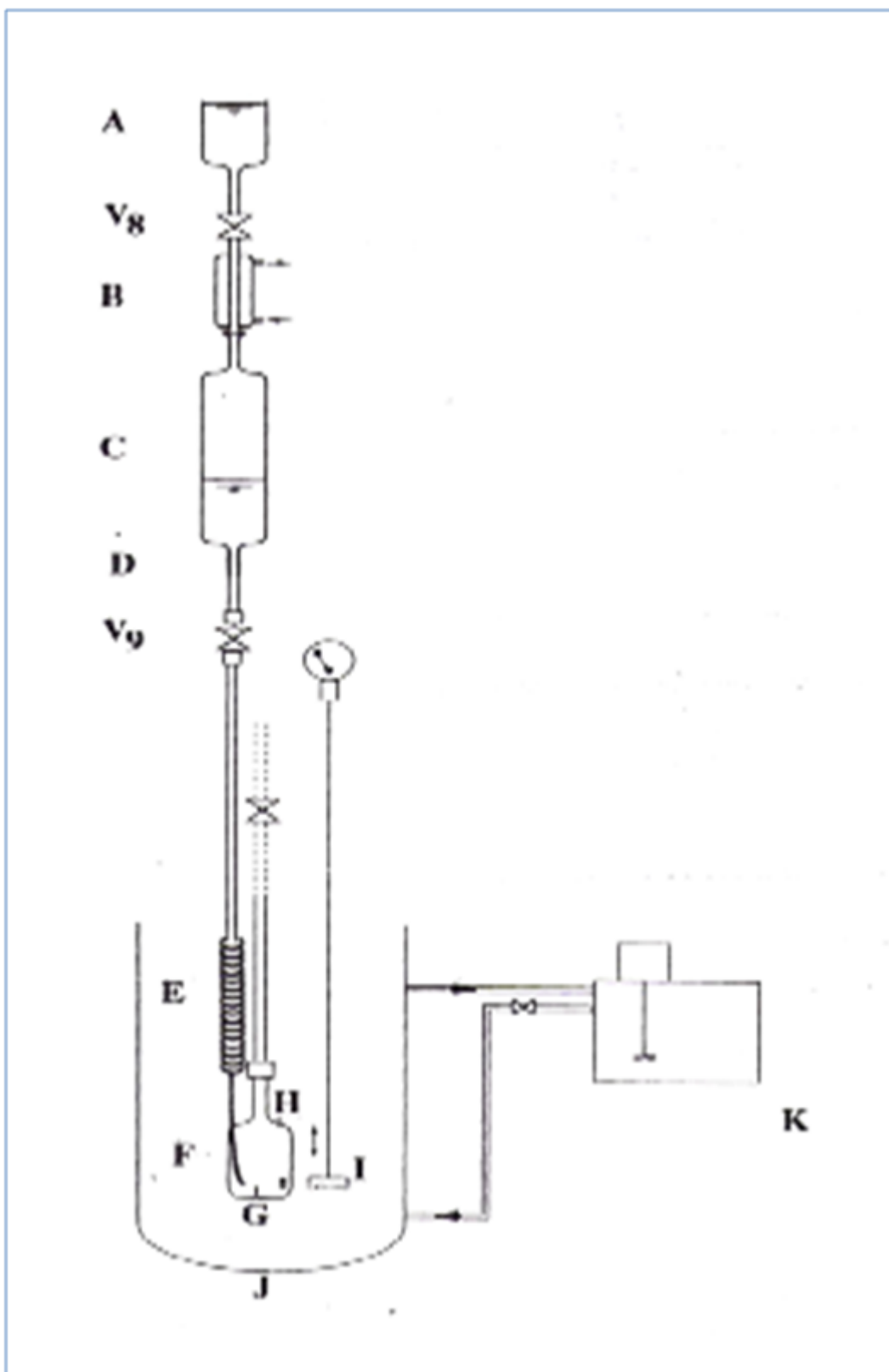


Figure 2.2 – Système de dégazage du dispositif expérimental

2.3 Contrôle de l'appareil et dégazage de l'échantillon avant mesure

Tableau 2.2 – Légende de la figure

A	Ampoule de préparation du mélange (80 ml)
B	Réfrigérant
C	Ampoule de dégazage (180ml)
D	Soudure verre – métal
E	Serpentin en inox (diamètre 3,2 mm, longueur 1m)
F	Cellule de mesure (70 ml)
G	Doigt de gant pour thermocouple
H	Tubulure pour aspiration du liquide
I	Agitateur magnétique
J, K	Bain thermostaté
V8	Vanne Sagana type M10 S 4L KSS
V9	Vane Hoke type ultra – vide 4618 N4M

4. Mesure de la tension de vapeur des mélanges binaires

La mesure des tensions de vapeur se fait de la même manière pour un système binaire que pour un corps pur mais en proscrivant toute purge. Le brassage du mélange est assuré par le système d'agitation à entraînement magnétique I. Lorsque les mesures sont terminées, nous condensons la vapeur en plongeant le fond de la cellule dans de la glace fondante. Nous soutirons le liquide de la cellule de mesure grâce à la tubulure H, en vue de déterminer sa composition.

5. Calcul de la composition de la phase liquide par chromatographie

Comme nous l'avons précisée, la composition du liquide après mesure des équilibres liquide-vapeur est déterminée par la chromatographie.

Avant le dégazage, environ 2 à 3 cm^3 de mélange préparé sont prélevés pour servir de référence pour la détermination de la fraction molaire de la phase liquide exacte qui sera retenue pour toute exploitation des données expérimentales. Cette fraction molaire est calculée comme suit :

$$\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{ap} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{av} \frac{\left(\frac{S_1}{S_2}\right)_{ap}}{\left(\frac{S_1}{S_2}\right)_{av}} \quad (2.5)$$

Avec : $x_1 + x_2 = 1$

S : surface du pic chromatographique « avant » et « après » mesure de tension de vapeur.

Cette relation suppose une relation linéaire lors de l'analyse chromatographique, ce qui a été vérifié. Les conditions chromatographique sont les suivantes :

Injecteur : 250 °C

Mode split avec un ratio de 20

Débit gaz vecteur (He) 1mL/min

Détecteur : 250 °C

Volume injecté 0,2 μ L

Colonne HP5 : longueur 30m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur film 0,25 μ m.

Programmation du four (voir Figure 2.3) avec température initiale : 50 °C et finale : 180 °C avec rampe de température : 30°C/min.

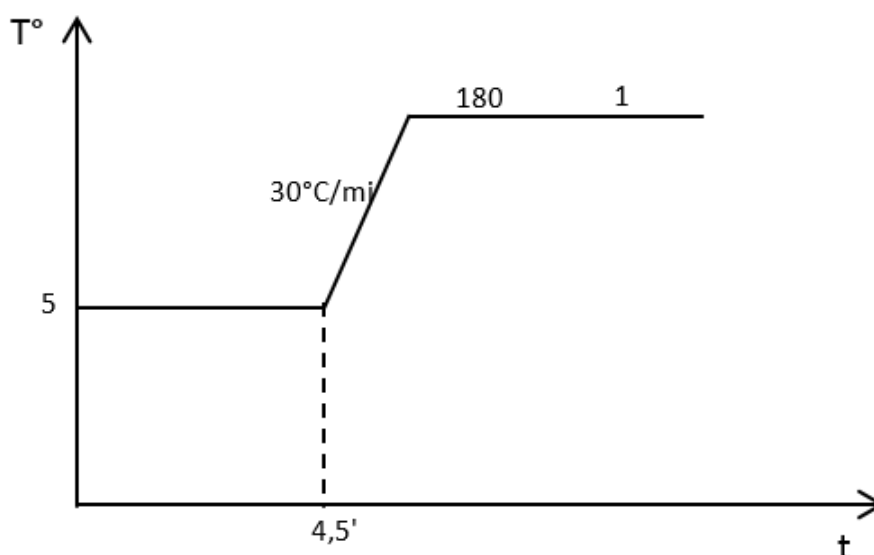


Figure 2.3 – Programmation du four

Préparation de l'échantillon : injection directe des mélanges binaires (alternativement « avant » et « après » mesure). Des exemples de résultats sont donnés dans la figure suivante :

2.4 Les produits étudiés

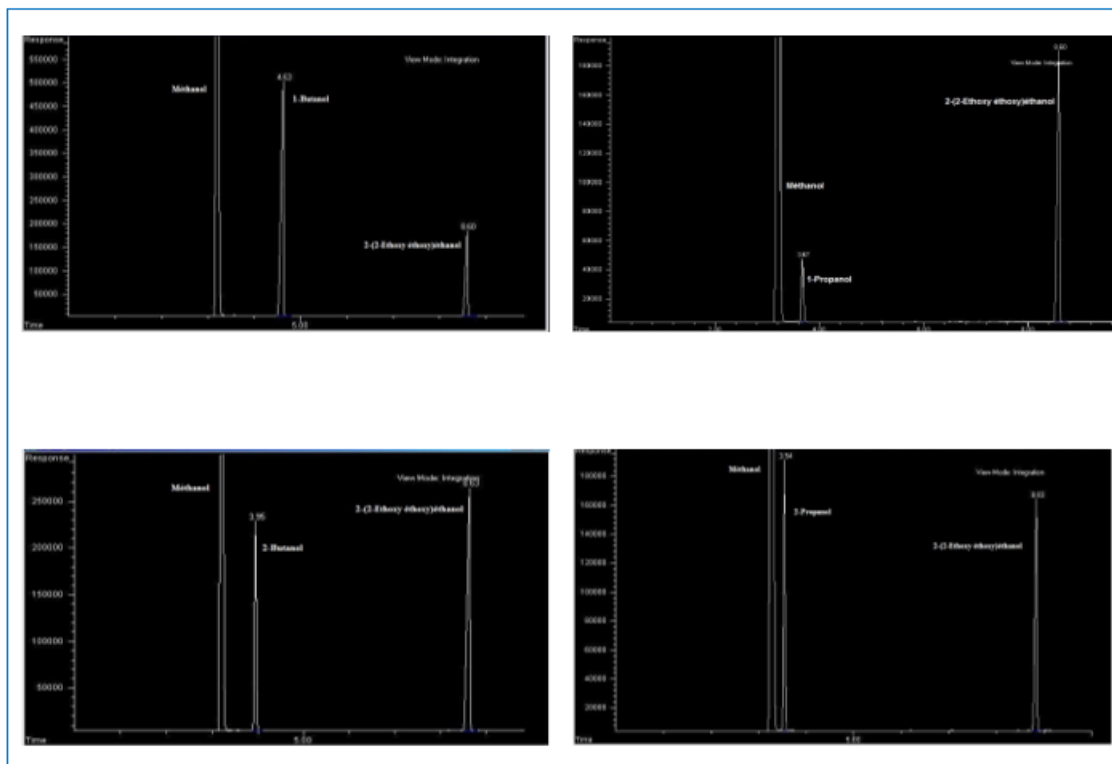


Figure 2.4 – Des exemples d’analyses chromatographique des systèmes binaires contenant le 2-(2-ethoxyethoxy) ethanol avec 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol et le 2-butanol .

2.4 Les produits étudiés

Dans le cadre de ce travail, les composés utilisés sont des produits commerciaux dont le CAS #, la masse molaire, la pureté et la provenance sont indiquées dans le Tableau 2.3. Sachant que la pureté des produits est supérieure à 99,0 % ces derniers ont été utilisés tels quels sans purifications.

Tableau 2.3 – Produits utilisés.

Produits	Pureté	CAS #	Masse molaire	Provenance	Lot #
22EEE	$\geq 99,0 \%$	111-90-0	134,18	Sigma-Aldrich	MKCC6827
1-propanol	$\geq 99,0 \%$	71-32-8	60,10	Sigma-Aldrich	SZBF2320V
2-propanol	$\geq 99,8 \%$	67-63-0	60,10	Sigma-Aldrich	STBF8249V
1-butanol	$\geq 99,5 \%$	71-36-3	74,12	Sigma-Aldrich	SZBB1160V
2-butanol	$\geq 99,0 \%$	78-92-2	74,12	Sigma-Aldrich	STBG2236V

2.5 Résultats expérimentaux

2.5.1 Lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine

Les systèmes binaires étudiés aux températures comprises entre 273,15K et 363,15K avec des pas de 10 degrés sont :

- 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2)
- 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2)
- 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2)
- 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2)

Les pressions mesurées ont été représentées par l'équation d'Antoine (2.6).

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (2.6)$$

Les paramètres A, B et C sont spécifiques de la substance considérée. On note que les unités de température, de pression et la base des logarithmes varient selon les auteurs. Dans le présent travail la pression (P) est donnée, en mm Hg et la température (T) en °C.

Les paramètres A , B et C sont obtenus par moindres carrés classiques sans pondération en minimisant la quantité. L'écart moyen de lissage obtenu est défini comme suit :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{moyen} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right| \quad (2.7)$$

n étant le nombre de points expérimentaux. Le Tableau 2.4 regroupe les paramètres A, B, C, ainsi que l'écart-type correspondant pour les cinq corps purs étudiés.

Pour chaque composition et pour chaque système, l'équation d'Antoine permet l'interpolation des pressions nécessaires aux températures voulues. Les pressions ainsi obtenues peuvent être considérées comme des pressions expérimentales "élaborées" assorties d'une excellente précision.

2.5.2 Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker

La méthode ebulliométrique conduit à la détermination expérimentale de la composition de chacune des phases en équilibre, de la température et de la pression totale pour un système binaire, ternaire ou quaternaire. Dans le présent travail, la méthode statique utilisée ne permet pas la mesure de la composition de la phase vapeur y_i . Pour calculer cette dernière, l'analyse thermodynamique par des équations et des méthodes a été employée. Ainsi, l'équation de Gibbs - Duhem par ajustement des données isothermes a été utilisée pour le calcul de la fraction molaire de la phase vapeur y_i et l'énergie molaire d'excès de Gibbs G^E en adoptant la méthode itérative de Barker [Barker, 1953], dont nous rappelons les relations de base.

Pour un mélange donné, la condition d'équilibre thermodynamique est l'égalité des fugacités de chacun de ses composants dans la phase vapeur f_i^v et dans la phase liquide f_i^l :

$$f_i^v = f_i^l \quad (2.8)$$

2.5 Résultats expérimentaux

Ce qui donne la relation suivante :

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \exp \left[\int_{P_i}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] \quad (2.9)$$

Avec

P : pression totale d'équilibre

P_i : pression de vapeur du constituant i pur

y_i : fraction molaire dans la phase vapeur

ϕ_i : coefficient de fugacité de la phase vapeur pour le constituant i

x_i : fraction molaire dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité de i dans la phase liquide

f_i^0 : fugacité du composé i pur sous sa tension de vapeur P_i

V_i : volume molaire du constituant i à l'état liquide

La pression totale d'un système binaire est donnée, à la température de l'isotherme considérée, par :

$$P = \gamma_1 x_1 p_1 + \gamma_2 x_2 p_2 \quad (2.10)$$

Avec

P : pression totale d'équilibre

x_i : fraction molaire dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité de i dans la phase liquide

p_i : "tension de vapeur " corrigée du constituant i

$$p_1 = P \exp \left[\frac{(V_1^L - B_{11})(P - P_1) - P \delta_{12} y_2^2}{RT} \right] \quad (2.11)$$

$$p_2 = P \exp \left[\frac{(V_2^L - B_{22})(P - P_2) - P \delta_{12} y_1^2}{RT} \right] \quad (2.12)$$

Avec

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2B_{12}^E. \quad (2.13)$$

Où

p_i : tension de vapeur du constituant i

B_{ii} : second coefficient du viriel du constituant i

B_{12} : coefficient du viriel croisé

B_{12}^E : coefficient du viriel croisé d'excès

Le polynôme de Redlich-Kister (2.14) est choisi pour représenter l'enthalpie libre d'excès molaire G^E :

$$G^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=1}^m RT G_j (2x_1 - 1)^{j-1}. \quad (2.14)$$

m étant le nombre de G_j considérés.

Pour les quatre systèmes étudiés, des polynômes de degré $m = 3$ se sont révélés suffisants.

Rappelons les relations :

$$G^E = x_1 \overline{G}_1^E + x_2 \overline{G}_2^E \quad (2.15)$$

$$\overline{G_i^E} = RT \ln \gamma_i = \frac{\delta [(n_1 + n_2)G^E]}{\delta n_i} \quad (2.16)$$

La dérivation indiquée ci-dessus conduit aux expressions :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{j=1}^m \{G_i(x_1 - x_2)^{j-2} [(2j-1)x_1 - x_2]\} \quad (2.17)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{j=1}^m \{G_i(x_1 - x_2)^{j-2} [x_1 - (2j-1)x_2]\} \quad (2.18)$$

Les coefficients d'activité γ_i , satisfont à l'équation de Gibbs-Duhem (écrite de façon isotherme et en négligeant le volume d'excès) :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (T, P = \text{constantes}) \quad (2.19)$$

C'est, en effet, une propriété implicite du polynôme de Redlich - Kister.

A partir des résultats expérimentaux (x, P) , les valeurs optimales des coefficients G_j , pour chaque isotherme sont déterminées par moindres carrés en minimisant la quantité :

$$\sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|^2$$

Il en résulte les valeurs optimales des coefficients d'activité γ_i au moyen des relations (2.17) et (2.18). A chaque itération, la fraction molaire dans la phase gazeuse de chaque constituant y_i est calculée ainsi :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i}{P} \quad (2.20)$$

2.6 Discussions des résultats

2.6.1 Pressions de vapeur des corps purs

Afin de mesurer les pressions de vapeur de 2(2-ethoxyethoxy)ethanol et des quatre alcools purs (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol et 2-butanol) étudiés dans ce travail, nous avons utilisé l'appareil statique décrit précédemment. Les résultats expérimentaux des tensions de vapeur pour les composés purs étudiés sont regroupés dans les Tableaux 2.5 à 2.9.

La pression de vapeur pour le 2(2-ethoxyethoxy)ethanol (22EEE) a été mesurée par Gardner, G.S. et J.E. Brewer en 1937 [Gardner and Brewer, 1937], les valeurs expérimentales de pressions de vapeur saturée que nous avons mesuré sont en accord avec celles rapportées dans la littérature voir Figure 2.5.

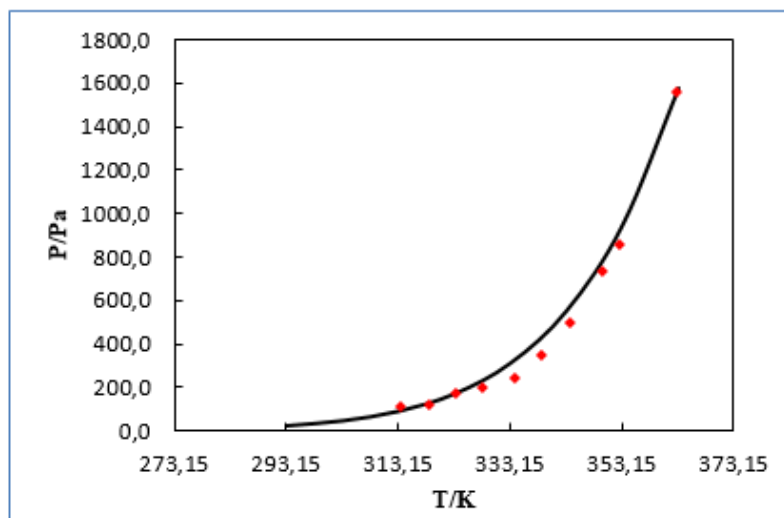


Figure 2.5 – Les pressions de vapeur de 2(2-ethoxyethoxy)ethanol à différentes températures : (—) Valeurs expérimentales ; (♦), Gardner et al [Gardner and Brewer, 1937].

2.6.2 Équilibres liquide - vapeur des systèmes binaires

La méthode de Barker a permis de déterminer les enthalpies libres molaires d'excès, ainsi que la restitution des pressions expérimentales par l'équation de Redlich-Kister. Elle a été utilisée pour estimer les propriétés les fractions molaires de la phase vapeur y_1 , et les énergies molaires d'excès de Gibbs G^E en plus des écarts entre les pressions expérimentales et calculées, $\delta P/P$ %.

Les G_j du polynôme de Redlich-Kister optimisés et les écarts type correspondants sont regroupés dans le Tableau 2.10, pour tous les systèmes binaires étudiés.

2.7 Les systèmes binaires

Les résultats obtenus à l'aide de la méthode de Barker pour les quatre systèmes binaires étudiés sont représentés et commentés en détail, comme suit.

2.7.1 Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2)

Les paramètres de l'équation d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et T en °C) sont rassemblés dans le Tableau 2.11, pour chaque composition étudiée. L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0,40 % et 1,45 %.

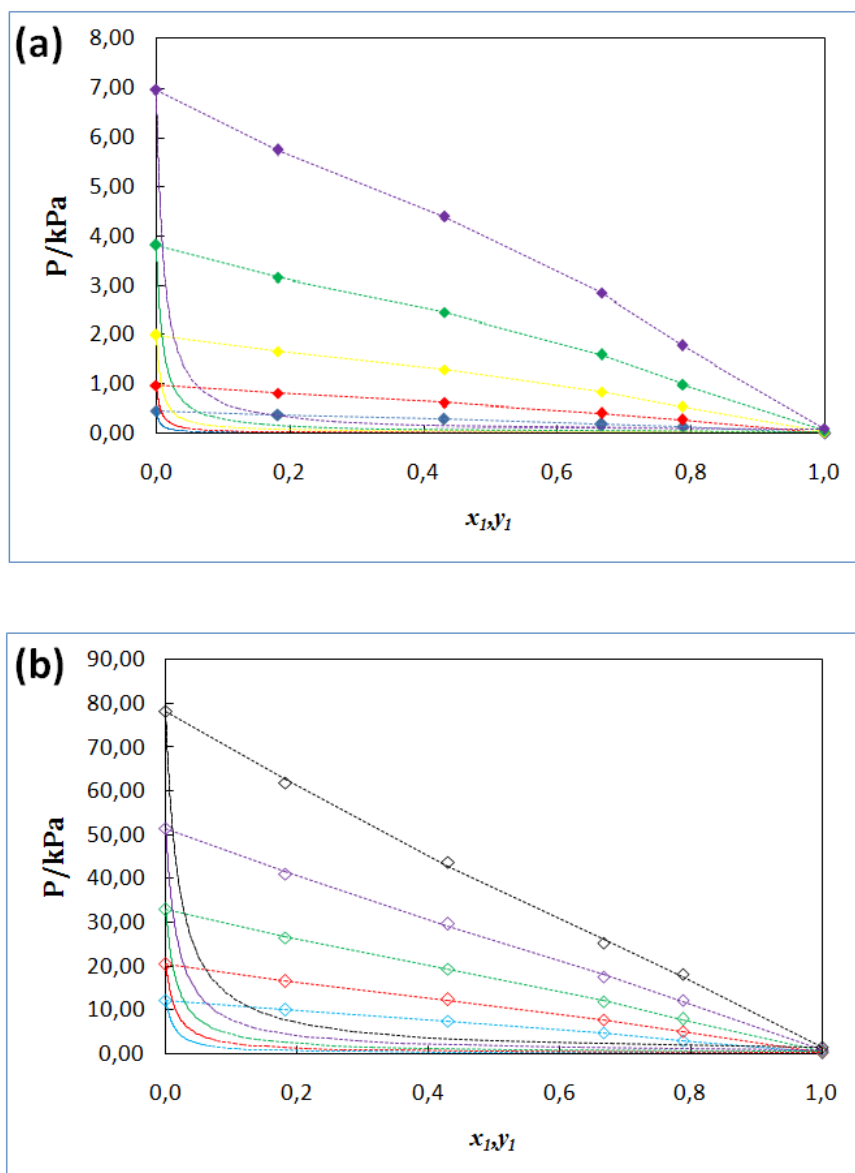


Figure 2.6 – Comportement $P - x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) à différentes températures : (a) $\blacklozenge$. 273,15 K ; $\blacklozenge$. 283,15 K ; $\blacklozenge$. 293,15 K ; $\blacklozenge$. 303,15 K ; $\blacklozenge$. 313,15 K ; (b) $\blacklozenge$. 323,15 K ; $\blacklozenge$. 333,15 K ; $\blacklozenge$. 343,15 K ; $\blacklozenge$. 353,15 K ; $\blacklozenge$. 363,15 K ; (---), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

La méthode de Barker a été utilisée pour estimer les énergies molaires d'excès de Gibbs G^E . Les données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) tels que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, et les G^E pour chaque isotherme sont regroupés dans le Tableau 2.14. A partir de la Figure 2.6, on peut voir que les données de pressions du présent travail sont en bon accord avec celles estimée à l'aide de la méthode de Barker.

Les paramètres G_j du polynôme de Redlich-Kister optimisés et les écarts type correspondants sont indiqués dans le Tableau 2.10.

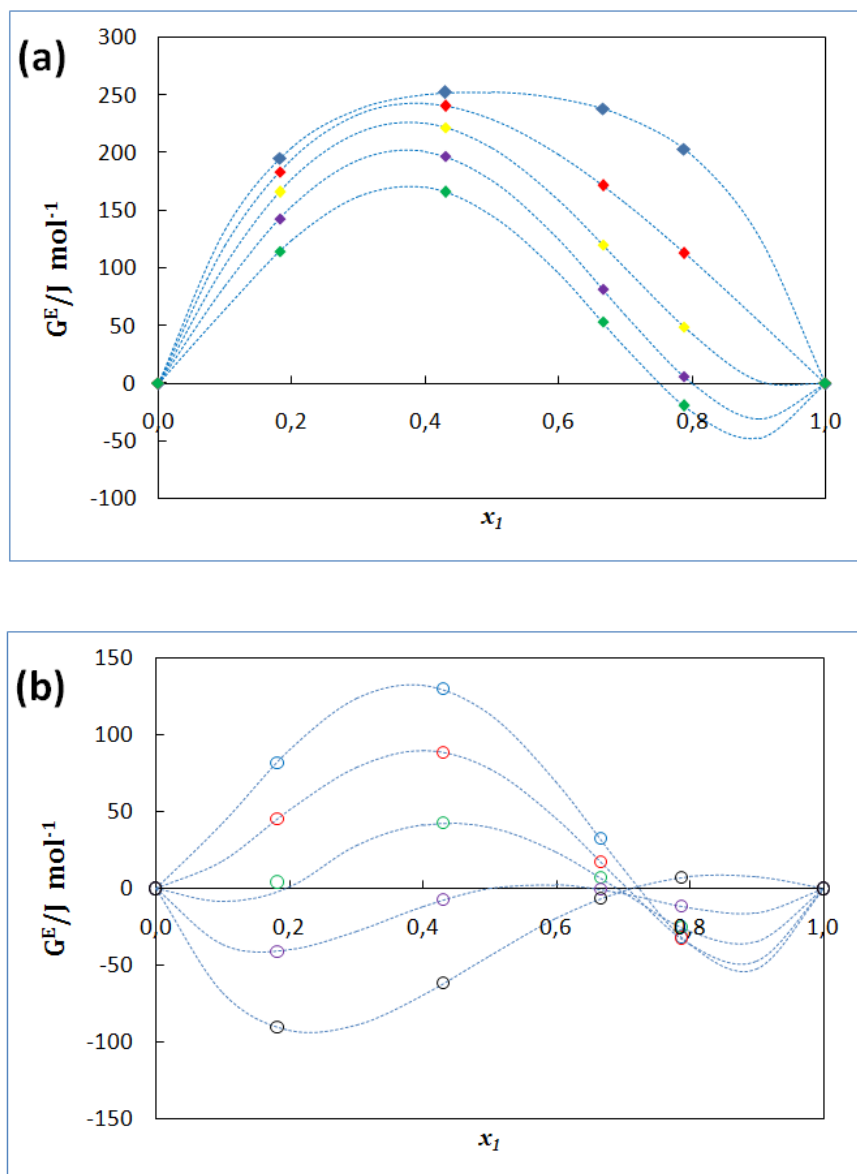


Figure 2.7 – Energie molaire d’excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) à différentes températures : (a) $\blacklozenge$. 273,15 K ; $\blacklozenge$. 283,15 K ; $\blacklozenge$. 293,15 K ; $\blacklozenge$. 303,15 K ; $\blacklozenge$. 313,15 K ; (b) $\circ$. 323,15 K ; $\circ$. 333,15 K ; $\circ$. 343,15 K ; $\circ$. 353,15 K ; $\circ$. 363,15 K.

Les énergies d’excès de Gibbs G^E sont représentées dans la Figure 2.7 en fonction de la fraction molaire x_1 en 2-(2-ethoxyethoxy) ethanol. Le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) présente un comportement sinusoïdale pour toutes les températures étudiées excepté les températures 273,15 et 283,15 K où une forme positif est observée. La valeur de G^E équimolaire prend une valeur maximale de $252,6 \text{ J.mol}^{-1}$ à $T = 273,15 \text{ K}$.

2.7.2 Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2)

Le Tableau 2.12 regroupe les paramètres de l’équation d’Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et t en $^{\circ}\text{C}$), pour chaque composition étudiée. L’écart

moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0,34 % et 2,82 %.

Les courbes d'ébullition pour ce mélange sont représentées sur tout l'intervalle de composition à différentes températures, sur le montre la Figure 2.8.

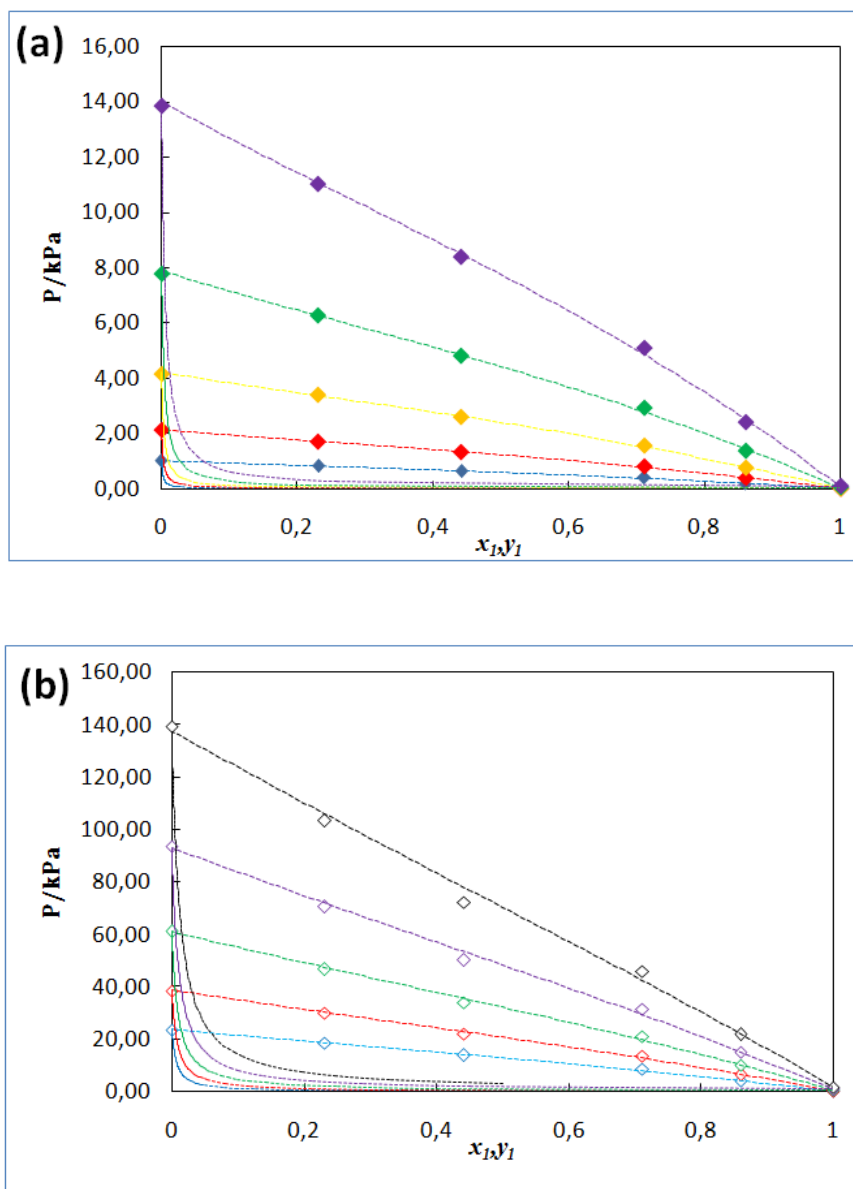


Figure 2.8 – Comportement $P - x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K; ◆. 283,15 K; ◆. 293,15 K; ◆. 303,15 K; ◆. 313,15 K; (b) ◆. 323,15 K; ◆. 333,15 K; ◆. 343,15 K; ◆. 353,15 K; ◆. 363,15 K; (---), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Les données complètes d'ELV du mélange binaire 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) exploités par la méthode itérative de Barker tels que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme sont regroupés dans le Tableau 2.16.

2.7 Les systèmes binaires

La Figure 2.9 montre que la variation de l'énergie d'excès de Gibbs du mélange binaire 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) est positive pour toutes les températures étudiées excepté pour les températures 343,15 ; 353,15 et 363,15 K où une forme sinusoïdale apparaît. Pour les mélanges équimolaires, la valeur de G^E diminue de façon régulière avec l'augmentation de la température et passe de $271,6 \text{ J.mol}^{-1}$ ($T = 273,15\text{K}$) à $56,9 \text{ J.mol}^{-1}$ ($T = 363,15\text{K}$), et la valeur maximale est $275,4 \text{ J.mol}^{-1}$ ($T = 283,15\text{K}$).

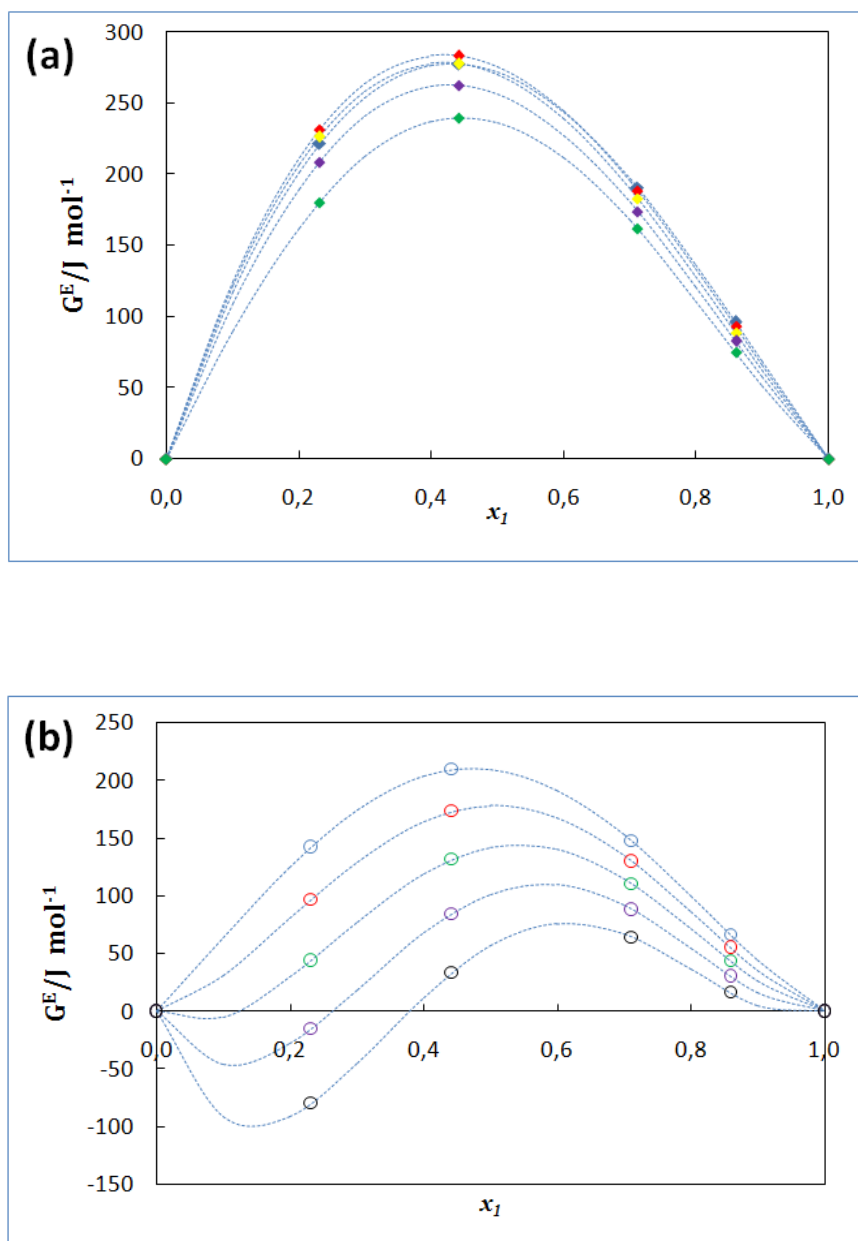


Figure 2.9 – Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) à différentes températures : (a) ♦. 273,15 K ; ♦. 283,15 K ; ♦. 293,15 K ; ♦. 303,15 K ; ♦. 313,15 K ; (b) ○. 323,15 K ; ○. 333,15 K ; ○. 343,15 K ; ○. 353,15 K ; ○. 363,15 K.

2.7.3 Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2)

Le système binaire 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2) a été étudié dans un intervalle de température compris entre 273,15 K et 363,15 K. Pour chaque composition étudiée de ce mélange binaire, les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et T en °C), sont rassemblés dans le Tableau 2.13 L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0, 40 % et 2, 50 %.

Le Tableau 2.17 regroupe les valeurs des compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , des pressions de vapeur expérimentales, P, des déviations standard $\delta P/P\%$, des coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et des énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le mélange binaire 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2). Dans tout l'intervalle de composition, le comportement $P - x(y)$ expérimentale est correctement lissé dans la Figure 2.10.

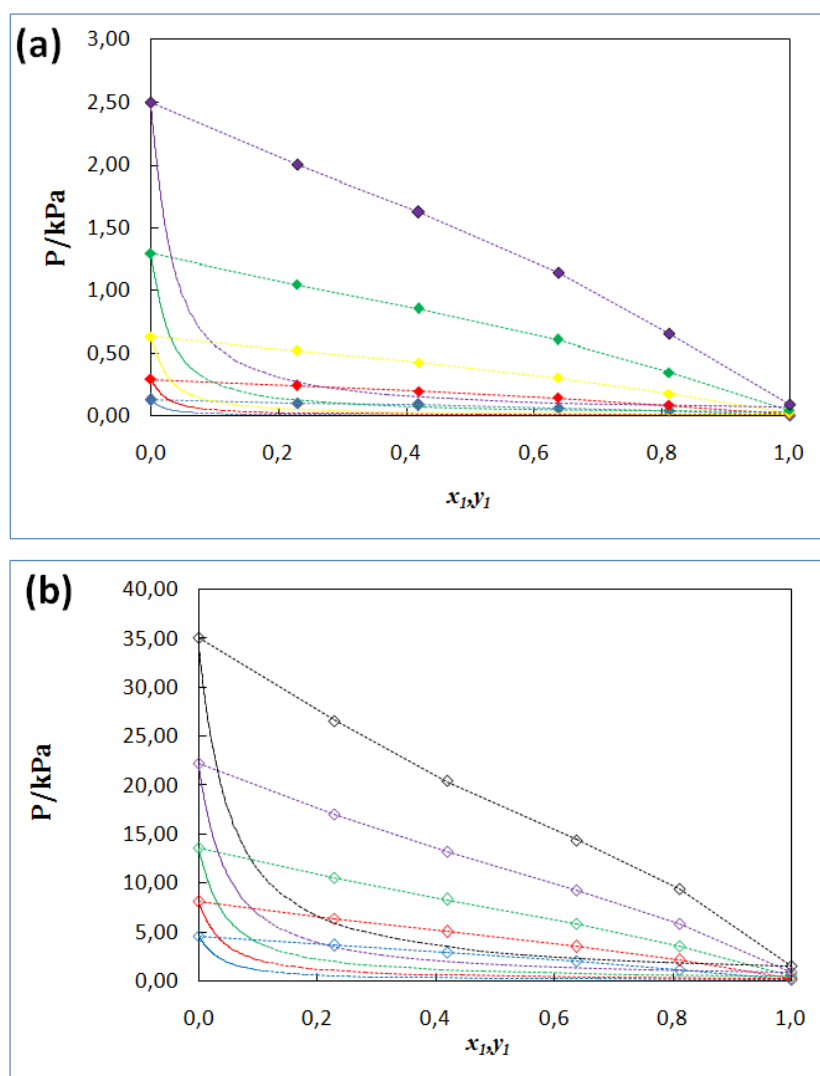


Figure 2.10 – Comportement $P - x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K; ◆. 283,15 K; ◆. 293,15 K; ◆. 303,15 K; ◆. 313,15 K; (b) ◆. 323,15 K; ◆. 333,15 K; ◆. 343,15 K; ◆. 353,15 K; ◆. 363,15 K; (---), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

2.7 Les systèmes binaires

L'évolution des enthalpies libres molaires d'excès en fonction de la fraction molaire en 22EEE dans tout l'intervalle de température est représentée dans la Figure 2.11. Dans l'intervalle de composition étudié, l'énergie de Gibbs d'excès est positive aux différentes températures et diminue régulièrement avec l'augmentation de la température. Les courbes représentent les variations des isothermes de G^E équimolaire décroît avec l'augmentation de la température de $346,7 \text{ J.mol}^{-1}$ à $174,7 \text{ J.mol}^{-1}$ ($T = 273,15\text{K}$) à $174,7 \text{ J.mol}^{-1}$ ($T = 363,15\text{K}$).

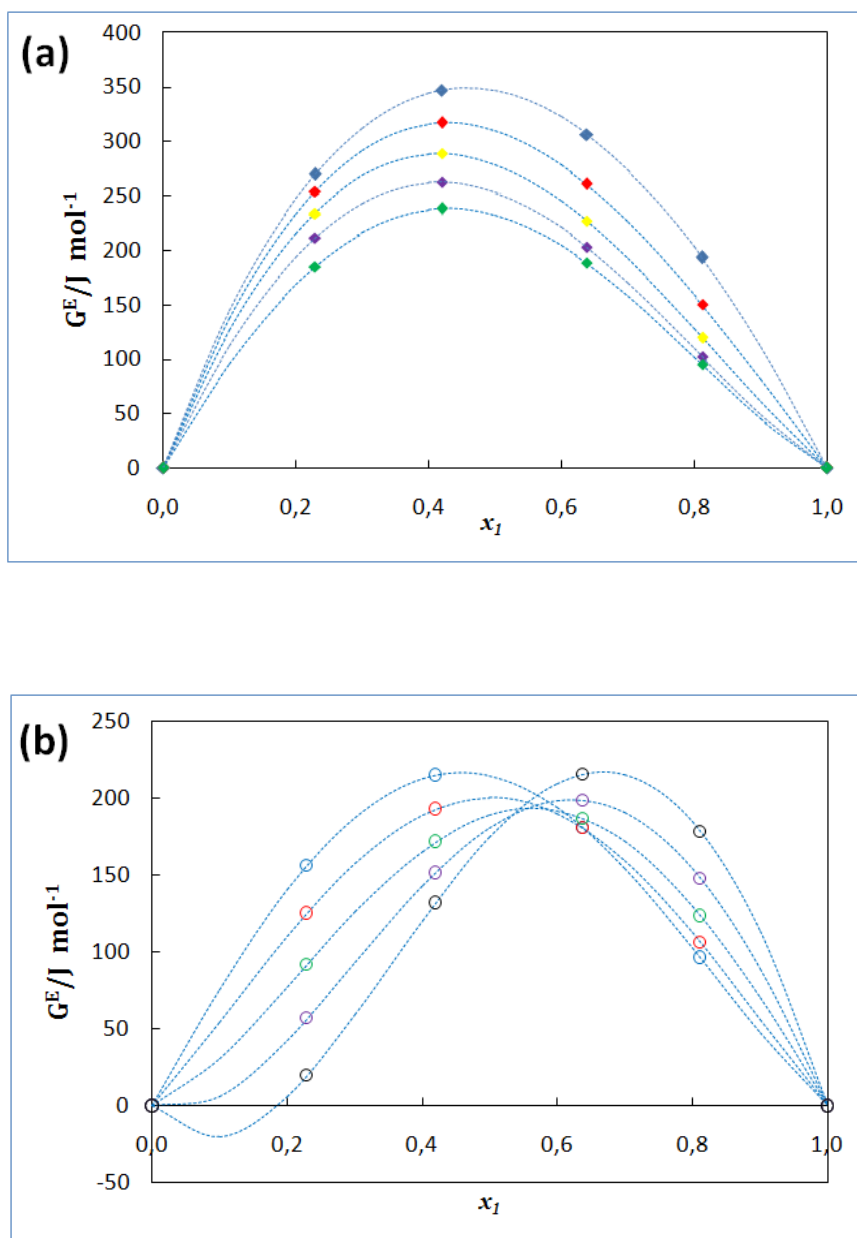


Figure 2.11 – Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a) $\blacklozenge$. 273,15 K ; $\blacklozenge$. 283,15 K ; $\blacklozenge$. 293,15 K ; $\blacklozenge$. 303,15 K ; $\blacklozenge$. 313,15 K ; (b) $\circ$. 323,15 K ; $\circ$. 333,15 K ; $\circ$. 343,15 K ; $\circ$. 353,15 K ; $\circ$. 363,15 K.

2.7.4 Système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2)

Le Tableau 2.14 regroupe les paramètres d'Antoine obtenus par le lissage des points expérimentaux pour chaque composition. L'écart moyen entre les tensions de vapeur mesurées et calculées varie entre 0,22 % et 2,93 %. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont rassemblés dans le Tableau 2.18.

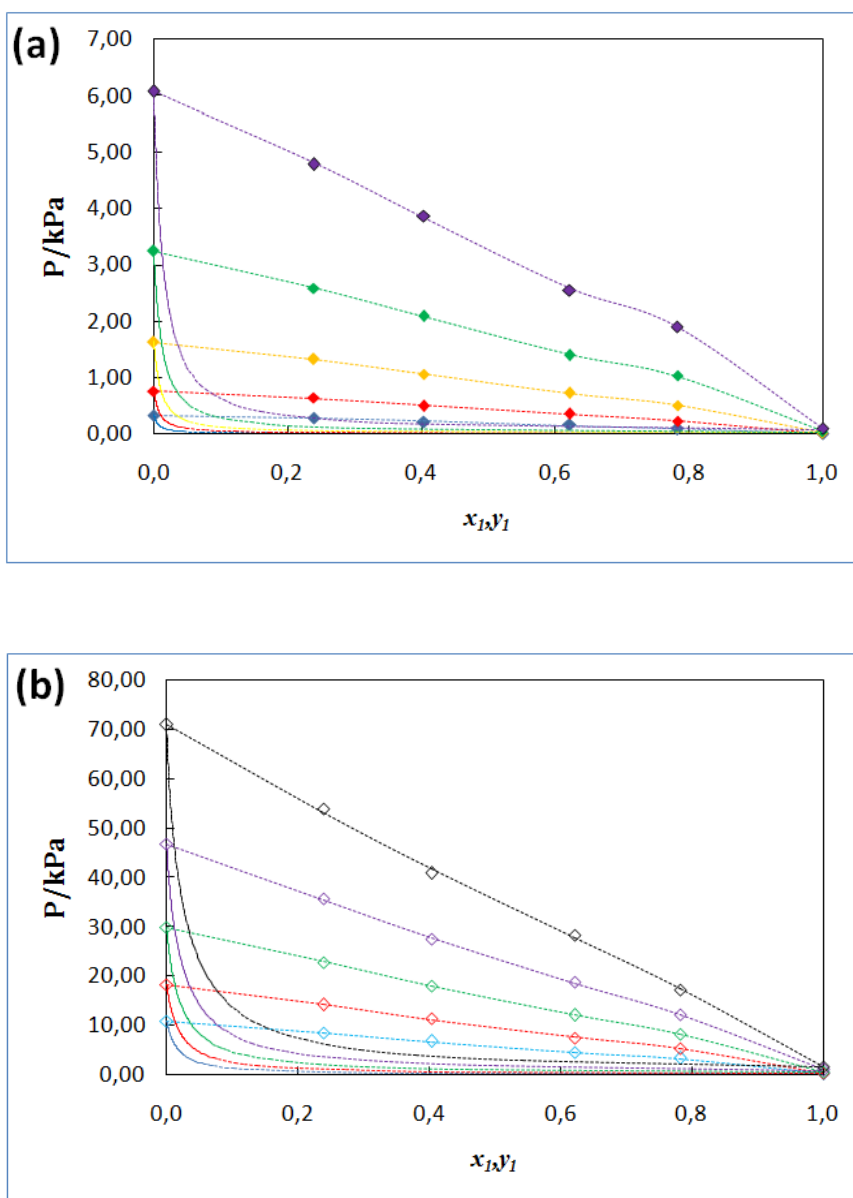


Figure 2.12 – Comportement $P - x(y)$ expérimentale et calculée pour le système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2) à différentes températures : (a) ♦. 273,15 K ; ♦. 283,15 K ; ♦. 293,15 K ; ♦. 303,15 K ; ♦. 313,15 K ; (b) ♦. 323,15 K ; ♦. 333,15 K ; ♦. 343,15 K ; ♦. 353,15 K ; ♦. 363,15 K ; (---), les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Les courbes d'ébullition et de rosée pour ce système sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition à différentes températures, comme le montre la Figure 2.12.

2.7 Les systèmes binaires

Les courbes représentent la variation de l'énergie molaire d'excès de Gibbs en fonction de la composition du 22EEE (la Figure 2.13 ; montre que dans tout l'intervalle de composition, l'énergie molaire totale d'excès est positive sauf à 363,15 K où une forme sinusoïdale est observée. G^E diminue lorsque la température augmente. La valeur équimolaire de G^E calculée à l'aide de la méthode de Barker diminue lorsque la température augmente de 224,2 $J.mol^{-1}$ à $T = 273,15$ K jusqu'à 32,9 $J.mol^{-1}$ à $T = 363,15$ K.

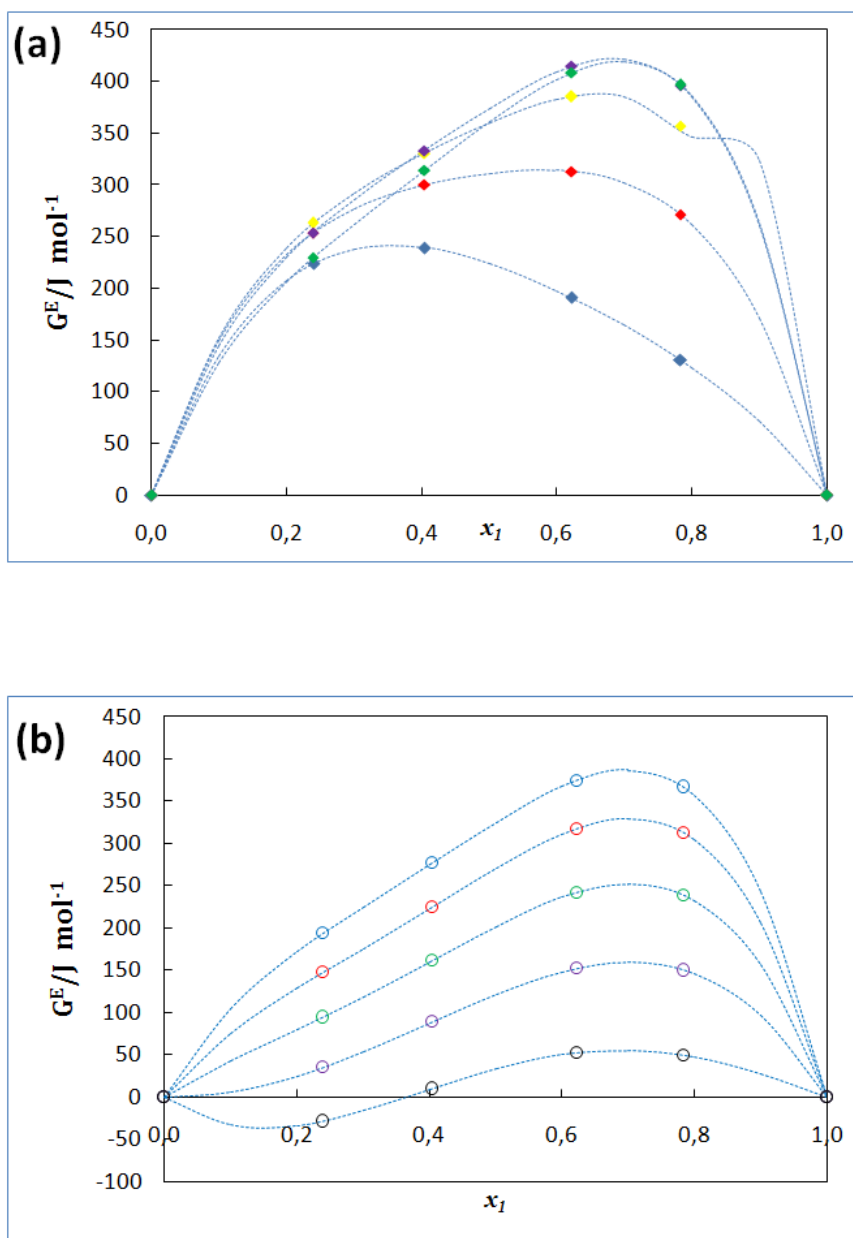


Figure 2.13 – Energie molaire d'excès de Gibbs du système 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2) à différentes températures : (a) ♦. 273,15 K ; ♦. 283,15 K ; ♦. 293,15 K ; ♦. 303,15 K ; ♦. 313,15 K ; (b) ○. 323,15 K ; ○. 333,15 K ; ○. 343,15 K ; ○. 353,15 K ; ○. 363,15 K.

2.8 Conclusion

L'étude des équilibres liquide vapeur pour les quatre systèmes contenant le 22EEE dans différents solvants tel que le 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol a été représentée dans un domaine de température compris entre 273,15 K et 363,15 K pour toute la gamme de composition, en utilisant un appareil statique original. Nos résultats expérimentaux sont en très bon accord avec la littérature.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été bien lissés par la méthode de Barker. nous avons remarqués que pour tous les systèmes étudiés, la courbe de rosée est très voisine de l'un des axes $P = 0$ ou $y = 1$. Ce comportement est dû à la différence de volatilité des deux constituants.

L'allure des courbes des enthalpies libres molaires d'excès G^E se traduit par la non-idéalité des mélanges binaires étudiés. La présence des interactions intermoléculaires tel que les liaisons d'hydrogènes est responsable des forts écarts de ces systèmes par rapport à l'idéalité. Ces liaisons peuvent s'établir entre molécules de nature différente (complexations) ou de même nature (auto-association) comme dans le cas des systèmes contenant le 22EEE avec les alcools.

2.8 Conclusion

Tableau 2.4 – Paramètres avec écart-type et écart moyen de lissage sur les pressions des corps purs par l'équation d'Antoine

	Composé	A (σ_A)	B(σ_B)	C(σ_C)	$\delta P/P(\%)$
(0-90)°C	<i>22EEE</i>	8,633(0,188)	2652 (118)	260,8 (6,9)	0,40
	<i>1-propanol</i>	8,106 (0,117)	1623 (59)	214,1(4,6)	0,69
	<i>2-propanol</i>	8,080 (0,799)	1530 (37)	212,4 (3,0)	0,34
	<i>1-butanol</i>	8,243 (0,095)	1768 (48)	213,7 (3,5)	0,71
	<i>2-butanol</i>	7,5203(0,043)	1316(20)	184,4(1,8)	0,22

$$\log_{10} P[\text{mmHg}] = A - \frac{B}{C+t(^{\circ}\text{C})}$$

Tableau 2.5 – Tensions de vapeur expérimentales de 22EEE et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

t_{exp} (°C)	t_{exp} (K)	P_{exp} (mm Hg)	P_{exp} (kPa)	$\delta P/P(\%)$
20,26	293,41	0,158	0,021	0,37
30,27	303,42	0,33	0,044	-0,53
40,28	313,43	0,669	0,089	0,19
50,28	323,43	1,274	0,17	-0,49
60,24	333,39	2,353	0,314	-0,04
70,15	343,3	4,19	0,559	0,74
80,3	353,45	7,225	0,963	0,3
90,21	363,36	11,88	1,584	-0,52
Ecart moyen				0,40

2.8 Conclusion

Tableau 2.6 – Tensions de vapeur expérimentales de 1-propanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

t_{exp} (°C)	t_{exp} (K)	P_{exp} (mm Hg)	P_{exp} (kPa)	$\delta P/P(\%)$
0,31	273,46	3,466	0,462	1,17
10,34	283,49	7,402	0,996	-0,91
20,28	293,43	14,961	2,019	-1,2
30,17	303,32	28,78	3,85	-0,34
40,21	313,36	53,101	7,044	0,5
50,25	323,4	92,718	12,315	0,37
60,15	333,3	155,009	20,509	0,76
70,12	343,27	249,897	33,093	0,67
80,2	353,35	389,409	51,929	-0,02
90,31	363,46	588,197	79,169	-0,96
Ecart moyen				0,69

Tableau 2.7 – Tensions de vapeur expérimentales de 2-propanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

t_{exp} (°C)	t_{exp} (K)	P_{exp} (mm Hg)	P_{exp} (kPa)	$\delta P/P(\%)$
0,26	273,41	7,662	1,022	0,22
10,37	283,52	16,125	2,15	-0,57
20,14	293,29	31,743	4,232	0,69
30,32	303,47	59,251	7,899	-0,46
40,28	313,43	105,211	14,027	-0,29
50,21	323,36	179,486	23,93	0,42
60,22	333,37	293,129	39,081	0,2
70,27	343,42	463,02	61,731	-0,04
80,2	353,35	706,238	94,157	-0,16
Ecart moyen				0,34

2.8 Conclusion

Tableau 2.8 – Tensions de vapeur expérimentales de 1-butanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

t_{exp} (°C)	t_{exp} (K)	P_{exp} (mm Hg)	P_{exp} (kPa)	$\delta P/P(\%)$
0,13	273,28	0,951	0,127	1,18
10,19	283,34	2,212	0,292	-0,85
25,17	298,32	6,917	0,909	-1,49
40,14	313,29	18,893	2,519	-0,04
55,18	328,33	46,611	6,214	0,53
70,12	343,27	103,523	13,802	0,6
85,2	358,35	211,034	28,136	-0,56
Ecart moyen				0,71

Tableau 2.9 – Tensions de vapeur expérimentales de 2-butanol et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

t_{exp} (°C)	t_{exp} (K)	P_{exp} (mm Hg)	P_{exp} (kPa)	$\delta P/P(\%)$
10,37	283,52	5,857	0,781	0,17
20,23	293,38	12,371	1,649	-0,01
30,22	303,37	24,538	3,271	-0,37
40,21	313,36	46,068	6,142	-0,12
50,25	323,4	82,121	10,949	-0,04
60,22	333,37	139,516	18,601	0,41
70,22	343,37	227,121	30,28	0,52
80,47	353,62	356,146	47,482	-0,52
90,31	363,46	539,14	71,879	-0,01
Ecart moyen				0,22

2.8 Conclusion

Tableau 2.10 – Coefficients G_j du polynôme de Redlich – Kister et écarts-type (σ) pour les systèmes binaires.

	$T(K)$	G_1	σ	G_2	σ	G_3	σ
22EEE (1) + 1-propanol(2)	273,15	0,44490	0,087	-0,01656	0,145	0,29797	0,218
	283,15	0,38944	0,041	-0,19382	0,068	0,02648	0,101
	293,15	0,33424	0,017	-0,28697	0,028	-0,14923	0,042
	303,15	0,27915	0,011	-0,31648	0,017	-0,24981	0,026
	313,15	0,22399	0,017	-0,29821	0,028	-0,29349	0,041
	323,15	0,16861	0,034	-0,24429	0,055	-0,29525	0,080
	333,15	0,11285	0,057	-0,16399	0,094	-0,26695	0,136
	343,15	0,05662	0,086	-0,06441	0,143	-0,21772	0,204
	353,15	-0,00020	0,119	0,04901	0,198	-0,15449	0,282
	363,15	-0,05772	0,153	0,17210	0,259	-0,08239	0,366
22EEE (1) + 2-propanol(2)	273,15	0,47832	0,067	-0,15028	0,109	-0,03597	0,173
	283,15	0,46788	0,066	-0,17293	0,107	-0,02643	0,173
	293,15	0,44288	0,068	-0,16795	0,111	-0,03636	0,178
	303,15	0,40697	0,072	-0,14234	0,117	-0,06095	0,187
	313,15	0,36285	0,077	-0,10139	0,125	-0,09656	0,200
	323,15	0,31257	0,083	-0,04917	0,136	-0,14044	0,215
	333,15	0,25765	0,090	0,01121	0,147	-0,19047	0,232
	343,15	0,19927	0,098	0,07738	0,160	-0,24498	0,250
	353,15	0,13828	0,105	0,14748	0,173	-0,30271	0,269
	363,15	0,07534	0,113	0,22009	0,187	-0,36265	0,289

	$T(K)$	G_1	σ	G_2	σ	G_3	σ
22EEE (1) + 1-butanol(2)	273,15	0,61056	0,008	-0,10178	0,013	0,25280	0,021
	283,15	0,52884	0,012	-0,16549	0,020	-0,01651	-0,030
	293,15	0,45807	0,014	-0,18586	0,022	-0,04854	0,033
	303,15	0,40209	0,013	-0,17258	0,020	-0,07243	0,030
	313,15	0,35647	0,009	-0,13293	0,015	-0,08937	0,022
	323,15	0,31944	0,004	-0,07241	0,007	-0,10023	0,010
	333,15	0,28952	0,002	0,00478	0,003	-0,10564	0,005
	343,15	0,26553	0,009	0,09542	0,015	-0,10608	0,022
	353,15	0,24644	0,016	0,19701	0,028	-0,10187	0,042
	363,15	0,23170	0,024	0,30762	0,042	-0,09325	0,062
22EEE (1) + 2-butanol(2)	273,15	0,39483	0,455	-0,19284	0,715	0,16769	0,966
	283,15	0,52883	0,199	0,06285	0,327	0,35485	0,454
	293,15	0,59007	0,056	0,22761	0,094	0,44647	0,133
	303,15	0,59352	0,022	0,32070	0,038	0,46652	0,054
	313,15	0,55380	0,058	0,35982	0,100	0,43485	0,141
	323,15	0,48286	0,064	0,35912	0,109	0,36661	0,153
	333,15	0,39001	0,046	0,32945	0,077	0,27313	0,107
	343,15	0,28240	0,007	0,27911	0,012	0,16283	0,016
	353,15	0,16551	0,050	0,21449	0,083	0,04205	0,111
	363,15	0,04357	0,125	0,14055	0,203	-0,08442	0,268

2.8 Conclusion

Tableau 2.11 – Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 1-propanol (2).

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P(\%)$
0,0000	8,106 (0,117)	1623 (59)	214,1(4,6)	0,69
0,1822	7,811(0,064)	1537 (32,322)	208,9 (2,616)	0,46
0,4305	6,992 (0,178)	1229 (80,111)	184,7 (7,209)	1,21
0,6668	5,859 (0,126)	856 (50,052)	149,0 (5,732)	1,44
0,7878	7,305 (0,192)	1579 (100,876)	215,5 (8,273)	1,45
1,0000	8,633(0,188)	2652 (118)	260,8 (6,9)	0,40

$$\log_{10} P[mmHg] = A - \frac{B}{C+t(^{\circ}C)}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|$$

Tableau 2.12 – Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 2-propanol(2).

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P(\%)$
0,0000	8,080 (0,799)	1530 (37)	212,4 (3,0)	0,34
0,2312	7,458 (0,099)	1303 (46)	195,2 (4,0)	0,51
0,4418	6,845 (0,177)	1107 (77)	179,4 (7,5)	1,37
0,7112	6,992 (0,635)	1259 (286)	192,8 (25,3)	2,82
0,8603	5,135 (0,118)	656 (41)	131,4 (5,2)	1,57
1,0000	8,633(0,188)	2652 (118)	260,8 (6,9)	0,40

$$\log_{10} P[mmHg] = A - \frac{B}{C+t(^{\circ}C)}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|$$

2.8 Conclusion

Tableau 2.13 – Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 1-butanol(2).

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P(\%)$
0,0000	8,243 (0,095)	1768 (48)	213,7 (3,5)	0,71
0,229	7,769 (0,099)	1606 (48)	203,6 (3,7)	0,66
0,4197	7,402 (0,200)	1494 (96)	196,6 (7,7)	1,48
0,6381	7,362 (0,360)	1557 (174)	202,3 (13,4)	1,84
0,8119	8,948 (0,523)	2524 (309)	265,8 (18,2)	2,50
1,0000	8,633(0,188)	2652 (118)	260,8 (6,9)	0,40

$$\log_{10} P[mmHg] = A - \frac{B}{C+t(^{\circ}C)}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|$$

Tableau 2.14 – Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 22EEE (1) + 2-butanol (2).

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P(\%)$
0,0000	7,5203(0,043)	1316(20)	184,4(1,8)	0,22
0,2395	7,527 (0,069)	1396 (32)	193,8 (2,7)	0,46
0,4041	6,601 (0,151)	1033 (62)	161,1 (6,3)	1,26
0,6222	7,050 (0,328)	1415 (153)	191,5 (12,5)	2,06
0,7831	5,119 (0,340)	625 (110)	117,7 (13,9)	2,93
1,0000	8,633(0,188)	2652 (118)	260,8 (6,9)	0,40

$$\log_{10} P[mmHg] = A - \frac{B}{C+t(^{\circ}C)}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|$$

2.8 Conclusion

Tableau 2.15 – Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P/(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire $\{22EEE(1) + 1 - propanol(2)\}$.

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$\delta P/P/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
273,15K	0,0000	0,0000	445,5	0,00	2,1371	1,0000	0,0
	0,1822	0,0025	376,3	-1,07	1,3348	1,0414	194,9
	0,4305	0,0066	287,0	1,19	1,1265	1,1106	252,2
	0,6668	0,0159	172,8	-2,02	1,0827	1,1689	238,4
	0,7878	0,0258	125,9	1,52	1,0483	1,2782	202,8
	1,0000	1,0000	3,9	0,00	1,0000	2,0675	0,0
283,15K	0,0000	0,0000	971,0	0,00	1,8399	1,0000	0,0
	0,1822	0,0028	816,1	-0,51	1,3425	1,0302	183,6
	0,4305	0,0068	631,0	0,55	1,0822	1,1272	240,6
	0,6668	0,0155	397,1	-0,86	1,0104	1,2189	171,4
	0,7878	0,0275	266,2	0,75	1,0013	1,2472	112,8
	1,0000	1,0000	9,2	0,00	1,0000	1,2487	0,0
293,15K	0,0000	0,0000	1980,1	0,00	1,6032	1,0000	0,0
	0,1822	0,0030	1654,2	-0,21	1,3251	1,0206	165,7
	0,4305	0,0073	1284,5	0,23	1,0532	1,1282	221,8
	0,6668	0,0160	827,0	-0,34	0,9679	1,2376	120,2
	0,7878	0,0300	528,2	0,33	0,9732	1,2154	48,7
	1,0000	1,0000	20,6	0,00	1,0000	0,9031	0,0
303,15K	0,0000	0,0000	3809,1	0,00	1,4132	1,0000	0,0
	0,1822	0,0032	3160,5	-0,13	1,2892	1,0126	142,5

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,4305	0,0079	2447,0	0,14	1,0348	1,1176	196,7
	0,6668	0,0172	1586,7	-0,21	0,9462	1,2312	81,6
	0,7878	0,0332	990,9	0,21	0,9587	1,1829	6,0
	1,0000	1,0000	43,4	0,00	1,0000	0,7504	0,0
313,15K	0,0000	0,0000	6959,6	0,00	1,2570	1,0000	0,0
	0,1822	0,0034	5732,3	-0,20	1,2405	1,0057	114,4
	0,4305	0,0088	4401,8	0,22	1,0240	1,0984	165,8
	0,6668	0,0192	2841,6	-0,33	0,9390	1,2059	53,1
	0,7878	0,0372	1769,7	0,34	0,9539	1,1499	-19,5
	1,0000	1,0000	87,3	0,00	1,0000	0,6923	0,0
323,15K	0,0000	0,0000	12148,5	0,00	1,1248	1,0000	0,0
	0,1822	0,0036	9929,5	-0,39	1,1838	0,9997	81,9
	0,4305	0,0098	7531,5	0,43	1,0187	1,0733	129,7
	0,6668	0,0218	4799,4	-0,67	0,9424	1,1675	32,4
	0,7878	0,0420	3025,5	0,66	0,9564	1,1169	-31,4
	1,0000	1,0000	167,7	0,00	1,0000	0,6901	0,0
333,15K	0,0000	0,0000	20361,1	0,00	1,0099	1,0000	0,0
	0,1822	0,0038	16511,4	-0,64	1,1228	0,9941	45,1
	0,4305	0,0111	12333,1	0,74	1,0174	1,0441	88,6
	0,6668	0,0252	7709,6	-1,18	0,9536	1,1208	17,5
	0,7878	0,0478	4974,8	1,13	0,9641	1,0841	-32,4
	1,0000	1,0000	309,4	0,00	1,0000	0,7275	0,0
343,15K	0,0000	0,0000	32907,2	0,00	0,9078	1,0000	0,0

Suite à la page suivante ...

2.8 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,1822	0,0040	26473,0	-0,92	1,0599	0,9889	4,1
	0,4305	0,0126	19428,4	1,11	1,0190	1,0123	42,9
	0,6668	0,0295	11859,9	-1,86	0,9706	1,0693	6,9
	0,7878	0,0544	7899,9	1,69	0,9756	1,0516	-25,1
	1,0000	1,0000	550,0	0,00	1,0000	0,7981	0,0
353,15K	0,0000	0,0000	51475,5	0,00	0,8157	1,0000	0,0
	0,1822	0,0041	4108,0	-1,22	0,9971	0,9837	-41,0
	0,4305	0,0143	29572,6	1,55	1,0227	0,9790	-7,2
	0,6668	0,0347	17570,9	-2,70	0,9919	1,0157	-0,7
	0,7878	0,0621	12158,3	2,32	0,9899	1,0197	-11,4
	1,0000	1,0000	945,3	0,00	1,0000	0,8997	0,0
363,15K	0,0000	0,0000	78186,1	0,00	0,7318	1,0000	0,0
	0,1822	0,0043	61900,0	-1,51	0,9356	0,9786	-90,2
	0,4305	0,0163	43657,0	2,02	1,0278	0,9450	-61,6
	0,6668	0,0409	25189,9	-3,71	1,0164	0,9618	-6,4
	0,7878	0,0708	18191,3	2,99	1,0061	0,9884	7,1
	1,0000	1,0000	1575,4	0,00	1,0000	1,0325	0,0

Tableau 2.16 – Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P/(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire $\{22EEE(1) + 2 - propanol(2)\}$.

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$\delta P/P/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
273,15K	0,0000	0,0000	999,2	0,00	1,8087	1,0000	0,0
	0,2312	0,0015	809,4	1,21	1,3415	1,0393	221,5
	0,4418	0,0030	626,5	-1,45	1,1222	1,1361	277,4
	0,7112	0,0074	384,1	1,90	1,0127	1,2961	190,5
	0,8603	0,0174	187,2	-2,60	1,0001	1,3523	95,9
	1,0000	1,0000	3,9	0,00	1,0000	1,3392	0,0
283,15K	0,0000	0,0000	2106,7	0,00	1,8485	1,0000	0,0
	0,2312	0,0017	1711,3	1,18	1,3331	1,0423	231,5
	0,4418	0,0034	1327,0	-1,41	1,1119	1,1406	283,1
	0,7112	0,0084	806,5	1,89	1,0094	1,2896	188,6
	0,8603	0,0198	390,1	-2,62	0,9993	1,3331	93,2
	1,0000	1,0000	9,2	0,00	1,0000	1,3080	0,0
293,15K	0,0000	0,0000	4165,7	0,00	1,7762	1,0000	0,0
	0,2312	0,0019	3375,1	1,20	1,3148	1,0393	226,4
	0,4418	0,0038	2607,1	-1,44	1,1052	1,1331	277,7
	0,7112	0,0095	1579,2	1,95	1,0069	1,2749	183,0
	0,8603	0,0227	759,1	-2,73	0,9985	1,3097	88,8
	1,0000	1,0000	20,6	0,00	1,0000	1,2694	0,0
303,15K	0,0000	0,0000	7786,4	0,00	1,6296	1,0000	0,0
	0,2312	0,0021	6267,1	1,25	1,2896	1,0317	208,7

Suite à la page suivante ...

2.8 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,4418	0,0043	4801,8	-1,52	1,1012	1,1168	262,8
	0,7112	0,0109	2911,2	2,05	1,0050	1,2543	173,9
	0,8603	0,0260	1392,7	-2,91	0,9976	1,2833	82,6
	1,0000	1,0000	43,4	0,00	1,0000	1,2259	0,0
313,15K	0,0000	0,0000	13850,4	0,00	1,4444	1,0000	0,0
	0,2312	0,0023	11040,5	1,31	1,2597	1,0208	180,2
	0,4418	0,0050	8365,2	-1,64	1,0992	1,0942	239,7
	0,7112	0,0125	5092,2	2,20	1,0036	1,2295	161,9
	0,8603	0,0299	2426,9	-3,14	0,9966	1,2550	75,0
	1,0000	1,0000	87,3	0,00	1,0000	1,1793	0,0
323,15K	0,0000	0,0000	23579,1	0,00	1,2477	1,0000	0,0
	0,2312	0,0026	18571,9	1,39	1,2266	1,0076	142,5
	0,4418	0,0058	13884,3	-1,78	1,0986	1,0675	209,6
	0,7112	0,0144	8506,0	2,37	1,0023	1,2020	147,2
	0,8603	0,0344	4042,2	-3,40	0,9955	1,2253	65,9
	1,0000	1,0000	167,7	0,00	1,0000	1,1308	0,0
333,15K	0,0000	0,0000	38603,6	0,00	1,0576	1,0000	0,0
	0,2312	0,0029	29993,5	1,48	1,1915	0,9928	96,8
	0,4418	0,0067	22089,5	-1,95	1,0900	1,0381	173,4
	0,7112	0,0166	13643,4	2,56	1,0013	1,1726	129,9
	0,8603	0,0395	6469,4	-3,68	0,9940	1,1947	55,5
	1,0000	1,0000	309,4	0,00	1,0000	1,0816	0,0
343,15K	0,0000	0,0000	61033,2	0,00	0,8842	1,0000	0,0

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,2312	0,0032	46719,8	1,57	1,1554	0,9769	44,1
	0,4418	0,0077	33859,0	-2,14	1,0999	1,0072	131,5
	0,7112	0,0191	21110,8	2,77	1,0003	1,1423	110,3
	0,8603	0,0452	9993,9	-3,98	0,9933	1,1637	43,8
	1,0000	1,0000	550,0	0,00	1,0000	1,0322	0,0
353,15K	0,0000	0,0000	93518,9	0,00	0,7321	1,0000	0,0
	0,2312	0,0035	70467,7	1,66	1,1190	0,9604	-14,9
	0,4418	0,0090	50218,0	-2,34	1,1013	0,9756	84,7
	0,7112	0,0219	31636,4	2,98	0,9994	1,1116	88,4
	0,8603	0,0517	14959,2	-4,30	0,9920	1,1324	30,8
	1,0000	1,0000	945,3	0,00	1,0000	0,9832	0,0
363,15K	0,0000	0,0000	139307,8	0,00	0,6021	1,0000	0,0
	0,2312	0,0039	103267,8	1,76	1,0826	0,9436	-79,3
	0,4418	0,0104	72332,6	-2,55	1,1027	0,9440	33,4
	0,7112	0,0251	46073,0	3,20	0,9984	1,0807	64,2
	0,8603	0,0590	21768,1	-4,61	0,9908	1,1011	16,6
	1,0000	1,0000	1575,4	0,00	1,0000	0,9350	0,0

2.8 Conclusion

Tableau 2.17 – Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P/(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire $\{22EEE(1) + 1 - butanol(2)\}$.

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$\delta P/P/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
273,15K	0,0000	0,0000	123,9	0,00	2,0909	1,0000	0,0
	0,2290	0,0126	101,4	0,14	1,4405	1,0468	269,9
	0,4197	0,2320	83,9	-0,18	1,1975	1,1423	347,1
	0,6381	0,0432	61,1	0,15	1,0638	1,3019	306,5
	0,8119	0,0855	37,4	-0,10	1,0158	1,4689	193,2
	1,0000	1,0000	3,9	0,00	1,0000	1,7059	0,0
283,15K	0,0000	0,0000	290,4	0,00	1,9653	1,0000	0,0
	0,2290	0,0123	237,4	0,20	1,3817	1,0450	254,2
	0,4197	0,0227	195,9	-0,25	1,1513	1,1390	317,0
	0,6381	0,0432	140,9	0,23	1,0342	1,2799	260,8
	0,8119	0,0907	82,7	-0,17	1,0041	1,3785	149,9
	1,0000	1,0000	9,2	0,00	1,0000	1,4115	0,0
293,15K	0,0000	0,0000	632,7	0,00	1,8137	1,0000	0,0
	0,2290	0,0122	514,8	0,22	1,3330	1,0404	234,3
	0,4197	0,0229	422,7	-0,27	1,1227	1,1281	288,9
	0,6381	0,0444	301,4	0,25	1,0174	1,2546	226,9
	0,8119	0,0961	172,9	-0,19	0,9973	1,3155	120,3
	1,0000	1,0000	20,6	0,00	1,0000	1,2507	0,0
303,15K	0,0000	0,0000	1293,2	0,00	1,6524	1,0000	0,0
	0,2290	0,0123	1044,8	0,19	1,2922	1,0330	211,1

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,4197	0,0236	852,4	-0,24	1,1073	1,1117	262,7
	0,6381	0,0465	603,7	0,23	1,0102	1,2272	203,1
	0,8119	0,1018	343,9	-0,18	0,9943	1,2722	102,5
	1,0000	1,0000	43,4	0,00	1,0000	1,1701	0,0
313,15K	0,0000	0,0000	2498,3	0,00	1,4919	1,0000	0,0
	0,2290	0,0126	2000,9	0,14	1,2577	1,0243	184,9
	0,4197	0,0249	1619,7	-0,18	1,1019	1,0914	238,1
	0,6381	0,0494	1141,9	0,17	1,0106	1,1986	188,2
	0,8119	0,1078	654,0	-0,13	0,9944	1,2436	94,9
	1,0000	1,0000	87,3	0,00	1,0000	1,1436	0,0
323,15K	0,0000	0,0000	4591,3	0,00	1,3386	1,0000	0,0
	0,2290	0,0130	3640,5	0,06	1,2282	1,0144	156,2
	0,4197	0,0266	2921,7	-0,08	1,1043	1,0683	215,0
	0,6381	0,0530	2053,5	0,08	1,0170	1,1694	181,0
	0,8119	0,1136	1194,2	-0,06	0,9970	1,2264	96,5
	1,0000	1,0000	167,7	0,00	1,0000	1,1581	0,0
333,15K	0,0000	0,0000	8071,0	0,00	1,1961	1,0000	0,0
	0,2290	0,0135	6329,5	-0,03	1,2027	1,0038	125,2
	0,4197	0,0287	5033,4	0,04	1,1132	1,0434	193,0
	0,6381	0,0575	3531,1	-0,04	1,0285	1,1399	180,9
	0,8119	0,1198	2101,3	0,03	1,0016	1,2180	106,3
	1,0000	1,0000	309,4	0,00	1,0000	1,2076	0,0
343,15K	0,0000	0,0000	13634,6	0,00	1,0661	1,0000	0,0

Suite à la page suivante ...

2.8 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,2290	0,0141	10568,9	-0,13	1,1804	0,9926	92,0
	0,4197	0,0313	8324,7	0,19	1,1274	1,0173	172,0
	0,6381	0,0627	5835,1	-0,18	1,0443	1,1104	187,0
	0,8119	0,1261	3575,2	0,12	1,0080	1,2168	123,6
	1,0000	1,0000	550,0	0,00	1,0000	1,2903	0,0
353,15K	0,0000	0,0000	22225,7	0,00	0,9489	1,0000	0,0
	0,2290	0,1472	17021,1	-0,25	1,1606	0,9811	56,9
	0,4197	0,0344	13276,1	0,35	1,1461	0,9905	151,7
	0,6381	0,0687	9305,3	-0,34	1,0639	1,0810	198,7
	0,8119	0,1325	5898,8	0,22	1,0158	1,2214	147,8
	1,0000	1,0000	945,3	0,00	1,0000	1,4072	0,0
363,15K	0,0000	0,0000	35082,9	0,00	0,8441	1,0000	0,0
	0,2290	0,1548	26536,9	-0,36	1,1427	0,9694	19,9
	0,4197	0,0379	20494,1	0,53	1,1687	0,9633	132,1
	0,6381	0,0756	14372,8	-0,51	1,0869	1,0517	215,6
	0,8119	0,1390	9462,3	0,31	1,0250	1,2308	178,5
	1,0000	1,0000	1575,4	0,00	1,0000	1,5617	0,0

Tableau 2.18 – Les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire $\{22EEE(1) + 2 - butanol(2)\}$.

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$\delta P/P(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
273,15K	0,0000	0,0000	325,3	0,00	2,1284	1,0000	0,0
	0,2395	0,0043	279,4	5,25	1,2349	1,0651	223,7
	0,4041	0,0077	204,9	-7,66	1,0852	1,1293	239,5
	0,6222	0,0168	158,4	6,35	1,0319	1,1864	191,0
	0,7831	0,0343	85,7	-5,07	1,0159	1,2323	130,9
	1,0000	1,0000	3,9	0,00	1,0000	1,4473	0,0
283,15K	0,0000	0,0000	757,1	0,00	2,2724	1,0000	0,0
	0,2395	0,0046	630,7	2,54	1,2938	1,0626	254,0
	0,4041	0,0087	485,9	-3,59	1,1819	1,1060	300,4
	0,6222	0,0191	349,9	3,20	1,1305	1,1616	312,9
	0,7831	0,0339	223,3	-1,95	1,0684	1,3395	271,2
	1,0000	1,0000	9,2	0,00	1,0000	2,5768	0,0
293,15K	0,0000	0,0000	1622,0	0,00	2,2455	1,0000	0,0
	0,2395	0,0050	1319,2	0,75	1,3191	1,0563	263,1
	0,4041	0,0097	1047,4	-1,04	1,2411	0,0843	330,3
	0,6222	0,0214	720,0	0,97	1,1914	1,1387	385,2
	0,7831	0,0348	506,3	-0,51	1,0992	1,3960	356,9
	1,0000	1,0000	20,6	0,00	1,0000	3,5401	0,0
303,15K	0,0000	0,0000	3236,6	0,00	2,0945	1,0000	0,0
	0,2395	0,0053	2583,5	-0,31	1,3153	1,0472	253,9

Suite à la page suivante ...

2.8 Conclusion

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,4041	0,0107	2083,3	0,42	1,2658	1,0641	333,3
	0,6222	0,0235	1392,8	-0,41	1,2182	1,1167	414,6
	0,7831	0,0369	1027,3	0,20	1,1119	1,4066	395,9
	1,0000	1,0000	43,4	0,00	1,0000	3,9778	0,0
313,15K	0,0000	0,0000	6073,1	0,00	1,8754	1,0000	0,0
	0,2395	0,0056	4776,7	-0,79	1,2896	1,0366	229,7
	0,4041	0,0116	3869,7	1,10	1,2627	1,0452	314,0
	0,6222	0,0256	2551,9	-1,08	1,2177	1,0953	408,7
	0,7831	0,0400	1905,8	0,51	1,1107	1,3817	396,7
	1,0000	1,0000	87,3	0,00	0,0000	3,8515	0,0
323,15K	0,0000	0,0000	10799,8	0,00	1,6329	1,0000	0,0
	0,2395	0,0059	8397,4	-0,85	1,2489	1,0250	193,4
	0,4041	0,0125	6778,3	1,19	1,2392	1,0277	276,6
	0,6222	0,0277	4457,2	-1,17	1,1974	1,0746	374,2
	0,7831	0,0442	3284,1	0,57	1,0995	1,3323	366,8
	1,0000	1,0000	167,7	0,00	1,0000	3,3488	0,0
333,15K	0,0000	0,0000	18321,8	0,00	1,3961	1,0000	0,0
	0,2395	0,0063	14120,6	-0,58	1,1991	1,0129	147,6
	0,4041	0,0134	11286,0	0,83	1,2021	1,0113	224,7
	0,6222	0,0298	7462,3	-0,82	1,1638	1,0545	317,0
	0,7831	0,0494	5323,2	0,43	1,0815	1,2679	312,5
	1,0000	1,0000	309,4	0,00	1,0000	2,6982	0,0
343,15K	0,0000	0,0000	29817,9	0,00	1,1807	1,0000	0,0

Suite à la page suivante ...

Suite du tableau précédent

$T/(K)$	x_1	$y_{1,calc}$	$P(exp)/Pa$	$(\delta P/P)/(\%)$	γ_1	γ_2	$G^E/(J.mol^{-1})$
	0,2395	0,0066	22826,9	-0,09	1,1447	1,0008	94,2
	0,4041	0,0143	17980,3	0,12	1,1567	0,9962	161,4
	0,6222	0,0319	12030,9	-0,12	1,1220	1,0352	241,7
	0,7831	0,0557	8195,5	0,07	1,0590	1,1958	238,7
	1,0000	1,0000	550,0	0,00	1,0000	2,0634	0,0
353,15K	0,0000	0,0000	46772,6	0,00	0,9931	1,0000	0,0
	0,2395	0,0070	35628,9	0,58	1,0887	0,9889	34,9
	0,4041	0,0152	27559,7	-0,86	1,1070	0,9821	89,0
	0,6222	0,0340	18752,4	0,82	1,0760	1,0167	152,2
	0,7831	0,0631	12078,6	-0,52	1,0340	1,1213	149,8
	1,0000	1,0000	945,3	0,00	1,0000	1,5251	0,0
363,15K	0,0000	0,0000	71000,2	0,00	0,8341	1,0000	0,0
	0,2395	0,0073	53892,6	1,36	1,0335	0,9773	-28,9
	0,4041	0,0161	40829,7	-2,06	1,0559	0,9690	9,8
	0,6222	0,0363	28360,4	1,94	1,0284	0,9992	51,7
	0,7831	0,0715	17149,0	-1,37	1,0079	1,0481	49,3
	1,0000	1,0000	1575,4	0,00	1,0000	1,1048	0,0

MODÉLISATION DES DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

Dans ce chapitre, nous avons procédé à la modélisation de l'équilibre entre phases des mélanges étudiés contenant le 22EEE avec différent solvants en faisant appel à deux modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC. Le logiciel de simulation utilisé, à cet effet, est SIMULIS THERMODYNAMICS commercialisé par la société PROSIM (France).

3.1 Introduction

L'utilisation des modèles thermodynamiques est impotente pour corrélérer les résultats expérimentaux des équilibres entre phases et prévoir leur comportement dans des conditions opératoires non-explorées. Le modèle thermodynamique proposé doit être prédictif, pour permettre de décrire le mieux les propriétés souhaitées. Le choix d'une équation dépend en premier lieu des propriétés des corps purs tel que la forme et la taille de la molécule, l'état physique, la polarité, et des domaines de température (T) et de pression (P). Afin de déterminer les variables d'état des différentes phases en équilibre différents modèles prédictifs ou semi-prédictifs ont été développés et bien sur ceci en utilisant les résultats expérimentaux ou celles disponibles dans la littérature.

Parmi les modèles de coefficients d'activité, nous avons utilisé les modèles NRTL et UNIQUAC et qui sont fondés sur le concept de la composition locale. Par la suite, nous exposons les principales équations pour chacun de ces deux modèles.

3.2 Rappels thermodynamiques sur les modèles de coefficients d'activité

3.2.1 Modèle NRTL (*Non Random Two Liquids*)

Le modèle NRTL est une extension du modèle de Wilson, proposé par Renon et Prausnitz [Renon and Prausnitz, 1968], afin d'élargir l'application du concept de composition locale au mélanges partiellement miscibles. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (3.1)$$

avec

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (3.2)$$

et

$$R = 1,98 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

Où

τ_{ji} est le paramètre d'interaction du mélange binaire i, j .

g_{ji} représente un paramètre d'enthalpie libre lié à l'interaction entre les molécules i et j .

x_i fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

Les coefficients d'activité sont donc exprimés par la relation :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} - \frac{\sum_j x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3.3)$$

avec

$$\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (3.4)$$

$$G_{ji} = \exp \left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \quad (3.5)$$

Où

$$\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

et

$$C_{ji} = C_{ji}^0 + C_{ji}^T (T - 27315) \quad (3.6)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^0 + \alpha_{ji}^T (T - 27315) \quad (3.7)$$

Le modèle NRTL dépend donc de trois paramètres : C_{ij} , C_{ji} et $\alpha_{ji}(= \alpha_{iji})$. Ces paramètres doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales binaires. Le paramètre α_{iji} représentant la répartition non aléatoire des molécules j autour du centre i est fixé entre 0,2 pour les systèmes peu polaires et 0,3 pour les systèmes polaires [Wauquier, 1998].

Le modèle NRTL permet de prédire de façon relativement fiable le comportement de mélanges divers (partiellement ou totalement miscibles), même fortement non idéaux ainsi que les systèmes à n constituants en ajustant les paramètres binaires sur les données expérimentales des systèmes binaires. Il est applicable aux équilibres liquide- vapeur et liquide – liquide.

3.2.2 Modèle UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*)

Le modèle UNIQUAC a été proposé peu de temps après le modèle NRTL [Abrams et al., 1975] ; [Maurer and Prausnitz, 1978] ; [Prausnitz, 1980], et est lui aussi basé sur le concept de composition locale [Anderson and Prausnitz, 1978, Abrams et al., 1975]. Les coefficients d'activité pour les systèmes binaire, ternaire ou quaternaire sont exprimés comme la somme de deux termes, le premier terme appelé *combinatoire* qui résulte des différences de formes et de tailles entre les composés, et fait intervenir deux paramètres structuraux de corps purs : le volume et l'aire de Van Der Waals (r_i , q_i), le deuxième terme appelé *résiduel* prend en compte les interactions entre les molécules présentes dans le mélange, il fait intervenir deux paramètres d'interactions par binaire (τ_{ij} , τ_{ji}).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Comb} + \ln \gamma_i^{Rés} \quad (3.8)$$

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j \ell_j \quad (3.9)$$

Avec

x_i : la fraction molaire du constituant i ;

ϕ_i : la fraction de volume du constituant i ;

θ_i : la fraction de surface du constituant i .

$$\ell_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.10)$$

Z qui est le nombre de coordination est fixé à 10.

$$\ln \gamma_i^{Rés} = q_i - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (3.11)$$

avec

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (3.12)$$

et

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (3.13)$$

L'expression des paramètres ajustables τ_{ij} prenant en compte les interactions entre les molécules i et j est donnée comme suit :

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (3.14)$$

avec

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$$

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{jj} = (u_{ij} - u_{jj})^0 + (u_{ij} - u_{jj})^T T$$

Le modèle UNIQUAC donne une très bonne représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour une variété de mélanges liquide binaires et multicomposants de non-électrolytes tel que : les hydrocarbures, les alcools, les cétones, les nitriles et les amines.

En conclusion, les deux modèles NRTL et UNIQUAC sont des modèles semiempiriques conduisent généralement à une excellente corrélation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des systèmes à plusieurs constituants, ils peuvent également être utilisés pour le calcul des chaleurs de mélange.

3.3 Modélisation des résultats expérimentaux

La modélisation des quatre systèmes étudiés a été faite pour dix températures, par pas de 10 °C allant de 273,15 K à 363,15 K. En rappelant que pour tous les modèles utilisés, l'ajustement des paramètres d'interaction se fait par régression sur les données expérimentales liquide vapeur.

Les résultats de la modélisation de nos données expérimentales de $P - x(y)$ avec les modèles NRTL et UNIQUAC aux différentes températures sont représentés graphiquement sur les Figures (3.1 – 3.4).

3.3.1 Application du modèle NRTL pour les systèmes étudiés

L'application de ce modèle aux quatre mélanges binaires {22EEE (1) + 1-propanol (1)}, {22EEE (1) + 2-propanol}, { 22EEE (1) + 1-butanol (2)} ou {22EEE (1) + 2-butanol (2)} dans tout l'intervalle de température a donné des très bons résultats Figures (3.1 – 3.4). La valeur du paramètre α_{ij} est égale à 0,3.

3.3.2 Application du modèle UNIQUAC pour les systèmes étudiés

Un bon lissage de nos données expérimentales a été observé en appliquant le modèle UNIQUAC Figures (3.1 – 3.4).

Les valeurs des paramètres d'ajustement sont regroupées dans le Tableau 3.1.

3.3 Modélisation des résultats expérimentaux

Tableau 3.1 – Paramètres d'ajustement selon les deux modèles NRTL et UNIQUAC pour les quatre systèmes binaires étudiés.

<i>Systèmes</i>	<i>Modèles</i>	a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}	α	$rmsd$
		$[J. mol^{-1}]$	$[J. mol^{-1}]$	$[J.mol^{-1}.deg^{-1}]$	$[J.mol^{-1}.deg^{-1}]$		$[kPa]$
<i>22EEE(1) + 1-propanol(2)</i>	<i>NRTL^a</i>	207,53	-4,60	-9,93	10,67	0,3	0,9047
	<i>UNIQUAC^b</i>	-1292,62	1315,00	4,67	-4,40	-	0,8997
<i>22EEE(1) + 2-propanol (2)</i>	<i>NRTL^a</i>	-337,53	779,78	2,68	-6,74	0,3	0,9299
	<i>UNIQUAC^b</i>	-1292,62	1315,00	4,67	-4,40	-	0,8997
<i>22EEE(1) + 1-butanol (2)</i>	<i>NRTL^a</i>	-159,98	654,22	0,06	-3,64	0,3	0,9009
	<i>UNIQUAC^b</i>	-220,71	483,71	1,08	-1,61	-	0,9011
<i>22EEE(1) + 2-butanol (2)</i>	<i>NRTL^a</i>	96,77	58,02	20,10	-10,83	0,3	0,9181
	<i>UNIQUAC^b</i>	-2216,99	1183,33	8,82	-4,76	-	0,9229

$$rmsd = \sqrt{\sum \left(\frac{|P_{exp} - P_{cal}|}{P_{exp}} \right)^2}$$

$$^a a_{ij} = \left(U_{ij} - U_{ii} \right)^0 ; b_{ij} = \left(U_{ij} - U_{ii} \right)^T$$

$$^b a_{ij} = C_{ij}^0 ; b_{ij} = C_{ij}^T$$

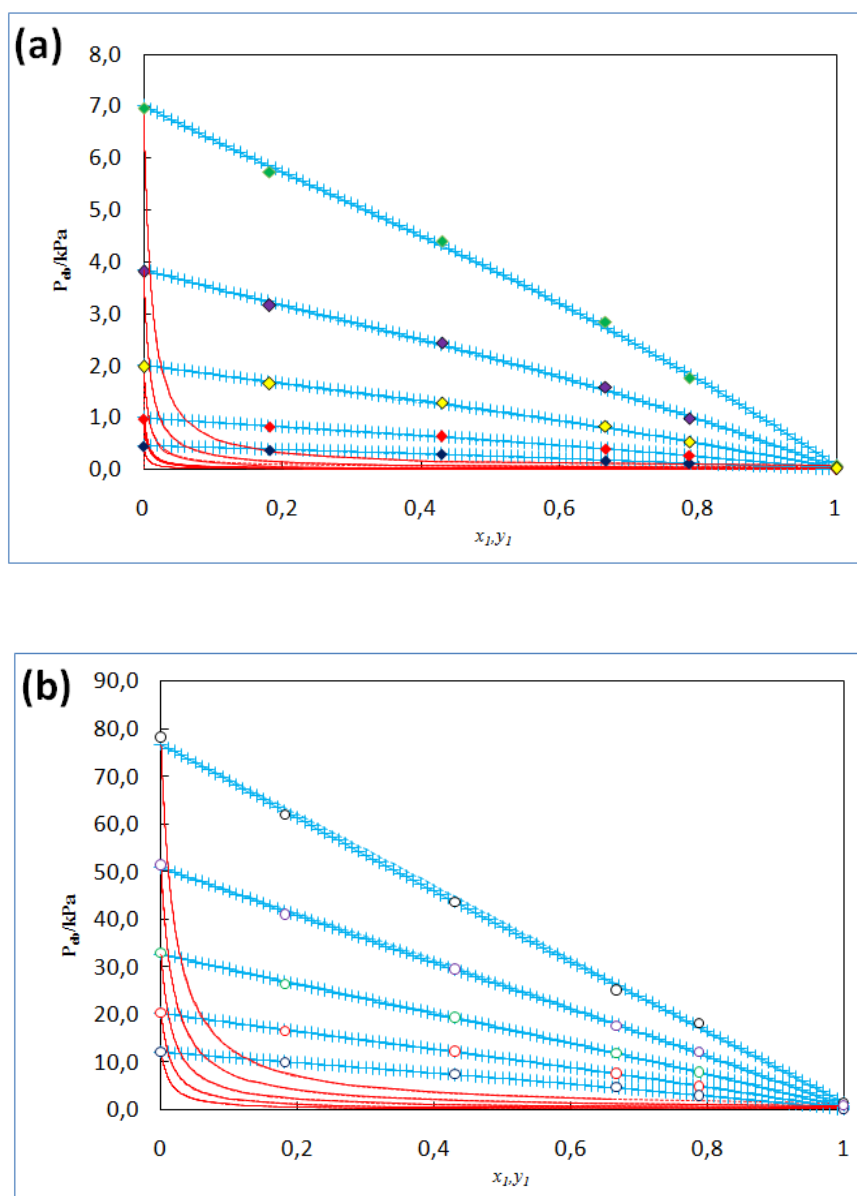


Figure 3.1 – Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-propanol (2) à différentes températures : (a) $\blacklozenge$. 273,15 K ; $\blacklozenge$. 283,15 K ; $\blacklozenge$. 293,15 K ; $\blacklozenge$. 303,15 K ; $\blacklozenge$. 313,15 K ; (b) $\circ$. 323,15 K ; $\circ$. 333,15 K ; $\circ$. 343,15 K ; $\circ$. 353,15 K ; $\circ$. 363,15 K ; (—) NRTL ; (— + + + —) UNIQUAC.

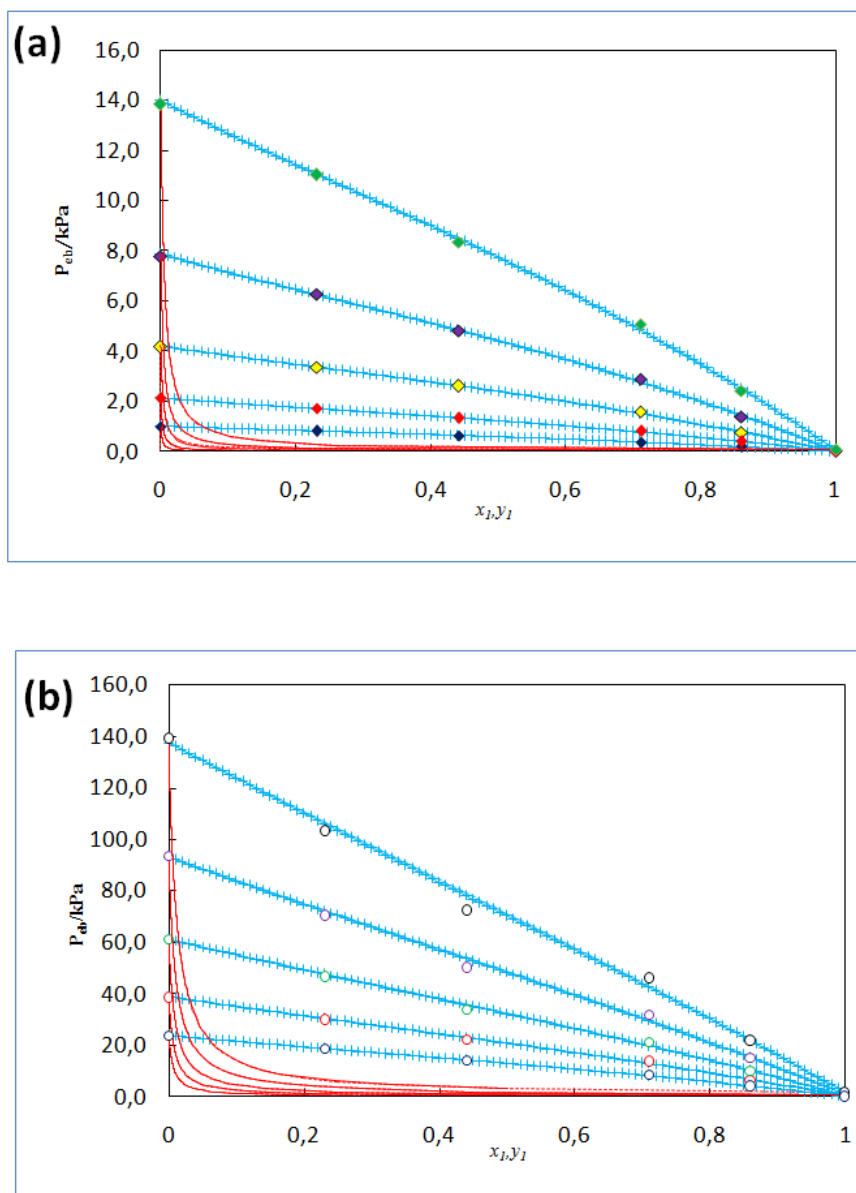


Figure 3.2 – Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-propanol (2) à différentes températures : (a) ♦. 273,15 K ; ♦. 283,15 K ; ♦. 293,15 K ; ♦. 303,15 K ; ♦. 313,15 K ; (b) ○. 323,15 K ; ○. 333,15 K ; ○. 343,15 K ; ○. 353,15 K ; ○. 363,15 K ; (—) NRTL ; (— + + + —) UNIQUAC.

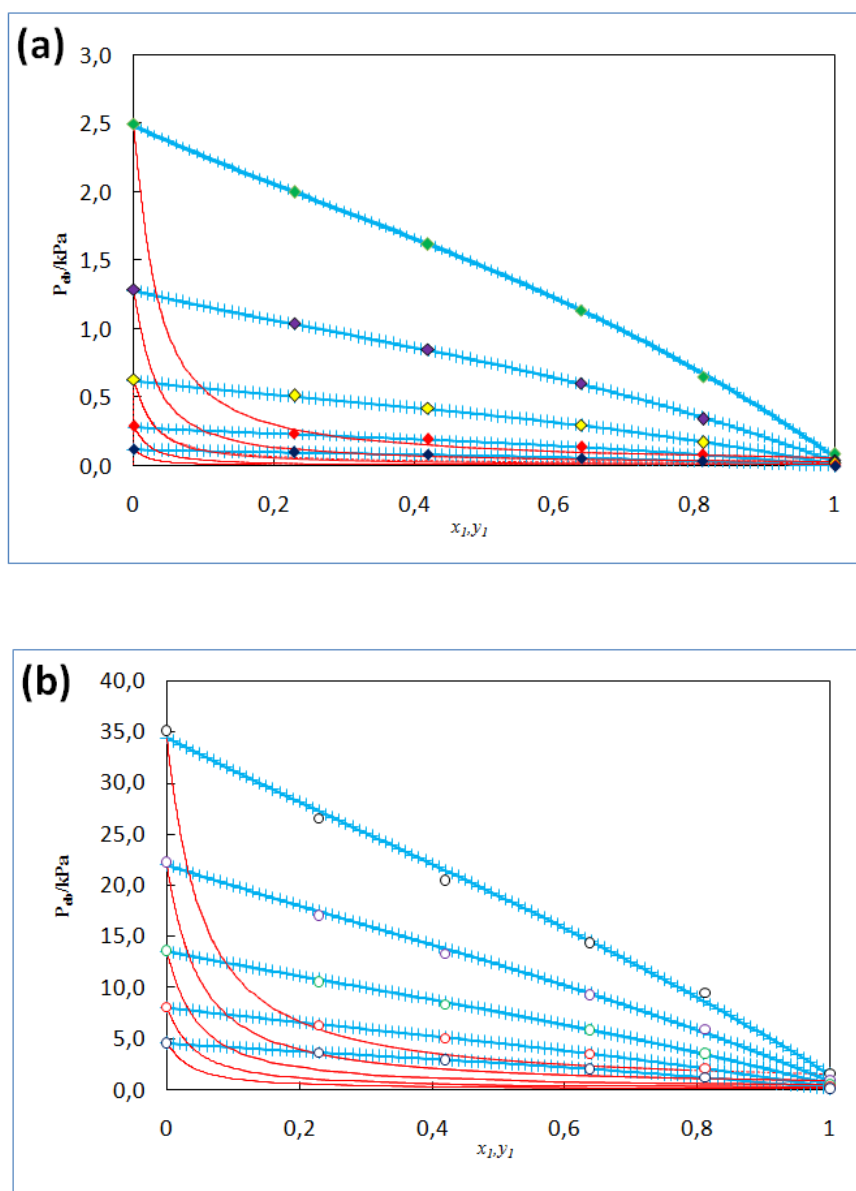


Figure 3.3 – Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a) ◆. 273,15 K ; ◆. 283,15 K ; ◆. 293,15 K ; ◆. 303,15 K ; ◆. 313,15 K ; (b) ○. 323,15 K ; ○. 333,15 K ; ○. 343,15 K ; ○. 353,15 K ; ○. 363,15 K ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC.

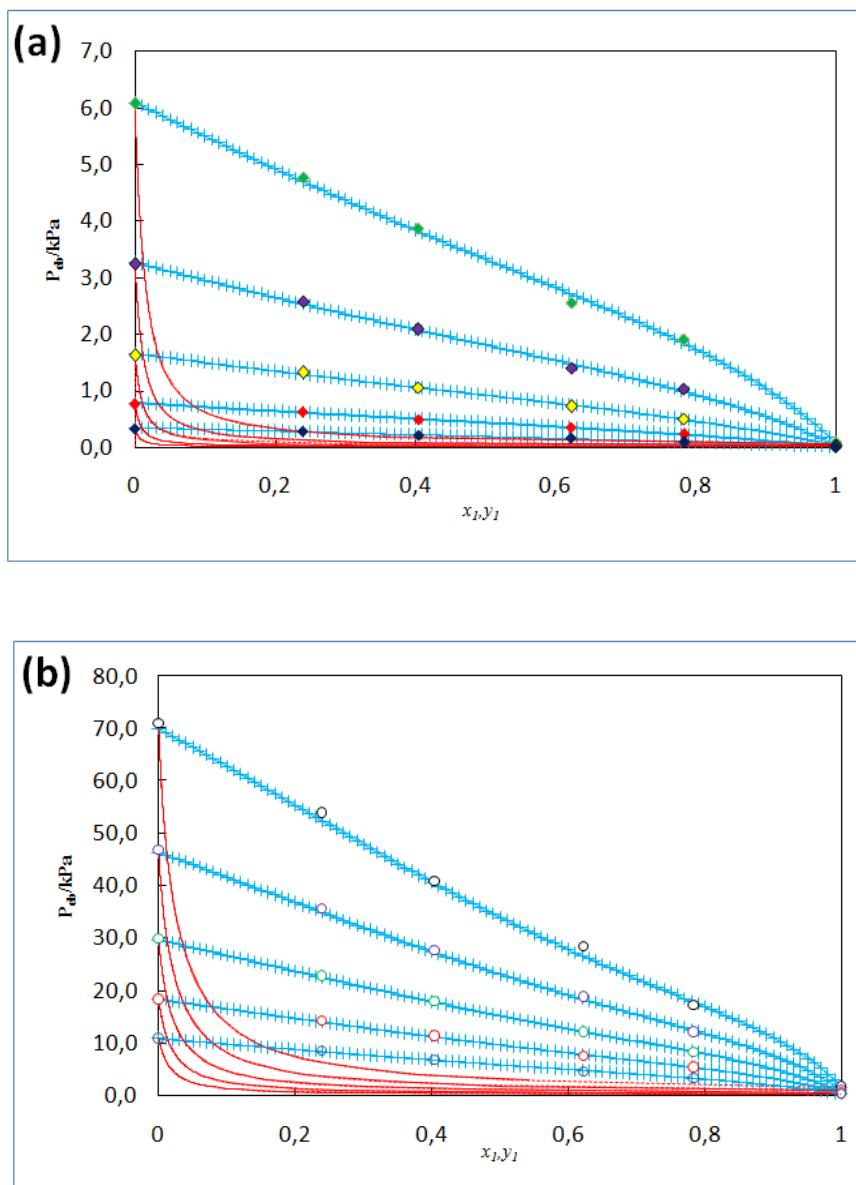


Figure 3.4 – Modélisation des isothermes du système : 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol (1) + 2-butanol (2) à différentes températures : (a) ♦. 273,15 K ; ♦. 283,15 K ; ♦. 293,15 K ; ♦. 303,15 K ; ♦. 313,15 K ; (b) ○. 323,15 K ; ○. 333,15 K ; ○. 343,15 K ; ○. 353,15 K ; ○. 363,15 K ; (—) NRTL ; (— + + + —) UNIQUAC.

3.4 Conclusion

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées afin d'estimer les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC. L'application de ces deux modèles aux différents systèmes étudiés a permis de représenter parfaitement les diagrammes $P - x(y)$.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le présent travail entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les propriétés thermodynamique et thermophysiques des mélanges binaires contenant des composés dérivés de la biomasse. Ce programme est développé au sein du laboratoire de thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire (LATA2M) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Les résultats obtenus ont fait l'objet de quatre publications dans des journaux de spécialité de classe A.

Au cours de ce travail, nous nous avons déterminé expérimentalement les densités, les vitesses du son et l'indice de réfraction des 12 systèmes binaires contenant le MIBK, le 2,5-DMF et le 22EEE à températures comprise entre 283,15K et 323,15K et à pression atmosphérique. Les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer les propriétés d'excès suivantes : le volume molaire d'excès, le facteur de compressibilité isentropique, la déviation de facteur de compressibilité isentropique et la déviation de l'indice de réfraction respectivement, pour chaque température étudiée et sur toute la gamme de composition. L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corréler ces grandeurs d'excès. Le signe de ces propriétés a été interprétés en termes d'interactions moléculaire entre les molécules de ces systèmes.

Par ailleurs, les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes binaires, à savoir : $\{2 - (2 - \text{Ethoxyethoxy})\text{ethanol}(1) + 1 - \text{propanol}(2), +2 - \text{propanol}(2), +1 - \text{butanol}(2), +2 - \text{butanol}(2)\}$ ont été déterminés à températures $T = [273, 15K - 363, 15K]$ par un pas de 10K en utilisant un appareil statique original. Cette étude expérimentale a permis de déduire plusieurs grandeurs thermodynamiques tels que la composition de la phase vapeur y_i , les coefficients d'activité γ_i et l'énergie libre d'excès G^E .

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction des modèles thermodynamique tel que NRTL et UNIQUAC. L'application de ces deux modèles, a permis de présenter correctement les diagrammes de phases ($P - x(y)$).

Comme perspectives à ce travail, nous nous proposons également d'élargir notre étude expérimentale et théorique à d'autres techniques telles que les mesures d'enthalpies molaires d'excès, capacité calorifique, viscosité, ... des mélanges étudiés afin de pouvoir analyser avec précision le comportement de ces mélanges et concernant la modélisation en appliquant d'autres modèles COSMO-RS, ... et équations d'état (PSRK, PC-SAFT, ...) afin de caractériser les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de ces mélanges qui sont d'un intérêt particulier dans le domaine environnemental et industriel.

BIBLIOGRAPHIE

- [Abrams et al., 1975] Abrams, S. D., and Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures : a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1) :116–128.
- [Ali et al., 2005] Ali, A., Nain, A. K., Chand, D., and Ahmad, R. (2005). Volumetric, ultrasonic and viscometric studies of molecular interactions in binary mixtures of aromatic+ aliphatic alcohols at different temperatures. *Physics and Chemistry of Liquids*, 43(2) :205–224.
- [Anderson and Prausnitz, 1978] Anderson, T. F. and Prausnitz, J. M. (1978). Application of the uniquac equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 1. vapor-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17(4) :552–561.
- [Bahadur et al., 2013] Bahadur, I., Deenadayalu, N., Naidoo, P., and Ramjugernath, D. (2013). Density, speed of sound, and refractive index measurements for the binary systems (butanoic acid+ propanoic acid, or 2-methyl-propanoic acid) at $t=(293.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57 :203–211.
- [Bahadur et al., 2014] Bahadur, I., Singh, S., Deenadayalu, N., Naidoo, P., and Ramjugernath, D. (2014). Influence of alkyl group and temperature on thermophysical properties of carboxylic acid and their binary mixtures. *Thermochimica acta*, 590 :151–159.
- [Barker, 1953] Barker, J. A. (1953). Determination of activity coefficients from total pressure measurements. *Australian Journal of Chemistry*, 6(3) :207–210.
- [Bhaumik et al., 2014] Bhaumik, P., Dhepe, Paresh, and Laxmikant (2014). Exceptionally high yields of furfural from assorted raw biomass over solid acids. *RSC Advances*, 4(50) :26215–26221.
- [Bicknell et al., 1982] Bicknell, R., M. T., Davies, D., B., and Lawrence, Kenneth, G. (1982). Density, refractive index, viscosity and ^1H nuclear magnetic resonance measurements of dimethyl sulphoxide at 2 c intervals in the range 20–60 c. structural implications. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78(5) :1595–1601.
- [Bozell and Petersen, 2010] Bozell, J. J. and Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the us department of energy’s “top 10” revisited. *Green Chemistry*, 12(4) :539–554.

- [Bravo-Sanchez et al., 2010] Bravo-Sanchez, M. G., Iglesias-Silva, G. A., Estrada-Baltazar, A., and Hall, K. R. (2010). Densities and viscosities of binary mixtures of n-butanol with 2-butanol, isobutanol, and tert-butanol from (303.15 to 343.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(6) :2310–2315.
- [Brundtland, 1987] Brundtland, G. H. (1987). *Notre avenir à tous. Commission mondiale sur l'environnement et le développement de l'ONU*.
- [Carrasco, 1991] Carrasco, F. (1991). Fundamentos de la producción de furfural. *Afinidad*, 48(433) :183–189.
- [Chen et al., 1998] Chen, Y. Z., Hwang, C. M., and Liaw, C. W. (1998). One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined mg/al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 169(2) :207–214.
- [Clará et al., 2007] Clará, R. A., Marigliano, A. C. G., and Sólamo, H. N. (2007). Density, viscosity, isothermal (vapour+ liquid) equilibrium, excess molar volume, viscosity deviation, and their correlations for chloroform+ methyl isobutyl ketone binary system. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(2) :261–267.
- [Damien, 2008] Damien, A. (2008.). La biomasse energie (définition, ressource, usage).
- [De Almeida et al., 2012] De Almeida, B., F, Waldrigui, T. M., Alves, T., de C, de Oliveira, L. H., and Aznar, M. (2012). Experimental and calculated liquid–liquid equilibrium data for water+ furfural+ solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 334 :97–105.
- [De Kruif et al., 1981] De Kruif, C. G., Kuipers, T., Van, Miltenburg, J. C., Schaake, R. C. F., and Stevens, G. (1981). The vapour pressure of solid and liquid naphthalene. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 13(11) :1081–1086.
- [Eggersdorfer et al., 1992] Eggersdorfer, M., Meyer, J., and Eckes, P. (1992). Use of renewable resources for non-food materials. *FEMS microbiology reviews*, 9(2-4) :355–365.
- [Fan et al., 2016] Fan, X.-H., Chen, Y.-P., and Su, C.-S. (2016). Density and viscosity measurements for binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([emim][bf4]) with dimethylacetamide, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide. *Journal of Chemical Engineering Data*, 61(2) :920–927.
- [Farhan et al., 2010] Farhan, A., M., Awwad, and Akl, M. (2010). Relative permittivities, refractive indices, and densities of dihydrofuran-2(3h)-one + butan-1-ol and + butan-2-ol at t = (293.15, 298.15, 303.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(2) :1035–1038.
- [Fortin et al., 2013] Fortin, T., J, Laesecke, A., Freund, M., and Outcalt, S. (2013). Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57 :276–285.
- [Fowler et al., 1968] Fowler, L., Trump, Walter, N., and Vogler, Carl, E. (1968). Vapor pressure of naphthalene. measurements between 40. deg. and 180. deg. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 13(2) :209–210.

BIBLIOGRAPHIE

- [Francesconi and Comelli, 1996] Francesconi, R. and Comelli, F. (1996). Excess enthalpies and excess volumes of the liquid binary mixtures of propylene carbonate + six alkanols at 298.15 k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(6) :1397–1400.
- [Fuge et al., 1952] Fuge, E. T. J., Bowden, S. T., and Jones, W. J. (1952). Some physical properties of diacetone alcohol, mesityl oxide and methyl isobutyl ketone. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(8) :1013–1016.
- [Gardner and Brewer, 1937] Gardner, G. S. and Brewer, J. E. (1937). Vapor pressure of commercial high-boiling organic solvents. *Industrial & Engineering Chemistry*, 29(2) :179–181.
- [Giner et al., 2003] Giner, B., Artigas, H., Carrion, A., Lafuente, C., and Royo, F. M. (2003). Excess thermodynamic properties of isomeric butanols with 2-methyl-tetrahydrofuran. *Journal of Molecular Liquids*, 108(1-3) :303–311.
- [Govinda et al., 2011] Govinda, V., Attri, P., Venkatesu, P., and Venkateswarlu, P. (2011). Thermophysical properties of dimethylsulfoxide with ionic liquids at various temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 304(1-2) :35–43.
- [Gowrisankar et al., 2014] Gowrisankar, M., Venkateswarlu, P., Sivarambabu, S., et al. (2014). Volumetric, speed of sound data and viscosity at (303.15 and 308.15) K for the binary mixtures of n, n-dimethylaniline + aliphatic ketones (c3–c5), + 4-methyl-2-pentanone, + acetophenone, + cyclic ketones. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2) :405–418.
- [Guan et al., 2017] Guan, W., Chang, N., Yang, L., Bu, X., Wei, J., and Liu, Q. (2017). Determination and prediction for the polarity of ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(9) :2610–2616.
- [Gupta et al., 2003] Gupta, M., Vibhu, I., and Shukla, J. P. (2003). Optical and volumetric study of molecular interactions in binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-propanol and 2-propanol. *Physics and Chemistry of Liquids*, 41(6) :575–582.
- [Gurung et al., 2006] Gurung, B., Bahadur, R., and Mahendra, N. (2006). Study of densities, viscosities and ultrasonic speeds of binary mixtures containing 1, 2-dimethoxyethane and an alkan-1-ol at 298.15 K. *Journal of solution chemistry*, 35(12) :1587–1606.
- [Handbook, 1994] Handbook (1994). *Handbook of Chemistry and Physics*.
- [Iglesias et al., 1996] Iglesias, M., Orge, B., and Tojo, J. (1996). Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 126(2) :203–223.
- [Jacobson, 1952] Jacobson, B. (1952). Ultrasonic velocity in liquids and liquid mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 20(5) :927–928.
- [J.A.Riddic and W.B.Bungero., 1970] J.A.Riddic and W.B.Bungero. (1970). *organic solvents*, volume 11. Wiley Interscience, New York, 3rd edition.

- [Jiménez et al., 2000] Jiménez, E., Casas, H., Segade, L., and Franjo, C. (2000). Surface tensions, refractive indexes and excess molar volumes of hexane+ 1-alkanol mixtures at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(5) :862–866.
- [Jiménez et al., 2001] Jiménez, E., Cabanas, M., Segade, L., Garcia-Garabal, S., and Casas, H. (2001). Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 180(1) :151–164.
- [Joshi et al., 2009] Joshi, D., Bhatnager, D., Kumar, A., and Gupta, R. (2009). Direct measurement of acoustic impedance in liquids by a new pulse echo technique. *Mapan*, 24(4) :215–224.
- [Kalali et al., 1991] Kalali, H., Kohler, F., and Svejda, P. (1991). Excess volume, excess enthalpy, and excess heat capacity of the binary liquid systems ethanenitrile or 2-butanone+ 2, 2, 4-trimethylpentane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36(3) :326–329.
- [Karr et al., 1951] Karr, A., Bowes, W., and Scheibel, E. (1951). Analysis of binary and ternary mixtures. system acetone-chloroform-methyl isobutyl ketone. *Analytical Chemistry*, 23(3) :459–463.
- [Kijevcanin et al., 2011] Kijevcanin, M. L., Radović, I. R., Djordjević, Bojan, D., Tasić, Aleksandar, ., and Šerbanović, Slobodan, P. (2011). Experimental determination and modeling of densities and refractive indices of the binary systems alcohol+ dicyclohexylamine at $t=(288.15-323.15)$ K. *Thermochimica acta*, 525(1-2) :114–128.
- [Krishna et al., 2009] Krishna, P., Murali, Kumar, B., Ranjith, Sathyanarayana, B., Kumar, K., Sampath, and Satyanarayana, N. (2009). Densities and speeds of sound for binary liquid mixtures of thiolane-1, 1-dioxide with butanone, pentan-2-one, pentan-3-one, and 4-methyl-pentan-2-one at $t=(303.15$ or 308.15 or $313.15)$ K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(6) :1947–1950.
- [Ku et al., 2008] Ku, H.-C., Wang, C.-C., and Tu, C.-H. (2008). Densities, viscosities, refractive indexes, and surface tensions for binary and ternary mixtures of tetrahydrofuran, 2-propanol, and 2, 2, 4-trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(2) :566–573.
- [Kumari et al., 2009] Kumari, P., Gnana, Venkatesu, P., Rao, M. V., Prabhakara, Lee, M.-J., and Lin, H.-M. (2009). Excess molar volumes and ultrasonic studies of n-methyl-2-pyrrolidone with ketones at $t= 303.15$ K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(5) :586–590.
- [Kurmanadharao et al., 1957] Kurmanadharao, K. V., Rao, C., and Venkata (1957). Binary vapour—liquid equilibria of the systems : Methyl ethyl ketone—cyclohexane and acetone—cyclohexane. *Chemical Engineering Science*, 7(1-2) :97–101.
- [Laavi et al., 2012] Laavi, H., Zaitseva, A., Pokki, J.-P., Uusi-Kyyny, Petri, K., and Younghun, Alopaeus, V. (2012). Vapor–liquid equilibrium, excess molar enthalpies, and excess molar volumes of binary mixtures containing methyl isobutyl ketone (mibk) and 2-butanol, tert-pentanol, or 2-ethyl-1-hexanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(11) :3092–3101.

- [Lee and Chuang, 1997] Lee, L.-s. and Chuang, M.-l. (1997). Excess volumes of cyclohexane with 2-propanone, 2-butanone, 3-pentanone, 4-methyl-2-pentanone, 1-propanol, and 2-propanol and ethanoic acid+ 1-propanol systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(5) :850–853.
- [Lee and Lin, 1995] Lee, M.-J. and Lin, T.-K. (1995). Density and viscosity for monoethanolamine+ water, + ethanol, and + 2-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(1) :336–339.
- [Lladosa et al., 2011] Lladosa, E., Cháfer, A., Monton, Juan, B., and Martinez, Nelson, F. (2011). Liquid- liquid and vapor- liquid- liquid equilibrium of the 4-methyl-2-pentanone+ 2-butanol+ water system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5) :1925–1932.
- [Mannisto et al., 2016] Mannisto, M., Pokki, J.-P., Creati, A., Voisin, A., Zaitseva, A., and Alopaus, V. (2016). Ternary and binary VLE measurements for solvent (4-methyl-2-pentanone and 2-methyl-2-butanol)+ furfural+ water between 298 and 401 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(2) :903–911.
- [Marrufo et al., 2010] Marrufo, B., Loras, S., and Sanchotello, M. (2010). Isobaric vapor- liquid equilibria for binary and ternary mixtures with cyclohexane, cyclohexene, and methyl isobutyl ketone at 100 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(12) :5812–5817.
- [Maurer and Prausnitz, 1978] Maurer, G. and Prausnitz, J. M. (1978). On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. *Fluid Phase Equilibria*, 2(2) :91–99.
- [Mejía et al., 2013] Mejía, A., Segura, A. H., and Cartes, M. (2013). Isobaric vapor-liquid equilibrium and isothermal interfacial tensions for the system ethanol+ 2, 5-dimethylfuran. *Journal of Chemical Engineering Data*, 58(11) :3226–3232.
- [Merat, 1988] Merat, N. (1988). *Conditions de production de l'alcool tetrahydrofurfurylique*. PhD thesis.
- [Mokhtarani et al., 2009] Mokhtarani, B., Sharifi, A., Mortaheb, H., Reza, M., Mojtaba, Mafi, M., and Sadeghian, F. (2009). Density and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate with ethanol, 1-propanol, or 1-butanol at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(12) :1432–1438.
- [Morot-Gaudry, 2010] Morot-Gaudry, J. F. (2010). *Les Lignines, Introduction, Académie d'Agriculture de France*.
- [Mozo et al., 2007] Mozo, I., García an de la Fuente, I., González, Juan, A., and Cobos, José, C. (2007). Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. xxiv. densities, excess molar volumes, and speeds of sound at (293.15, 298.15, and 303.15) K and isothermal compressibilities at 298.15 K for 2-(2-alkoxyethoxy) ethanol+ 1-butanol systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(5) :2086–2090.
- [Naorem and Suri, 1991] Naorem, H. and Suri, S. K. (1991). Thermodynamic studies on the binary liquid mixtures containing furan derivatives : Furfural+ aliphatic ketones. *Journal of molecular liquids*, 50 :39–52.

- [Narayan, 1992] Narayan, R. (1992). *Biomass (renewable) resources for production of materials, chemicals, and fuels : a paradigm shift*. ACS Publications.
- [Negadi et al., 2014] Negadi, L., Mokbel, I., Chiali-Baba-Ahmed, N., and Kara-Zaitri, L. (2014). Phase equilibrium properties of binary mixtures containing 2,5-dimethylfuran and furfuryl alcohol or methyl isobutyl ketone at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 70 :233–238.
- [Nikam et al., 1998] Nikam, P. S., Shirsat, L. N., and Hasan, M. (1998). Density and viscosity studies of binary mixtures of acetonitrile with methanol, ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, 2-methylpropan-1-ol, and 2-methylpropan-2-ol at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(5) :732–737.
- [Orge et al., 1997] Orge, B., Iglesias, M., Rodríguez, A., Canosa, J. M., and Tojo, J. (1997). Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 133(1) :213–227.
- [Ortega, 1982] Ortega, J. (1982). Densities and refractive indices of pure alcohols as a function of temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27(3) :312–317.
- [Outcalt et al., 2010] Outcalt, S. L., Laesecke, A., and Fortin, Tara, J. (2010). Density and speed of sound measurements of 1-and 2-butanol. *Journal of Molecular Liquids*, 151(1) :50–59.
- [Pang et al., 2007] Pang, F.-M., Seng, C.-E., Teng, T.-T., and Ibrahim, M. H. (2007). Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, 136(1) :71–78.
- [Pikkarainen, 1987] Pikkarainen, L. (1987). Excess volumes of binary solvent mixtures of n, n-diethylmethanesulfonamide with aliphatic alcohols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 32(4) :429–431.
- [Plant Cell Walls, 2007] Plant Cell Walls, H. (2007). The university of georgia,.
- [Poitrat, 1999] Poitrat, E. (1999). Des additifs biologiques dans les carburants : L'énergie verte : un défi pour le xxie siècle. *Biofutur*, (195) :24–27.
- [Prausnitz and Renon, 1968] Prausnitz, J. and Renon, H. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J*, 14 :135–144.
- [Prausnitz, 1980] Prausnitz, J. M. (1980). *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*. Prentice Hall.
- [Radhamma et al., 2008] Radhamma, M., Venkatesu, P., Rao, M. V., Prabhakara, L., Ming-Jer, and Lin, H.-M. (2008). Excess molar volumes and ultrasonic studies of dimethylsulphoxide with ketones at $t = 303.15$ K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(3) :492–497.
- [Renon and Prausnitz, 1968] Renon, H. and Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1) :135–144.

BIBLIOGRAPHIE

- [Resa et al., 2006] Resa, José, M., González, C., and Goenaga, José, M. (2006). Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of propanol+ 2-methyl-1-butanol and propanol+ 3-methyl-1-butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(1) :73–78.
- [Resa et al., 2004] Resa, José, M., González, C., Juez, M., and de Landaluce, Salomé, O. (2004). Density, refractive index and speed of sound for mixtures of ethyl acetate with 2-butanol and 3-methyl-1-butanol : Vapor–liquid equilibrium of the ethyl acetate+ 3-methyl-1-butanol system. *Fluid Phase Equilibria*, 217(2) :175–180.
- [Riddick et al., 1986] Riddick, J. A., Bunger, William, B., and Sakano, Theodore, K. (1986). *Organic solvents : physical properties and methods of purification*.
- [Riggio et al., 1981] Riggio, R., Ramos, Juan, F., Ubeda, M., Hernandez, Espindola, and Jose, A. (1981). Mixtures of methyl isobutyl ketone with three butanols at various temperatures. *Canadian Journal of Chemistry*, 59(24) :3305–3308.
- [Rodriguez et al., 2001] Rodriguez, A., Canosa, J., and Tojo, J. (2001). Density, refractive index, and speed of sound of binary mixtures (diethyl carbonate+ alcohols) at several temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(6) :1506–1515.
- [Satgé, 2002] Satgé, C. (2002). *Étude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides*. PhD thesis.
- [Scheller and Ulvskov, 2010] Scheller, H. V. and Ulvskov, P. (2010). Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology*, 61(1) :263–289.
- [Silva et al., 2009] Silva, Amanda, A., Reis, Rodrigo, A., and Paredes, Marcio, L. L. (2009). Density and viscosity of decalin, cyclohexane, and toluene binary mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(7) :2067–2072.
- [Spelman, 1994] Spelman, Caroline, A. (1994). *Non-food uses of agricultural raw materials : economics, biotechnology and politics*. CAB international.
- [Takagi et al., 2002] Takagi, T., Sakura, T., and Guedes, Henrique, J. R. (2002). Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343) K and pressures up to 20 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 34(12) :1943–1957.
- [Timmerman, 1959] Timmerman, J. (1959). *physical constants of pure organic compounds*. Elsevier, New York.
- [Tiwari et al., 1996] Tiwari, K., Patra, C., Padhy, S., and Chakravorty, V. (1996). Molecular interaction study on binary mixtures of dimethyl sulphoxide+ isobutyl methyl ketone (ibmk),+ acetylacetone and+ tri-n-butylphosphate (tbp) from the excess properties of ultrasonic velocity, viscosity and density. *Physics and Chemistry of Liquids*, 32(3) :149–157.
- [Torres et al., 2007] Torres, G., Apesteguia, Carlos, R., and Di Cosimo, Juana, I. (2007). One-step methyl isobutyl ketone (mibk) synthesis from 2-propanol : Catalyst and reaction condition optimization. *Applied Catalysis A : General*, 317(2) :161–170.

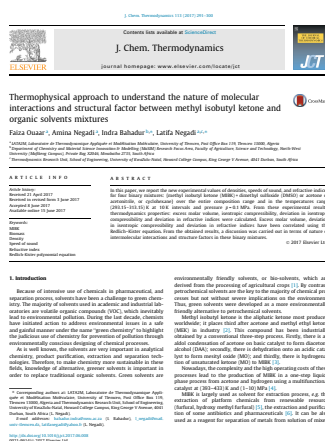
- [TRC, 2003] TRC (2003). *TRC Thermodynamic Tables, Hydrocarbon series*. 1942-2003.
- [TRC, 2004] TRC (2004). *TRC Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, NIST/TRC Table Database, Win Table*.
- [Troncoso et al., 2000] Troncoso, J., Carballo, E., Cerdeirina, Claudio, A., González, D., and Romaní, L. (2000). Systematic determination of densities and speeds of sound of nitroethane+ isomers of butanol in the range (283.15–308.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(4) :594–599.
- [UNFCCC,] UNFCCC, n. d. The paris agreement [www document].
- [Valen et al., 2002] Valen, A., Lopez, M. C., Urieta, J. S., Royo, F. M., and Lafuente, C. (2002). Thermodynamic study of mixtures containing oxygenated compounds. *Journal of Molecular Liquids*, 95(2) :157–165.
- [Warminska and Grzybowski, 2010] Warminska, D. and Grzybowski, W. (2010). Apparent molar volumes and compressibilities of selected electrolytes in dimethylsulfoxide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(12) :1451–1457.
- [Wauquier, 1998] Wauquier, J.-P. (1998). *Procédé de separation*. Edit. Technip.
- [Weissberger et al., 1955] Weissberger, A., Proskauer, E. S., Riddick, J. A., and Toops, E. E. (1955). *Organic Solvents/Interscience Publisher*.
- [Willingham et al., 1945] Willingham, C. B., Taylor, W. J., Pignocco, J. M., Rossini, F. J., and Res (1945). *Nat. Bur. Stand. (US)*, 35 :219.
- [Wilson and Bradley, 1964] Wilson, W. and Bradley, D. (1964). Speed of sound in four primary alcohols as a function of temperature and pressure. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 36(2) :333–337.
- [Yang and Wu, 2000] Yang, S.-M. and Wu, Yih, M. (2000). One step synthesis of methyl isobutyl ketone over palladium supported on alpo4-11 and sapo-11. *Applied Catalysis A : General*, 192(2) :211–220.
- [Zafarani-Moattar and Taghi, 2005] Zafarani-Moattar, M. and Taghi, Shekaari, H. (2005). Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at t=(298.15 to 318.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(10) :1029–1035.
- [Zaitseva et al., 2014] Zaitseva, A., Laavi, H., Pokki, J.-P., Uusi-Kyyny, P., and Alopaeus, V. (2014). Isothermal vapor–liquid equilibrium and excess molar enthalpies of the binary mixtures furfural+ methyl isobutyl ketone, + 2-butanol and + 2-methyl-2-butanol. *Fluid Phase Equilibria*, 372 :85–99.
- [Zaoui-Djelloul-Daouadji et al., 2015] Zaoui-Djelloul-Daouadji, M., Bendiaf, L., Bahadur, I., Negadi, A., Ramjugernath, D., Ebenso, E. E., and Negadi, L. (2015). Volumetric and acoustic properties of binary systems (furfural or furfuryl alcohol+ toluene) and (furfuryl alcohol+ ethanol) at different temperatures. *Thermochimica acta*, 611 :47–55.

BIBLIOGRAPHIE

- [Zarei, 2006] Zarei, Hossein, A. (2006). Densities and volumetric properties of methyl isobutyl ketone+ alkanols (c1-c4) at different temperatures. *Journal of molecular liquids*, 124(1-3) :23–31.
- [Zorębski et al., 2014] Zorębski, E., Góralski, P., Godula, B., and Zorębski, M. (2014). Thermodynamic and acoustic properties of binary mixtures of 1-butanol with 1, 2-butanediol. the comparison with the results for 1, 3-, and 1, 4-butanediol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68 :145–152.

PUBLICATIONS

1. **Ouaar, F.**, Negadi, A., Bahadur, I., & Negadi, L. Thermophysical approach to understand the nature of molecular interactions and structural factor between methyl isobutyl ketone and organic solvents mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **113**, (2017), 291-300.
2. **Ouaar, F.**, Negadi, A., Bahadur, I., Phadagi, R., Feddal-Benabed, B., & Negadi, L. (2018). Volumetric, acoustic and transport properties of mixtures containing dimethyl sulfoxide and some amines or alkanolamines : Measurement and correlation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **121**, (2018), 187-198.
3. Mahi, M. R., **Ouaar, F.**, Negadi, A., Bahadur, I., & Negadi, L. Excess/deviation properties of binary mixtures of 2, 5-dimethylfuran with furfuryl alcohol, methyl isobutyl ketone, 1-butanol and 2-butanol at temperature range of (293.15–323.15) K. *Oil & Gas Sciences and Technology*, (2018) 73, 64.



¹ Corresponding author at: Laboratory of Thermodynamic Properties of Mixtures, University of Sciences and Technology of Oran, P.O. Box 1505, Oran 34000, Algeria.
E-mail address: ouaarf@univ-oran.dz (F. Ouaar).

¹ Corresponding author at: Laboratory of Thermodynamic Properties of Mixtures, University of Sciences and Technology of Oran, P.O. Box 1505, Oran 34000, Algeria.
E-mail address: ouaarf@univ-oran.dz (F. Ouaar).

¹ Corresponding author at: Laboratory of Thermodynamic Properties of Mixtures, University of Sciences and Technology of Oran, P.O. Box 1505, Oran 34000, Algeria.
E-mail address: ouaarf@univ-oran.dz (F. Ouaar).

COMMUNICATIONS

1. Manel Zaoui-Daouadji, **Faiza Ouaar**, Amina Negadi, Ilham Mokbel , Jacques Jose, Latifa Negadi.
Thermodynamic and Thermophysical properties of mixtures containing 1.3- propanodiol in wáter or alcohols.
International Conference of chemical Thermodynamics (ICCT 2016) Guilin, China 21-26 aout 2016.
2. **Faiza Ouaar**, Amina Negadi, Latifa Negadi.
Densities, speeds of sound and refractive índices of (MIBK, + DMSO, +acetone, +acetonitrile, or + cyclohexane) binary systems at several temperaturas and atmospheric pressurre.
1er Congres International sur l'Environnement, la Biodiversité et le Developpement Durable (CIEDD 2016) Oran, Algerie 16, 17 Novembre 2016.
3. **Faiza Ouaar**, Ahmed Ait Kaci, Amina Negadi, Latifa Negadi.
Volumetric, acoustic, and optical properties for binary mixtures of MIBK with several organic solvants at temperatures between 293.15 K and 343.15 K and atmospheric pressure.
48e édition des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (JCAT) Ruell-malmaison, France 29 mai -1er juin 2017.
4. Ahmed Ait Kaci, **Faiza Ouaar**, Badra Feddal-Benabed, Amina Negadi, Latifa Negadi.
Densities, Speeds of sound, Refractive indices and derived properties of the binary systems containing dimethyl sulfoxide (DMSO) and some amines or alcanolamines at several temperatures and atmospheric pressure.
48e édition des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (JCAT) Ruell-malmaison, France 29 mai -1er juin 2017.
5. **Faiza Ouaar**, Amina Negadi, Latifa Negadi , Ilham Mokbel , Jacques Jose.
Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties of binary mixtures containing methyl isobutyl ketone at several temperatures.
XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) Akademgorodok, Novosibirak, Russie 26-30 juin 2017.

6. **Faiza Ouaar**, Amina Negadi, Latifa Negadi.

Volumetric and acoustic properties for binary mixtures of 2,5-dimethylfuran with furfuryl-alcohol, 1-butanol, 2-butanol and methyl isobutyl at temperature range from (293.15 to 323.15) K.

The third International Conference on Fluid Properties and Phase Equilibria for Chemical Process Design Cordoba (Argentina) 22-25 Octobre 2018



Thermophysical approach to understand the nature of molecular interactions and structural factor between methyl isobutyl ketone and organic solvents mixtures



Faiza Ouair ^a, Amina Negadi ^a, Indra Bahadur ^{b,*}, Latifa Negadi ^{a,c,*}

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Department of Chemistry and Material Science Innovation & Modelling (MaSIM) Research Focus Area, Faculty of Agriculture, Science and Technology, North-West University (Mafikeng Campus), Private Bag X2046, Mmabatho 2735, South Africa

^c Thermodynamics Research Unit, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, Howard College Campus, King George V Avenue, 4041 Durban, South Africa

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 April 2017

Received in revised form 3 June 2017

Accepted 8 June 2017

Available online 15 June 2017

Keywords:

MIBK

Biomass

Density

Speed of sound

Refractive index

Redlich-Kister polynomial equation

ABSTRACT

In this paper, we report the new experimental values of densities, speeds of sound, and refractive indices for four binary mixtures: {methyl isobutyl ketone (MIBK) + dimethyl sulfoxide (DMSO) or acetone or acetonitrile, or cyclohexane} over the entire composition range and in the temperatures range (293.15–313.15) K at 10 K intervals and pressure $p = 0.1$ MPa. From these experimental results, thermodynamics properties: excess molar volume, isentropic compressibility, deviation in isentropic compressibility and deviation in refractive indices were calculated. Excess molar volume, deviation in isentropic compressibility and deviation in refractive indices have been correlated using the Redlich–Kister equation. From the obtained results, a discussion was carried out in terms of nature of intermolecular interactions and structure factors in these binary mixtures.

© 2017 Elsevier Ltd.

1. Introduction

Because of intensive use of chemicals in pharmaceutical, and separation process, solvents have been a challenge to green chemistry. The majority of solvents used in academic and industrial laboratories are volatile organic compounds (VOC), which inevitably lead to environmental pollution. During the last decade, chemists have initiated action to address environmental issues in a safe and gainful manner under the name “green chemistry” to highlight the judicious use of chemistry for prevention of pollution through environmentally conscious designing of chemical processes.

As is well known, the solvents are very important in analytical chemistry, product purification, extraction and separation technologies. Therefore, to make chemistry more sustainable in these fields, knowledge of alternative, greener solvents is important in order to replace traditional organic solvents. Green solvents are

environmentally friendly solvents, or bio-solvents, which are derived from the processing of agricultural crops [1]. By contrast, petrochemical solvents are the key to the majority of chemical processes but not without severe implications on the environment. Thus, green solvents were developed as a more environmentally friendly alternative to petrochemical solvents.

Methyl isobutyl ketone is the aliphatic ketone most produced worldwide; it places third after acetone and methyl ethyl ketone (MEK) in industry [2]. This compound has been industrially obtained by a conventional three-step process. Firstly, there is an aldol condensation of acetone on basic catalyst to form diacetone alcohol (DAA); secondly, there is dehydration onto an acidic catalyst to form mesityl oxide (MO); and thirdly, there is hydrogenation of unsaturated ketone (MO) to MIBK [3].

Nowadays, the complexity and the high operating costs of these processes lead to the production of MIBK in a one-step liquid-phase process from acetone and hydrogen using a multifunctional catalyst at (393–433) K and (1–10) MPa [4].

MIBK is largely used as solvent for extraction process, e.g. the extraction of platform chemicals from renewable resource (furfural, hydroxy methyl furfural) [5], the extraction and purification of some antibiotics and pharmaceuticals [6]. It can be also used as a reagent for separation of metals from solution of mixed

* Corresponding authors at: LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria and Thermodynamics Research Unit, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, Howard College Campus, King George V Avenue, 4041 Durban, South Africa (L. Negadi).

E-mail addresses: bahadur.indra@nwu.ac.za (I. Bahadur), Lnegadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

metals salts, in separation of plutonium from uranium, and even it is a useful material which can be applied in production of paint and stabilizers [7].

According to these considerations, several studies [8–18] have been advanced to thermodynamic and thermophysical properties of binary mixtures containing MIBK to explain the molecular interactions and the geometrical effect between the mixtures. Männistö et al. [8] reported LLE data for the mixtures (MIBK + furfural + water) at temperatures between (298 and 401) K. Negadi et al. [9] have studied the VLE of (2,5-dimethylfuran + methyl isobutyl ketone) binary mixtures at temperature between (313 and 393) K, Zaitseva et al. [10] have also studied the isothermal VLE of (furfural + MIBK) binary mixture at (333, 346 and 353) K, the isobaric VLE for (cyclohexane + MIBK) system at 100 kPa have been investigated by Marrufo et al. [11]. Additionally, measurements of the volume, speed of sound, and viscosity have been carried out for (N, N-dimethylaniline + MIBK) system at (303.15 & 308.15) K by Gowrisankar et al. [12]. Krishna et al. [13] have measured density and speed of sound data for (thiolane-1,1-dioxide + MIBK) system at (303.15, 308.15, and 308.15) K, where Kumari et al. [14] have reported the excess molar volumes and ultrasonic properties of N-methyl-2-pyrrolidone with MIBK at 303.15 K but no data have been found for (MIBK + acetone, or acetonitrile) systems. The excess molar volume of (dimethylsulphoxide + MIBK) system at 303.15 K was determined by Tiwari et al. [15] and Radhamma et al. [16]. Zarei et al. [17] have reported densities and volumetric properties of {MIBK + alkanols (C_1 – C_4)} at (298.15–308.15) K. Lee et al. [18] have measured the excess volumes of (cyclohexane + MIBK) at 303.15 K. Karr et al. [19] have reported the density, refractive index and viscosity of (acetone + MIBK) at 298.15 K.

As a continuation of our systematic studies on thermodynamic and thermophysical properties of binary mixtures containing solvents derived from biomass, we report in this paper densities, speeds of sound and refractive indices of pure MIBK, DMSO, acetone, acetonitrile and cyclohexane and their binary mixtures over the entire composition range at (293.15, 303.15 and 313.15) K and pressure $p = 0.1$ MPa.

2. Experimental procedure

2.1. Chemicals

MIBK, DMSO, acetonitrile, and cyclohexane were Sigma Aldrich products, while acetone was of Merck. The purity of these chemicals was declared to be more than 0.99 on a mass fraction basis and have been used without further purification. The Table 1 shows the source and the purity of all chemicals employed in this work. As well, the purity was checked by comparing the measured densities, speed of sound and refractive index, which are in good accord with literature values [12–56] and these results are presented in Table 2.

2.2. Apparatus and procedure

The binary mixtures were prepared by mass, using an OHAUS analytical balance with a precision of ± 0.0001 g. The estimated

error in the mole fraction was ± 0.0005 . Density and speed of sound for pure components and binary mixtures were measured using a digital vibrating-tube densimeter and sound velocity analyzer (Anton Paar DSA 5000 M) with an accuracy of ± 0.02 K in temperature. The speed of sound was measured using a propagation time technique with frequency of 3 MHz. The estimated errors in density and speed of sound velocity were ± 0.003 g·cm⁻³ and ± 1.2 m·s⁻¹, respectively. The instrument can measure simultaneously density in the range of (0–3) g·cm⁻³ and speed of sound from (1000 to 2000) m·s⁻¹ over the temperature range of (273.15–343.15) K with pressure variation from (0 to 0.3) $\times 10^5$ Pa. The refractive indices of the pure liquids used in the present work were measured using an Abbe digital refractometer (Model Abbe-mat 300, Anton Paar), with an accuracy of ± 0.02 K in temperature. The measured values of the refractive indices using the method and apparatus are estimated to be ± 0.005 of their true values.

3. Results and discussion

3.1. Density

The values of density ρ was measured at (293.15, 303.15 and 313.15) K, and pressure $p = 0.1$ MPa for the binary systems (MIBK + DMSO or acetone or acetonitrile or cyclohexane) and are given in Table 3. It can be seen that the ρ values decreases with an increase in temperature, and increases with an increase of the concentration x_1 for all investigated binary systems except the system containing DMSO whereas a decreasing values of ρ with increasing concentration are observed. For the sake of comparison and clarity the ρ values of (MIBK + DMSO or cyclohexane or acetone) systems were plotted in Figs 1, 2(a) and 3(a) together with available literatures [15,16,18,19] and shows quite consistent and follow the trends for concentration and temperature with experimental data of literatures [18,19] except literature [18] at $x_1 = 0.7512$ and literatures [15,16] where higher deviation observed. This is probably due to lack of accuracy for the concentration preparation, accuracy of the instrument used in literatures as well as typographical error in literature [18]. In this work, an Anton Paar DSA 5000 M digital vibrating tube densimeter was used, whereas in literatures [15,16,18] an dilatometer and pycnometers (Blaubrand, Gay-Lussac type) which gives lower accuracy as compare to Anton Paar DSA 5000 M digital vibrating tube densimeter.

3.1.1. Speed of sound

Speed of sound, u , has been extensively employed to understand the nature of intermolecular interactions in pure liquids, binary, ternary and quaternary mixtures. In this regards, the speed of sound was also measured under the same conditions for all binary systems and are given in Table 3. It can be seen that the u values also decrease with an increase in temperature, and in general, decrease with an increase of the concentration for all binary systems excluding the system (MIBK + acetone), whereas an increasing values of u with increasing concentration are observed. For the sake of comparison and clarity, the u values of (MIBK + DMSO) system at 303.15 K are plotted in Fig. 2(b) together with available literature values [15,16] and show a similar trend for concentration and temperature

Table 1
Molar mass, CAS number, suppliers and purities of chemicals used in this study.

Chemical name	Mass fraction purity (stated by supplier)	CAS number	Molar mass/(g·mol ⁻¹)	Supplier	Lot #
MIBK	0.990	108-10-1	100.16	Sigma-Aldrich	BCBD7099V
Acetone	0.995	67-64-1	58.08	Merck	K25355014
Acetonitrile	0.999	75-05-8	41.05	Sigma-Aldrich	SZBE040AV
Cyclohexane	0.995	110-82-7	84.16	Sigma-Aldrich	SZBA0750
DMSO	0.995	67-68-5	78.13	Sigma-Aldrich	BCBX5164

*No further purification was done.

Table 2

Comparison of experimental density, ρ , and sound velocity, u , refractive indices n_D of the pure component with the corresponding literature values at (293.15, 303.15 and 313.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa.

Component	$T/(K)$	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	$u/(m\cdot s^{-1})$			n_D	
MIBK	293.15	0.801	0.8007 [20]	1212.3	–	1.396	1.3959 [20]
			0.8007 [21]				1.3958 [22]
			0.8010 [22]				1.3962 [24]
			0.8008 [23]				
	303.15	0.792	0.79169 [12]	1171.4	1175.0 [12]	1.391	1.3912 [20]
			0.7917 [13]				1.3915 [22]
			0.7913 [15]				1.3919 [25]
			0.79125 [14,16]				1.3912 [26]
			0.79163 [17]				
			0.7916 [20]				
			0.7920 [22]				
			0.79100 [25]				
			0.78986 [26]				
			0.798 [27]				
			0.7980 [28]				
			0.7916 [31]				
			0.79127 [32]				
			0.79191 [18]				
			0.7826 [13]				
			0.7870 [17]				
			0.7822 [20]				
			0.7823 [21]				
			313.15				0.782
0.7870 [17]							
0.7822 [20]							
0.7823 [21]							
Acetone	293.15	0.790	–	1184.3	–	1.359	–
	303.15	0.779	0.779240 [12]	1139.4	1162.00 [12]	1.353	1.3540 [34]
			0.7778 [27]				
			0.77870 [32]				
			0.778876 [33]				
			0.7793 [34]				
	313.15	0.767	0.76703 [32]	1094.6	–	1.348	–
			0.767205 [33]				
	Acetonitrile	293.15	0.782	–	1299.7	–	1.344
303.15		0.771	0.77125 [30]	1258.8	1251.9 [37]	1.339	1.3391 [39]
			0.77080 [36]				
			0.7699 [37]				
			0.771183 [38]				
313.15		0.760	0.7715 [39]	1218.4	1219.27 [38]	1.334	–
			0.76047 [30]				
			0.75942 [36]				
			0.760231 [38]				
Cyclohexane	293.15	0.778	0.77870 [40]	1279.5	–	1.426	–
	303.15	0.769	0.77853 [41]	1230.1	1186.24 [27]	1.421	1.4210 [26]
			0.7691 [26]				
			0.7691 [27]				
			0.76920 [40]				
			0.76918 [41]				
			0.76928 [42]				
	313.15	0.759	0.76914 [18]	1181.8	–	1.415	–
			0.75965 [40]				
			0.75971 [41]				
DMSO	293.15	1.100	1.100401 [45]	1504.7	–	1.479	1.4793 [45]
	303.15	1.090	1.0949 [15]	1471.0	1490.8 [15]	1.475	1.4751 [45]
			1.09240 [16]				
			1.090423 [45]				
			1.0904 [46]				
			1.091140 [47]				
			1.090166 [48]				
			1.09241 [49]				
			1.0900 [50]				
			1.09048 [51]				
			1.0908 [52]				
			1.0949 [53]				
			1.09054 [54]				
	313.15	1.080	1.080430 [45]	1437.4	1445.56 [47]	1.470	1.4707 [45]
			1.0803 [46]				
			1.081443 [47]				
			1.080124 [48]				
			1.0783 [50]				
			1.08151 [56]				

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty Uc in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $Uc(x) = \pm 0.0005$, $Uc(\rho) = \pm 0.003$ g·cm^{−3}, $Uc(u) = \pm 1.2$ m·s^{−1} and $Uc(n) = \pm 0.005$ respectively, (0.95 level of confidence).

Table 3

Densities, ρ , sound velocity, u , isentropic compressibility, κ_s and refractive indices, n_D , for the binary systems {MIBK (1) + DMSO (2), or acetone (2), or acetonitrile (2), or cyclohexane (2)} at (293.15, 303.15, and 313.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa.

x_1	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \times \text{Pa}^{-1})$	n_D
<i>{MIBK (1) + DMSO (2)}</i>				
$T = 293.15$ K				
0.0000	1.100	1504.7	401	1.480
0.1002	1.052	1453.8	450	1.466
0.2004	1.010	1409.2	498	1.455
0.3004	0.973	1371.9	546	1.445
0.4007	0.940	1338.7	593	1.436
0.4982	0.912	1311.8	637	1.428
0.5999	0.885	1287.1	682	1.420
0.6992	0.861	1266.1	725	1.413
0.7995	0.839	1246.5	767	1.407
0.8981	0.819	1229.3	808	1.401
1.0000	0.801	1212.3	850	1.396
$T = 303.15$ K				
0.0000	1.090	1471.0	424	1.475
0.1002	1.043	1418.9	476	1.462
0.2004	1.001	1373.8	530	1.451
0.3004	0.964	1336.0	581	1.441
0.4007	0.931	1302.9	633	1.432
0.4982	0.902	1275.3	682	1.423
0.5999	0.875	1249.8	731	1.416
0.6992	0.851	1227.9	779	1.409
0.7995	0.830	1207.5	827	1.402
0.8981	0.810	1189.2	873	1.397
1.0000	0.792	1171.4	921	1.391
$T = 313.15$ K				
0.0000	1.080	1437.4	448	1.470
0.1002	1.033	1384.7	505	1.458
0.2004	0.991	1339.2	563	1.446
0.3004	0.954	1300.8	619	1.436
0.4007	0.921	1267.1	676	1.427
0.4982	0.893	1238.9	730	1.419
0.5999	0.866	1212.7	785	1.411
0.6992	0.842	1190.0	838	1.404
0.7995	0.820	1168.9	892	1.398
0.8981	0.801	1149.9	944	1.392
1.0000	0.782	1131.4	999	1.387
<i>{MIBK(1) + acetone (2)}</i>				
$T = 293.15$ K				
0.0000	0.790	1184.3	903	1.359
0.1004	0.791	1185.7	899	1.365
0.1992	0.793	1186.8	896	1.370
0.3012	0.794	1189.2	891	1.374
0.3960	0.795	1191.8	886	1.378
0.5005	0.796	1194.8	880	1.382
0.6912	0.798	1201.1	869	1.388
0.7996	0.799	1205.2	862	1.391
0.8992	0.799	1208.0	857	1.394
1.0000	0.800	1212.3	850	1.396
$T = 303.15$ K				
0.0000	0.779	1139.4	989	1.353
0.1004	0.780	1140.9	985	1.359
0.1992	0.782	1143.0	979	1.364
0.3012	0.783	1145.9	972	1.369
0.3960	0.785	1149.0	965	1.373
0.5005	0.786	1152.4	958	1.377
0.6912	0.788	1159.5	944	1.383
0.7996	0.790	1163.6	935	1.386
0.8992	0.791	1167.2	929	1.389
1.0000	0.792	1171.4	921	1.391
$T = 313.15$ K				
0.0000	0.767	1094.6	1088	1.348
0.1004	0.769	1096.8	1081	1.354
0.1992	0.771	1099.4	1073	1.359
0.3012	0.773	1102.9	1064	1.365
0.3960	0.774	1106.4	1055	1.368
0.5005	0.776	1110.4	1045	1.372
0.6912	0.779	1118.3	1027	1.379
0.7996	0.780	1122.9	1017	1.382

Table 3 (continued)

x_1	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \times \text{Pa}^{-1})$	n_D
0.8992	0.781	1126.9	1008	1.384
1.0000	0.782	1131.4	999	1.387
<i>{MIBK (1) + acetonitrile (2)}</i>				
$T = 293.15$ K				
0.0000	0.782	1299.7	757	1.344
0.1020	0.786	1280.4	776	1.355
0.1961	0.790	1267.6	788	1.363
0.3082	0.792	1255.2	801	1.371
0.4019	0.794	1245.9	811	1.376
0.5188	0.796	1237.4	820	1.381
0.6001	0.797	1231.4	827	1.385
0.7014	0.798	1225.4	834	1.388
0.8008	0.799	1220.8	839	1.391
0.8801	0.800	1216.6	845	1.393
1.0000	0.801	1212.3	850	1.396
$T = 303.15$ K				
0.0000	0.771	1258.8	818	1.339
0.1020	0.776	1239.9	838	1.350
0.1961	0.779	1226.3	853	1.358
0.3082	0.782	1213.5	868	1.366
0.4019	0.784	1204.6	878	1.371
0.5188	0.787	1195.8	889	1.377
0.6001	0.788	1190.3	896	1.380
0.7014	0.789	1184.5	903	1.384
0.8008	0.790	1179.6	910	1.387
0.8801	0.791	1175.9	915	1.389
1.0000	0.792	1171.4	921	1.391
$T = 313.15$ K				
0.0000	0.760	1218.4	886	1.334
0.1020	0.765	1199.1	909	1.345
0.1961	0.769	1185.4	926	1.353
0.3082	0.772	1172.5	942	1.361
0.4019	0.774	1163.8	953	1.367
0.5188	0.777	1155.0	965	1.372
0.6001	0.778	1149.7	972	1.375
0.7014	0.779	1144.0	980	1.379
0.8008	0.780	1139.3	987	1.382
0.8801	0.781	1135.7	992	1.384
1.0000	0.782	1131.4	999	1.387
<i>{MIBK (1) + cyclohexane (2)}</i>				
$T = 293.15$ K				
0.0000	0.779	1279.5	785	1.426
0.0978	0.778	1260.7	808	1.421
0.1984	0.780	1246.9	825	1.417
0.3014	0.781	1236.2	838	1.413
0.4007	0.783	1228.8	846	1.410
0.5023	0.786	1222.0	852	1.407
0.6028	0.788	1217.4	856	1.404
0.7038	0.791	1214.2	857	1.402
0.8062	0.794	1212.1	857	1.399
0.9004	0.797	1211.3	855	1.398
1.0000	0.801	1212.3	850	1.396
$T = 303.15$ K				
0.0000	0.769	1230.1	859	1.421
0.0978	0.769	1212.6	884	1.416
0.1984	0.770	1200.0	902	1.412
0.3014	0.772	1190.3	915	1.408
0.4007	0.774	1183.5	923	1.405
0.5023	0.776	1178.0	928	1.402
0.6028	0.779	1174.2	931	1.399
0.7038	0.782	1171.8	931	1.397
0.8062	0.785	1170.4	930	1.395
0.9004	0.788	1170.2	927	1.393
1.0000	0.792	1171.4	921	1.391
$T = 313.15$ K				
0.0000	0.760	1181.8	943	1.415
0.0978	0.759	1165.6	969	1.411
0.1984	0.760	1154.0	987	1.406
0.3014	0.762	1145.3	1000	1.403
0.4007	0.764	1139.2	1008	1.400
0.5023	0.767	1134.6	1013	1.397

Table 3 (continued)

x_1	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12}\times\text{Pa}^{-1})$	n_D
0.6028	0.770	1131.6	1015	1.394
0.7038	0.773	1129.9	1014	1.392
0.8062	0.776	1129.2	1011	1.390
0.9004	0.779	1129.6	1006	1.388
1.0000	0.782	1131.4	999	1.387

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty U_c in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $U_c(x) = \pm 0.0005$, $U_c(\rho) = \pm 0.003$ g·cm⁻³, $U_c(u) = \pm 1.2$ m·s⁻¹ and $U_c(n) = \pm 0.005$ respectively, (0.95 level of confidence).

with literature data but with greater deviation. This is probably due to lack of accuracy for the concentration preparation, accuracy of the instrument used in literature studies. In this work, an Anton Paar DSA 5000 M digital vibrating tube densimeter was used, whereas in the literature work [15,16], a single crystal ultrasonic interferometer which gives lower accuracy as compare to Anton Paar DSA 5000 M digital vibrating tube densimeter.

3.2. Refractive indices

For refractive indices, n_D , the measurements are expected to shed some light on both solute-solute and solute-solvent

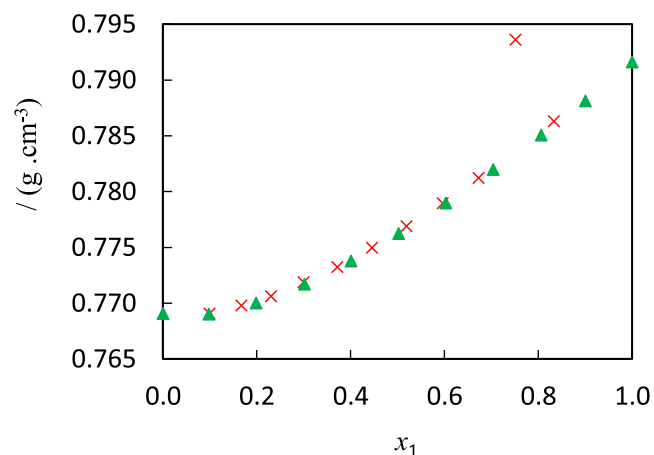


Fig. 1. Plot of densities, ρ , of binary mixture (a) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} at 303.15 K (▲) against literature values reported by Lee et al. [18] at 303.15 K (×).

interactions. In this regard, refractive indices were measured under the same conditions and are also given in Table 3. It can be seen that the n_D values also decrease with an increase in temperature, and decrease with an increase of the concentration

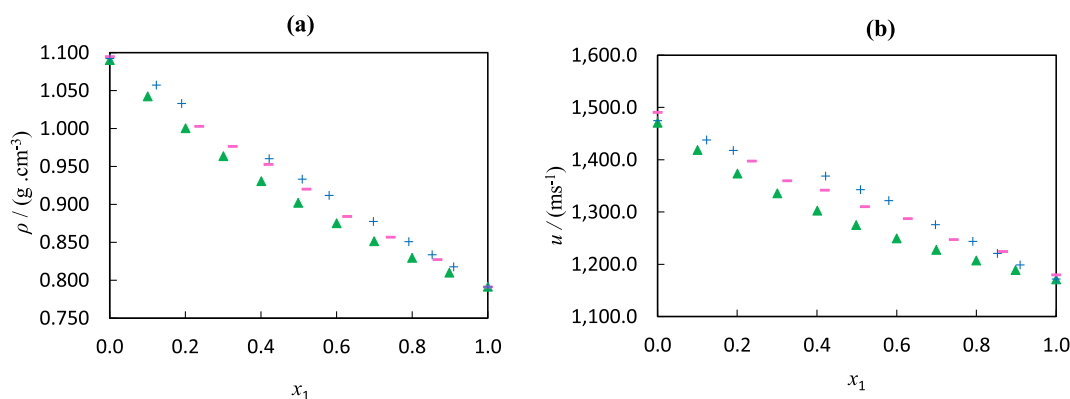


Fig. 2. Plot of densities, ρ , for the binary mixtures (a) {MIBK (1) + DMSO (2)} at 303.15 K (▲) against literature values reported by Tiwari et al. [15] at 303.15 K (-) and Radhamma et al. [16] at 303.15 K (+), (b) plot of speed of sound, u , for the binary mixtures {MIBK (1) + DMSO (2)} at 303.15 K (▲) with literature values reported by Tiwari et al. [15] at 303.15 K (-) and Radhamma et al. [16] at 303.15 K (+).

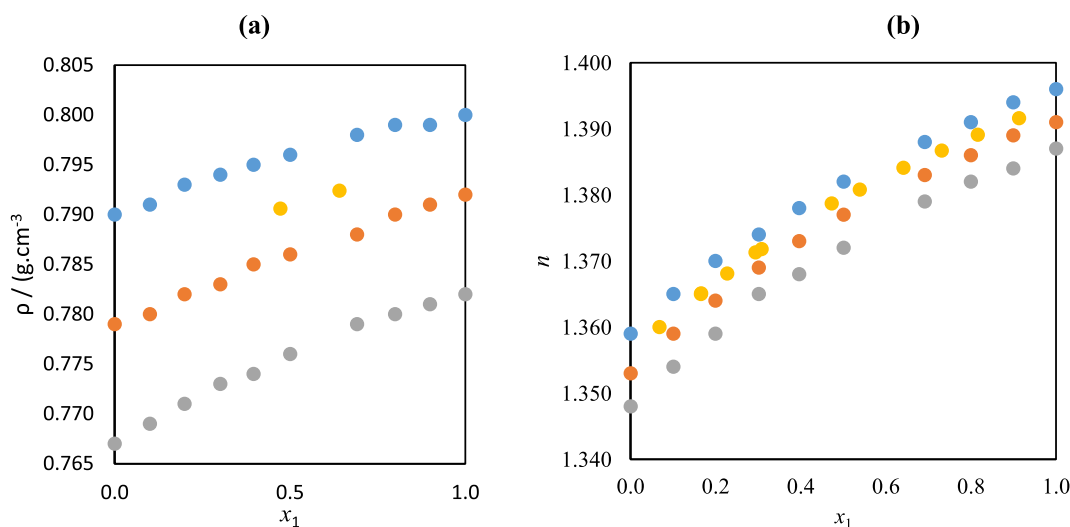


Fig. 3. Plot of densities, ρ , for the binary mixtures (a) {MIBK (1) + acetone (2)} at 293.15 K (●), 303.15 K (○), and 313.15 K (●) with literature values reported by Karr et al. [19] at 298.15 K (●), (b) plot of refractive index, n , for the binary mixtures {MIBK (1) + acetone (2)} at 293.15 K (●), 303.15 K (○), and 313.15 K (●) with literature values reported by Karr et al. [19] at 298.15 K (●).

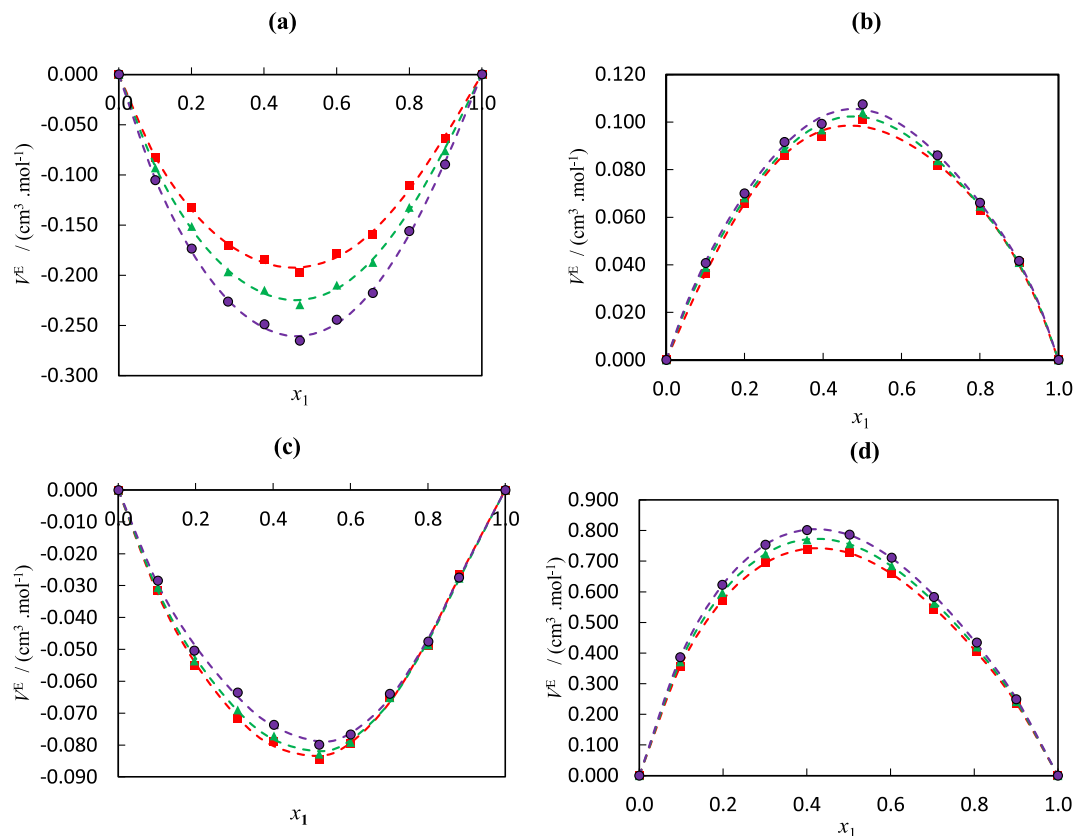


Fig. 4. Plot of excess molar volumes, V_m^E , for the binary mixtures: (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK (1) + acetone (2)}, (c) {MIBK (1) + acetonitrile (2)} and (d) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of MIBK at 293.15 K (■), 303.15 K (▲), and 313.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

for (MIBK + cyclohexane) and (MIBK + DMSO) systems. On the contrary, increasing values of n_D with increasing concentration are observed for the two other binary systems (MIBK + acetone) and (MIBK + acetonitrile). For the sake of comparison and clarity, the n_D values for the (MIBK + acetone) systems are plotted in Fig. 3 (a) together with available literature results [19] and show that the literature data follow the trends for concentration and temperature with experimental values.

3.3. Excess molar volumes

The excess molar volumes, V_m^E , were calculated using Eq. (1) for systems studied using Eq. (1):

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

where x_1 and x_2 are mole fractions; M_1 and M_2 denote molar masses; ρ_1 and ρ_2 are the densities; where 1 refers to component 1 and 2 refers to component 2, and ρ is the density of the mixtures. Table 1S represent the results of excess molar volume, V_m^E , for the studied system and are also plotted in Fig. 4(a-d). The V_m^E values are negative for the systems (MIBK + DMSO, or acetonitrile) and positive for the systems (MIBK + acetone or cyclohexane). The positive V_m^E values can be explained by (i) mutual loss of dipolar association due to addition of the acetone or cyclohexane and contributions due to difference in size and shape of the components in the mixtures, and (ii) dipole-dipole and dipole-induced dipole interaction between unlike molecules. The first factor contributes to expansion in volume and the second factor contributes to the decrease in volume, which will cause contraction in volume.

The experimental results in this work suggest that the factors responsible for expansion in volume are dominant over the entire composition range in the mixtures MIBK with acetone and cyclohexane whereas an inversion in sign for mixtures MIBK with DMSO and acetonitrile suggest that factors responsible for decrease in volume are dominant over the composition range. Furthermore, the positive values show that no specific interactions exist between unlike molecules. As can be seen from the results in Table 1S, the V_m^E values for (MIBK + cyclohexane) ($V_m^E = 0.739 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ at $x_1 = 0.4007$) > (MIBK + acetone) > (MIBK + acetonitrile) > (MIBK + DMSO). Therefore, it is clear that DMSO

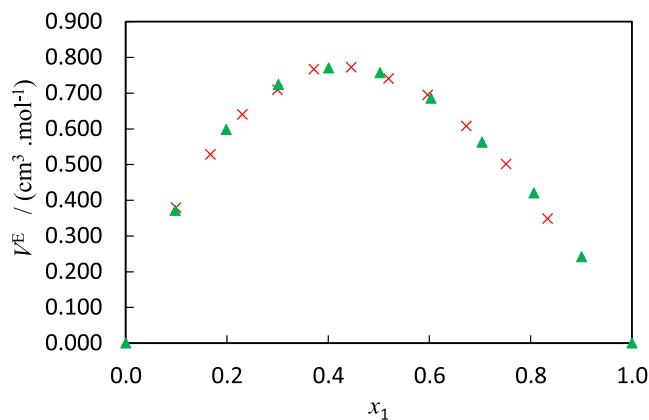


Fig. 5. Plot of excess molar volumes, V_m^E , of the binary mixtures {MIBK (1) + cyclohexane (2)} at 303.15 K (▲) with literature values reported by Lee et al. [18] at 303.15 K (×).

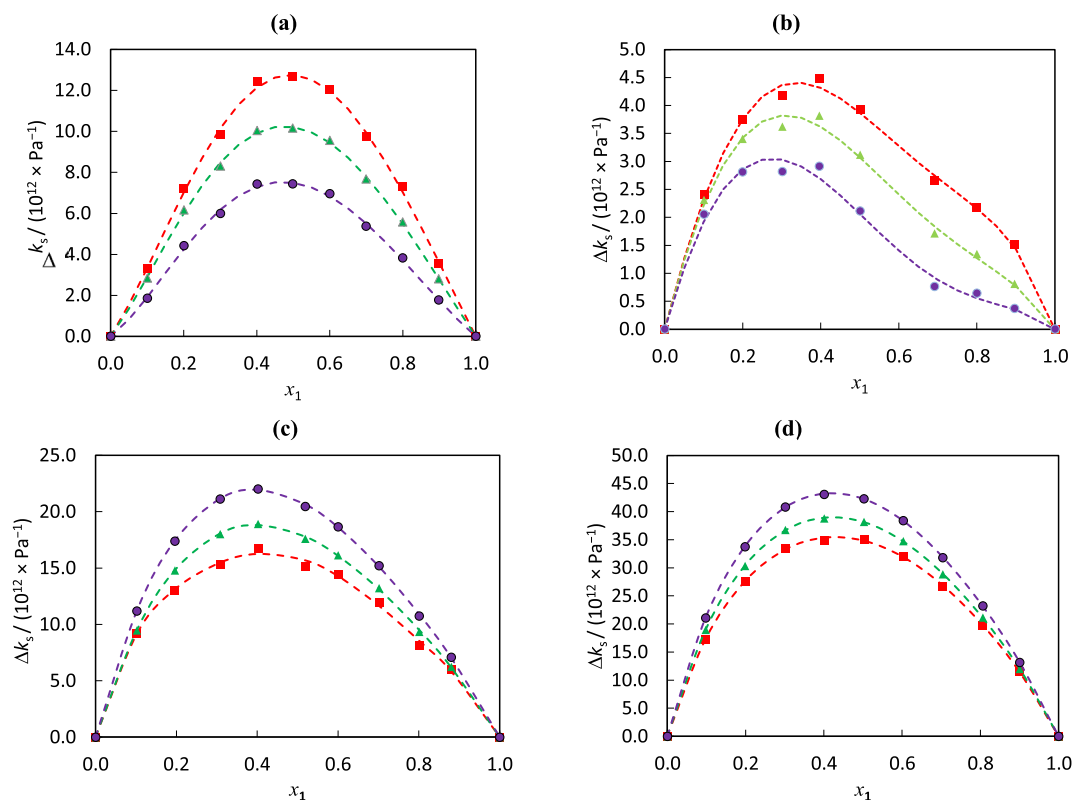


Fig. 6. Plot of deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, of the binary mixtures: (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK (1) + acetone (2)}, (c) {MIBK (1) + acetonitrile (2)} and (d) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of MIBK at 293.15 K (■), 303.15 K (▲) and 313.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

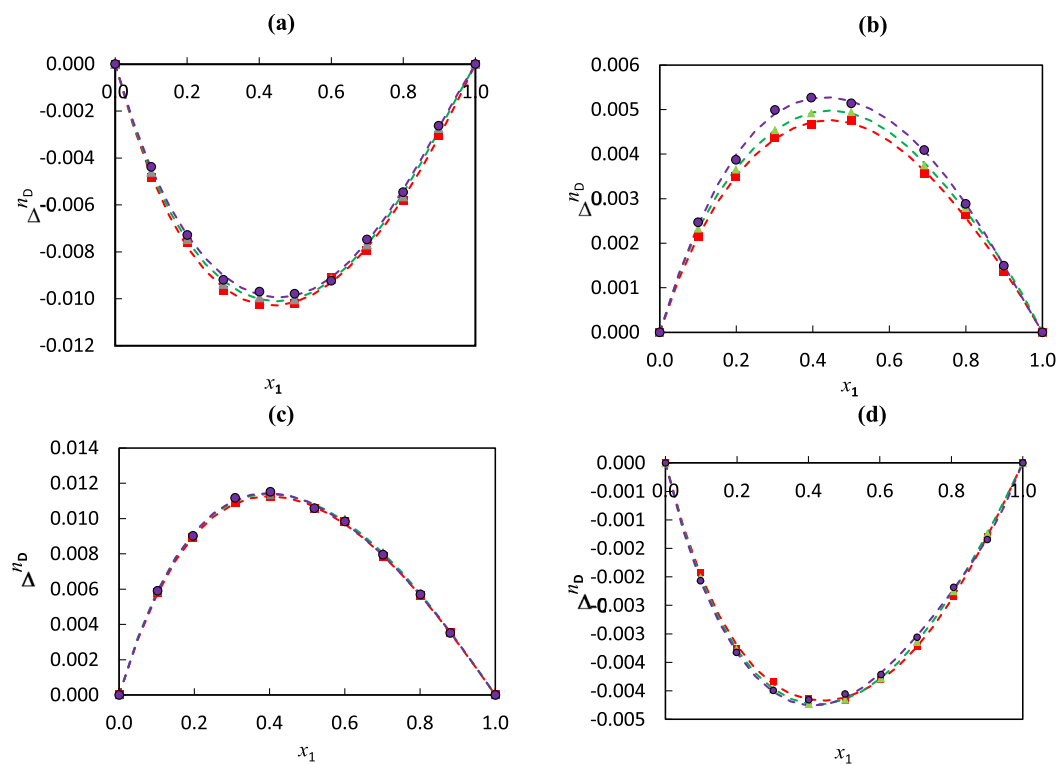


Fig. 7. Plot of deviation in refractive index, Δn_D , of the binary mixtures: (a) {MIBK (1) + DMSO (2)}, (b) {MIBK (1) + acetone (2)}, (c) {MIBK (1) + acetonitrile (2)} and (d) {MIBK (1) + cyclohexane (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of MIBK at 293.15 K (■), 303.15 K (▲) and 313.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

interacts more strongly with MIBK than with acetonitrile than with acetone than with cyclohexane. The V_m^E values increase with an increase in temperature for all the systems except the system containing DMSO. For the sake of comparison, the V_m^E values of (MIBK + cyclohexane) system at 303.15 K are plotted in Fig. 5 together with available literature results [18]. They show good agreement between experimental and literature values.

3.4. Isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility

The Newton–Laplace equation was used to calculate the isentropic compressibility, κ_s ,

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (2)$$

The deviations in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, were calculated using the equation given below:

$$\Delta\kappa_{s(x)} = \kappa_s - \sum_i x_i \kappa_{s,i} \quad (3)$$

where $\kappa_{s,i}$ and x_i represent the isentropic compressibility and mole fraction of the pure component i , respectively. The results of

isentropic compressibility, κ_s , for the systems studied at (293.15, 303.15, and 313.15) K are given in Table 3. The isentropic compressibility, κ_s , values increase with an increase in temperature at a fixed composition for all systems. The κ_s value increases with concentration at a fixed temperature for the systems of MIBK with DMSO, acetonitrile and cyclohexane except the cyclohexane system that starts decreasing from $x_1 = 0.7038$ upwards, whereas for the acetone solution of MIBK, decreases with concentration.

It is well known that the addition of MIBK molecules to self-associated hydrogen bonded DMSO, acetone, acetonitrile and cyclohexane will induce breaking of clusters of these molecules thereby releasing so many dipoles, which interact with dipoles of MIBK. This causes an increase in free space, decrease in speed of sound and positive deviation in isentropic compressibility [57]. The calculated $\Delta\kappa_s$ values for the systems studied at (293.15, 303.15, and 313.15) K are also given in Table 1S and are graphically presented in Fig. 5(a–d). It is observed from Fig. 6(a–d) that the values of $\Delta\kappa_s$ are positive over the entire range of mole fraction for all systems. This behaviour means that the mixtures are more compressible than the pure components. This results in weak intermolecular interaction between unlike molecules. Thus, the lower resistance to compression is observed for all systems and show decreased rigidity ($\Delta\kappa_s > 0$) over the entire composition range and temperature interval.

Table 4
Coefficients A_i , and standard deviations, obtained for the binary systems studied in this work at different temperatures and at pressure $p = 0.1$ MPa for the Redlich–Kister equation.

	T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
<i>{MIBK (1) + DMSO (2)}</i>							
$V_m^E/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	293.15	−0.768	0.050	−0.028	0.151	–	0.004
	303.15	−0.899	0.042	−0.016	0.140	–	0.004
	313.15	−1.042	0.037	−0.015	0.133	–	0.004
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \times \text{Pa}^{-1})$	293.15	51.0	−2.1	−19.7	6.0	–	0.3
	303.15	40.9	−5.2	−14.3	6.8	–	0.2
	313.15	30.1	−5.0	−14.6	6.2	–	0.2
Δn_D	293.15	−0.041	0.010	−0.004	0.003	–	0.000
	303.15	−0.040	0.008	−0.002	0.007	–	0.000
	313.15	−0.039	0.007	0.000	0.008	–	0.000
<i>{MIBK (1) + acetone (2)}</i>							
$V_m^E/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	293.15	0.393	−0.047	0.033	0.112	0.022	0.003
	303.15	0.408	−0.042	−0.039	0.076	0.145	0.002
	313.15	0.421	−0.041	−0.054	0.063	0.172	0.002
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \times \text{Pa}^{-1})$	293.15	15.5	−11.2	8.4	7.8	–	0.2
	303.15	12.3	−12.8	6.6	4.4	–	0.2
	313.15	8.2	−13.5	6.8	4.0	–	0.2
Δn_D	293.15	0.019	−0.005	−0.001	−0.001	0.003	0.000
	303.15	0.020	−0.005	−0.001	−0.001	0.005	0.000
	313.15	0.021	−0.005	0.003	−0.002	−0.003	0.000
<i>{MIBK (1) + acetonitrile (2)}</i>							
$V_m^E/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	293.15	−0.334	0.006	0.049	0.093	–	0.002
	303.15	−0.328	−0.007	0.041	0.097	–	0.001
	313.15	−0.315	−0.028	0.042	0.113	–	0.001
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \times \text{Pa}^{-1})$	293.15	63.6	−20.0	−0.9	−11.8	37.5	0.5
	303.15	72.3	−28.3	9.7	0.2	6.1	0.2
	313.15	83.9	−34.5	12.4	−0.7	6.1	0.1
Δn_D	293.15	0.043	−0.016	0.007	−0.004	–	0.000
	303.15	0.044	−0.016	0.008	−0.006	–	0.000
	313.15	0.044	−0.018	0.008	−0.003	–	0.000
<i>{MIBK (1) + cyclohexane (2)}</i>							
$V_m^E/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	293.15	2.910	−0.826	0.238	−0.065	0.665	0.004
	303.15	3.024	−0.884	0.264	−0.068	0.643	0.004
	313.15	3.145	−0.938	0.277	−0.066	0.648	0.004
$\Delta\kappa_s/(10^{-12} \times \text{Pa}^{-1})$	293.15	139.4	−34.1	22.9	−13.0	17.6	0.3
	303.15	152.7	−41.9	21.7	−12.6	18.3	0.1
	313.15	169.2	−48.3	23.5	−13.4	20.3	0.1
Δn_D	293.15	−0.017	0.003	−0.003	0.002	0.001	0.000
	303.15	−0.017	0.005	−0.002	0.002	−0.001	0.000
	313.15	−0.017	0.006	−0.001	−0.001	−0.004	0.000

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty U_c in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $U_c(x) = \pm 0.0005$, $U_c(\rho) = \pm 0.003$ g·cm^{−3}, $U_c(u) = \pm 1.2$ m·s^{−1} and $U_c(n) = \pm 0.005$ respectively, (0.95 level of confidence).

3.5. Deviation in refractive index

The deviation in refractive index, Δn_D , was calculated using equation given below:

$$\Delta n_D = n_D - x_1 n_1 - x_2 n_2 \quad (4)$$

where n_1 and n_2 refer to the refractive index of pure components and n is the refractive index of the mixtures. The results of deviation in refractive index, Δn_D , for the binary systems MIBK + DMSO or acetone or acetonitrile or cyclohexane) at (293.15, 303.15 and 313.15) K are given in Table 1S and graphically presented in Fig. 7 (a–d). The, Δn_D , values are positive for the binary systems (MIBK + acetone or acetonitrile) but negative for the binary systems (MIBK + DMSO or cyclohexane) at each temperature. In general, the Δn_D values increase with an increase in temperature at fixed composition for all systems.

3.6. Correlation of derived properties

Experimental excess/deviation properties of the (MIBK + DMSO or acetone or acetonitrile or cyclohexane) at (293.15, 303.15 and 313.15) K were correlated by the Redlich–Kister equation [58]:

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (5)$$

where X is excess molar volumes, V_m^E , deviation in isentropic compressibility, $\Delta \kappa_s$ and deviation in refractive indices. The values of the fitting parameters A_i have been evaluated using a least-square method. These results are summarized in Table 4, together with the corresponding standard deviations, σ , for the correlation as determined using Eq. (6):

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}i} - X_{\text{calc}i})^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

where N equals the number of experimental points and k is the number of coefficients used in the Redlich–Kister equation. The values of V_m^E , Δn_D and $\Delta \kappa_s$ as well as the plots of the Redlich–Kister model are displayed in Figs. 4(a–d), 6(a–d) and 7(a–d), respectively. The standard deviations, between the experimental values and those calculated using the Redlich–Kister equation are also given in Table 4. They show very low values at the investigated temperatures for all the systems.

4. Conclusion

Densities, speeds of sound and refractive indices for (MIBK, + DMSO or acetone or acetonitrile or cyclohexane) binary systems were measured over the temperature range (293.15 to 313.15) K and at atmospheric pressure. The experimental values were used for the calculation of excess functions, which were then correlated using a Redlich–Kister-type polynomial equation. The excess molar volumes were totally negative for (MIBK, + DMSO, acetonitrile) system and positive for the (MIBK, + acetone, cyclohexane) systems; deviations in isentropic compressibility are positive for all systems and deviations in refractive indices are positive for all systems except for (MIBK + cyclohexane) system. The present experimental results for the thermodynamic and thermophysical properties of studied binary liquid mixtures containing MIBK will be useful for designing transport and process equipment in the chemical industry and the theoretical interest in studying the structure of such solutions.

Acknowledgements

The authors are grateful to acknowledge the North-West University and National Research foundation South Africa. This paper has been done in the framework of the international project PHC/Tassili (Ref. 15MDU938).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.06.008>.

References

- [1] A. Mohammad, I. Dr, Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry, Springer Science & Business Media, 2012, p. 420p.
- [2] E. Lladosa, A. Cháfer, J.B. Montón, N.F. Martínez, J. Chem. Eng. Data 56 (2011) 1925–1932.
- [3] Y.Z. Chen, C.M. Hwang, C.W. Liaw, Appl. Catal. A: Gen. 169 (1998) 207–214.
- [4] G. Torres, C.R. Apesteguía, J.I.D. Cosimo, Appl. Catal. A: Gen. 317 (2007) 161–170.
- [5] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Green Chem. 12 (2010) 539–554.
- [6] S.M. Yang, Y.M. Wu, Appl. Catal. A: Gen. 192 (2000) 211–220.
- [7] V. Chikán, Á. Molnár, K. Balázsik, J. Catal. 184 (1999) 134–143.
- [8] M. Mannisto, J.-P. Pokki, A. Creati, A. Voisin, A. Zaitseva, V. Alopaus, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 903–911.
- [9] L. Negadi, I. Mokbel, N. Chiali-Baba-Ahmed, L. Kara-Zaitri, J. Chem. Thermodyn. 70 (2014) 233–238.
- [10] A. Zaitseva, H. Laavi, J.-P. Pokki, P. Uusi-Kyyny, V. Alopaus, Fluid Phase Equilib. 372 (2014) 85–99.
- [11] B. Marrufo, S. Loras, M. Sanchotello, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 5812–5817.
- [12] M. Gowrisankar, P. Venkateswarlu, K.S. Kumar, S. Sivarambabu, J. Ind. Eng. Chem. 25 (2014) 405–418.
- [13] P.M. Krishna, B.R. Kumar, B. Sathyanarayana, K.S. Kumar, N. Satyanarayana, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 1947–1950.
- [14] P.G. Kumari, P. Venkatesu, M.V.P. Rao, M.-J. Lee, H.-M. Lin, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 586–590.
- [15] K. Tiwari, C. Patra, S. Padhy, V. Chakravorty, Phys. Chem. Liq.: Int. J. 32 (3) (1996) 149–157.
- [16] M. Radhama, P. Venkatesu, M.V.P. Rao, M.-J. Lee, H.-M. Lin, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 492–497.
- [17] H.A. Zarei, J. Mol. Liq. 124 (2006) 23–31.
- [18] L.-S. Lee, M.-L. Chuang, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 850–853.
- [19] A.E. Karr, W.M. Bowes, E.G. Scheibel, Anal. Chem. 23 (1951) 459–463.
- [20] R.A. Clara, A.C.G. Marigliano, H.N. Solimo, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 261–267.
- [21] E.T.J. Fuge, S.T. Bowden, W.J. Jones, J. Phys. Chem. 56 (1952) 1013–1016.
- [22] R. Riggio, J.F. Ramos, M.H. Ubeda, J.A. Espindola, Can. J. Chem. 59 (1981) 3305.
- [23] J.A. Riddick, W.B. Bunger, Organic Solvents, 3rd ed., vol. 11, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [24] K. Raznjevic, Handbook of Thermodynamic Tables and Charts, McGraw-Hill book co., Inc., 1976.
- [25] A. Weisberger, E.D. Proskanes, T.A. Reddick, E.E. Toops, Organic Solvents, Inter Science Inc., New York, 1955.
- [26] P. Dakshinamurthy, G.J. Rao, M.V.R. Acharya, C.V. Rao, Chem. Eng. Sci. 9 (1958) 69–73.
- [27] D. Joshi, D. Bhatnager, A. Kumar, R. Gupta, J. Metro. Soc. India 24 (2009) 215–224.
- [28] J.K. Das, S.K. Dash, N. Swain, B.B. Swain, J. Mol. Liq. 81 (1999) 163–179.
- [29] H. Kalall, F. Kohler, P. Svejda, J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 326–329.
- [30] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, Organic Solvents; Physical Properties and Methods of Purifications, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [31] P. Venkatesu, M.V.P. Rao, Indian J. Pure Appl. Phys. 35 (1997) 62–64.
- [32] X.-H. Fan, Y.-P. Chen, C.-S. Su, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. (2016) 1–7.
- [33] A. Estrada-Baltazar, A. De Leon-Rodriguez, K. Hall, M. Ramos-Estrada, G. Iglesias-Silva, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 1425–1431.
- [34] K.V. Kurmanadearao, C.V. Rao, Chem. Eng. Sci. 7 (1957) 87–101.
- [35] R. Kumar, S. Jayakumar, V. Kannapan, Indian J. Pure Appl. Phys. 46 (2008) 169–175.
- [36] P.S. Nikam, L.N. Shirsat, M. Hasan, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 732–737.
- [37] K. Rajagopal, S. Chenthiinath, Chinese J. Chem. Eng. 18 (2010) 804–816.
- [38] M.A. Varfolomeev, I.T. Rakipov, B.N. Solomonov, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 1032–1046.
- [39] M.I. Aralaguppi, C.V. Jadar, T.M. Aminabhavi, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 1307–1310.
- [40] A.A. Silva, R.A. Reis, M.L.L. Paredes, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 2067–2072.
- [41] TRC thermodynamic tables. Hydrocarbon series; thermodynamics research center, national institute of standards and technology: boulder, co, 1942–2003.
- [42] J. Timmerman, Physical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, New York, 1959.

- [43] T. Takagi, T. Sakura, J. Chem. Thermodyn. 5 (1973) 379–385.
- [44] T.M. Aminabhavi, V.B. Patil, M.I. Aralaguppi, H.T.S. Phayde, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 521–525.
- [45] R.T.M. Bicknell, D.B. Davies, K.G. Lawrence, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 78 (1982) 1595–1601.
- [46] Gaylord Chemical Company, L.L.C. Bulletin 106 June (2014).
- [47] B. Naseem, A. Jamal, A. Jamal, J. Mol. Liq. 181 (2013) 68–76.
- [48] D. Warminska, W. Grzybkowski, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 1451–1457.
- [49] V. Govinda, P. Attri, P. Venkatesu, P. Venkateswarlu, Fluid Phase Equilib. 304 (2011) 35–43.
- [50] K. Zhang, J. Yang, X. Yu, J. Zhang, X. Wei, J. Chem. Eng. Data 56 (2011) 3083–3088.
- [51] X. Chen, Z. Lian, H. Zhong, L. Chen, Chinese J. Chem. Eng. 23 (2015) 1679–1684.
- [52] J.G. Baragi, M.I. Aralaguppi, T.M. Aminabhavi, M.Y. Kariduraganavar, A.S. Kittur, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 910–916.
- [53] A. Ali, K. Tewari, A.K. Nain, V. Chakravorty, Phys. Chem. Liq. 38 (2000) 459–473.
- [54] S.L. Oswal, N.B. Patel, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 225–230.
- [55] V. Syamala, K.S. Kumar, P. Venkateswarlu, J. Chem. Thermodyn. 38 (2006) 1553–1562.
- [56] S.A. Markarian, A.M. Asatryan, A.L. Zatikyan, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 768–777.
- [57] B. Jacobson, J. Chem. Phys. 20 (1952) 927–928.
- [58] O. Redlich, A.T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345–348.

JCT 17-331



Volumetric, acoustic and transport properties of mixtures containing dimethyl sulfoxide and some amines or alkanolamines: Measurement and correlation

Faiza Ouair ^a, Amina Negadi ^a, Indra Bahadur ^{b,*}, Ronewa Phadagi ^b, Badra Feddal-Benabed ^a, Latifa Negadi ^{a,c,*}

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Department of Chemistry and Material Science Innovation & Modelling (MaSIM) Research Focus Area, Faculty of Agriculture, Science and Technology, North-West University (Mafikeng Campus), Private Bag X2046, Mmabatho 2735, South Africa

^c Thermodynamics Research Unit, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, Howard College Campus, King George V Avenue, 4041 Durban, South Africa

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 August 2017

Received in revised form 14 February 2018

Accepted 17 February 2018

Available online 19 February 2018

Keywords:

DMSO

Amines

Density

Speed of sound

Refractive index

Redlich–Kister polynomial equation

ABSTRACT

In the present work there are reported thermophysical properties measurements: densities, speeds of sound, and refractive indices for four binary mixtures namely {dimethylsulfoxide (DMSO) + methylethanolamine (MEA), or benzyl amine (BLA), or 3-dimethylaminol-1-propanol (DMAP), or 2-[2-(dimethylamino-ethoxy)-ethanol]} (DMAEOE)) over the entire composition range and at temperatures range of (293.15–323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa. From these experimental results, excess/derived properties: excess molar volume, isentropic compressibility, deviation in isentropic compressibility and deviation in refractive index have been calculated. Excess/derived properties have been correlated using the Redlich–Kister equation. The results obtained from the work have been discussed in terms of the nature of molecular interactions between the components of the mixture.

© 2018 Elsevier Ltd.

1. Introduction

This research is a part of a huge program concerning the investigation of the thermophysical and thermodynamic properties of systems containing amines or alkanolamines in different organic solvents. As part of a systematic study on application of amines or alkanolamines in CO₂ capture processes, we reported vapour-liquid equilibria (VLE) measurements for binary mixtures of water with alkanolamines, amines, diamines or triamines, with the aim of characterizing these aqueous solutions as potential solvents for CO₂ capture [1–5]. The amines are group of compounds that have enormous industrial applications such as: dyeing where it is used as an initiator for manufacturing different kinds of azo dyes, petrochemicals where amines are used as additive's, plastic, textile and rubber industries [2,6,7]. The VLE data were used to examine group-contribution models and study intramolecular effects, especially the proximity effect.

In continuation of this experimental investigation, the experimental densities, speeds of sound and refractive indices for four binary mixtures: {(DMSO)+(MEA), or (BLA) or (DMAP) or (DMAEOE)} were measured over the entire composition range and at temperatures range of (293.15–323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa. The excess molar volume, isentropic compressibility, deviation in isentropic compressibility and deviation in refractive index deviation have been calculated using experimental data. Excess/deviation properties have been correlated using the Redlich–Kister equation. The thermodynamic properties results have been discussed in terms of the nature of molecular interactions between the components of the mixture.

2. Experimental

2.1. Materials

Dimethylsulfoxide (DMSO), monoethanolamine (MEA), benzylamine (BLA), 3-dimethylamino-1-propanol (DMAP) and 2-[2-(dimethylamino) ethoxy]-ethanol (DMAEOE) were purchased from Sigma Aldrich Germany products. They are of high-quality with mass fraction purity greater than 0.98 and have been used as such

* Corresponding authors at: Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Algeria (L. Negadi).

E-mail addresses: bahadur.indra@gmail.com (I. Bahadur), lnegadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

without any further purification. In addition, the purity of those chemicals was confirmed by comparison of experimental and literature [1–48] thermophysical properties data. The chemicals specifications are listed in Table 1 and experimental as well as literature values of thermophysical properties are reported in Table 2. Karl–Fischer titration (Metrohm 702 SM Titrino Mettler) was used to determine the mass per cent water content before the experiments, and are presented in Table 1.

2.2. Measurements of density and sound velocity

The binary mixtures of DMSO with four amines: MEA, BLA, DMAP and DMAEOE were prepared by weighing using an analytical balance (OHAUS) with accuracy of ± 0.0001 g. The uncertainties of ± 0.0007 in the mole fraction were evaluated. The details of the experimental procedure can be found elsewhere [8]. A digital

vibrating-tube densitometer and sound velocity analyser (Anton Paar DSA 5000M) were used to measure the density, ρ , and sound velocity, u , for both pure components and binary mixtures. Anton Paar DSA 5000M measures speed of sound using a propagation time technique with frequency of 3 MHz [9], in addition it has an accuracy of ± 0.02 K in temperature. The estimated errors in density and speed of sound were ± 0.004 g·cm⁻³ and ± 1.3 m s⁻¹, respectively.

2.3. Measurements of refractive indices

The refractive indices, n_D , were measured using an Abbe type refractometer (Model Abbe-mat 300, Anton Paar), provided with a sodium-D line source with an accuracy of ± 0.02 K in temperature. The estimated error in refractive indices was ± 0.006 of their true values [10].

Table 1

Specifications of chemicals used in this study.

Chemical name	Mass fraction purity	CAS #	Molar mass (g/mole)	Supplier	Lot #	Water content/10 ⁻⁶
DMSO	≥ 0.995	67-68-5	78.13	Sigma-Aldrich	BCBC5164	10.0
MEA	≥ 0.99	141-43-5	61.08	Sigma-Aldrich	STBC3011C	15.0
BLA	≥ 0.99	100-46-9	107.15	Sigma-Aldrich	STBC2421V	23.0
DMAP	≥ 0.99	3179-63-3	103.16	Sigma-Aldrich	09316JHV	25.0
DMAEOE	≥ 0.98	1704-62-7	133.19	Sigma-Aldrich	07601PE	20.0

^aWater content were checked before and after by Karl–Fischer titration.

Table 2

Comparison of experimental density, ρ , sound of sound velocity, u , and refractive indices, n_D , of pure component with the corresponding literatures [1–48,50–55] values at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K at pressure $p = 0.1$ MPa.

Component	T /K	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		n_{D}	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
DMSO	293.15	1.100	1.100401 [1]	1503.9	1504.70 [5] 1502.01 [52]	1.479	1.4793 [1] 1.47952 [5]
			1.100865 [2]				
			1.10073 [3]				
			1.10053 [4]				
			1.100397 [5]				
	298.15	1.095	1.00407 [52]	1486.8		1.477	
			1.090423 [1]		1496 [13] 1485.10 [52]		1.4751 [1] 1.4778 [53]
			1.09537 [13]				
			1.095387 [52]				
			1.09530 [52]				
	303.15	1.090	1.0956 [6]	1469.9	1490.8 [7]	1.475	1.4766 [6] 1.4594 [10] 1.4748 [53]
			1.0949 [8]				
			1.09240 [8]		1475 [8]		
			1.0908 [9]				
			1.091140 [10]		1478.83 [10]		
			1.0904 [11]		1490.9 [12]		
			1.09241 [13]		1472 [13]		
			1.0949 [12]		1470 [16]		
			1.090166 [14]				
			1.09054 [15]		1477 [15] 1468.15 [52]		
			1.0900 [17]				
			1.09048 [18]				
			1.090373 [5]				
			1.090367 [52]				
	313.15	1.080	1.09027 [53]	1436.3		1.470	
			1.080430 [1]		1445.56 [10]		1.4707 [1]
			1.081443 [10]				
			1.0803 [11]		1437.38 [5] 1434.50 [52]		1.47043 [5] 1.4702 [53]
			1.080124 [14]				
			1.0783 [17]				
			1.08151 [19]				
1.080349 [5]							

Table 2 (continued)

Component	T /K	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		n_D	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
MEA	323.15	1.070	1.080327 [52]	1403.0	1401.17 [52]	1.466	1.4653 [53]
			1.08024 [53]				
			1.070728 [2]				
			1.07028 [20]				
			1.070285 [52]				
	293.15	1.016	1.07019 [53]	1734.2	1735.9 [22] 1734.4 [23] 1735.46 [24]	1.455	1.4525 [22]
			1.0164 [21]				
			1.01665 [22]				
			1.01593 [23]				
			1.01610 [24]				
			1.015977 [25]				
			1.016234 [26]				
			1.016341 [2]				
			1.0156 [27]				
			1.0125 [21]	1718.3	1719.2 [23] 1719.23 [25] 1724.13 [29]	1.453	1.45406 [54]
	298.15	1.012	1.01198 [23]				
			1.012020 [25]				
			1.0120 [27]				
			1.01180 [28]				
			1.012600 [29]				
			1.0119 [30]				
			1.01186 [31]				
			1.01130 [32]				
			1.0127 [33]				
			1.01238 [55]				
	303.15	1.008	1.0085 [21]	1702.2	1703.7 [22] 1702.1 [23] 1703.09 [25] 1733.24 [29]	1.451	1.4488 [22] 1.45273 [28] 1.4503 [6] 1.45241 [54]
			1.00874 [22]				
			1.00828 [34]				
			1.00817 [24]				
			1.0081 [35]				
			1.0098 [36]				
			1.00802 [23]				
			1.008002 [25]				
			1.0080 [30]				
			1.009 [37]				
	313.15	1.000	1.008323 [26]	1669.4	1671.2 [22] 1670.1 [23] 1670.54 [25] 1751.28 [29]	1.447	1.4449 [22] 1.44900 [55]
			1.010627 [29]				
			1.008401 [2]				
			1.00795 [38]				
			1.0082 [39]				
			1.01067 [28]				
			1.00935 [54]				
			1.0006 [21]				
			1.00077 [22]				
			1.00034 [34]				
	323.15	0.992	1.00021 [24]	1637.3	1638.8 [22] 1637.2 [23] 1637.86 [25]	1.443	1.4417 [22] 1.44561 [28] 1.44522 [54]
			1.0004 [35]				
			1.0009 [36]				
			1.00006 [23]				
			1.000037 [25]				
			0.9999 [40]				
			1.0000 [41]				
			0.9999 [37]				
			1.000370 [26]				
			1.002748 [29]				
	323.15	0.992	1.000414 [2]				
			1.00001 [38]				
			1.0010 [39]				
			1.00277 [28]				
			1.00216 [54]				
			0.9927 [35]				
			0.9929 [36]				
			0.99275 [22]				
			0.99205 [23]				
			0.992014 [25]				
	323.15	0.992	0.9918 [40]				
			0.9920 [30]				
			0.9918 [37]				
			0.99179 [42]				

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Component	T /K	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		n_D	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
BLA	293.15	0.983	0.992364 [26]	1579.7	1580.59 [55]	1.544	1.5427 [55]
			0.99219 [24]				
			0.992384 [2]				
			0.9941 [39]				
			0.99480 [28]				
			0.99440 [54]				
	298.15	0.978	0.98366 [55]	1560.1	1561.06 [55]	1.542	1.5387 [55]
			0.9896 [43]				
			0.9783 [44]				
			0.9810 [45]				
			0.9777 [46]				
			0.97935 [55]				
	303.15	0.974	0.9737 [46]	1540.2	1541.20 [55]	1.539	1.5352 [55]
			0.9732 [47]				
			0.9732 [48]				
			0.97501 [55]				
	313.15	0.965	0.9656 [46]	1500.0	1501.89 [55]	1.534	1.5295 [55]
			0.96633 [55]				
	323.15	0.957	0.9570 [46]	1461.1	1462.90 [55]	1.529	1.5250 [55]
			0.95763 [55]				
DMAP	293.15	0.885	0.884722 [50]	1395.8	1393.58 [50]	1.437	1.436*
	298.15	0.881	0.872*	1377.3	–	1.435	1.4368 [51]
			0.88025 [51]				1.4347 [51]
	303.15	0.877	0.876762 [50]	1358.8	1356.53 [50]	1.432	1.4326 [51]
	313.15	0.869	0.87640 [51]	1322.1	1319.46 [50]	1.428	1.4285 [51]
			0.868727 [50]				
DMAEOE	323.15	0.860	0.86842 [51]	1285.7	1283.06 [50]	1.425	1.4243 [51]
			0.860616 [50]				
			0.86029 [51]				
			–				
			–				
			–				
DMAEOE	293.15	0.954	–	1403.6	–	1.442	–
	298.15	0.950	–	1386.7	–	1.440	–
	303.15	0.946	–	1369.9	–	1.438	–
	313.15	0.938	–	1336.8	–	1.435	–
	323.15	0.930	–	1303.9	–	1.431	–

* Provided by Sigma-Aldrich.

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty U_c in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $U_c(x) = \pm 0.0007$, $U_c(\rho) = \pm 0.004$ g·cm^{−3}, $U_c(u) = \pm 1.3$ m·s^{−1} and $U_c(n) = \pm 0.006$, respectively, (0.95 level of confidence).

3. Results and discussion

3.1. Thermophysical properties

Values of the density, ρ , speed of sound, u , and refractive index, n_D , of the binary systems of {DMSO (1) + MEA or BLA or DMAP or DMAEOE (2)} over the entire composition range at temperature range of (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa are listed in Table 3. The experimental values show that the densities as well as the refractive indices of the four binary mixtures decrease with an increase in temperature and an increase with an increase of concentration x_1 for all investigated binary systems except for the system {DMSO (1) + BLA (2)}, where decreases the values of refractive indices, n_D . Increases in concentration were observed. The experimental data of density, ρ , together with literature data reported by Wang et al. [2] for the system {DMSO (1) + MEA (2)} at temperatures of (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa were plotted and are presented in Fig. 1. From Fig. 1, it appears that the experimental density values are in very good accordance with literature data reported by Wang et al. [2].

The data in Table 3 also shows that the speed of sound, u , of the systems {DMSO (1) + MEA or BLA (2)} decreases with an increase in temperature and composition. Contrariwise, it can be seen that the speed of sound, u , values of the other two systems {DMSO (1) + DMAP or DMAEOE (2)} decreases with an increase in temperature, and an increasing values of u with increasing composition are observed.

3.2. Excess/derived properties

3.2.1. Excess molar volumes

The excess molar volumes, V_m^E , for binary systems studied were calculated using Eq. (1):

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

where x_1 and x_2 are mole fractions; M_1 and M_2 denote molar masses; ρ_1 and ρ_2 are the densities; where 1 refers to component 1 and 2 refers to component 2, and ρ is the density of the mixtures. Table 1S represent the results of excess molar volume, V_m^E , for the studied system and are also plotted in Fig. 2(a–d). The V_m^E values are negative for the systems {DMSO (1) + BLA (2)}, whereas positives for the systems {DMSO (1) + DMAP or MEA (2)} and sinusoidal shape for the {DMSO (1) + DMAEOE (2)} binary system with both negative and positive V_m^E values.

The DMSO it consists of highly polar S=O group together with two hydrophobic methyl moieties, since S=O group is polar it therefore can participate in hydrogen bonding [41,42] and MEA, DMAP and DMAEOE are polar having OH groups together with nitrogen which has substituent, whereas for BLA it does not have OH group, moreover BLA has primary ammine. Therefore the negative excess molar volume values of the binary system of {DMSO (1) + BLA (2)}, which is presented in Fig. 2(b) shows interactions which are stronger than DMSO-DMSO and BLA-BLA this may be

Table 3

Densities, ρ , sound velocity, u , isentropic compressibility, κ_s and refractive indices, n_D , for the binary systems (DMSO + MEA, + BLA, DMAP, or + DMAEOE) at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15 K) at pressure $p = 0.1$ MPa.

x_1	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	u/s^{-1}	$10^{12}\kappa_s/\text{Pa}^{-1}$	n_D
{DMSO (1) + MEA (2)}				
$T = 293.15$ K				
0.0000	1.016	1734.2	327	1.455
0.1026	1.026	1701.8	337	1.457
0.2008	1.035	1672.3	346	1.46
0.2981	1.043	1645.9	354	1.462
0.3966	1.051	1619.8	363	1.465
0.4933	1.059	1595.4	371	1.467
0.6021	1.068	1571.2	379	1.469
0.7049	1.076	1550.6	387	1.472
0.7998	1.083	1533.3	393	1.474
0.9005	1.092	1517.8	398	1.476
1.0000	1.100	1503.9	402	1.479
$T = 303.15$ K				
0.0000	1.008	1702.2	343	1.451
0.1026	1.017	1669.2	353	1.454
0.2008	1.026	1639.1	363	1.455
0.2981	1.034	1611.9	372	1.458
0.3966	1.042	1585.5	382	1.460
0.4933	1.050	1561.2	391	1.463
0.6021	1.058	1537.0	400	1.465
0.7049	1.066	1516.6	408	1.467
0.7998	1.074	1499.0	414	1.469
0.9005	1.082	1484.0	420	1.472
1.0000	1.090	1469.9	425	1.475
$T = 313.15$ K				
0.0000	1.000	1 669.4	359	1.447
0.1026	1.009	1 636.3	370	1.450
0.2008	1.017	1 605.3	381	1.452
0.2981	1.025	1 578.3	392	1.454
0.3966	1.033	1 551.7	402	1.456
0.4933	1.041	1 527.2	412	1.458
0.6021	1.049	1 503.0	422	1.461
0.7049	1.057	1 483.1	430	1.463
0.7998	1.064	1 465.2	438	1.465
0.9005	1.072	1 449.9	444	1.468
1.0000	1.080	1 436.3	449	1.470
$T = 323.15$ K				
0.0000	0.992	1637.3	376	1.443
0.1026	1.001	1603.2	389	1.446
0.2008	1.009	1571.9	401	1.449
0.2981	1.017	1544.7	412	1.450
0.3966	1.024	1517.9	424	1.452
0.4933	1.031	1493.4	435	1.454
0.6021	1.039	1469.3	446	1.457
0.7049	1.047	1449.4	455	1.459
0.7998	1.054	1431.7	463	1.461
0.9005	1.062	1416.4	469	1.463
1.0000	1.070	1403.0	475	1.466
{DMSO (1) + BLA (2)}				
$T = 293.15$ K				
0.0000	0.983	1579.7	407	1.544
0.1031	0.992	1578.5	405	1.540
0.1998	1.001	1575.9	403	1.536
0.2979	1.011	1571.1	401	1.532
0.399	1.021	1565.5	400	1.526
0.4991	1.032	1558.8	399	1.520
0.5886	1.043	1551.6	398	1.515
0.6999	1.056	1540.9	399	1.507
0.8029	1.070	1530.0	399	1.498
0.8991	1.084	1517.7	400	1.490
0.9493	1.092	1510.6	401	1.485
1.0000	1.100	1 503.9	402	1.479
$T = 303.15$ K				
0.0000	0.974	1540.2	432	1.539
0.1031	0.983	1539.3	429	1.535
0.1998	0.992	1536.1	427	1.531
0.2979	1.002	1533.5	425	1.527
0.399	1.012	1527.6	423	1.522
0.4991	1.023	1521.6	422	1.516

(continued on next page)

Table 3 (continued)

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	u/s^{-1}	$10^{12}\cdot\kappa_s/\text{Pa}^{-1}$	n_D
0.5886	1.033	1514.9	422	1.510
0.6999	1.047	1504.8	422	1.502
0.8029	1.061	1494.9	422	1.494
0.8991	1.075	1483.3	423	1.485
0.9493	1.082	1476.2	424	1.480
1.0000	1.090	1 469.9	425	1.475
$T = 313.15 \text{ K}$				
0.0000	0.965	1500.0	459	1.534
0.1031	0.974	1500.2	456	1.530
0.1998	0.983	1497.6	453	1.527
0.2979	0.993	1494.6	451	1.522
0.3990	1.003	1490.3	449	1.517
0.4991	1.014	1484.8	447	1.511
0.5886	1.024	1478.6	447	1.505
0.6999	1.038	1469.2	446	1.498
0.8029	1.051	1460.0	446	1.489
0.8991	1.065	1448.6	448	1.481
0.9493	1.072	1442.2	448	1.476
1.0000	1.080	1 436.3	449	1.470
$T = 323.15 \text{ K}$				
0.0000	0.957	1461.1	489	1.529
0.1031	0.966	1461.4	485	1.526
0.1998	0.974	1459.4	482	1.522
0.2979	0.984	1457.4	478	1.517
0.399	0.994	1453.3	476	1.512
0.4991	1.005	1448.4	474	1.506
0.5886	1.015	1442.7	473	1.501
0.6999	1.028	1434.0	473	1.493
0.8029	1.042	1425.3	472	1.485
0.8991	1.055	1414.6	474	1.476
0.9493	1.062	1408.5	474	1.471
1.0000	1.070	1 403.0	475	1.466
{DMSO (1) + DMAP (2)}				
$T = 293.15 \text{ K}$				
0.0000	0.885	1395.8	580	1.437
0.0517	0.891	1397.6	574	1.438
0.0986	0.898	1398.4	570	1.439
0.1998	0.911	1401.4	559	1.442
0.3000	0.927	1405.2	547	1.444
0.3998	0.944	1411.3	532	1.447
0.5031	0.963	1418.8	516	1.451
0.5988	0.983	1428.3	498	1.455
0.6998	1.007	1441.3	478	1.460
0.7918	1.032	1456.0	457	1.465
0.8990	1.065	1478.0	430	1.472
0.9494	1.082	1489.6	417	1.476
1.0000	1.100	1503.9	402	1.479
$T = 303.15 \text{ K}$				
0.0000	0.877	1358.8	618	1.433
0.0517	0.883	1360.9	611	1.434
0.0986	0.889	1361.8	606	1.435
0.1998	0.903	1365.3	594	1.437
0.3000	0.918	1369.9	580	1.440
0.3998	0.935	1375.7	565	1.443
0.5031	0.954	1383.9	547	1.447
0.5988	0.974	1393.6	528	1.451
0.6998	0.998	1406.9	506	1.456
0.7918	1.023	1421.8	484	1.460
0.8990	1.055	1 444.5	454	1.467
0.9494	1.072	1455.9	440	1.471
1.0000	1.090	1469.9	425	1.475
$T = 313.15 \text{ K}$				
0.0000	0.869	1322.1	658	1.429
0.0517	0.875	1324.4	651	1.430
0.0986	0.881	1325.4	646	1.431
0.1998	0.895	1328.9	633	1.433
0.3000	0.910	1334.4	617	1.436
0.3998	0.926	1340.7	601	1.439
0.5031	0.946	1349.3	581	1.443
0.5988	0.965	1359.3	561	1.447
0.6998	0.989	1372.9	536	1.451
0.7918	1.013	1388.1	512	1.456

Table 3 (continued)

x_1	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	u/s^{-1}	$10^{12}\cdot\kappa_s/\text{Pa}^{-1}$	n_D
0.8990	1.046	1 410.9	480	1.463
0.9494	1.062	1422.3	465	1.467
1.0000	1.080	1436.3	449	1.470
$T = 323.15\text{ K}$				
0.0000	0.860	1285.7	703	1.425
0.0517	0.867	1288.2	695	1.426
0.0986	0.873	1289.5	689	1.427
0.1998	0.886	1293.8	674	1.429
0.3000	0.901	1299.3	657	1.432
0.3998	0.918	1306.1	639	1.435
0.5031	0.937	1315.1	617	1.439
0.5988	0.956	1325.5	595	1.443
0.6998	0.980	1339.4	569	1.447
0.7918	1.004	1354.7	543	1.452
0.8990	1.036	1 377.6	509	1.459
0.9494	1.052	1389.0	493	1.462
1.0000	1.070	1403.0	475	1.466
{DMSO (1) + DMAEOE (2)}				
$T = 293.15\text{ K}$				
0.0000	0.954	1403.6	532	1.442
0.0984	0.962	1410.5	522	1.444
0.2001	0.971	1417.2	513	1.447
0.2995	0.981	1423.8	503	1.449
0.4021	0.992	1431.0	492	1.452
0.4992	1.003	1439.1	481	1.455
0.6003	1.017	1448.2	469	1.458
0.7006	1.033	1458.4	455	1.462
0.7950	1.051	1470.1	440	1.467
0.8997	1.074	1485.1	422	1.472
0.9505	1.087	1494.1	412	1.476
1.0000	1.100	1503.9	402	1.479
$T = 303.15\text{ K}$				
0.0000	0.946	1369.9	563	1.438
0.0984	0.954	1377.3	553	1.440
0.2001	0.963	1384.0	542	1.443
0.2995	0.972	1390.2	532	1.445
0.4021	0.983	1397.7	521	1.448
0.4992	0.995	1405.5	509	1.451
0.6003	1.008	1414.5	496	1.454
0.7006	1.024	1425.1	481	1.458
0.7950	1.041	1436.6	465	1.462
0.8997	1.064	1451.1	446	1.468
0.9505	1.077	1460.6	435	1.471
1.0000	1.090	1 469.9	425	1.475
$T = 313.15\text{ K}$				
0.0000	0.938	1336.8	596	1.435
0.0984	0.946	1344.1	585	1.437
0.2001	0.954	1350.8	574	1.439
0.2995	0.964	1357.1	563	1.441
0.4021	0.975	1364.6	551	1.444
0.4992	0.986	1372.4	539	1.447
0.6003	0.999	1381.3	524	1.450
0.7006	1.015	1391.4	509	1.454
0.7950	1.032	1403.2	492	1.458
0.8997	1.054	1417.6	472	1.464
0.9505	1.067	1427.0	460	1.467
1.0000	1.080	1 436.3	449	1.470
$T = 323.15\text{ K}$				
0.0000	0.930	1303.9	632	1.431
0.0984	0.937	1311.2	620	1.433
0.2001	0.946	1318.0	608	1.435
0.2995	0.955	1324.2	597	1.437
0.4021	0.966	1331.8	584	1.439
0.4992	0.977	1339.5	570	1.442
0.6003	0.991	1348.4	555	1.446
0.7006	1.006	1358.4	539	1.450
0.7950	1.023	1370.1	521	1.454
0.8997	1.045	1384.4	499	1.459
0.9505	1.057	1393.6	487	1.461
1.0000	1.070	1 403.0	475	1.466

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02\text{ K}$, $u(p) = \pm 0.04\text{ MPa}$ and the combined expanded uncertainty U_c in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $U_c(x) = \pm 0.0007$, $U_c(\rho) = \pm 0.004\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = \pm 1.3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $U_c(n) = \pm 0.006$, respectively, (0.95 level of confidence).

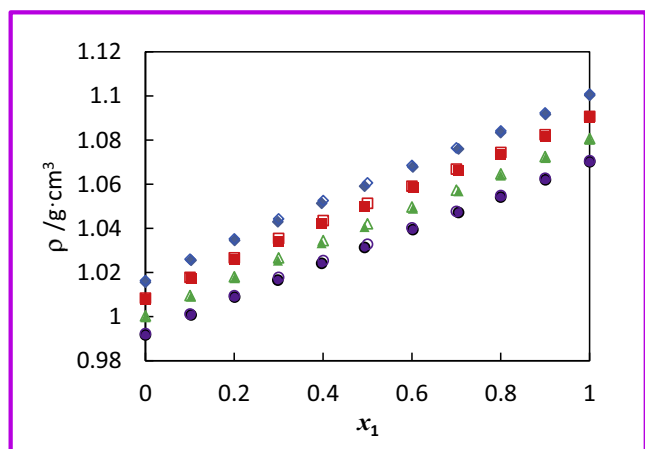


Fig. 1. Plot of densities, ρ , of binary mixture {DMSO (1) + MEA (2)} at 293.15 K ($\blacklozenge$), 303.15 K ($\blacksquare$), 313.15 K ($\blacktriangle$) and 323.15 K ($\bullet$), together with literature [2] at: 293.15 K ($\diamond$), 303.15 K ($\square$), 313.15 K ($\triangle$) and 323.15 K ($\circ$).

attributed to hydrogen bonding interactions occurring between —NH_2 and S=O groups, forming $\text{S=O}\cdots\text{HN}$ dipole–dipole interactions with the oxygen from the sulfoxide causing contraction in volume. The expansion in volume is observed in Fig. 2(a) and (c) for the systems of DMSO and MEA/DMAE with MEA being less

positive than DMAP. The binary system of {DMSO (1) + MEA (2)} shows the maximum positive value of $0.1726 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ at $x_1 = 0.6021$ and the binary system of {DMSO (1) + DMAP (2)} shows the maximum positive value of $0.3989 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ at $x_1 = 0.5031$. For the system of {DMSO (1) + DMAEOE (2)}, it shows both positive and negative values. The positive values were observed in the systems containing alkanolamine which suggests weak interactions. Therefore, the interactions occurring among those systems may be an indication of the breakage of self-associated structures since they are dominant over H-bonding and dipole–dipole interaction between unlike molecules. Hence the interactions are weaker than the DMSO–DMSO. Furthermore, this results in differences between MEA and DMAP since both are positive over the entire composition range and may be also attributed to the fact that the amine within MEA has a hydrogen which can form $\text{S=O}\cdots\text{HN}$ interactions which are much stronger than that $\text{OH}\cdots\text{O=S}$ bonds. This is due to the electronegativity differences and DMAP as its nitrogen is bonded to two methyl moieties. Therefore, the only form of interaction which is available is the $\text{S=O}\cdots\text{HO}$. The excess molar volumes, V_m^E , together with literature data reported by Wang et al. [2] for the system {DMSO (1) + MEA (2)} at temperatures of (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1 \text{ MPa}$ were plotted and are presented in Fig. 3. From Fig. 3, it appears that the experimental V_m^E values are in very good accordance with literature data reported by Wang et al. [2].

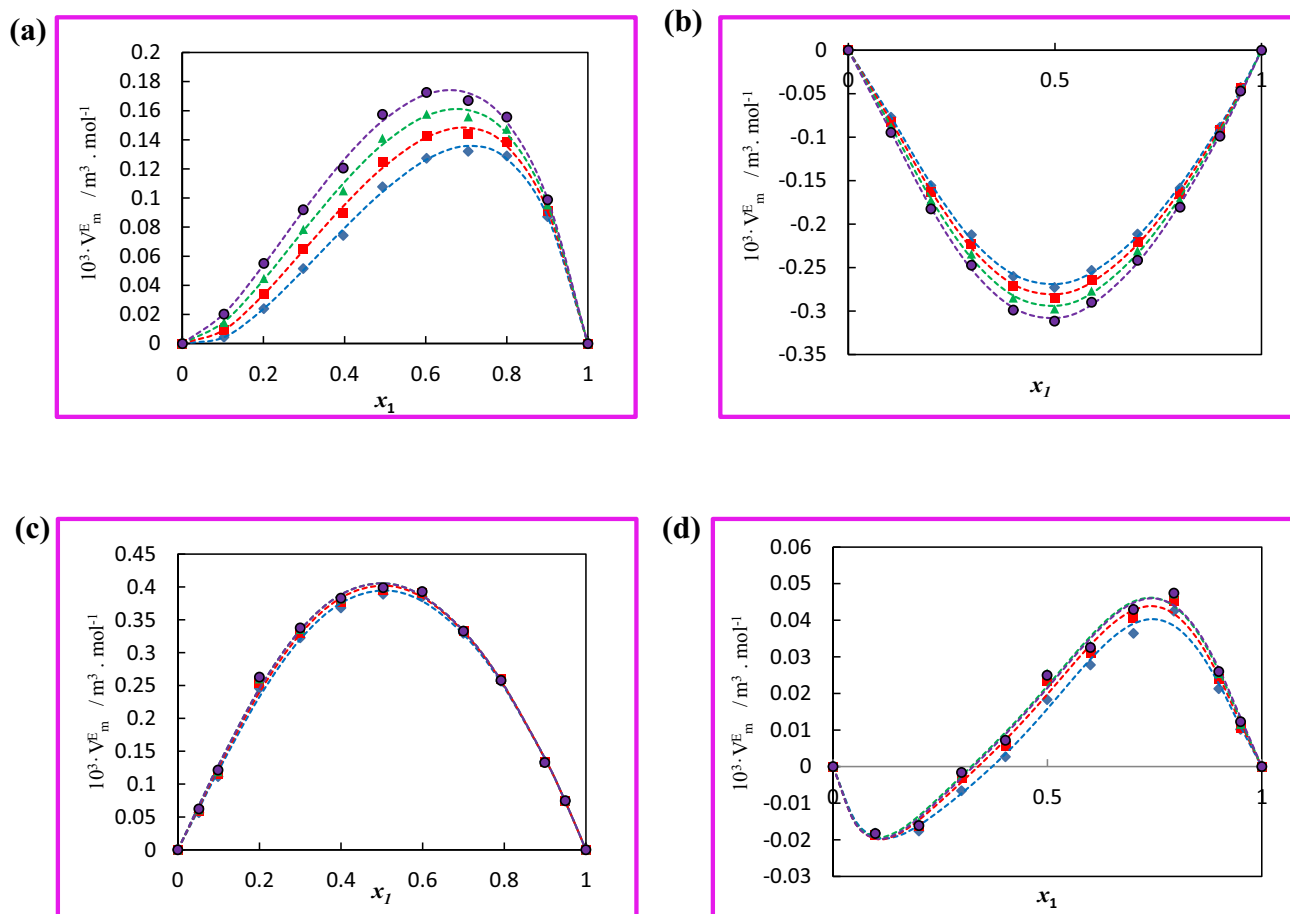


Fig. 2. Plot of excess molar volumes, V_m^E , for the binary mixtures: (a) {DMSO (1) + MEA (2)}, (b) {DMSO (1) + BLA (2)}, (c) {DMSO (1) + DMAP (2)} and (d) {DMSO (1) + DMAEOE (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of DMSO at 293.15 K ($\blacklozenge$), 303.15 K ($\blacksquare$), 313.15 K ($\blacktriangle$) and 323.15 K ($\bullet$). The dotted lines were generated using Redlich–Kister polynomial curve-fitting.

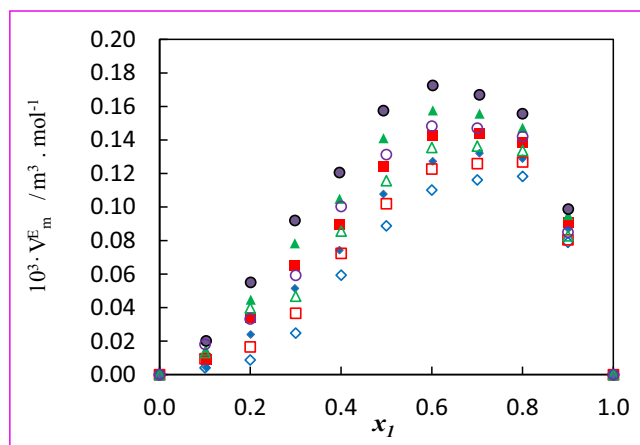


Fig. 3. Plot of excess molar volumes, V_m^E , for the binary mixtures {DMSO (1) + MEA (2)} at 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) and 323.15 K (●) together with literature [2] at: 293.15 K (◇), 303.15 K (□), 313.15 K (△) and 323.15 K (○).

3.2.2. Deviation in isentropic compressibility

The Newton-Laplace equation was used to calculate isentropic compressibility using Eq. (2):

$$\kappa_s = 1/(\rho u^2) \quad (2)$$

The results of isentropic compressibility, κ_s , for studied systems at (293.15, 303.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa are given

in Table 3. The isentropic compressibility, κ_s , values increase with an increase in temperature at a fixed composition for all systems.

The deviations in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, were calculated using the Eq. (3):

$$\Delta\kappa_s(x) = \kappa_s - \sum_i x_i \kappa_{s,i} \quad (3)$$

where $\kappa_{s,i}$ and x_i refer to the isentropic compressibility and mole fractions of the pure component i , respectively. The results of deviation in isentropic compressibility $\Delta\kappa_s$, for studied systems at (293.15, 303.15 and 323.15) K are also presented in Table 1S and are graphically presented in Fig. 4(a–d). Fig. 4(a, c and d) for the binary systems of {DMSO (1) + MEA or DMAP or DMAEOE (2)} respectively, show that $\Delta\kappa_s$ values are positive over the entire composition range and as temperature increases the values of $\Delta\kappa_s$ become positive whereas for the binary system of {DMSO (1) + BLA (2)} the negative $\Delta\kappa_s$ values were observed (Fig. 4(b)) over the entire composition range, furthermore as temperature increases the values of $\Delta\kappa_s$ for BLA binary system further decreases.

3.2.3. Deviation in refractive index

The deviation in refractive index, Δn_D , was calculated using equation given below:

$$\Delta n_D = n_D - x_1 n_1 - x_2 n_2 \quad (4)$$

where n_1 and n_2 are the refractive index of pure components and n is the refractive index of the mixtures. The results of deviation in refractive index, Δn_D , for the binary systems {DMSO (1) + MEA or

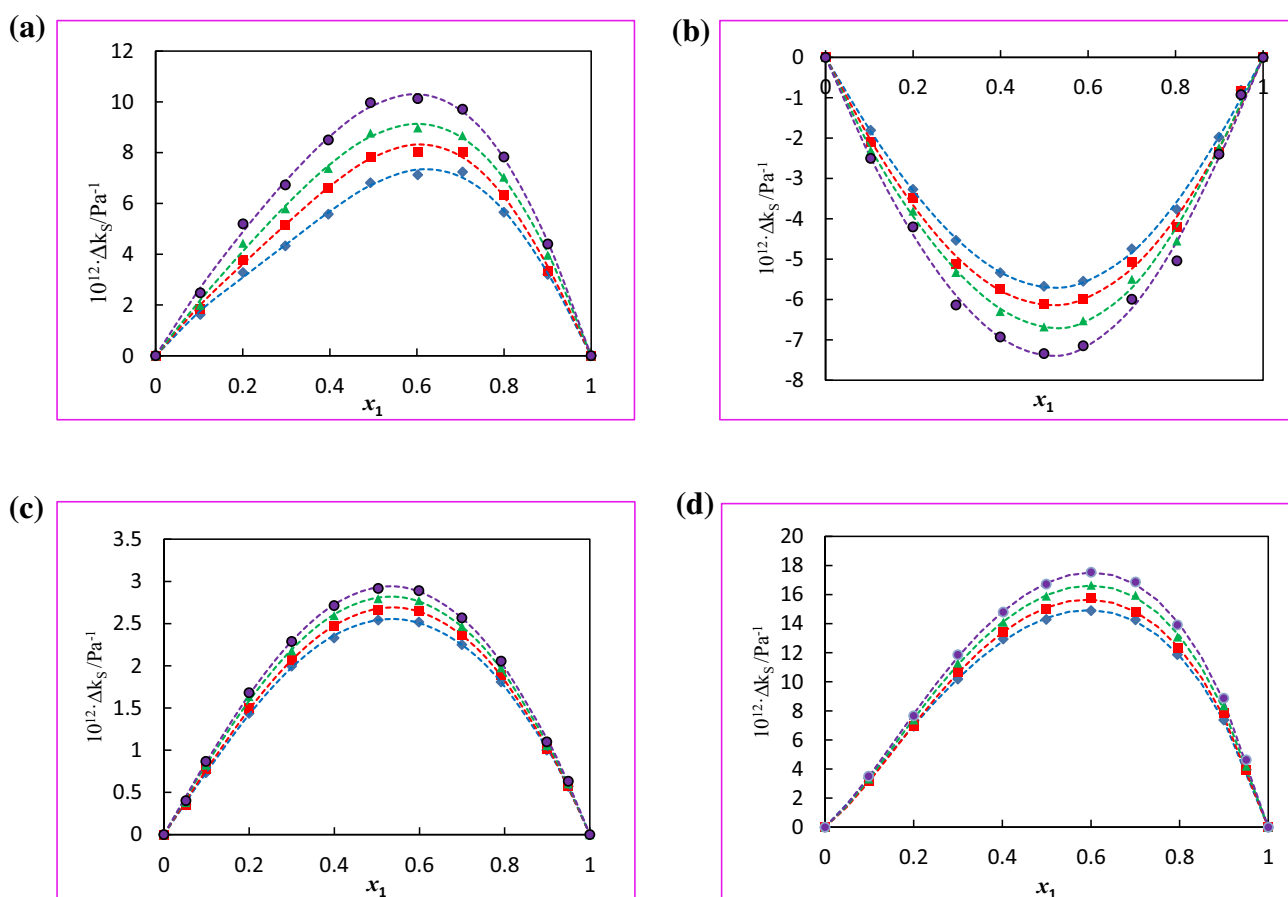


Fig. 4. Plot of deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, for the binary mixtures: (a) {DMSO (1) + MEA (2)}, (b) {DMSO (1) + BLA (2)}, (c) {DMSO (1) + DMAP (2)} and (d) {DMSO (1) + DMAEOE (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of DMSO at 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) and 323.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich–Kister polynomial curve-fitting.

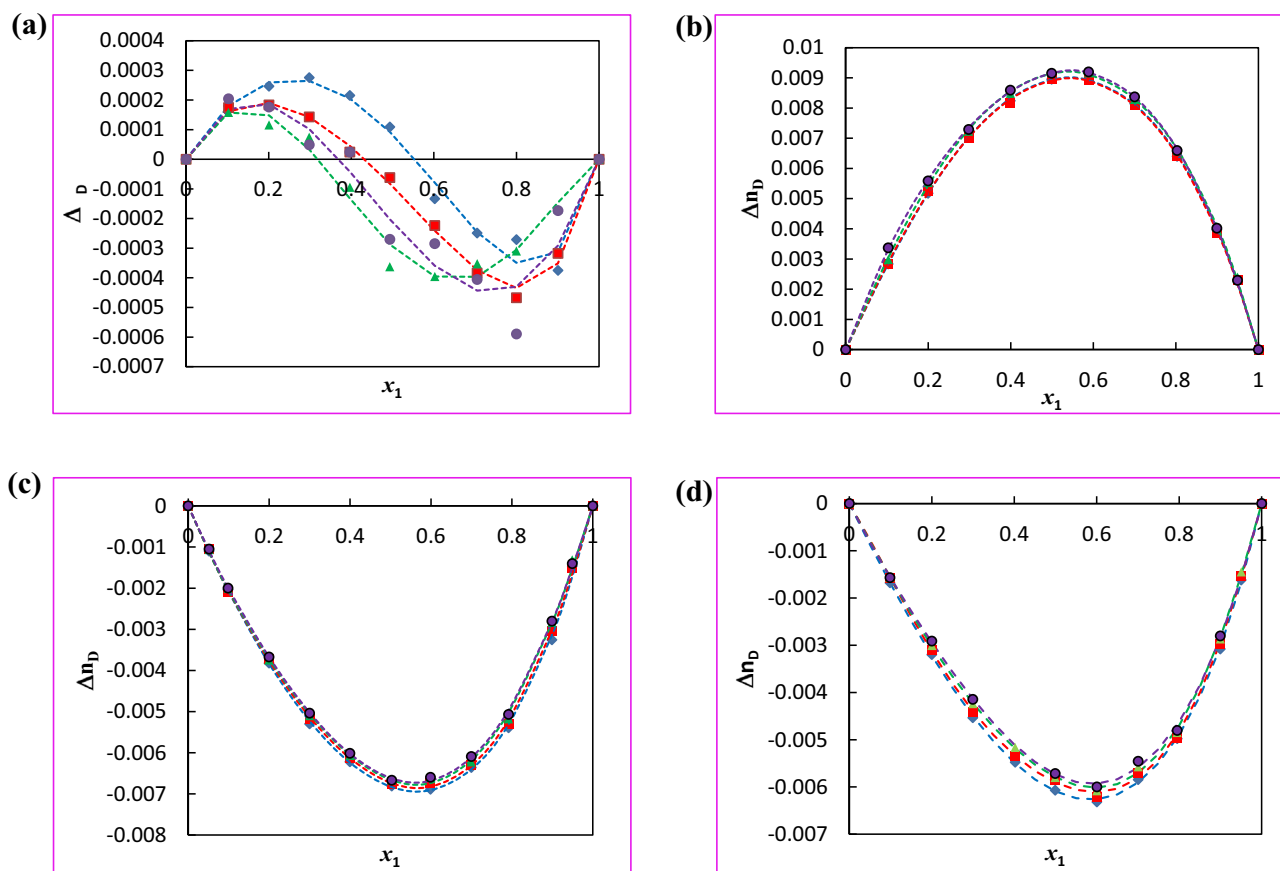


Fig. 5. Plot of deviation in refractive index, Δn_D , for the binary mixtures: (a) {DMSO (1) + MEA (2)}, (b) {DMSO (1) + BLA (2)}, (c) {DMSO (1) + DMAP (2)} and (d) {DMSO (1) + DMAEOE (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction of DMSO at 293.15 K (◆), 303.15 K (■), 313.15 K (▲) and 323.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich–Kister polynomial curve-fitting.

BLA or DMAP or DMAEOE (2)) at (293.15, 303.15 and 323.15) K are given in Table 1S and graphically presented in Fig. 5(a–d). The, Δn_D , values are positive for the binary system {DMSO (1) + BLA (2)} whereas the negative for the binary systems {DMSO (1) + DMAP or DMAEOE (2)} and sinusoidal shape for the {DMSO (1) + MEA (2)} system with both negative and positive Δn_D values at each temperature. In general the Δn_D values increase with an increase in temperature at fixed composition for all systems.

3.3. Correlation of derived properties

Experimental excess/deviation properties of the {DMSO (1) + MEA or BLA or DMAP or DMAEOE (2)} at (293.15, 303.15 and 323.15) K were correlated by Redlich–Kister equation [49]:

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (5)$$

where X is excess molar volumes, V_m^E , deviation in isentropic compressibility, $\Delta \kappa_s$, and deviation in refractive indices, Δn_D . The values of the fitting parameters A_i have been evaluated using a least-square method. These results are summarized in Table 4, together with the corresponding standard deviations, σ , for the correlation as determined using Eq. (6):

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}})^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

where N equals the number of experimental points and k is the number of coefficients used in the Redlich–Kister equation. The val-

ues of V_m^E , $\Delta \kappa_s$ and Δn_D as well as the plots of the Redlich–Kister model are displayed in Figs. 2(a–d), 4(a–d) and 5(a–d), respectively. The standard deviations, between the experimental data and those calculated using the Redlich–Kister equation are also given in Table 4, show very small values at the investigated temperatures for all the systems.

4. Conclusion

Densities, sound velocity and refractive indices of binary mixtures containing DMSO with MEA, BLA, DMAP, or DMAEOE at temperatures of (293.15–323.15) K were measured over the entire compositional range. Moreover, the excess/deviation properties were calculated from density, sound velocity and refractive index data. The Redlich–Kister polynomial equation was fitted to the derived properties and leads a good description for all systems. Excess molar volumes were found to be negative for the {DMSO (1) + benzylamine (2)} system, both negative and positive values for {DMSO (1) + DMAEOE (2)} and very large positive values for {DMSO (1) + MEA (2)} and {DMSO (1) + DMAP (2)} systems at all temperatures, the negative excess molar volume were interpreted as possible formation of hydrogen bonding and as for positive deviations versa visa. Positive isentropic compressibility values were obtained for {DMSO (1) + MEA (2)}, {DMSO (1) + DMAP (2)} and {DMSO (1) + DMAEOE (2)} systems at all temperatures and negative values for the {DMSO (1) + benzylamine (2)} system. The experimental and the correlated values were in good agreement with the literature data, which were adequate for the design, operation and optimization of gas sweetening processes.

Table 4

Coefficients A_i and standard deviations, σ , obtained for the binary systems studied in this work at different temperatures and at pressure $p = 0.1$ MPa for the Redlich–Kister equation.

	T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
{DMSO (1) + MEA (2)}							
$10^3 \cdot V_m^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	0.423	0.480	0.134	0.158	–	0.002
	303.15	0.489	0.473	0.112	0.164	–	0.004
	313.15	0.553	0.466	0.095	0.162	–	0.004
	323.15	0.618	0.456	0.074	0.156	–	0.004
$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s / \text{Pa}^{-1}$	293.15	27.1	17.6	1.1	–10.9	–	0.2
	303.15	31.3	17.6	–1.3	–10.5	–	0.2
	313.15	34.7	16.9	–0.3	–5.5	–	0.2
	323.15	39.5	17.6	0.1	–7.0	–	0.2
Δn_D	293.15	0.000	–0.003	–0.002	–0.001	–	0.000
	303.15	–0.000	–0.003	–0.001	–0.001	–	0.000
	313.15	–0.001	–0.003	0.002	0.001	–	0.000
	323.15	–0.001	–0.003	0.000	0.000	–	0.000
{DMSO (1) + BLA (2)}							
$10^3 \cdot V_m^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	–1.076	0.063	0.284	–0.233	–	0.004
	303.15	–1.123	0.068	0.292	–0.224	–	0.004
	313.15	–1.176	0.072	0.295	–0.200	–	0.004
	323.15	–1.232	0.081	0.295	–0.190	–	0.004
$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s / \text{Pa}^{-1}$	293.15	–22.8	–2.2	3.2	1.6	–	0.1
	303.15	–24.5	–1.8	1.7	0.2	–	0.2
	313.15	–26.7	–3.2	3.2	4.6	–	0.2
	323.15	–29.5	–2.2	3.8	3.0	–	0.3
Δn_D	293.15	0.036	0.006	0.002	0.004	–	0.000
	303.15	0.036	0.006	0.003	0.003	–	0.000
	313.15	0.037	0.005	0.004	0.004	–	0.000
	323.15	0.037	0.006	0.005	–0.001	–	0.000
{DMSO (1) + DMAP (2)}							
$10^3 \cdot V_m^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	1.579	0.021	–0.219	0.152	–	0.008
	303.15	1.608	–0.001	–0.223	0.142	–	0.008
	313.15	1.622	–0.031	–0.209	0.147	–	0.009
	323.15	1.616	–0.083	–0.127	0.294	–	0.009
$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s / \text{Pa}^{-1}$	293.15	10.16	1.48	–0.64	0.70	–	0.02
	303.15	10.70	1.69	–1.00	0.27	–	0.03
	313.15	11.22	1.56	–0.89	0.28	–	0.04
	323.15	11.72	1.56	–0.99	0.40	–	0.03
Δn_D	293.15	–0.023	–0.007	–0.003	–0.000	–	0.000
	303.15	–0.027	–0.007	–0.002	0.001	–	0.000
	313.15	–0.027	–0.007	–0.001	0.003	–	0.000
	323.15	–0.027	–0.007	–0.000	0.002	–	0.000
{DMSO (1) + DMAEOE (2)}							
$10^3 \cdot V_m^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	293.15	0.063	0.270	0.126	0.033	–0.307	0.009
	303.15	0.079	0.270	0.132	0.060	–0.333	0.003
	313.15	0.088	0.273	0.135	0.066	–0.334	0.003
	323.15	0.086	0.272	0.134	0.079	–0.322	0.003
$10^{12} \cdot \Delta \kappa_s / \text{Pa}^{-1}$	293.15	57.59	22.21	3.36	7.69	–1.05	0.11
	303.15	60.47	23.18	1.19	11.67	–3.66	0.18
	313.15	63.87	25.82	4.06	10.73	–7.33	0.21
	323.15	67.21	27.78	3.78	12.13	–4.84	0.20
Δn_D	293.15	–0.024	–0.008	–0.002	–0.002	–0.001	0.000
	303.15	–0.027	–0.008	–0.005	–0.002	0.004	0.000
	313.15	–0.024	–0.009	–0.003	0.000	0.002	0.000
	323.15	–0.024	–0.006	0.006	–0.007	–0.016	0.000

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty U_c in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $U_c(x) = \pm 0.0007$, $U_c(\rho) = \pm 0.004$ g cm^{–3}, $U_c(u) = \pm 1.3$ m s^{–1} and $U_c(n) = \pm 0.006$, respectively, (0.95 level of confidence).

Acknowledgements

The research was supported by Joint Research Grant under the Algeria/SA (DGRSDT/NRF) Agreement on Cooperation in Science and Technology “Measurement of Thermodynamic and Thermophysical Data for Fluorinated Organics and Petrochemicals”.

One of the authors (F. Ouaar) acknowledges a grant from the Algerian Ministry of High Education and Scientific research (MESRS).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.02.018>.

References

- [1] R.T.M. Bicknell, D.B. Davies, K.G. Lawrence, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 78 (1982) 1595–1601.
- [2] X. Wang, F. Yang, Y. Gao, Z. Liu, J. Chem. Thermodyn. 57 (2013) 145–151.
- [3] O. Ciocirlan, O. Iulian, J. Serb. Chem. Soc. 73 (2008) 73–85.

- [4] N.G. Tsierkezos, A.E. Kelarakis, M.M. Palaiologou, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 395–398.
- [5] F. Ouair, A. Negadi, I. Bahadur, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 113 (2017) 291–300.
- [6] J.M.G. Covic, P.M. Toporov, *Can. J. Chem.* 30 (1961).
- [7] K. Tiwari, C. Patra, S. Padhy, V. Chakravorty, *Phys. Chem. Liq.* 32 (1996) 149–157.
- [8] M. Radhamma, P. Venkatesu, M.V.P. Rao, M. Lee, H. Lin, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 492–497.
- [9] J.G. Baragi, M.I. Aralaguppi, T.M. Aminabhavi, M.Y. Kariduraganavar, A.S. Kittur, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 910–916.
- [10] T.V. Prasad, A.V. Sarma, B.V. Sudhindra, G. Veerendra, K. Venugopalachary, D.H. L. Prasad, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 758–761.
- [11] B. Naseem, A. Jamal, A. Jamal, *J. Mol. Liq.* 181 (2013) 68–76.
- [12] Bulletin n° 101. Gaylord Chemical Company, LLC.
- [13] V. Govinda, P. Atti, P. Venkatesu, P. Venkateswarlu, *Fluid Phase Equilib.* 304 (2011) 35–43.
- [14] A. Ali, K. Tewari, A.K. Nain, V. Chakravorty, *Phys. Chem. Liq.* 38 (2000) 459–473.
- [15] D. Warminska, W. Grzybkowski, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 1451–1457.
- [16] S.L. Oswal, N.B. Patel, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 225–230.
- [17] V. Syamala, K.S. Kumar, P. Venkateswarlu, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 1553–1562.
- [18] K. Zhang, J. Yang, X. Yu, J. Zhang, X. Wei, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3083–3088.
- [19] X. Chen, Z. Lian, H. Zhong, L. Chin, *J. Chem. Eng.* 23 (2015) 1679–1684.
- [20] S.A. Markarian, A.M. Asatryan, A.L. Zatikyan, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 768–777.
- [21] G.I. Egorov, D.M. Makarov, A.M. Kolker, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3481–3488.
- [22] M. Hernandez-Mendoza, A. Zuniga-Moreno, M.E. Manriquez-Ramirez, O. Elizalde-Solis, *J. Solution Chem.* 43 (2014) 1981–1996.
- [23] A. Garcia-Albuin, D. Gomez-Díaz, M.D. La-Rubia, J.M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 646–651.
- [24] A. Blanco, A. García-Abuín, D. Gómez-Díaz, J.M. Navaza, Ó.L. Villaverde, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 653–659.
- [25] A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, *Thermochim. Acta* 428 (2005) 185–191.
- [26] A.E. Lvarez, F. Cerdeira, D. Gómez-Díaz, J.M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 994–999.
- [27] F. Yang, X. Wang, W. Wang, Z. Liu, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 785–791.
- [28] Y. Geng, S. Chen, T. Wang, D. Yu, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, *J. Mol. Liq.* 143 (2008) 100–108.
- [29] B. Hawrylak, S.E. Burke, R. Palepu, *J. Solution Chem.* 29 (2000) 575–593.
- [30] L. Negadi, B. Feddal-Benabed, I. Bahadur, J. Saab, *J. Chem. Thermodyn.* 109 (2017) 124–136.
- [31] M. Zaooui-Djelloul-Daouadji, D. Ramjugernath, A. Negadi, J. Han, J. Jin, D.A. Eimer, M.C. Melaaen, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 1095–1103.
- [32] V.N. Kartsev, M.N. Rodnikova, V.V. Tsepulin, K.T. Dudnikova, V.G. Markowa, *Zh. Fiz. Khim.* 27 (1986) 187–189.
- [33] H. Touhara, S. Okazaki, F. Okini, H. Tanaka, K. Ikari, K. Nakanishi, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 145.
- [34] F. Munieta-Guevara, A.T. Rodriguez, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 204.
- [35] U.R. Kapadi, D.G. Hundiware, N.B. Patil, M.K. Lande, *Fluid Phase Equilib.* 201 (2002) 335–341.
- [36] J. Aguila-Hernandez, A. Trejo, B.E. Garcia-Flores, R. Molnar, *Fluid Phase Equilib.* 267 (2008) 172–180.
- [37] M.H. Li, K.P. Shen, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 288–290.
- [38] M.-J. Lee, T.K. Lin, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 336–339.
- [39] Y. Maham, T.T. Teng, L.G. Hepler, A.E. Mather, *J. Solution Chem.* 23 (1994) 195–205.
- [40] M.M. Taib, M.M. Akbar, T. Murugesan, *J. Mol. Liq.* 181 (2013) 121–126.
- [41] M.J. Lee, T.K. Lin, Y.H. Pai, K.S. Lin, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 854–857.
- [42] H.H. Szmant, S.W. Jacob, E.E. Rosenbaum, D.C. Wood, eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
- [43] D. Martin, H.G. Huthal, Akademie-Verlag: Berlin, 1971.
- [44] TRC Data Bases for Chemistry and Engineering-TRC Thermodynamic Tables, Version 1.1; Thermodynamic Research Center, The Texas A&M University System: College Station, TX, 1994.
- [45] R. Páramo, V. Alonso, J.A. González, I.G. de la Fuente, C. Casanova, J. Carlos *Thermochim. Acta* 586 (2014) 75–79.
- [46] A.S. Carson, P.G. Laye, M. Yürekli, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 827–829.
- [47] M.J. Lee, S.M. Hwang, Y.C. Kuo, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 577–579.
- [48] W.L. Weng, L.T. Chang, I.M. Shiah, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 994–997.
- [49] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
- [50] A. Blanco, A. Garcia-Abuin, D. Gomez-Díaz, J.M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017) 2272–2279.
- [51] K. Narayanaswamy, A.V. Rayer, S. Kadiwala, A. Henni, *Thermochim. Acta* 543 (2012) 218–225.
- [52] D. Keshapolla, R.L. Gardas, *Fluid Phase Equilib.* 383 (2014) 32–42.
- [53] O. Ciocirlan, O. Iulian, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (2009) 317–329.
- [54] M.S. Shaikh, A.M. Shariff, M.A. Bustam, G. Murshid, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 362–368.
- [55] S. Panda, D. Singh, G. Sharma, A. Basaiahgari, R. Gardas, *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017) 1189–1197.

JCT 17-735

Dossier Thermal analysis and calorimetry techniques applied to the characterization of materials and fluids for energy
Edited by C. Dalmazzone (Guest editor)

REGULAR ARTICLE

OPEN ACCESS

Excess/deviation properties of binary mixtures of 2,5-dimethylfuran with furfuryl alcohol, methyl isobutyl ketone, 1-butanol and 2-butanol at temperature range of (293.15–323.15) K

Mohammad Ridha Mahi¹, Faiza Ouair¹, Amina Negadi¹, Indra Bahadur², and Latifa Negadi^{1,3,*}

¹ LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

² Department of Chemistry and Material Science Innovation & Modelling (MaSIM) Research Focus Area, Faculty of Agriculture, Science and Technology, North-West University (Mafikeng Campus), Private BagX2046, Mmabatho 2735, South Africa

³ Thermodynamics Research Unit, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, Howard College Campus, King George V Avenue, 4041 Durban, South Africa

Received: 13 November 2017 / Accepted: 12 March 2018

Abstract. Experimental values of density and speed of sound for binary liquid mixtures of 2,5-dimethylfuran (2,5-DMF) with furfuryl alcohol (FA), methyl isobutyl ketone (MIBK), 1-butanol and 2-butanol and over the entire composition range of 2,5-DMF and at the temperature range of 293.15–323.15 K at 10 K intervals and at pressure $p = 0.1$ MPa were reported. Experimental data were used to assess the thermodynamics properties of studied mixtures. These properties were used to interpret the molecular interactions among component of liquids. The values of excess/deviation functions have been fitted to Redlich–Kister type polynomial equation. From the obtained results, a discussion was carried out in terms of nature of intermolecular interactions and structure factors in the binary mixtures.

1 Introduction

Nowadays, fossil energies such as petroleum, natural gas and coal dominate approximately more than 80% of primary energy consumption estimated by sources [1]. This excessive reliance on fossil fuels in the world has serious reservations about their depletion and green house emission. Now, with increasing the demand for environmental concerns about global warming, the development of eco-friendly and renewable energy sources have been a most important topic in the last few years [2,3]. The energy-efficient processes for the sustainable production of fuels derived from biomass such as biodiesel fuel (BDF), bio-ethanol and liquid alkanes have also attracted attention over the year [4].

5-hydroxymethylfurfural (HMF), obtained by dehydration of monosaccharides, is considered to be most promising important intermediate for the synthesis of a wide variety of chemicals and alternative fuels based on bio-refinery [5]. To upgrade furanic compounds toward bio-fuels, hydrogenation is the most versatile reaction. Among several furan-based biofuel candidates, which include 2,5-dimethylfuran

(2,5-DMF), 2-methylfuran (2-MF), 5-ethoxymethylfurfural (EMF) and ethyl levulinate (EL), 2,5-dimethylfuran is known as one of the potential transportation fuels because of its high energy density ($30 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$) together octane number (RON = 119), these values are similar to the gasoline which also have high energy density ($34 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$) together octane number (RON = 96). Moreover, DMF is nearly immiscible with water and thus easier to blend with gasoline than ethanol.

To explore the application of DMF as a fuel or as a gasoline additive, it is necessary to characterize its thermophysical properties including density, sound velocity, refractive indices, viscosity, surface tension and vapor–liquid equilibrium as a pure fluid as well as mixed with hydrocarbons or other gasoline additives. In the face of their importance, experimental and theoretical investigations concerning key properties are scarce and limited to narrow experimental conditions.

For the case of binary systems {2,5-dimethylfuran (2,5-DMF) + FA or MIBK or 1-butanol, or 2-butanol}, neither excess molar volumes (V_m^E), nor isentropic compressibility (k_s) data have been previously reported. Consequently, and as continuation of our systematic studies on thermodynamic and thermophysical properties of binary mixtures containing solvents derived from biomass, the

* Corresponding author: l_negadi@mail.univ-tlemcen.dz

Table 1. Molar mass, CAS number, suppliers and purities of chemicals used in this study.

	Compound				
	2,5-DMF	Furfuryl alcohol	MIBK	1-Butanol	2-Butanol
Supplier	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Fluka	Biochem	Sigma-Aldrich
* Purity mass fraction	0.990	0.980	0.990	0.995	0.990
M (g mol ⁻¹)	96.13	98.10	100.16	74.12	74.12
CAS number	625-86-5	98-00-0	108-10-1	71-36-3	78-92-2
Lot#	WXBB6542V	MKBP8421V	SZBF1820V	–	STBG2236V

* No further purification was done.

present work is undertaken to measure new experimental data of densities, sound velocity, refractive indices of pure DMF and of the binary systems {2,5-dimethylfuran (2,5-DMF) + FA or MIBK or 1-butanol, or 2-butanol} over the entire composition range at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa. Reliable density and speed of sound data for the measured systems are needed for optimized design of several industrial processes such as separation, storage, mixing processes, and transport. These data also used to develop accurate empirical equations, models and simulation programs. The results from these studies can provide valuable information about fluid at different temperature conditions including room temperatures to higher temperatures at 50 °C.

2 Experimental details

2.1 Chemicals

2,5-dimethylfuran (2,5-DMF), FA and 2-butanol were purchased from *Sigma Aldrich*, while 1-butanol was from *Biochem* and MIBK was from *Fluka*. The purity of these chemicals were declared to be more than 0.99 on mass fraction basis. The source and the purity of the utilized chemicals are shown in Table 1. As well the purity was checked by comparing the measured densities, speed of sound and refractive index, which are in good accord with literature values [6–65] and are presented in Table 2. All chemicals were kept in bottles to avoid contamination and evaporation during mixing.

2.2 Apparatus and procedure

The binary mixtures were prepared by mass measurement using an OHAUS analytical mass balance with a precision of ± 0.0001 g. The uncertainty in the mole fraction was ± 0.0005 . Density and speed of sound for pure components and their binary mixtures were measured using a digital vibrating-tube densimeter and sound velocity analyzer (Anton Paar DSA 5000M) with uncertainty of ± 0.02 K in temperature. The speed of sound was measured using a propagation time technique with frequency of 3 MHz. The estimated uncertainty in density and speed of sound were ± 0.003 g·cm⁻³ and ± 1.2 m·s⁻¹, respectively. The refractive indices of the pure liquids used in the present work were measured using an Abbe digital refractometer (Model Abbemat 300, Anton Paar), with uncertainty of ± 0.02 K in temperature. The measured

values of the refractive indices using the method and apparatus were estimated to be ± 0.005 of their true values.

3 Results and discussion

3.1 Density

The values of density ρ were measured at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K, and at pressure $p = 0.1$ MPa for the binary systems {2,5-dimethylfuran (2,5-DMF) + FA or MIBK or 1-butanol, or 2-butanol} and are given in Table 3. The plots of density *versus* concentration at investigated temperatures are given in Figure S1 (a)–(d). From Figure S1 (a)–(d), it can be seen that the ρ value decreases with an increase in temperature, and increases with an increase in concentration for all investigated binary systems, except for the system containing FA whereas a decreasing value of ρ with an increase in concentration was observed.

3.2 Speed of sound

The measurement of speed of sound, u , has been successfully employed in understanding the nature of molecular interactions in pure liquids and their liquid mixtures [66–68]. Speed of sound measurements are highly sensitive to molecular interactions and can be used to provide qualitative information about the physical nature and strength of molecular interaction in liquid mixtures [66–68]. In this regards, the speed of sound data, were also measured in the same conditions for all binary systems and are also given in Table 3. The plots of speed of sound *versus* concentration, at investigated temperatures, are given in Figure S2 (a)–(d). From Figure S2 (a)–(d), it can be seen that the u value also decreases with an increase in temperature, and in general, decreases with an increase in concentration for all binary systems excluding the {2,5-dimethylfuran + MIBK} system, whereas an increasing value of u with an increase in concentration was observed. Figure S2 (a)–(d), representing the variation of u as a mole fraction of 2,5-dimethylfuran for the systems containing FA or MIBK or 1-butanol, or 2-butanol, shows that at a given temperature, the curve of u as a function of x_1 has a maximum of $x_1 = 0.6773$ for MIBK whereas a minimum of $x_1 = 0.9004$ for FA, $x_1 = 0.7944$ for 1-butanol and $x_1 = 0.6860$ for 2-butanol. The minimum of x_1 observed for the systems whereas u value decreases with an increase in concentration while maximum of x_1 observed for the systems whereas an increasing value of u with increasing concentration was observed.

Table 2. Comparison of experimental density, ρ , sound velocity, u , and refractive indices, n_D , of the pure component with the corresponding literature values at 293.15, 298.15, 303.15, 313.15 and 323.15 K and at pressure $p=0.1$ MPa.

Component	T (K)	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)		u ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)		n_D	
		Exp	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
2,5- DMF	293.15	0.901	0.90118 [7] 0.90300 [8] 0.901016 [11]	1214.3	–	1.442	1.4415 [11]
	298.15	0.896	0.89563 [6] 0.89579 [7] 0.89588 [9] 0.89654 [10] 0.895633 [11]	1193.1	–	1.439	1.44012 [6] 1.44040 [7] 1.44016 [9] 1.44012 [10] 1.4388 [11]
	303.15	0.890	0.89037 [7] 0.890220 [11]	1171.2	–	1.436	1.4361 [11]
	313.15	0.879	0.87943 [7] 0.879290 [11]	1128.4	–	1.431	1.4305 [11]
	323.15	0.868	0.86836 [7] 0.868221 [11]	1086.0	–	1.425	1.4250 [11]
Furfuryl alcohol	293.15	1.133	1.13226 [25] 1.13200 [26] 1.134904 [27] 1.12850 [28]	1465.9	1464.4 [25] 1466.11 [27]	1.487	–
	298.15	1.128	1.12499 [12] 1.1260 [13]	1449.8	–	1.485	–
	303.15	1.124	1.12247 [12] 1.1238 [13] 1.12299 [25] 1.12247 [29] 1.125616 [27]	1433.6	1431.9 [25] 1.433.65 [27]	1.483	–
	313.15	1.114	1.11363 [25] 1.116244 [27]	1401.7	1400.0 [25] 1401.71 [27]	1.479	–
	323.15	1.105	–	1370.0	–	1.475	–
1- butanol	293.15	0.810	0.8098 [19] 0.80954 [22] 0.8098 [23] 0.80965 [32] 0.8095 [33] 0.809530 [34]	1258.6	1257.5 [32] 1257 [33] 1256.8 [34] 1257.66 [35]	1.399	–

Table 2. (continued).

Component	T (K)	ρ (g · cm ⁻³)		u (m · s ⁻¹)		n_D	
		Exp	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
	298.15	0.806	0.805877 [11]	1241.8	1239.8 [34]	1.397	1.3973 [11]
			0.80584 [14]		1240.37 [37]		1.3969 [14]
			0.8070 [15]		1240.25 [38]		1.39732 [30]
			0.80575 [16]				1.3971 [31]
			0.8055 [17]				1.3969 [36]
			0.8060 [18,19]				1.3973 [39]
			0.87071 [20]				1.39716 [20]
			0.80589 [30]				1.3973 [40]
			0.80577 [31]				
			0.8057 [34]				
			0.80607 [36]				
			0.80548 [37]				
			0.80581 [38]				
			0.80601 [39]				
			0.8055 [40]				
	303.15	0.802	0.8037 [15]	1224.9	1223.6 [32]	1.395	1.395280 [41]
			0.8021 [19]		1224 [42]		
			0.80206 [20]		1223.55 [43]		
			0.8022 [21]		1222.9 [34]		
			0.80200 [32]				
			0.8019 [34]				
			0.802407 [41]				
	313.15	0.795	0.7967 [15]	1191.6	1190.2 [32]	1.391	—
			0.7943 [19]		1190 [42]		
			0.79421 [32]		1190.28 [43]		
			0.7946 [45,46]				
	323.15	0.787	0.7864 [19]	1158.4	1156.5 [34]	1.387	—
			0.7861 [34]				
2-butanol	293.15	0.806	0.8073 [32]	1229.8	1232.4 [32]	1.397	—
			0.8067 [42]		1230 [42]		
			0.8063 [34]		1230.1 [34]		
	298.15	0.802	0.80235 [32]	1212.0	1230.18 [18]	1.395	1.39519 [30]
			0.80260 [31]		1212.1 [34]		1.3949 [31]
			0.80250 [36]				1.3951 [42]
			0.80239 [47]				1.3952 [49]
			0.80241 [18]				1.3947 [47]
			0.80235 [48]				1.39503 [18]
			0.8022 [34]				1.39530 [48]
	303.15	0.798	0.79899 [32]	1193.9	1196.1 [32]	1.393	—
			0.7984 [42]		1195 [42]		
			0.7980 [34]		1194 [34]		

Table 2. (continued).

Component	T (K)	ρ (g · cm ⁻³)		u (m · s ⁻¹)		n_D	
		Exp	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
MIBK	313.15	0.789	0.79028 [32] 0.7895 [42] 0.7893 [34] 0.78965 [49]	1157.5	1159.5 [32] 1157 [42] 1157.6 [34]	1.389	–
	323.15	0.780	0.7802 [34] 0.7805549 [49]	1120.5	1120.6 [34]	1.384	–
	293.15	0.801	0.8007 [56] 0.8007 [57] 0.8010 [58] 0.8008 [59] 0.80083 [65]	1211.3	1212.3 [65]	1.396	1.3959 [56] 1.3958 [58] 1.3962 [60] 1.39593 [65]
	298.15	0.796	0.79594 [30] 0.79640 [31]	1191.2	–	1.393	1.39355 [30] 1.3933 [31]
	303.15	0.791	0.79169 [50] 0.7917 [51] 0.7913 [43] 0.7913 [42,13] 0.79163 [54] 0.7916 [56] 0.7920 [58] 0.79100 [61] 0.78986 [62] 0.798 [63] 0.7916 [65] 0.79191 [55] 0.79163 [65]	1171.0	1175.0 [50] 1175 [51] 1180.0 [53] 1172 [13] 1129.35 [63] 1170 [64] 1171.4 [65]	1.391	1.3912 [56] 1.3915 [58] 1.3919 [61] 1.3912 [62] 1.39124 [65]
	313.15	0.782	0.7826 [51] 0.7870 [54] 0.7822 [56] 0.7823 [57] 0.78237 [65]	1131.1	1138.0 [51] 1131.4 [65]	1.386	1.3865 [56] 1.38645 [65]
	323.15	0.773	–	1091.6	–	1.382	–

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty Uc in mole fraction, density, sound velocity and refractive index were $Uc(x) = \pm 0.0005$, $Uc(\rho) = \pm 0.003$ g · cm⁻³, $Uc(u) = \pm 1.2$ m · s⁻¹ and $Uc(n) = \pm 0.005$ respectively, (0.95 level of confidence).

3.3 Excess molar volumes

The excess molar volumes, V_m^E , were calculated from the density data of the mixture and the pure components using Equation (1):

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2}. \quad (1)$$

where x_1 and x_2 are mole fractions; M_1 and M_2 denote molar masses; ρ_1 and ρ_2 are the densities; where 1 refers to 2,5-dimethylfuran and 2 refers to FA or 1-butanol or 2-butanol or MIBK, and ρ is the density of the mixtures. Table S1 represents the results of excess molar volume, V_m^E , for the studied system and is also plotted in Figure S1 (a)–(d). The V_m^E values are positive for the systems (2,5-dimethylfuran + 1-butanol, or 2-butanol) and negative for the

Table 3. Densities, ρ , sound velocity, u , and isentropic compressibility, κ_s , for the binary systems {2,5-DMF (1)+FA (2), or MIBK (2), or 1-butanol (2), or 2-butanol (2)} at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K and at pressure $p = 0.1$ MPa.

x_1	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u/(\text{ms}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \times \text{Pa}^{-1})$
{2,5-DMF (1)+FA (2)}			
$T = 293.15$ K			
0.0000	1.133	1465.9	410.7
0.0996	1.107	1430.0	441.7
0.1996	1.081	1395.2	475.2
0.2964	1.057	1363.4	509.1
0.4031	1.031	1331.2	547.6
0.4954	1.009	1305.9	581.3
0.5973	0.985	1280.5	618.8
0.7022	0.962	1258.4	656.2
0.7916	0.943	1242.3	687.0
0.9004	0.921	1226.6	721.9
1.0000	0.901	1214.3	752.7
$T = 303.15$ K			
0.0000	1.124	1433.6	432.9
0.0996	1.098	1396.9	466.9
0.1996	1.071	1361.1	503.8
0.2964	1.047	1328.3	541.4
0.4031	1.021	1295.1	584.1
0.4954	0.999	1269.0	621.8
0.5973	0.975	1242.7	664.0
0.7022	0.952	1219.6	706.2
0.7916	0.933	1202.7	741.4
0.9004	0.910	1185.7	781.6
1.0000	0.890	1171.2	818.9
$T = 313.15$ K			
0.0000	1.114	1401.7	456.7
0.0996	1.088	1363.9	494.1
0.1996	1.062	1327.1	534.8
0.2964	1.037	1293.5	576.4
0.4031	1.011	1259.3	623.7
0.4954	0.988	1232.3	666.2
0.5973	0.965	1205.3	713.5
0.7022	0.941	1181.2	761.3
0.7916	0.922	1163.3	801.6
0.9004	0.899	1145.0	848.3
1.0000	0.879	1128.4	893.2
$T = 323.15$ K			
0.0000	1.105	1370.0	482.1
0.0996	1.078	1331.3	523.2
0.1996	1.052	1293.6	568.2
0.2964	1.027	1259.1	614.3
0.4031	1.000	1223.9	667.4
0.4954	0.978	1196.1	714.7
0.5973	0.954	1168.2	767.9
0.7022	0.931	1143.2	822.2
0.7916	0.911	1124.4	868.2
0.9004	0.888	1104.6	922.9

Table 3. (continued).

x_1	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u/(\text{ms}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \times \text{Pa}^{-1})$
1.0000	0.868	1086.0	976.6
{2,5-DMF (1)+MIBK (2)}			
$T=293.15\text{ K}$			
0.0000	0.801	1211.3	851.3
0.1015	0.810	1213.2	838.7
0.2002	0.819	1214.8	827.0
0.3044	0.829	1216.3	815.0
0.3976	0.839	1217.2	805.0
0.5000	0.849	1217.5	795.0
0.6004	0.859	1217.5	785.7
0.6779	0.867	1217.5	778.3
0.7885	0.878	1216.6	769.3
0.8536	0.885	1216.0	764.2
0.9276	0.893	1214.8	758.8
1.0000	0.901	1214.3	752.7
$T=303.15\text{ K}$			
0.0000	0.791	1171.0	921.4
0.1015	0.801	1172.6	908.3
0.2002	0.810	1173.8	896.2
0.3044	0.820	1174.9	883.8
0.3976	0.829	1175.5	873.4
0.5000	0.839	1175.5	863.1
0.6004	0.848	1175.2	853.4
0.6779	0.857	1175.0	845.7
0.7885	0.868	1173.8	836.4
0.8536	0.875	1173.1	831.0
0.9276	0.882	1171.8	825.4
1.0000	0.890	1171.2	818.9
$T=313.15\text{ K}$			
0.0000	0.782	1131.1	999.3
0.1015	0.791	1132.2	985.9
0.2002	0.800	1133.1	973.3
0.3044	0.810	1133.8	960.5
0.3976	0.819	1134.0	949.8
0.5000	0.828	1133.7	939.1
0.6004	0.838	1133.1	929.2
0.6779	0.846	1132.7	921.1
0.7885	0.857	1131.3	911.6
0.8536	0.864	1130.4	906.0
0.9276	0.871	1129.1	900.1
1.0000	0.879	1128.4	893.2
$T=323.15\text{ K}$			
0.0000	0.773	1091.6	1085.9
0.1015	0.782	1092.3	1072.1
0.2002	0.790	1092.8	1059.1
0.3044	0.800	1093.1	1046.1
0.3976	0.809	1093.0	1035.0
0.5000	0.818	1092.4	1024.1
0.6004	0.828	1091.5	1014.0

Table 3. (continued).

x_1	$\rho/(\text{g.cm}^{-3})$	$u/(\text{ms}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \times \text{Pa}^{-1})$
0.6779	0.836	1090.9	1005.6
0.7885	0.846	1089.2	995.8
0.8536	0.853	1088.2	990.0
0.9276	0.861	1086.8	983.9
1.0000	0.868	1086.0	976.6
{2,5-DMF (1)+1-butanol (2)}			
$T=293.15\text{ K}$			
0.0000	0.810	1258.6	779.3
0.1053	0.821	1248.4	781.5
0.2013	0.831	1239.6	783.6
0.3027	0.840	1231.1	785.3
0.3969	0.849	1223.9	786.4
0.5099	0.859	1216.6	786.5
0.6051	0.867	1211.4	785.8
0.6947	0.875	1208.0	783.4
0.7944	0.883	1206.0	778.5
0.8938	0.891	1207.4	769.5
1.0000	0.901	1214.3	752.7
$T=303.15\text{ K}$			
0.0000	0.802	1224.9	830.6
0.1053	0.813	1213.2	835.8
0.2013	0.822	1203.3	840.2
0.3027	0.831	1193.7	844.2
0.3969	0.840	1185.6	847.3
0.5099	0.849	1177.4	849.4
0.6051	0.857	1171.6	849.9
0.6947	0.865	1167.6	848.4
0.7944	0.873	1165.2	844.0
0.8938	0.881	1166.1	835.0
1.0000	0.890	1171.2	818.9
$T=313.15\text{ K}$			
0.0000	0.795	1191.6	886.4
0.1053	0.804	1178.4	895.0
0.2013	0.813	1167.3	902.3
0.3027	0.822	1156.6	909.2
0.3969	0.830	1147.6	914.6
0.5099	0.840	1138.5	919.0
0.6051	0.847	1132.1	921.1
0.6947	0.854	1127.6	920.6
0.7944	0.862	1124.8	916.9
0.8938	0.870	1125.1	908.0
1.0000	0.879	1128.4	893.2
$T=323.15\text{ K}$			
0.0000	0.787	1158.4	947.3
0.1053	0.796	1143.8	960.1
0.2013	0.805	1131.6	970.8
0.3027	0.813	1119.9	980.9
0.3969	0.821	1110.1	989.0
0.5099	0.830	1100.1	996.2

Table 3. (continued).

x_1	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u/(\text{ms}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12} \times \text{Pa}^{-1})$
0.6051	0.837	1093.1	1000.1
0.6947	0.844	1088.2	1001.0
0.7944	0.851	1084.8	998.1
0.8938	0.859	1084.6	989.7
1.0000	0.868	1086.0	976.6
{2,5-DMF (1)+2-butanol (2)}			
$T=293.15\text{ K}$			
0.0000	0.806	1229.8	819.9
0.1033	0.817	1220.7	821.7
0.1972	0.826	1213.3	822.6
0.2955	0.835	1206.7	822.4
0.3920	0.844	1201.7	820.4
0.5124	0.855	1197.4	815.8
0.5938	0.862	1196.0	810.6
0.6860	0.871	1196.3	802.3
0.7963	0.881	1199.0	789.6
0.8957	0.890	1204.4	774.4
1.0000	0.901	1214.3	752.7
$T=303.15\text{ K}$			
0.0000	0.798	1193.9	879.0
0.1033	0.808	1183.3	884.0
0.1972	0.817	1174.9	887.1
0.2955	0.825	1167.5	888.8
0.3920	0.834	1161.9	888.0
0.5124	0.845	1157.2	884.0
0.5938	0.852	1155.6	878.9
0.6860	0.860	1155.6	870.3
0.7963	0.870	1157.9	857.0
0.8957	0.879	1163.0	840.8
1.0000	0.890	1171.2	818.9
$T=313.15\text{ K}$			
0.0000	0.789	1157.5	945.4
0.1033	0.799	1145.6	954.1
0.1972	0.807	1136.3	959.7
0.2955	0.816	1128.2	963.3
0.3920	0.824	1122.3	963.6
0.5124	0.834	1117.2	960.3
0.5938	0.842	1115.4	955.1
0.6860	0.850	1115.2	946.4
0.7963	0.859	1117.1	932.4
0.8957	0.868	1121.6	915.3
1.0000	0.879	1128.4	893.2
$T=323.15\text{ K}$			
0.0000	0.780	1120.5	1020.6
0.1033	0.789	1107.5	1033.1
0.1972	0.797	1097.6	1041.3
0.2955	0.805	1089.1	1046.9
0.3920	0.814	1082.8	1048.4

Table 3. (continued).

x_1	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u/(\text{ms}^{-1})$	$\kappa_s/(10^{12}\times\text{Pa}^{-1})$
0.5124	0.824	1077.5	1045.6
0.5938	0.831	1075.6	1040.5
0.6860	0.839	1075.1	1031.5
0.7963	0.848	1076.6	1016.9
0.8957	0.857	1080.5	999.1
1.0000	0.868	1086.0	976.6

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty Uc in mole fraction, density and sound velocity were $Uc(x) = \pm 0.0005$, $Uc(\rho) = \pm 0.003$ g·cm⁻³ and $Uc(u) = \pm 1.2$ m·s⁻¹, respectively, (0.95 level of confidence).

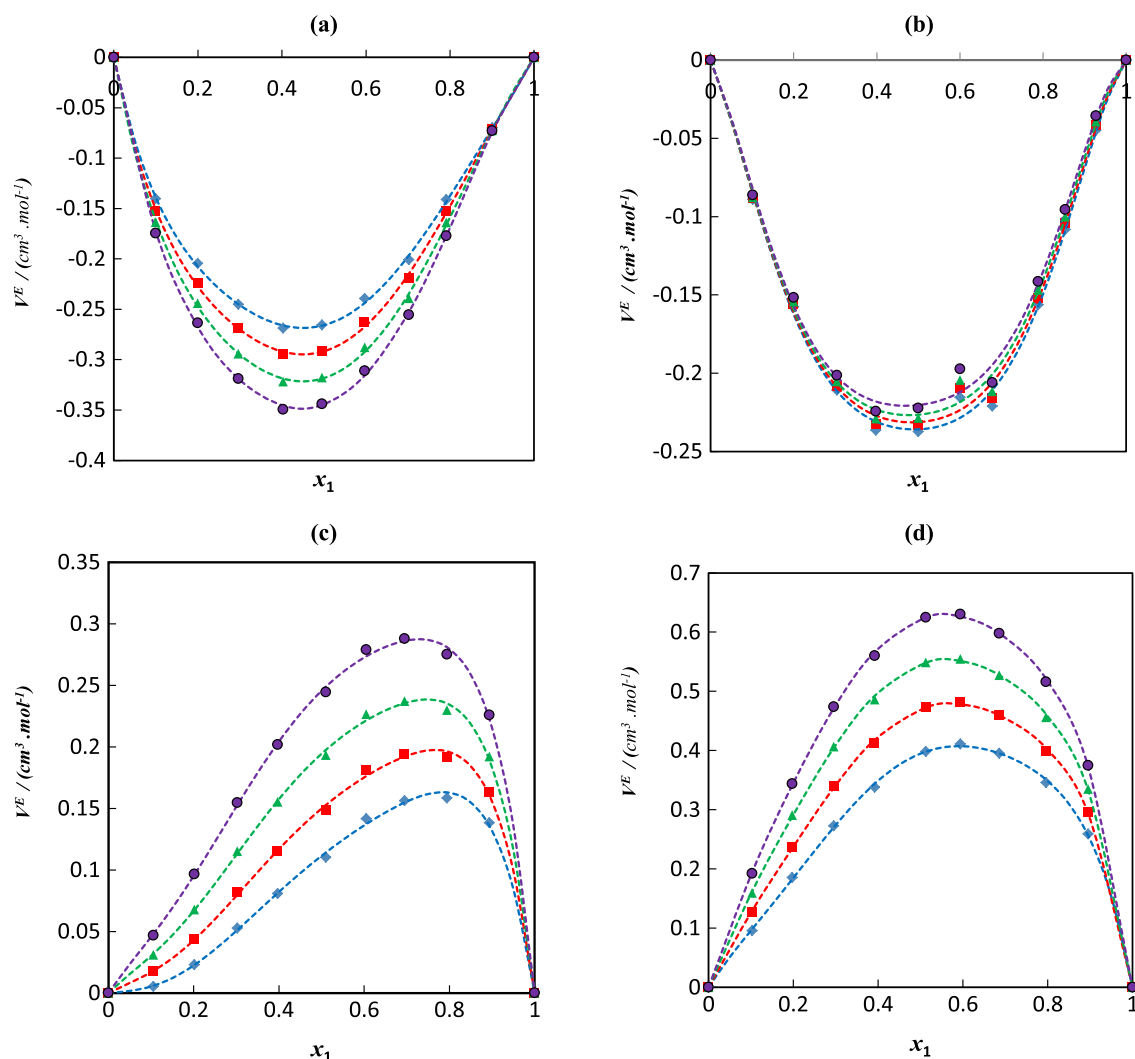


Fig. 1. Plot of excess molar volumes, V_m^E , for the binary mixtures: (a) {2,5-DMF (1)+FA (2)}; (b) {2,5-DMF (1)+MIBK (2)}; (c) {2,5-DMF (1)+1-butanol (2)} and (d) {2,5-DMF (1)+2-butanol (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction at 293.15 K (◆); 303.15 K (■); 313.15 K (▲) and 323.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

systems (2,5-dimethylfuran + MIBK, or FA). The positive V_m^E values can be explained by (i) mutual loss of dipolar association due to addition of the 1-butanol or 2-butanol and contributions due to difference in size and shape of the components in the mixtures, and (ii) dipole-dipole and

dipole-induced dipole interaction between unlike molecules. The first factor contributes to expansion in volume and second factor contributes to decrease in volume, which will cause contraction in volume. The experimental results in this work suggested that the factors responsible for expansion

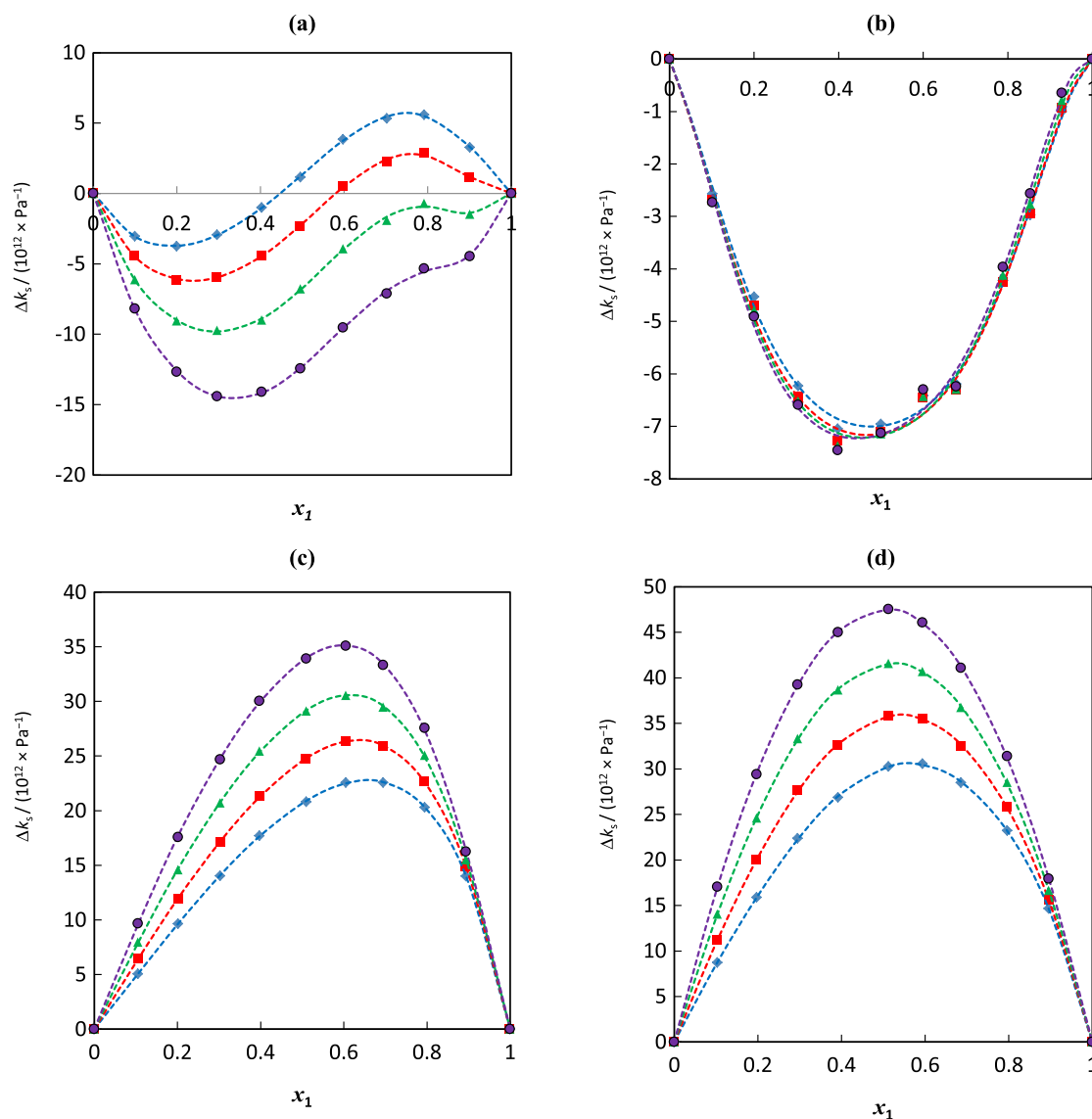


Fig. 2. Plot of deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, for the binary mixtures: (a) {2,5-DMF (1)+FA (2)}; (b) {2,5-DMF (1)+MIBK (2)}; (c) {2,5-DMF (1)+1-butanol (2)} and (d) {2,5-DMF (1)+2-butanol (2)} as function of the composition expressed in the mole fraction at 293.15 K (◆); 303.15 K (■); 313.15 K (▲) and 323.15 K (●). The dotted lines were generated using Redlich-Kister polynomial curve-fitting.

in volume are dominant over the entire composition range in the mixtures (2,5-DMF + the 1-butanol or 2-butanol) systems whereas an inversion in sign for (2,5-DMF + MIBK or FA) systems suggested that factors responsible for decrease in volume are dominant over the composition range. As can be seen the results in Table S1, the V_m^E values at $x_1 = 0.5938$ for 2-butanol > 1-butanol > MIBK > FA indicating that the interaction between 2,5-DMF with FA or MIBK or 1-butanol or 2-butanol as in order FA > MIBK > 1-butanol > 2-butanol. This observation based on fact that lower the V_m^E values have stronger interaction and vice versa. From Figure 1 (a)–(d), shows that the V_m^E values increase with the temperature for all systems except MIBK whereas decrease with temperature. The V_m^E minimum and maximum values increase with an increase in temperature for all the systems except the system

containing FA. The excess molar volume of an equimolar mixtures for studied systems at 293.15, 303.15, 313.15 and 323.15 K are -0.266 , -0.292 , -0.318 , -0.344 for FA; -0.231 , -0.229 , -0.223 , -0.222 for MIBK; 0.112 , 0.150 , 0.195 , 0.245 for 1-butanol and 0.395 , 0.472 , 0.549 , 0.625 for 2-butanol were observed.

3.4 Isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility

The Newton–Laplace equation was used to calculate the isentropic compressibility, κ_s ,

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (2)$$

Table 4. Coefficients A_i , and standard deviations, obtained for the binary systems studied in this work at different temperatures and at pressure $p=0.1$ MPa for the Redlich–Kister equation.

	T /(K)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ
{2,5-DMF (1)+FA (2)}							
$V_m^E/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	293.15	-1.063	0.225	0.110	0.392	-0.421	0.004
	303.15	-1.167	0.249	0.114	0.464	-0.359	0.004
	313.15	-1.273	0.263	0.090	0.554	-0.223	0.004
	323.15	-1.377	0.297	0.075	0.603	-0.107	0.004
$\Delta\kappa_s/(10^{-12}\times\text{Pa}^{-1})$	293.15	5.4	51.5	7.5	-11.2	-21.4	0.1
	303.15	-8.6	52.9	6.4	-21.0	-34.0	0.1
	313.15	-26.9	53.3	4.0	-31.4	-42.8	0.2
	323.15	-49.1	50.4	-4.1	-36.7	-45.0	0.2
{2,5-DMF (1)+MIBK (2)}							
$V_m^E/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	293.15	-0.944	0.021	-0.385	0.130	0.828	0.008
	303.15	-0.925	0.033	-0.391	0.140	0.846	0.009
	313.15	-0.906	0.045	-0.393	0.150	0.863	0.009
	323.15	-0.881	0.058	-0.416	0.156	0.914	0.009
$\Delta\kappa_s/(10^{-12}\times\text{Pa}^{-1})$	293.15	-28.0	2.0	-6.2	4.1	21.7	0.2
	303.15	-28.6	2.8	-6.9	4.4	23.4	0.2
	313.15	-28.7	3.7	-7.2	5.1	26.4	0.3
	323.15	-28.6	5.0	-8.2	5.3	29.8	0.3
{2,5-DMF (1)+1-butanol (2)}							
$V_m^E/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	293.15	0.446	0.542	0.208	0.525	0.446	0.004
	303.15	0.599	0.583	0.207	0.594	0.553	0.004
	313.15	0.778	0.629	0.215	0.679	0.658	0.005
	323.15	0.982	0.679	0.258	0.782	0.737	0.005
$\Delta\kappa_s/(10^{-12}\times\text{Pa}^{-1})$	293.15	82.7	48.3	26.2	18.0	4.6	0.1
	303.15	98.2	51.3	25.4	8.0	-3.9	0.1
	313.15	115.7	53.1	24.5	-3.5	-17.8	0.1
	323.15	134.9	53.8	22.0	-14.7	-29.4	0.2
{2,5-DMF (1)+2-butanol (2)}							
$V_m^E/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	293.15	1.579	0.574	-0.125	0.770	1.021	0.005
	303.15	1.878	0.529	-0.072	0.904	1.112	0.005
	313.15	2.181	0.505	0.027	1.007	1.158	0.005
	323.15	2.487	0.508	0.158	1.076	1.160	0.005
$\Delta\kappa_s/(10^{-12}\times\text{Pa}^{-1})$	293.15	120.2	31.3	-0.6	12.8	14.9	0.1
	303.15	142.5	23.6	-1.3	9.1	6.0	0.1
	313.15	165.8	14.2	-0.2	5.0	-1.6	0.1
	323.15	190.0	3.8	0.5	3.4	-5.6	0.2

Standard uncertainties u are $u(T) = \pm 0.02$ K, $u(p) = \pm 0.04$ MPa and the combined expanded uncertainty Uc in mole fraction, density and sound velocity were $Uc(x) = \pm 0.0005$, $Uc(\rho) = \pm 0.003$ g·cm⁻³ and $Uc(u) = \pm 1.2$ m·s⁻¹, respectively, (0.95 level of confidence).

The deviations in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, were calculated using the equation given below:

$$\Delta\kappa_s = \kappa_s - \sum_i^2 x_i \kappa_{s,i} \quad (3)$$

where $\kappa_{s,i}$ and x_i are the isentropic compressibility and mole fractions of the pure component i , respectively. The results of isentropic compressibility, κ_s , for studied systems at 293.15, 303.15, 313.15 and 323.15 K are given in Table 3 and are also plotted in Figure S3 (a)–(d). The isentropic compressibility, κ_s , value increases with an increase in

temperature at a fixed composition for all binary systems due to an increase in thermal agitation, making the solution more compressible [69]. The κ_s value increases with an increase in temperature and increases with an increase in the concentration of 2,5-DMF at a fixed temperature for the system of 2,5-DMF with FA, 1-butanol and 2-butanol except for the 1-butanol, 2-butanol systems whereas start decreasing from $x_1 = 0.5099$, $x_1 = 0.1972$ upwards respectively, while for the MIBK solution of 2,5-DMF, decreases with concentration.

It is well known that the addition of 2,5-DMF molecules to self-associated hydrogen bonded FA, 1-butanol and 2-butanol will induce breaking of clusters of these molecules thereby releasing so many dipoles, which interact with dipoles of 2,5-DMF. This causes an increase in free space, decrease in speed of sound and positive deviation in isentropic compressibility [70]. The calculated $\Delta\kappa_s$ values for studied system at (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K are also given in Table S1 and are graphically presented in (Figure 2 (a)–(d)). It is observed from Figure 2 (a)–(d), the values of $\Delta\kappa_s$ are negative for (2,5-DMF + MIBK) binary system, and both positive and negative for the systems (2,5-DMF + FA). The positive values of $\Delta\kappa_s$ are also observed for (2,5-DMF + 1-butanol or 2-butanol) systems. The negative values of deviations in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$, indicate that there is strong unlike dipole–dipole interaction in the mixtures which compensates greater to the positive contribution to $\Delta\kappa_s$ arising from the mutual rupturing of the dipolar aggregates in components 1 and 2 by each other [71]. The positive values of $\Delta\kappa_s$ may be due to rupture of hydrogen bonded associates of 1-butanol or 2-butanol dominated over hydrogen bonding between unlike molecules.

3.5 Correlation of derived properties

Experimental excess/deviation properties of the {2,5-dimethylfuran (DMF)+FA or 1-butanol or 2-butanol, or MIBK} were correlated by Redlich–Kister Equation (4):

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_1)^{i-1} \quad (4)$$

where X is excess molar volumes, V_m^E and deviation in isentropic compressibility, $\Delta\kappa_s$. The values of the fitting parameters A_i have been evaluated using a least-square method. These results are summarized in Table 4, together with the corresponding standard deviations, σ , which was determined using Equation (5):

$$\sigma(X) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{expt}} - X_{\text{calc}})^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad (5)$$

where N is the number of experimental points and k is the number of coefficients used in the Redlich–Kister equation. The values of V_m^E and $\Delta\kappa_s$ as well as the plots of the Redlich–Kister model are displayed in Figures 1 (a)–(d) and 2 (a)–(d), respectively. The standard deviations, between the

experimental data and those calculated using Redlich–Kister equation are also given in Table 4, show very small values at the investigated temperatures for all the systems.

4 Conclusion

In this work, density and speed of sound of {2,5-dimethylfuran (DMF) + FA or 1-butanol or 2-butanol, or MIBK} systems were measured over the temperature range of 293.15–323.15 K and at atmospheric pressure. The experimental values were used to calculate the excess functions, which were then correlated using a Redlich–Kister-type polynomial equation. The excess molar volumes were negative for {2,5-dimethylfuran (DMF) + F} or MIBK} systems and positive for {2,5-dimethylfuran (DMF)+1-butanol or 2-butanol} systems; deviations in isentropic were negative for (2,5-DMF+MIBK) binary system, and both positive and negative for the system (2,5-DMF+FA). The positive values of $\Delta\kappa_s$ are also observed for (2,5-DMF+1-butanol or 2-butanol) systems.

Supplementary Material

Supplementary figures and table.

The Supplementary Material is available at <https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst/2018012/olm>.

References

- 1 Annual Energy Outlook (2013) *The U.S. Energy Information Administration (EIA)*, Washington, DC.
- 2 Huber G.W., Iborra S., Corma A. (2006) Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* **106**, 4044–4098.
- 3 Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. (2010) Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* **12**, 1493–1513.
- 4 Wilson K., Lee A.F. (2013) *Heterogeneous Catalysts for Clean Technology: Design, Analysis and Application*, first ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- 5 Van Putten R.J., Van der Waal J.C., de Jong E., Rasrendra C.B., Heeres H.J., de Vries J.G. (2013) Hydroxymethylfurfural, A versatile platform chemical made from renewable resources, *Chem. Rev.* **113**, 1499–1597.
- 6 Mejia A., Oliveira M.B., Segura H., Cartes M., Coutinho J.A.P. (2013) Isobaric vapor–liquid equilibrium and isothermal surface tensions of 2,2′-oxybis[propane]+2,5-Dimethylfuran, *Fluid Phase Equilib.* **345**, 60–67.
- 7 Mejia A., Segura H., Cartes M., Coutinho J.A.P. (2012) Vapor–liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions of the system hexane+2,5-dimethylfuran, *J. Chem. Eng. Data* **57**, 2681–2688.
- 8 Verevkin S.P., Welle F.M. (1998) Thermochemical studies for determination of the standard molar enthalpies of formation of alkyl-substituted furans and some ethers, *Struct. Chem.* **9**, 215–221.

- 9 Mejía A., Segura H., Cartes M. (2014) Experimental determination and theoretical prediction of the vapor-liquid equilibrium and interfacial tensions of the system methyl-tert-butyl ether+2,5-dimethylfuran, *Fuel* **116**, 183–190.
- 10 Mejía A., Segura H., Cartes M. (2013) Isobaric vapor-liquid equilibrium and isothermal interfacial tensions for the system ethanol+2,5-Dimethylfuran, *J. Chem. Eng. Data* **58**, 3226–3232.
- 11 da Silva J.L., Aznar M. (2014) Thermophysical properties of 2,5-dimethylfuran and liquid-liquid equilibria of ternary systems water+2,5-dimethylfuran+alcohols (1-butanol or 2-butanol or 1-hexanol), *Fuel* **136**, 316–325.
- 12 Orem H., Sur S.K. (1989) *Can. J. Chem.* **67** 65–85.
- 13 Riddick J.A., Bringer W.B. (1970) *Organic Solvents*, 3rd Edn. Wiley, New York.
- 14 Zorebski E., Waligora A. (2008) Densities, excess molar volumes, and isobaric thermal expansibilities for 1,2-ethanediol+1-butanol, or 1-hexanol, or 1-octanol in the temperature range from (293.15 to 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data* **53**, 591–595.
- 15 Bahadur I., Deenadayalu N., Tywabi Z., Sen S., Hofman T. (2012) Volumetric properties of ternary (IL+2-propanol or 1-butanol or 2-butanol+ethyl acetate) systems and binary (IL+2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) and (1-butanol or 2-butanol+ethyl acetate) systems, *J. Chem. Thermodyn.* **49**, 24–38.
- 16 Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. (1986) *Organic solvents: Physical properties and methods of purification*, fourth ed., Wiley, New York.
- 17 Iglesias M., Orge B., Tojo J. (1996) Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone+methanol+water and acetone+methanol+1-butanol at 298.15 K, *Fluid Phase Equilib.* **126**, 203–223.
- 18 Riddick J., Bunger W., Sakano T.K. (1986) *Organic Solvents*, Wiley/Interscience, New York.
- 19 Mokhtarani B., Sharifi A., Mortaheb H.R., Mirzaei M., Mafi M., Sadeghian F. (2009) Density and viscosity of pyridinium-based ionic liquids and their binary mixtures with water at several temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* **41**, 1432–1438.
- 20 Aminabhavi T., Benerjee K. (1998) Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of 2-Chloroethanol with Alkanols (C1–C6) at 298.15, 303.15, and 308.15 K, *J. Chem. Eng. Data* **43**, 509–513.
- 21 VIJayalakhml T.S., NaMu P.R. (1992) Excess volumes of binary mixtures of 1, 2, 4-trichlorobenzene with 1-Aikanois, *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 366–369.
- 22 Thermodynamic Tables-Non-hydrocarbons; Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System: College Station, TX (loose-leaf data sheets, extant1988, pd-5000).
- 23 Torres G., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I. (2007) Volumetric properties of binary mixtures of acetonitrile and alcohols at different temperatures and atmospheric pressure, *J. Mol. Liq.* **131–132**, 139–144.
- 24 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (2004–2005) 85th Edition CRC PRESS. Inc.
- 25 Zaoui-Djelloul-Daouadji M., Bendiaf L., Bahadur I., Negadi A., Ramjugernath D., Ebenso E.E., Negadi L. (2015) Volumetric and acoustic properties of binary systems (furfural or furfuryl alcohol+toluene) and (furfuryl alcohol+ethanol) at different temperatures, *Thermochim. Acta* **611**, 47–55.
- 26 Lomba L., Giner B., Bandres I., Lafuente C., Pinoa M.R. (2011) Physicochemical properties of green solvents derived from biomass, *Green Chem.* **13**, 2062–2070.
- 27 Tai W.-P., Lee H.-Y., Lee M.-J. (2014) Isothermal vapor-liquid equilibrium for binary mixtures containing furfural and its derivatives, *Fluid Phase Equilib.* **384**, 134–142.
- 28 Flick E.W. (1998) *Industrial Solvents Handbook*, 5th ed., Noyes Data Corporation, Westwood, New Jersey, U.S.A, pp. 340.
- 29 Naorem H., Suri S.K. (1993) Molar excess volumes of furfuryl alcohol and aromatic hydrocarbons at 25 °C, *J. Solution Chem.* **22**, 183–189.
- 30 Martínez N.F., Lladosa E., Burguet M., Montón J.B., Yazimon M. (2009) Isobaric vapour-liquid equilibria for the binary systems 4-methyl-2-pentanone+1-butanol and+2-butanol at 20 and 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilib.* **277**, 49–54.
- 31 TRC Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, NIST/TRC Table Database, Win Table, 2004.
- 32 Bendiaf L., Bahadur I., Negadi A., Naidoo P., Ramjugernath D., Negadi L. (2015) Effects of alkyl group and temperature on the interactions between furfural and alcohol: Insight from density and sound velocity studies, *Thermochim. Acta* **599**, 13–22.
- 33 Nasterlack T., Blottnitz H.V., Wynberg R. (2014) Are biofuel concerns globally relevant? Prospects for a proposed pioneer bioethanol project in South Africa, *Energy Sustainable Dev.* **23**, 1–14.
- 34 Outcalt S.L., Laesecke A., Fortin T.J. (2010) Density and speed of sound measurements of 1- and 2-butanol, *J. Mol. Liq.* **151**, 50–59.
- 35 Wilson W., Bradley D. (1964) Speed of sound in four primary alcohols as a function of temperature and pressure, *J. Acoust. Soc. Am.* **36**, 333–337.
- 36 Guan W., Chang N., Yang L., Bu X., Wei J., Liu Q. (2017) Determination and Prediction for the Polarity of Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* **62**, 2610–2616.
- 37 Varfolomeev M.A., Zaitseva K.V., Rakipov I.T., Solomonov B.N., Marczak W. (2016) Speed of sound, density, and related thermodynamic excess properties of binary mixtures of 2-pyrrolidone and N-methyl-2-pyrrolidone with acetonitrile and chloroform, *J. Chem. Eng. Data* **61**, 1032–1046.
- 38 Zorebski E., Góralski P., Godula B., Zorebski M. (2014) Thermodynamic and acoustic properties of binary mixtures of 1-butanol with 1,2-butanediol. The comparison with the results for 1,3-, and 1,4-butanediol, *J. Chem. Thermodyn.* **68**, 145–152.
- 39 Lee K.-H., Park S.-J. (2017) Isothermal vapor-liquid equilibria, excess molar volume and the deviation of refractive indices for binary mixtures of 1-butanol, 1-hexanol, 3-methyl-1-butanol and butyl acetate, *Fluid Phase Equilib.* **436**, 47–54.
- 40 Jimenez E., Casas H., Segade L., Franjo C. (2000) Surface tensions, refractive indexes and excess molar volumes of hexane+1-alkanol mixtures at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* **45**, 862–866.
- 41 Bruno F., Thiago M.W., Thiago M.C., Leonardo H., Aznar M. (2012) Experimental and calculated liquid-liquid equilibrium data for water+furfural+solvents, *Fluid Phase Equilib.* **334**, 97–105.
- 42 Rodríguez A., Canosa J., Tojo J. (2001) Density, refractive index, and speed of sound of binary mixtures (diethyl carbonate+alcohols) at several temperatures, *J. Chem. Eng. Data* **46**, 1506–1515.

- 43 Kijevcanin M.L., Radovi I.R., Djordjevi B.D., Tasić A.Z., Šerbanović S.P. (2011) Experimental determination and modeling of densities and refractive indices of the binary systems alcohol+dicyclohexylamine at $T = (288.15-323.15)$ K, *Thermochim. Acta* **525**, 114–128.
- 44 Shan Z., Asfour A.A., (1998) Viscosities and densities of eight binary 1-alkanol systems at 308.15 and 313.15 K, *Fluid Phase Equilib.* **143**, 253–262.
- 45 TRC Thermodynamic Tables, Non-hydrocarbons, Table 23-2-1-1, 1000.-d, Thermodynamics Research Center, College Station, TX, 1991.
- 46 Lladosa E., Chafer A., Monton J.B., Martínez N.F. (2011) Liquid–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium of the 4-methyl-2-pentanone+2-butanol+water system, *J. Chem. Eng. Data* **56**, 1925–1932.
- 47 Resa J.M., González C., Juez M., Ortiz de Landaluce S. (2004) Density, refractive index and speed of sound for mixtures of ethyl acetate with 2-butanol and 3-methyl-1-butanol: Vapor–liquid equilibrium of the ethyl acetate+3-methyl-1-butanol system, *Fluid Phase Equilib.* **217**, 175–180.
- 48 Laavi H., Zaitseva A., Pokki J., Uusi-Kyyny P., Younghun K., Ville A. (2012) Vapor-liquid equilibrium, excess molar enthalpies, and excess molar volumes of binary mixtures containing methyl isobutyl ketone (MIBK) and 2-butanol, tert-pentanol, or 2-ethyl-1-hexanol, *J. Chem. Eng. Data* **57**, 3092–3101.
- 49 Bravo-Sanchez M., Iglesias-Silva G.A., Estrada-Baltazar A., Hall K.R., (2010) Densities and viscosities of binary mixtures of n-butanol with 2-butanol, isobutanol, and tert-butanol from (303.15 to 343.15) K, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2310–2315.
- 50 Gowrisankar M., Venkateswarlu P., Kumar K.S., Sivarambabu S., (2014) *J. Ind. Eng. Chem.* **25**, 405–418.
- 51 Krishna P.M., Kumar B.R., Sathyanarayana B., Kumar K.S., Satyanarayana N. (2009) Densities and speeds of sound for binary liquid mixtures of thiolane-1,1-dioxide with butanone, pentan-2-one, pentan-3-one, and 4-methyl-pentan-2-one at $T = (303.15 \text{ or } 308.15 \text{ or } 313.15)$ K, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1947–1950.
- 52 Kumari P.G., Venkatesu P., Rao M.V.P., Lee M.-J., Lin H.-M. (2009) Excess molar volumes and ultrasonic studies of N-methyl-2-pyrrolidone with ketones at $T = 303.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.* **41**, 586–590.
- 53 Tiwari K., Patra C., Padhy S., Chakravorty V., (1996) Molecular interaction study on binary mixtures of dimethyl sulphoxide+isobutyl methyl ketone (IBMK),+acetylacetone and+tri-N-butylphosphate (TBP) from the excess properties of ultrasonic velocity, viscosity and density, *Phys. Chem. Liq.: An Int. J.* **32**, 149–157.
- 54 Radhamma M., Venkatesu P., Rao M.V.P., Lee M.-J., Lin H.-M., (2008) Excess molar volumes and ultrasonic studies of dimethylsulphoxide with ketones at $T = 303.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.* **40**, 492–497.
- 55 Zarei H.A. (2006) Densities and volumetric properties of methyl isobutyl ketone+alkanols (C1-C4) at different temperatures, *J. Mol. Liq.* **124**, 23–31.
- 56 Lee L.-S., Chuang M.-L. (1997) Excess volumes of cyclohexane with 2-propanone, 2-butanol, 3-pentanone, 4-methyl-2-pentanone, 1-propanol, and 2-propanol and ethanoic Acid+1-propanol systems, *J. Chem. Eng. Data* **42**, 850–853.
- 57 Clara R.A., Marigliano A.C.G., Solimo H.N. (2007) Density, viscosity, isothermal (vapour+liquid) equilibrium, excess molar volume, viscosity deviation, and their correlations for chloroform+methyl isobutyl ketone binary system, *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 261–267.
- 58 Fuge E.T.J., Bowden S.T., Jones W.J. (1952) Some physical properties of diacetone alcohol, mesityloxide and methyl isobutyl ketone, *J. Phys. Chem.* **56**, 1013–1016.
- 59 Riggio R., Ramos J.F., Ubeda M.H., Espindola J.A. (1981) Mixtures of methyl isobutyl ketone with three butanols at various temperatures, *Can. J. Chem.* **59**, 3305–3308.
- 60 K. Raznjevic (1976) *Handbook of thermodynamic tables and charts*. McGraw-Hill book co. Inc.
- 61 Weisberger A, Proskanes E.D., Reddick, T.A., Toops E.E. (1955) *Organic Solvents*. Inter. Science Inc. New York.
- 62 Dakshinamurthy P., Rao G.J., Acharya M.V.R., Rao C.V. (1958) Ternary vapour-liquid equilibria in the system: benzene-cyclohexane-methyl isobutyl ketone, *Chem. Eng. Sci.* **9**, 69–73.
- 63 Joshi D., Bhatnager D., Kumar A., Gupta R, (2009) Direct measurement of acoustic impedance in liquids by a new pulse echo technique, *J. Metro. Soc. India*, **24**, 215–224.
- 64 Venkatesu P., Rao M.V.P. (1997) Ultrasonic studies of binary mixtures of N, N-dimethylformamide with ketones at 303.15 K, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **35**, 62–64.
- 65 Ouair F., Negadi A., Bahadur I., Negadi L. (2017) Thermophysical approach to understand the nature of molecular interactions and structural factor between methyl isobutyl ketone and organic solvents mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* **113**, 291–300.
- 66 Chauhan R.K., Mehta S.K. (1996) Ultrasonic velocity and apparent isentropic compressibilities in mixtures of non-electrolytes, *J. Solution Chem.* **26**, 295–308.
- 67 Dewan R.K., Gupta C.M., Mehta S.K. (1988) Ultrasonic study of (ethylbenzene+n-alkanol), *Acta Acust. United Ac.* **65**, 245–253.
- 68 Eyring H., Kincaid J.F. (1938) Free volumes and free angle ratios of molecules in liquids, *J. Chem. Phys.* **6**, 220–229.
- 69 Zafarani-Moattar M.T., Shekaari H. (2005) Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at $T = (298.15 \text{ to } 318.15)$ K, *J. Chem. Thermodyn.* **37**, 1029–1035.
- 70 Jacobson B. (1952) Ultrasonic velocity in liquids and liquid mixtures, *J. Chem. Phys.* **20**, 927–928.
- 71 Naorem H., Suri S.K. (1991) Thermodynamic studies on the binary liquid mixtures containing furan derivatives: Furfural +Aliphatic Ketones, *J. Mol. Liq.* **50**, 39–52.

Résumé

Le présent travail constitue une contribution à un programme de recherche sur les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de mélanges binaires contenant des composés dérivés de la biomasse (2,5-DMF, MIBK, ...).

Les densités, vitesses du son et l'indice de réfraction ont été mesurés à quatre températures et à pression atmosphérique pour douze systèmes binaires. Les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer les grandeurs d'excès comme les volumes d'excès, la compressibilité isentropique, la déviation de la compressibilité isentropique et la déviation de l'indice de réfraction. Ces grandeurs ont été corrélées à l'aide de l'équation Redlich-Kister.

Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide d'un appareil statique original à différentes températures. Les pressions de vapeur expérimentales des corps purs et des mélanges binaires ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine. La méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des différents constituants.

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction des deux modèles NRTL, UNIQUAC.

Mots clés : Biomasse, propriétés thermophysiques, l'équation de Redlich-Kister, Equilibre liquide-vapeur, NRTL, UNIQUAC.

Abstract

This work is a contribution to a research program concerning on the investigation of thermodynamic and thermophysical properties of binary mixtures containing compounds derived from biomass (2,5-DMF, MIBK, ...). The densities, sound velocities and refractive index were measured at four temperatures and atmospheric pressure for twelve binary systems. From these experimental data, excess molar volume, isentropic compressibility, excess isentropic compressibility, refractive index deviation; have been calculated over the entire composition range and at each temperature. Derived properties data have been correlated using the Redlich-Kister equation.

The (T,P,x) data were obtained using an original static apparatus at different temperatures. The Experimental vapor pressures of pure components and binary mixtures have been adjusted by the iterative least squares method using the Antoine equation. The Barker method was used to determine the excess properties and activity coefficients of the deferent component.

The experimental data obtained were used to estimate the interaction parameters using NRTL and UNIQUAC models

Keywords: Biomass, thermophysical properties, Redlich-Kister equation, liquid-vapor equilibria, NRTL, UNIQUAC.

المخلص

العمل الحالي هو مساهمة في برنامج بحث حول الخواص الحرارية و الفيزيوكيميائية لخللاط ثنائية تحتوي على مركبات مشتقة من الكتلة الحيوية

(2,5-DMF, MIBK, ...)

تم قياس الكثافة وسرعة الصوت وقرينة الانكسار عند أربعة درجات حرارة وضغط جوي لاثني عشر خليط ثنائي. استخدمت النتائج المتحصل عليها لحساب كمية الحجم المولي الزائد، الانضغاطية، الانحراف في الانضغاطية و انحراف قرينة الانكسار. باستخدام معادلة ريدليش-كيسستار ثم الربط بين بيانات الخصائص المشتقة.

أجريت القياسات (T-P-x) باستخدام جهاز ثابتين أصلي عند درجات حرارة مختلفة. ثم ضبطت ضغوط البخار التجريبية للأجسام النقية والخللاط بواسطة طريقة المربعات الصغرى التكرارية باستعمال معادلة أنطوان. ثم استخدمت طريقة باركار لتحديد خواص الزيادة ومعاملات نشاط المكونات.

استخدمت المعطيات التجريبية التي تم الحصول عليها لتقدير معاملات التفاعل للنماذج NRTL, UNIQUAC.

الكلمات المفتاحية: كتلة حيوية. خواص فيزيوكيميائية. معادلة ريدليش-كيسستار توازنات سائل-بخار، NRTL، UNIQUAC