

**PRÉVISION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES  
DE MÉLANGES BINAIRES CONTENANT DES ALCOOLS.  
I. APPLICATION DU MODÈLE DISQUAC (DISPERSIVE QUASI  
CHEMICAL MODEL) AUX SYSTÈMES MÉTHANOL + *n*-ALCANE**

RÉZA KÉCHAVARZ, JEAN-PAUL DUBÈS et HENRI TACHOIRE

*Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, F-13331 Marseille Cedex 03 (France)*

(Reçu le 26 janvier 1990)

**ABSTRACT**

For many technical applications and processes, knowledge of the thermodynamic properties of alkanol+alkane mixtures as well as correlation and prediction methods are of much interest.

In the present paper, the application of a predictive method based on a dispersive quasi chemical group contribution model to methanol (1)+*n*-alkane (2) systems is reported. In order to estimate the interchange coefficients of the model, only a couple of experimental data related to excess functions, i.e.  $G^E(x_1=0.5; T)$  and  $H^E(x_1=0.5; T)$  have been used. Predictions concerning the change in  $H^E$  and  $G^E$  with temperature, composition and *n*-alkane chain length, and the liquid-liquid and liquid-vapour phase equilibria are in reasonable agreement with known experimental data.

**RÉSUMÉ**

Les fonctions thermodynamiques d'excès des mélanges liquides de type méthanol (1) + *n*-alcane (2) ont été examinées sur la base du modèle prévisionnel DISQUAC qui fait intervenir des interactions entre groupes par leur surface de contact. Toutes les données expérimentales concernant les équilibres liquide-vapeur (ELV) et liquide-liquide (ELL), les enthalpies d'excès  $H^E(x_1, T)$  et les enthalpies libres d'excès  $G^E(x_1, T)$  ont été prises en considération.

Pour estimer les coefficients énergétiques d'interéchange entre groupements fonctionnels, nous avons utilisé un seul couple de valeurs expérimentales de fonctions d'excès ( $G^E(x_1=0,5; T)$  et  $H^E(x_1=0,5; T)$ ) du système méthanol (1) + *n*-hexane (2).

Les prévisions concernant l'évolution des fonctions  $H^E$  et  $G^E$  avec la composition des mélanges, la température et la longueur de la chaîne alcanique, les diagrammes d'équilibre des phases liquide-vapeur (ELV) et liquide-liquide (ELL) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

## INTRODUCTION

Les mélanges binaires alcool (1) +  $n$ -alcane (2) ont été étudiés à l'aide de plusieurs modèles de type "contributions de groupes" ou "solutions associées" afin de représenter ou, éventuellement, de prévoir leurs propriétés thermodynamiques.

Une méthode théorique générale destinée à évaluer l'influence des effets coopératifs ou d'orientation sur les propriétés de solutions contenant des alcools a été développée par Barker [1] et Barker et Smith [2]. Ces auteurs ont montré les limites du modèle et indiqué comment il pouvait être utilement amélioré.

Prigogine et Defay [3] ont présenté, de façon élégante, le modèle des solutions associées et discuté sa validité en relation avec le mode d'association retenu.

Une approche générale des fonctions thermodynamiques d'excès de mélanges associés a été proposée par Kehiaian [4], Neau [5], Pénéloux et Neau [6], Neau et Pénéloux [7] et Neau et al. [8]. L'estimation des paramètres du modèle NRTL (non random two liquids) et le calcul de la fonction  $G^E$  de mélanges binaires ou ternaires contenant des  $n$ -alcools ont été faits par Renon et Prausnitz [9,10], Prausnitz [11] et Renon et al. [12].

En 1967, Chao et al. [13] ont étendu aux systèmes contenant des substances polaires la théorie des interactions de groupes proposée par Redlich, Derr et Pierotti [14] pour décrire les enthalpies de mélange  $H^E$ . Ils se sont intéressés aux systèmes de type alcool +  $n$ -alcane en faisant intervenir trois types de groupement fonctionnel ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OH}$ ) et donc six paramètres énergétiques d'interaction ajustables. Pour les fortes teneurs en alcool, l'accord entre valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant lorsque la masse molaire des constituants du mélange est élevée. Cet accord est moins bon pour de faibles teneurs en alcool.

Raskell et al. [15] ont appliqué un modèle chimique aux solutions liquides associées comme le système éthanol +  $n$ -heptane.

Pour représenter les propriétés d'excès des systèmes  $n$ -alcool +  $n$ -alcane, Kuo et al. [16] ont utilisé la théorie du quasi-réseau de Guggenheim [17]. La prévision de l'évolution des grandeurs  $G^E$  et  $S^E$  est assez satisfaisante: les auteurs font encore intervenir six paramètres énergétiques d'interéchange déduits d'un ajustement effectué sur les enthalpies d'excès de huit mélanges binaires.

En 1976, Bellemans [18] a discuté les enthalpies d'excès des solutions diluées de  $n$ -propanol et  $n$ -hexanol dans les  $n$ -alcane à l'aide du modèle des solutions idéales associées dans une version qui tient compte de la différence de taille des molécules.

La méthode UNIFAC (*uni*versal *quasi*chemical *functional* group *activity* coefficients), développée par Fredenslund et al. [19,20], permet de prévoir les coefficients d'activité pour des systèmes de plusieurs types, binaires alcool +

*n*-alcane entre autres. Les paramètres d'interaction des groupements fonctionnels ont été présentés sous forme de tableau par Fredenslund et al. [20] et, plus récemment, par Skjold-Jorgensen et al. [21–23]. Une nouvelle expression de  $G^E$ , applicable aux systèmes complètement ou partiellement miscibles, a été proposée par Abrams et Prausnitz [24].

Monfort et al. [25] ont appliqué et comparé trois modèles de solution (modèle de Wilson, modèles UNIQUAC et NRTL) à quelques systèmes binaires alcool + *n*-alcane et alcool + alcool.

Dans sa version originale (approximation quasi chimique et points de contact), la théorie du pseudo-réseau de Guggenheim [26,27] et Barker [1] a été appliquée par Sühnel et al. [28] puis par Dohnal et al. [29] à quelques systèmes alcool + *n*-alcane. Ces auteurs ont présenté quelques prévisions pour les fonctions d'excès  $H^E$  et  $G^E$  et proposé une relation entre fonctions d'excès à dilution infinie.

Nitta et al. [30] ont décrit un modèle combinant la théorie du pseudo-réseau de Guggenheim et une approche cellulaire (équation d'état de Carnahan–Starling). Dans le cas de mélanges de type alcool + *n*-alcane, la fiabilité de ce modèle a été contrôlée en comparant ses prévisions aux résultats expérimentaux concernant enthalpies d'excès et coefficients d'activité  $\gamma_i$ .

Il faut noter aussi que Vidal [31] et Huron et Vidal [32] ont proposé une nouvelle règle de mélange pour l'équation d'état destinée à représenter le diagramme d'équilibre liquide–vapeur de systèmes fortement non idéaux.

L'étude de l'auto-association des alcools dans des solvants non polaires semble indiquer la présence de dimères [33]. Un modèle d'auto-association des alcools primaires a été appliqué par Bartzak [34] qui a obtenu l'évolution de la taille des agrégats avec la concentration. L'auteur a montré que, pour des concentrations élevées en alcool, les formes cycliques tétramères et pentamères sont prédominantes alors qu'on observe essentiellement des monomères et des dimères aux faibles concentrations. L'influence de la température, de la fraction molaire de l'alcool et de l'enthalpie de la liaison hydrogène sur cette distribution a été étudiée et comparée aux données expérimentales.

Chen et Bagley [35] ont appliqué, aux mélanges alcool + solvant inerte ou actif, la théorie des solutions athermiques associées de Wieb et Bagley après l'avoir modifiée en introduisant un terme d'interaction physique de type Scatchard–Hildebrand.

Berro [36,37] a effectué une étude expérimentale des diagrammes d'équilibre liquide–vapeur (ELV), des volumes ( $V^E$ ) de plusieurs systèmes de type alcool + *n*-alcane. Il a appliqué les modèles NRTL et UNIQUAC et comparé les résultats des calculs aux données expérimentales.

Le modèle des solutions associées UNIQUAC (*universal quasi chemical associated solution model*) a été décrit [38] et appliqué aux systèmes binaires ou ternaires du type éthanol + composé(s) non associé(s). Une application

récente du modèle ASOG (*a*nalytical *s*olution of *g*roups) à cette classe de mélange a été faite par Tochigi et al. [39] pour prévoir l'évolution des enthalpies d'excès  $H^E$ .

Enfin, de nouvelles approches théoriques ont été présentées pour décrire les propriétés d'excès des systèmes alcool + *n*-alcane: le modèle ERAS (extended real associated solution), Heintz [40–42], Costas et al. [43] (1987), et un autre modèle qui fait intervenir une association continue (introduite dans la théorie du fluide de Sanchez et Lacomb modifiée par Panayiotou [44,45]).

Nous avons appliqué aux systèmes binaires alcool + *n*-alcane et alcool + alcool une simple extension du modèle quasi chimique DISQUAC [46] en version "surfaces de contact".

Au cours du 4<sup>ième</sup> IUPAC International Workshop on vapour–liquid equilibria in *n*-alcohol + *n*-alkane mixtures: applications, nous avons présenté, à titre démonstratif, quelques prévisions de propriétés thermodynamiques d'excès ( $H^E$ ,  $G^E$ ) et de diagrammes d'équilibre des phases (ELV et ELL) dans le cas de binaires contenant des alcools [47].

Le modèle DISQUAC a déjà été appliqué, avec succès, à plusieurs classes de mélanges binaires contenant des molécules relativement peu polaires comme oxaalcanes, dioxane, oxane ou aldéhyde, Kehiaian et al. [48–51], Guieu [52] et à des binaires contenant alcool, éther, amine, Villamañan [53] et Pintos Barral [54]. L'un de nous l'a appliqué [55] à des mélanges contenant des molécules polaires tels que *n*-alcanone + *n*-alcane et *n*-alcanone + chloroalcane.

Nos travaux préliminaires ont montré que le méthanol ne devait pas être traité comme les autres *n*-alcools.

Le présent mémoire est le premier d'une série qui décrira l'application du modèle DISQUAC à la prévision des propriétés thermodynamiques des mélanges de type alcool + *n*-alcane et alcool + alcool et présentera une étude comparative des valeurs prévues et expérimentales.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux systèmes binaires méthanol (1) + *n*-alcane (2), à la prévision des grandeurs d'excès  $H^E(x_1, T)$ ,  $G^E(x_1, T)$ , des coefficients d'activité  $\gamma_i$  et des lignes d'équilibre liquide–vapeur (ELV) et liquide–liquide (ELL). Nous situons ces prévisions par rapport aux données expérimentales publiées dans la littérature.

## PRÉSENTATION DU MODÈLE DISQUAC EN TERMES DE CONTRIBUTIONS DE GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Nous allons brièvement rappeler le formalisme dans le cas des mélanges binaires. Une présentation générale a été donnée par Kehiaian [46] qui a également décrit la composante quasi chimique de ce modèle dans sa version "surfaces de contact" et l'approximation d'ordre zéro [56,57].

TABLEAU 1

Volume relatif  $r_G = V_G/V_0$  et surface relative  $q_G = Q_G/Q_0$  des groupements fonctionnels calculés par la méthode de Bondi [58,59].  $V_0 = 17,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $Q_0 = 2,90 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$

Groupe ment fonctionnel	Type de surface	$r_G$	$V_G$
CH <sub>4</sub>	a	1,00000	1,00000
-CH <sub>3</sub>	a	0,79848	0,73103
-CH <sub>2</sub> -	a	0,59755	0,46552
-OH	h	0,46963	0,50345

Considérons un mélange formé de  $N_1$  moles de constituant 1 et  $N_2$  moles de constituant 2. La quantité totale de matière est  $N (= N_1 + N_2)$ .  $x_i$  représente la fraction molaire de chaque constituant  $i$ .

$$N = N_1 + N_2 \quad (1)$$

$$x_i = N_i/N \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

Chaque type de molécule  $i$  est caractérisé par un volume relatif  $r_i$  et une surface relative  $q_i$  définis, conventionnellement, par rapport au volume  $V_0$  et à la surface  $Q_0$  de la molécule de méthane (Tableau 1).

Soit, respectivement,  $Q_i$  et  $Q$  la surface de toutes les molécules de type  $i$  et celle de l'ensemble des molécules constituant le mélange

$$Q_i = Q_0 q_i N_i \quad (3)$$

$$Q = Q_0 N \sum_i q_i x_i \quad i = 1, 2 \quad (4)$$

La fraction de surface  $\xi_i$  de chaque constituant  $i$  est de la forme

$$\xi_i = q_i x_i / \sum_j x_j q_j \quad (i, j = 1, 2) \quad (5)$$

$$Q_i = Q \xi_i \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

La fraction de volume  $\phi_i$  correspondante est donnée par

$$\phi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j \quad i, j = 1, 2 \quad (7)$$

Nous considérons que chaque molécule  $i$  est formée de plusieurs types de surface correspondant, chacun, à un groupement moléculaire caractérisé par un potentiel d'interaction propre. L'aire relative d'une surface de type  $s$  est définie par

$$q_{si} = \alpha_{si} q_i \quad s = a, h; i = 1, 2 \quad (8)$$

$\alpha_{si}$  représente la fraction de surface de type  $s$  appartenant à une molécule  $i$ .

L'aire totale  $Q_s$  occupée par les surfaces de type  $s$  sur l'ensemble des molécules du système est donc

$$Q_s = Q \alpha_s \quad (9)$$

avec

$$\alpha_s = \sum_i \alpha_{si} \xi_i \quad (10)$$

$\alpha_s$  est la fraction de surface de type  $s$  dans le système.

On peut noter par ailleurs que l'on a

$$\sum_s \alpha_{si} = 1$$

et

$$\sum_s \alpha_s = 1 \quad (11)$$

Admettons que l'ensemble des molécules du mélange soient en contact réciproque sur toute l'étendue de leur surface, indépendamment de la configuration du système, c'est-à-dire de la position relative des molécules.

La surface totale de contact représente donc la moitié de la surface totale des molécules, c'est-à-dire

$$Q/2 = \frac{1}{2} Q_0 N \left( \sum_i q_i x_i \right) \quad i = 1, 2 \quad (12)$$

Nous distinguons les contacts  $ss$  entre surfaces de même type des contacts  $st$  entre surfaces de type différent. Soit  $Q_{ss}$  et  $Q_{st}$  les surfaces de contact correspondantes à l'équilibre. Une surface de type  $s$  est en contact avec une surface soit de même type  $s$  soit de type  $t$ .

La relation de conservation des surfaces s'écrit

$$2Q_{ss} + \sum_t Q_{st} = Q\alpha_s \quad s = a, h, \dots \quad (13)$$

A l'équilibre, l'énergie configurationnelle molaire  $u$  du système (c'est-à-dire l'énergie due aux interactions moléculaires dans la configuration la plus probable) est donnée par la somme des énergies molaires d'interaction de tous les contacts.

Soit  $\epsilon_{ss}$  et  $\epsilon_{st}$  les énergies d'interaction (par unité d'aire) entre deux surfaces  $ss$  et  $st$ .

$$u = (1/Q_0 N) \left( \sum_s Q_{ss} \epsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t Q_{st} \epsilon_{st} \right) \quad (14)$$

La somme double s'étend à tous les contacts entre surfaces de type différent ( $st$ ). La présence du facteur  $\frac{1}{2}$  résulte du fait que les paires  $st$  et  $ts$  sont comptées séparément dans la somme.

En substituant, à  $Q_{ss}$ , dans l'éqn. (14), son expression déduite de la relation (13), on obtient

$$u = (1/Q_0 N) \left( \frac{1}{2} Q \sum_s \alpha_s \epsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t Q_{st} \Delta \epsilon_{st} \right) \quad (15)$$

Les quantités

$$\Delta\epsilon_{st} = \epsilon_{st} - (\epsilon_{ss} + \epsilon_{tt})/2 \quad (16)$$

représentent, par définition, les énergies d'interéchange.

L'interaction entre deux groupements fonctionnels dont l'un, au moins, est polaire comporte toujours une composante dispersive à laquelle s'ajoute une composante de type électrostatique qui devrait être traitée par le modèle quasi chimique.

D'une manière générale, l'énergie configurationnelle molaire  $u$  peut être considérée comme la somme de deux contributions, l'une de type dispersif ( $u_{\text{disp}}$ ), l'autre de type quasi chimique ( $u_{\text{quac}}$ ), éqn. (17). Cela revient à considérer que chaque énergie d'interéchange  $\Delta\epsilon_{st}$  est également constituée par deux composantes.

$$u = (Q/2) \left( \sum_s \alpha_s^2 \epsilon_{ss}^{\text{disp}} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t \alpha_s \alpha_t \epsilon_{st}^{\text{disp}} + \sum_s X_s^2 \epsilon_{ss}^{\text{quac}} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t X_s X_t \epsilon_{st}^{\text{quac}} \right) \quad (17)$$

Pour un état d'équilibre, l'écriture de la fonction molaire de partition sous la forme

$$\Omega = \Gamma \exp(-u_{\text{disp}}/RT) \exp(-u_{\text{quac}}/RT) \quad (18)$$

constitue le fondement du modèle DISQUAC.

$\Gamma$ , facteur combinatoire, est défini par la relation

$$\Gamma = \Gamma^* \frac{\prod_s (Z_{st} Q_{ss}^*)! \prod_{st} (Z_{st} Q_{st}^*/2)!}{\prod_s (Z_{st} Q_{ss})! \prod_{st} (Z_{st} Q_{st}/2)!} \quad (19)$$

Le calcul de  $\Gamma$  est effectué par l'approche quasi chimique de Guggenheim [27] en considérant le cas d'un mélange athermique sans orientation particulière (random mixing), Kehiaian et al. [57]. Pour le facteur combinatoire  $\Gamma^*$ , on a adopté l'expression obtenue par Flory pour les solutions athermiques de polymères.

$Z_{st}$  représente le "nombre de coordination", c'est-à-dire la quantité d'orientations les plus favorables qui existent entre deux surfaces en contact.

Rappelons que  $u_{\text{disp}}$  est défini par l'éqn. (15) avec  $Q_{ss}$  et  $Q_{st}$  tels que

$$\left. \begin{aligned} Q_{ss} &= Q_{ss}^* = (Q/2) \alpha_s^2 \\ Q_{st} &= Q_{st}^* = Q \alpha_s \alpha_t \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$u_{\text{quac}}$  est aussi donné par l'éqn. (15) mais les surfaces de contact  $Q_{ss}$  et  $Q_{st}$  sont obtenues par la résolution du système d'équations suivant (pour des valeurs de  $\Delta\epsilon_{st}$  et  $Z_{st}$  données).

$$X_s \left( X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad s = a, h, \dots \quad (21)$$

Il y a autant d'éqns. (21) que de types de surface

$$\left. \begin{aligned} Q_{ss} &= (Q/2) X_s^2 \\ Q_{st} &= Q X_s X_t \eta_{st} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

avec

$$\eta_{st} = \exp(-\Delta\epsilon_{st}^{\text{quac}}/Z_{st}RT) \quad (23)$$

Dans l'expression finale des fonctions thermodynamiques d'excès des mélanges réels, on identifie les énergies d'interéchange  $\Delta\epsilon_{st}$  à des enthalpies libres d'interéchange  $g_{st}$ .

L'application du modèle DISQUAC nécessite donc l'estimation, pour chaque contact  $st$ , de deux enthalpies libres d'interéchange, l'une de type dispersif ( $g_{st}^{\text{disp}}$ ), l'autre de type quasi-chimique ( $g_{st}^{\text{quac}}$ ), toutes deux évoluant avec la température. Il intervient donc également deux enthalpies d'interéchange,  $h_{st}^{\text{disp}}$  et  $h_{st}^{\text{quac}}$  dépendant également de la température.

L'expression des grandeurs thermodynamiques d'excès ( $G^E$ , par exemple) comporte donc aussi des contributions interactionnelles dispersive ( $G_{\text{int}}^{\text{E,disp}}$ ) et quasi chimique ( $G_{\text{int}}^{\text{E,quac}}$ ). On doit écrire

$$(G^E/RT) = (G_{\text{comb}}^E/RT) + (G_{\text{int}}^{\text{E,disp}}/RT) + (G_{\text{int}}^{\text{E,quac}}/RT) \quad (24)$$

Pour exprimer le terme combinatoire ( $G_{\text{comb}}$ ), nous avons retenu l'expression proposée par Flory-Huggins

$$(G_{\text{comb}}/RT) = \sum_i x_i \ln(\phi_i/x_i) \quad (25)$$

On a de même

$$H^E = H^{\text{E,disp}} + H^{\text{E,quac}} \quad (26)$$

Pour un système binaire, l'application du modèle quasi chimique, Kehiaian [56] et Kehiaian et al. [57], permet d'obtenir des expressions pour les contributions  $G_{\text{int}}^{\text{E,quac}}$  et  $H_{\text{int}}^{\text{E,quac}}$ .

$$G_{\text{int}}^{\text{E,quac}} = x_1 \mu_{\text{int},1}^{\text{E,quac}} + x_2 \mu_{\text{int},2}^{\text{E,quac}} \quad (27)$$

avec

$$\mu_{\text{int},i}^{\text{E,quac}} = Z_{st} q_i \sum_s \alpha_{si} \ln(X_s \alpha_{si} / X_{st} \alpha_s) \quad (28)$$

et

$$H^{\text{E,quac}} = \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_s \sum_t \left( X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti} \right) \eta_{st} h_{st}^{\text{quac}}$$

$$i = 1, 2; s = a, h \quad (29)$$

avec

$$\eta_{st} = \exp(-g_{st}^{\text{quac}}/Z_{st}RT) \quad (30)$$

$X_s$  et  $X_t$  sont les “surfaces quasi chimiques” de contact obtenues par la résolution des systèmes d'éqns. (21),  $X_{si}$  et  $X_{ti}$  les surfaces de contact au sein des constituants purs.

On peut calculer ces quantités en résolvant les éqns. (21) dans le cas particulier où  $x_i$  est pris égal à l'unité.

$g_{st}^{\text{quac}}$  et  $h_{st}^{\text{quac}}$  représentent, respectivement, la contribution quasi chimique de l'enthalpie libre d'interéchange et celle de l'enthalpie d'interéchange avec

$$h_{st}^{\text{quac}} = -T \left[ d(g_{st}^{\text{quac}}/RT) / dT \right] \quad (31)$$

$G_{\text{int}}^{\text{E,disp}}$  et  $H_{\text{int}}^{\text{E,disp}}$  sont obtenus soit directement à partir des éqns. (20) soit en cherchant la limite vers laquelle tendent, lorsque le nombre de coordination  $Z$  tend lui-même vers l'infini ( $\eta_{st} \rightarrow 1$ ), les expressions caractérisant le modèle quasi chimique dans l'approximation d'ordre zéro, éqns. (27) à (30).

Dans ce cas, Kehiaian et al. [57], il vient

$$X_s = \alpha_s$$

et

$$X_{si} = \alpha_{si}$$

$$G_{\text{int}}^{\text{E,disp}} = \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}^{\text{disp}} \quad (32)$$

$$H_{\text{int}}^{\text{E,disp}} = \frac{1}{2} \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij}^{\text{disp}} \quad (33)$$

avec

$$g_{ij}^{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) g_{st}^{\text{disp}} \quad (34)$$

et

$$h_{ij}^{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) h_{st}^{\text{disp}} \quad i = 1, 2; j = i \quad (35)$$

$$h_{st}^{\text{disp}}/RT = -T \left[ d(g_{st}^{\text{disp}}/RT) / dT \right] \quad (36)$$

Les paramètres d'interéchange  $h_{st}$  (dispersif et quasi chimique) évoluent en général avec la température. On est donc amené à définir des capacités calorifiques d'interéchange

$$C_{p,st} = dh_{st}/dT \quad (37)$$

Dans l'approximation d'ordre zéro, la capacité calorifique molaire d'excès  $C_p^{\text{E}}$  ( $= \partial H^{\text{E}} / \partial T$ ) est donc donnée par la relation

$$C_p^{\text{E,disp}} = \frac{1}{2} \left( \sum_i x_i q_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j C_{p,12}^{\text{disp}} \quad (38)$$

avec

$$C_{p,12}^{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj})(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) C_{p,st}^{\text{disp}} \quad (39)$$

On obtient l'expression de la composante quasi chimique de la capacité calorifique d'excès  $C_p^{E,quac}$  en dérivant la relation (29) par rapport à la température  $T$ . Cette expression est assez compliquée car elle fait intervenir les dérivées partielles ( $\partial X_s/\partial T$ ).

Pour estimer  $C_p^{E,quac}$ , il est plus facile de calculer la valeur de  $H^{E,quac}$  pour différentes températures et d'en déduire  $C_p^{E,quac}$ .

$T^0$  représentant la température de référence, habituellement 298,15 K, l'évolution avec la température des paramètres énergétiques d'interéchange  $g_{st}$  et  $h_{st}$  de type dispersif et, surtout, de type quasi chimique est donnée par les relations suivantes [60].

$$g_{st}(T)/RT = C_{st,1} + C_{st,2}[(T^0/T) - 1] + C_{st,3}[\ln(T^0/T) - (T^0/T) + 1] \quad (40)$$

$$h_{st}(T)/RT = C_{st,2}(T^0/T) - (C_{st,3})[(T^0/T) - 1] \quad (41)$$

avec, pour les coefficients sans dimensions,

$$g_{st}^0/RT^0 = C_{st,1}$$

$$h_{st}^0/RT^0 = C_{st,2}$$

$$C_{p,st}/R = C_{st,3}$$

On peut considérer que  $C_{p,st}$  possède une valeur  $C_{p,st}$  indépendante de la température.

A l'aide de l'ensemble de ces paramètres énergétiques d'interéchange, de type dispersif et quasi chimique (six au plus), on peut prévoir l'évolution de toutes les fonctions d'excès  $G^E(x, T)$ ,  $H^E(x, T)$ ,  $C_p^E(x, T)$  ainsi que les diagrammes d'équilibre des phases liquide-vapeur (ELV) et liquide-liquide (ELL).

#### ESTIMATION DES COEFFICIENTS ÉNERGÉTIQUES D'INTERÉCHANGE

Pour représenter les mélanges binaires méthanol (1) +  $n$ -alcane (2), nous faisons intervenir deux types de groupement fonctionnel: (i) le type aliphatique a ( $\text{CH}_3-$  et  $-\text{CH}_2-$  sont traités de façon identique sur le plan énergétique); (ii) le type hydroxyle h ( $-\text{OH}$ ).

Les Tableaux 1 et 2 indiquent les surfaces  $q_i$  et les volumes  $r_i$  relatifs de ces groupements fonctionnels.

Les volumes  $V_G$  et surfaces  $Q_G$  absolus de ces deux types de groupement ont été estimés par la méthode de Bondi [58,59] à partir des distances interatomiques et des rayons de van der Waals des atomes et rapportés au volume molaire absolu  $V_0$  ( $= 17,12 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>) et à la surface molaire absolue  $Q_0$  ( $2,9 \times 10^5$  m<sup>2</sup>) du méthane [57].

$$r_G = V_G/V_0$$

$$q_G = Q_G/Q_0$$

TABLEAU 2

Volume total  $r_i$  et surface totale  $q_i$  relatifs des  $n$ -alcane et du méthanol calculés à partir des volumes  $r_G$  et des surfaces  $q_G$  relatifs des groupements fonctionnels donnés dans le Tableau 1

$n$ -Alcane	$i$	Formule	$r_i$	$q_i$	$\alpha_{a,i}$	$\alpha_{h,i}$
Pentane	C <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3,3896	2,8586	1,00000	
Hexane	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	3,9871	3,3241	1,00000	
Heptane	C <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	4,5847	3,7897	1,00000	
Octane	C <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	5,1822	4,2552	1,00000	
Nonane	C <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	5,7798	4,7207	1,00000	
Décane	C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	6,3773	5,1862	1,00000	
Undécane	C <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	6,9749	5,6517	1,00000	
Dodécane	C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	7,5724	6,1172	1,00000	
Tétradécane	C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	8,7675	7,0423	1,00000	
Hexadécane	C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	9,9626	7,9793	1,00000	
Méthanol		CH <sub>3</sub> -OH	1,2681	1,2345	0,59218	0,40782

Les fractions de surface  $\alpha_{a,i}$  et  $\alpha_{h,i}$  de chaque type de groupement sont données par les relations

$$\alpha_{a,i} = (q_{a,i}/q_i) \quad \alpha_{h,i} = (q_{h,i}/q_i) \quad \text{avec } i = 1, 2$$

Dans le Tableau 1, on a regroupé les valeurs des incréments  $r_G$  et  $q_G$  correspondant aux différents types de surface.

Le Tableau 2 contient, pour chacune des molécules considérées, la valeur du volume total  $r_i$ , de la surface totale  $q_i$  et des fractions de surface  $\alpha_{a,i}$  et  $\alpha_{h,i}$ .

Pour valeur du "nombre de coordination"  $Z_{st}$ , nous avons choisi 4. L'un de nous, Kéchavarz [55], a étudié les conditions d'application du modèle DISQUAC à la prévision des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires contenant des composés organiques polaires. Il a montré que ce choix était justifié. La valeur attribuée à  $Z_{st}$  a une grande influence sur l'allure des graphes des fonctions  $G^E(x_1)$  et  $H^E(x_1)$  et, surtout, sur les diagrammes d'équilibre liquide-liquide (ELL).

Connaissant, pour le système méthanol (1) +  $n$ -hexane (2), la valeur de  $G^E(x_1 = 0,5)$  et  $H^E(x_1 = 0,5)$ , respectivement 1626 J mol<sup>-1</sup> à 308,15 K et 636 J mol<sup>-1</sup> à 306,85 K, nous avons attribué différents "poids" aux contributions de types dispersif  $(G^E/RT^0)_{\text{disp}}$  et quasi chimique  $(G^E/RT^0)_{\text{quac}}$  dans leur description de  $(G^E/RT^0)_{\text{exp}}$  ou  $(G^E/RT^0)_{\text{int}}$ . Nous avons procédé de la même façon pour les contributions  $(H^E/RT^0)_{\text{disp}}$  et  $(H^E/RT^0)_{\text{quac}}$  concernant l'enthalpie molaire d'excès.

Les éqns. (32) à (35) permettent d'exprimer les paramètres énergétiques d'interéchange de type dispersif,  $C_{1,ah}^d$  et  $C_{2,ah}^d$ . On obtient les paramètres correspondant de type quasi-chimique,  $C_{1,ah}^{\text{qc}}$  et  $C_{2,ah}^{\text{qc}}$  en résolvant, simultanément, les éqns. (28) à (30) et le système (21). Tous les coefficients d'interéchange ainsi obtenus sont donnés par le Tableau 3.

TABLEAU 3

Coefficients énergétiques d'interéchange de types dispersif ( $C_{1,ah}^d$  et  $C_{2,ah}^d$ ) et quasi-chimique ( $C_{1,ah}^{qc}$  et  $C_{2,ah}^{qc}$ ).

$$C_{1,ah}^d = g_{ah}^{o,d}/RT^0; \quad C_{2,ah}^d = h_{ah}^{o,d}/RT^0;$$

$$C_{1,ah}^{qc} = g_{ah}^{o,qc}/RT^0; \quad C_{2,ah}^{qc} = h_{ah}^{o,qc}/RT^0;$$

$$Z = 4; \quad T^0 = 298,15 \text{ K.}$$

Les coefficients d'interéchange relatifs à la capacité calorifique sont pris égaux à zéro  
 $C_{3,ah}^d = C_{3,ah}^{qc} = 0$

Type de contact	$C_{1,ah}^d$	$C_{1,ah}^{qc}$	$C_{2,ah}^d$	$C_{2,ah}^{qc}$
ah	0,927	18	1,245	31,52

TABLEAU 4

Enthalpie libre molaire d'excès  $G^E$  de systèmes équimoléculaires de type méthanol (1) +  $n$ -alcane (2) à différentes températures  $T$ . Comparaison des résultats expérimentaux (exp) aux prévisions (prév) obtenues à l'aide des coefficients énergétiques  $C_{i,ah}$  donnés par le Tableau 3.  $m$  représente le nombre d'atomes de carbone dans les  $n$ -alcanes

$m$	$T$ (K)	$G^E$ ( $x_1 = 0,5; T$ ) (J mol <sup>-1</sup> )		Source de données expérimentales
		prév	exp	
5	298,15	1551		
6	298,15	1599		
	308,15	1631	1626	61
	323,15	1674	1670	61
	333,15	1697	1690	61
7	348,15	1722	1720	61
	298,15	1635		
	303,15	1651		
	318,15	1696		
	333,15	1730		
8	348,15	1753		
	298,15	1662		
	318,15	1722		
10	333,15	1755		
	298,15	1703		
	330,15	1783		
12	350,15	1803		
	298,15	1729		
	330,15	1804		
14	350,15	1817		
	298,15	1748		
	330,15	1815		
16	350,15	1821		
	298,15	1763		
	330,15	1823		
	350,15	1822		

TABLEAU 5

Coordonnées critiques supérieures ( $T^c$  et  $x_1^c$ ) de mélanges de type méthanol (1) +  $n$ -alcane (2). Comparaison des résultats expérimentaux (exp) aux prévisions (prév) obtenues à l'aide des coefficients énergétiques  $C_{i,ah}$  donnés par le Tableau 3.  $m$  représente le nombre d'atomes de carbone dans les  $n$ -alcane

$m$	$T^c$ (K)		$x_1^c$		Source de données expérimentales
	prév	exp	prév	exp	
5	308,71	287,4	0,3980		62
6	319,56	306,75 <sup>a</sup>	0,500	0,546 <sup>a</sup>	63a
		306,35			62
7	328,51	324,06 <sup>a</sup>	0,556	0,610 <sup>a</sup>	63b
		324,35			62
8	335,71	338,85 <sup>a</sup>	0,632	0,572	62
9	341,91	353,15	0,660	0,656	62
10	347,11		0,703		
12	353,15		0,750		
14	361,35		0,839		
16	365,15		0,860		

<sup>a</sup> Estimation graphique par les auteurs.

Dans nos calculs prévisionnels, nous avons attribué la valeur 0 aux paramètres capacité calorifique d'interéchange  $C_{3,ah}^d$  et  $C_{3,ah}^{qc}$ .

Le critère retenu pour la validité du modèle est l'invariance des coefficients d'interéchange correspondant à chaque contact (ah) dans toute la série homologue étudiée.

## DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Elles sont rassemblées dans les Tableaux 4 à 6 et, en partie, dans les Figs. 1–7. Les valeurs expérimentales du produit  $RT \ln \gamma_i$  concernant le binaire méthanol +  $n$ -hexane ont été corrélées par Wolff et Höppel [61] et par Neau [5]. L'écart à l'idéalité de la phase vapeur a été pris en compte en faisant intervenir le second coefficient du viriel.

Les enthalpies molaires d'excès  $H^E$  contenues dans le Tableau 6 et reportées sur les Figures 4 et 5 sont le résultat de mesures calorimétriques directes faites par Savini et al. [64] et par van Ness et Abbott [65] entre 298,15 K et 323,15 K (cas du mélange méthanol +  $n$ -hexane) et entre 303,15 K et 323,15 K (système méthanol +  $n$ -heptane).

Benson [66] a mesuré le volume d'excès du binaire méthanol +  $n$ -heptane. A basse température, le méthanol n'est pas complètement miscible au  $n$ -hexane ou au  $n$ -heptane. Cela est confirmé par les mesures calorimétriques de Savini et al. [64] et les mesures volumétriques de Benson [66]. Pour les

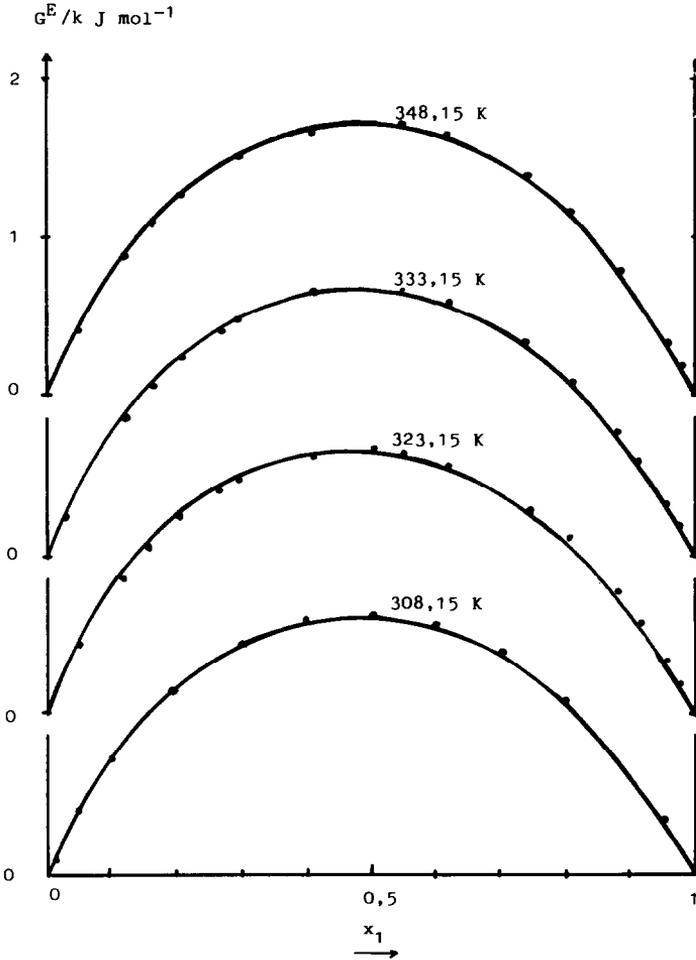


Fig. 1. Système méthanol (1) + *n*-hexane (2): évolution de la fonction  $G^E$  avec la composition et la température. —, Prévisions du modèle DISQUAC; ·····, résultats expérimentaux de Wolff et Höppel [61].

limites de phase, on observe un accord entre ces deux séries de mesures pour le système méthanol + *n*-heptane.

Notons enfin que, pour les lignes d'équilibre liquide-liquide (ELL) des systèmes méthanol + *n*-hexane et méthanol + *n*-heptane, on observe un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus par Hradetzky et Bittrich [63], cas de  $T^C$ , et ceux de Kiser et al. [62].

Le Tableau 5 donne les coordonnées critiques ( $x_1^c$ ,  $T^c$ ) de tous les systèmes de type méthanol + *n*-alcane étudiés dans ce travail.

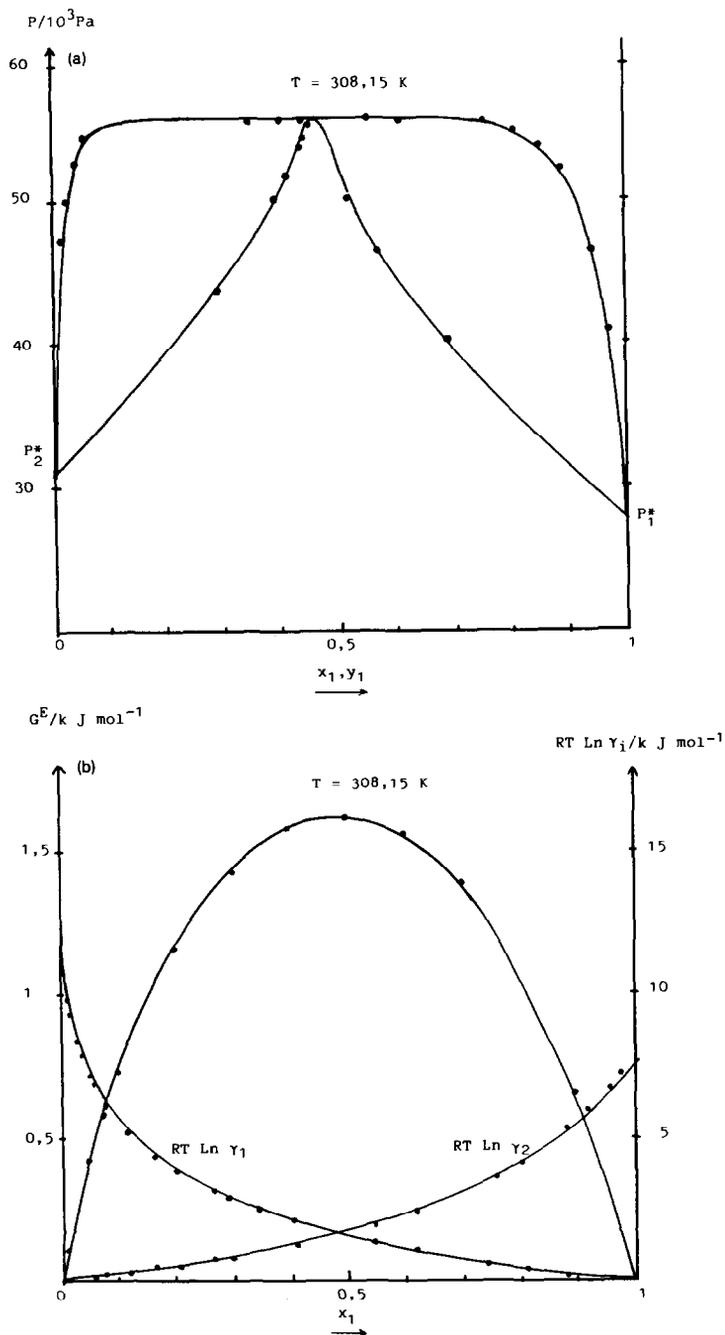


Fig. 2. Système méthanol (1) + *n*-hexane (2): a, diagramme d'équilibre des phases liquide-vapeur à 308,15 K; b, évolution des fonctions  $G^E$ ,  $RT \ln \gamma_1$  et  $RT \ln \gamma_2$  avec la composition à 308,15 K. —, Prévisions du modèle DISQUAC; ·····, résultats expérimentaux de Wolff et Höppel [61].

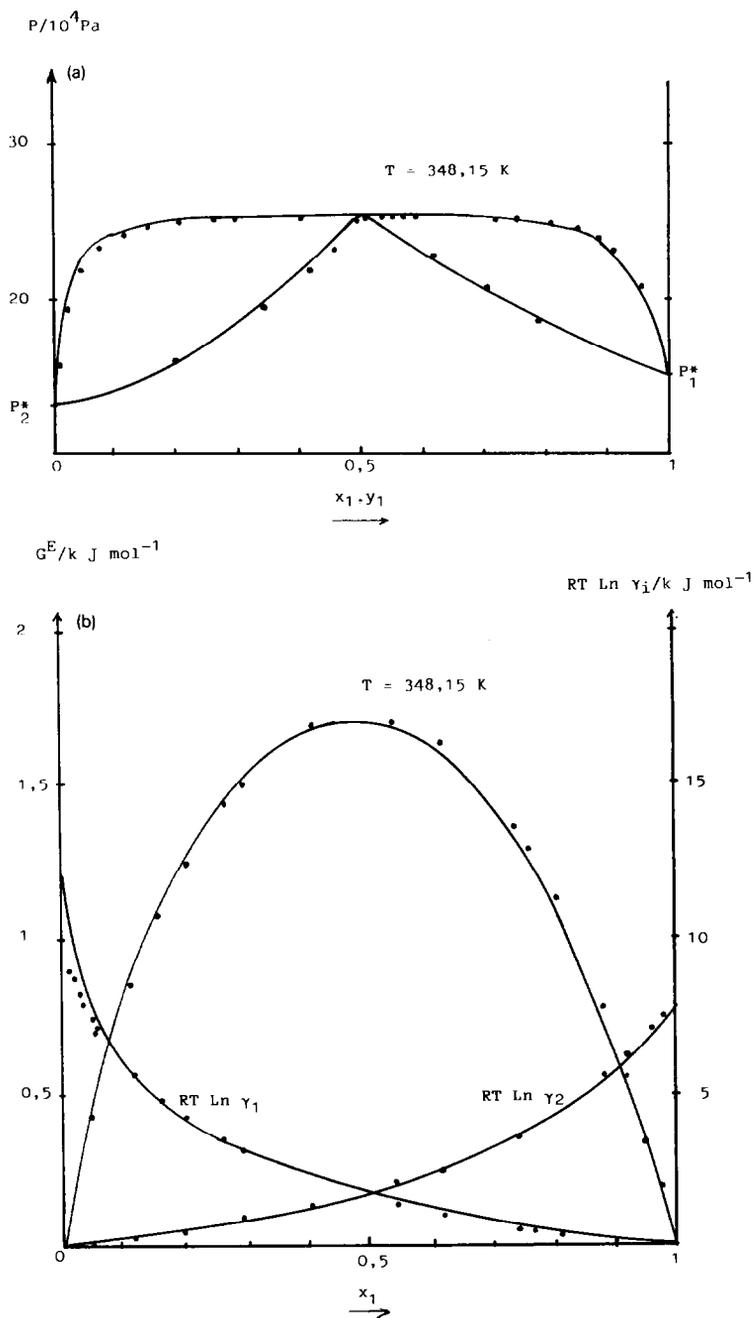


Fig. 3. Système méthanol (1)+ *n*-hexane (2): a, diagramme d'équilibre des phases liquide-vapeur à 348,15 K; b, évolution des fonctions  $G^E$ ,  $RT \ln \gamma_1$  et  $RT \ln \gamma_2$  avec la composition à 348,15 K. —, Prévisions du modèle DISQUAC; ·····, résultats expérimentaux de Wolff et Höppel [61].

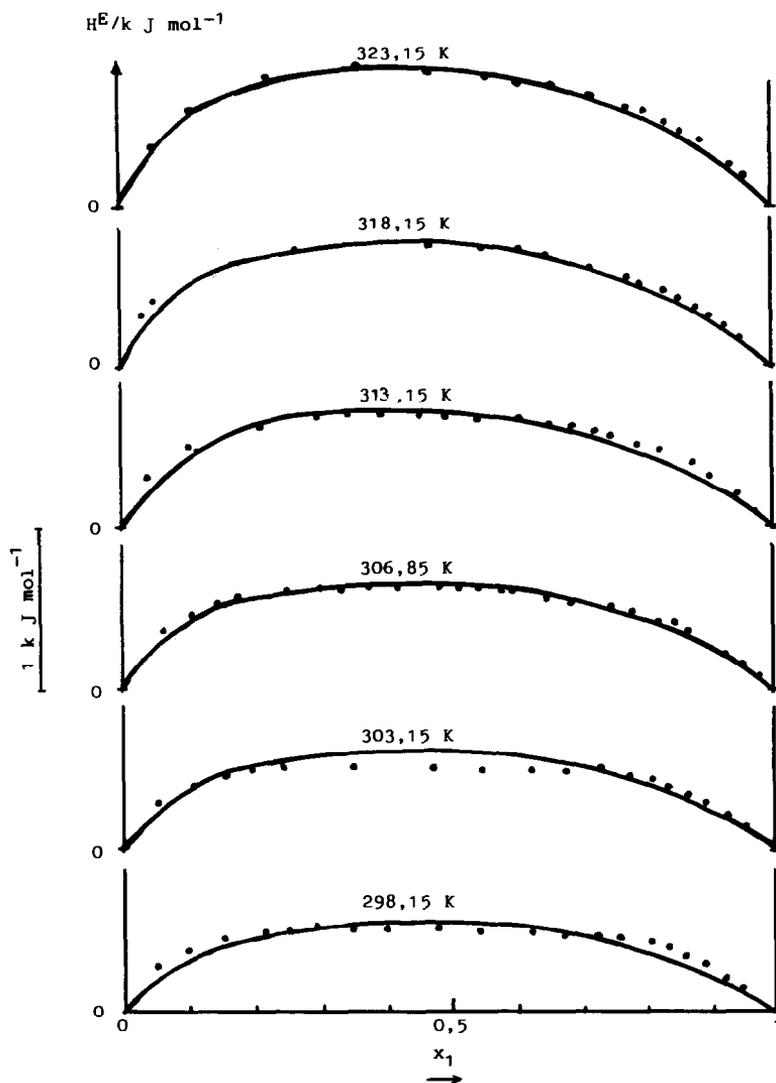


Fig. 4. Système méthanol (1) + *n*-hexane (2): évolution de la fonction  $H^E$  avec la composition et la température. —, Prévisions du modèle DISQUAC; ·····, résultats expérimentaux de Savini et al. [64] et van Ness et Abbott [65].

#### COMPARAISON DES PRÉVISIONS DU MODÈLE AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Après avoir obtenu un ensemble de valeurs pour les coefficients d'interéchange (Tableau 3), nous avons appliqué le modèle DISQUAC à la prévision des fonctions thermodynamiques d'excès  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $\mu_i^E$  et  $S^E$ , à celle des fonctions de mélange  $G^M$  et  $\mu_i^M$ , des lignes d'équilibre liquide-vapeur (ELV) et liquide-liquide (ELL) des systèmes méthanol (1) + *n*-alcane (2) (Figs. 1-12).

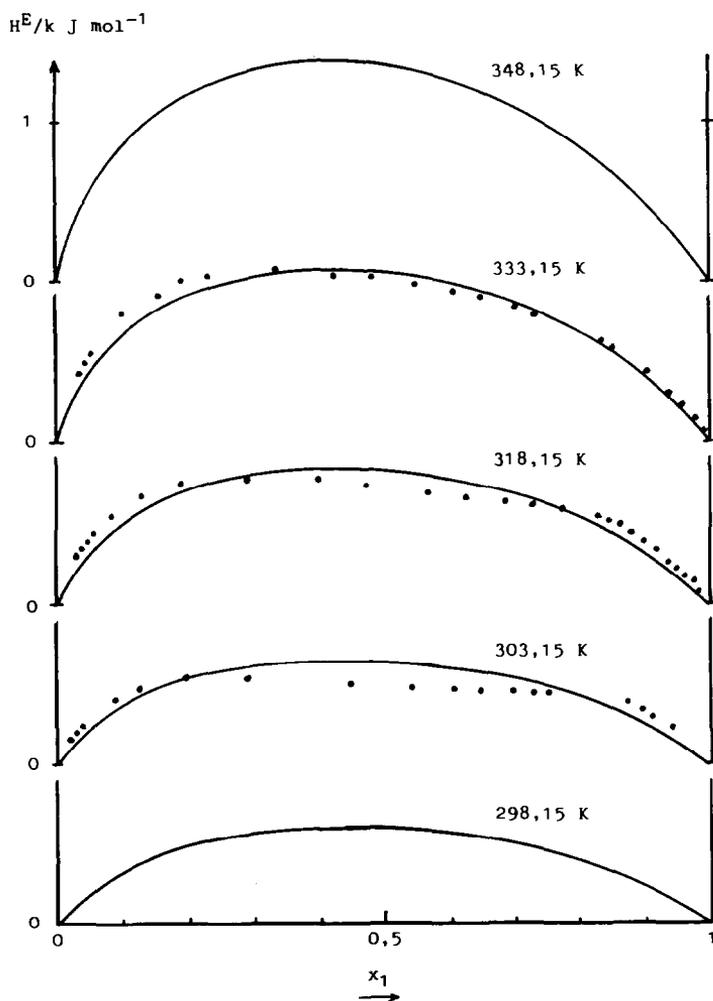


Fig. 5. Système méthanol (1) + *n*-heptane (2): évolution de la fonction  $H^E$  avec la composition et la température. —, Prévisions du modèle DISQUAC; ·····, résultats expérimentaux de Savini et al. [64] et van Ness et Abbott [65].

Les prévisions obtenues pour  $G^E(x_1, T)$  et  $H^E(x_1, T)$  dans le cas du système méthanol (1) + *n*-hexane (2) sont indiquées par les Figs. 1 à 5. L'allure des graphes est assez bien décrite par le modèle. Pour le diagramme d'équilibre des phases liquide-vapeur, les prévisions sont également en bon accord avec les résultats expérimentaux ( $P-x-y$ ) à différentes températures. On peut constater que la qualité des prévisions obtenues pour la fonction  $H^E$  s'améliore au fur et à mesure que la température  $T$  augmente (Fig. 4).

Le modèle prévoit aussi raisonnablement les diagrammes aux basses températures. Les courbes d'équilibre liquide-liquide (ELL) sont données par les Figs. 6 et 7. L'évolution des coordonnées des points critiques avec la

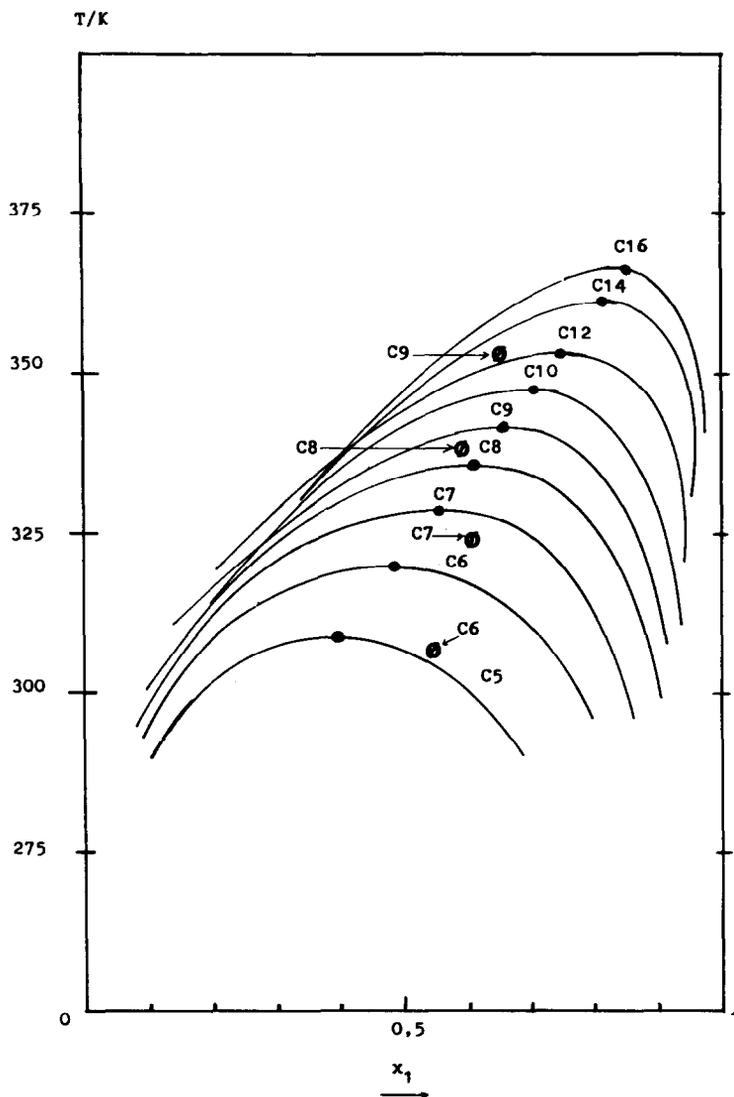


Fig. 6. Systèmes méthanol (1) + *n*-alcane (2): Diagramme d'équilibre des phases liquide-liquide. —, Prévisions du modèle DISQUAC;  $\emptyset$ , résultats expérimentaux de Hradetzky et Bittrich [63] et Kiser et al. [62].

longueur de la chaîne des *n*-alcane est également bien représentée. Les écarts entre valeurs prévues et valeurs expérimentales pour  $T^C$  et  $x_1^C$  n'excèdent pas, respectivement, 10 K (cet écart peut résulter de la présence de traces d'eau dans les échantillons d'alcool utilisés, Alessi [67]) et 0.05. Cela est illustré par la Fig. 7 dans le cas des binaires méthanol (1) + *n*-hexane (2) et méthanol(1) + *n*-heptane (2). La fiabilité des prévisions s'améliore lorsque la longueur de la chaîne alcanique augmente.

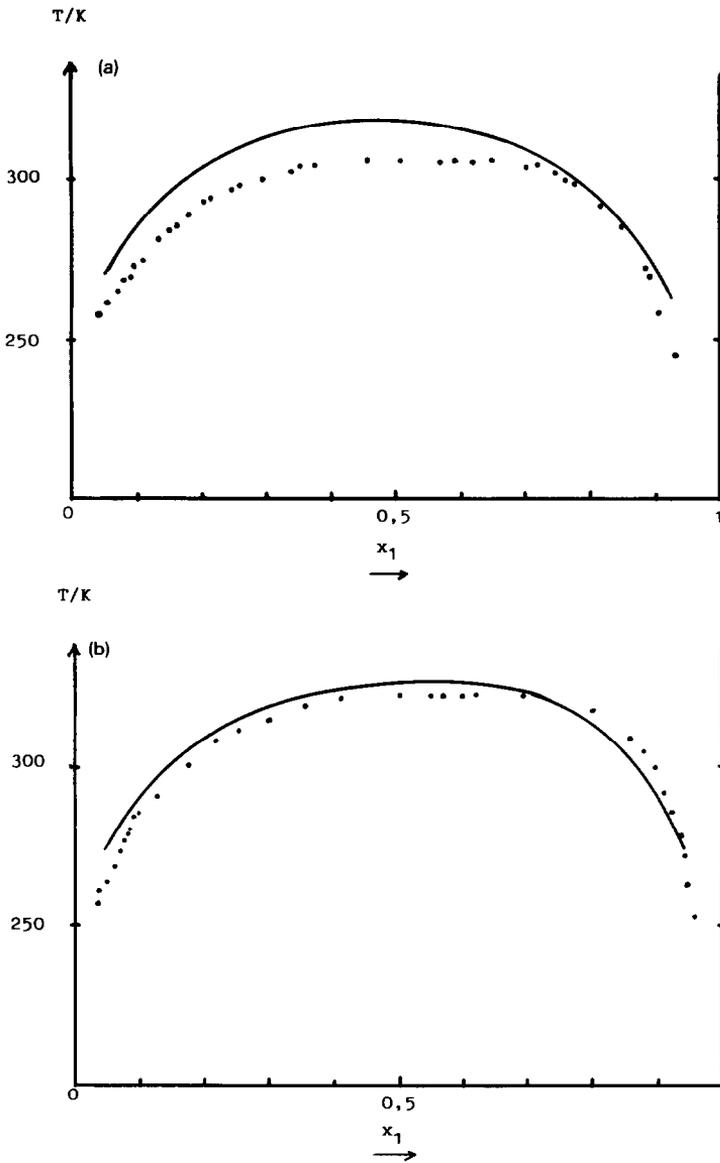


Fig. 7. Diagramme d'équilibre des phases liquide-liquide: a, système méthanol (1) + *n*-hexane (2); b, système méthanol (1) + *n*-heptane (2). —, Prévisions du modèle DISQUAC; ·····, résultats expérimentaux de Hradetzky et Bittrich [63].

## DISCUSSION

Kehiaian [46,68–70] et Kehiaian et al. [48,49,57,71] ont présenté une discussion générale concernant l'application du modèle DISQUAC aux binaires organiques contenant des composés polaires.

TABLEAU 6

Enthalpie molaire d'excès  $H^E$  de systèmes équimoléculaires de type méthanol (1) +  $n$ -alcane (2) à différentes températures  $T$ . Comparaison des résultats expérimentaux (exp) aux prévisions (prév) obtenues à l'aide des coefficients énergétiques  $C_{i,ah}$  donnés par le Tableau 3.  $m$  représente le nombre d'atomes de carbone dans les  $n$ -alcane

$m$	$T$ (K)	$H^E$ ( $x_1 = 0,5; T$ ) (J mol <sup>-1</sup> )		Source de données expérimentales
		prév	exp	
5	298,15	533		
6	298,15	578	503	64
	303,15	625	570	65
	306,85	676	636	65
	313,15	732	708	65
	318,15	792	768	65
	323,15	858	830	65
7	348,15	1259		
	298,15	619		64, 65
	303,15	671	510	
	318,15	854	730	
	333,15	1085	1040	
	348,15	1364		
8	298,15	658		
	318,15	912		
	333,15	1160		
10	298,15	727		
	330,15	1238		
	350,15	1691		
12	298,15	789		
	330,15	1357		
	350,15	1859		
14	298,15	845		
	330,15	1466		
	350,15	2012		
16	298,15	898		
	330,15	1568		
	350,15	2156		

Nous limiterons donc notre propos à quelques commentaires et observations liés à l'application de certains modèles aux systèmes de type alcool (1) +  $n$ -alcane (2).

Une application [39] du modèle ASOG à la prévision de la fonction  $H^E$  du système méthanol (1) +  $n$ -hexane (2) donne 990 J mol<sup>-1</sup> pour  $H^E$  ( $x_1 = 0,5, T = 318,15$  K) alors que la valeur obtenue expérimentalement n'est que 768 J mol<sup>-1</sup>. Cet écart, qui atteint 30%, n'excède pas 3% quand on applique le modèle DISQUAC.

Le modèle, discuté par Renon et Prausnitz [9] et Prausnitz [11], des solutions associées avec interactions physiques ("associated solutions with

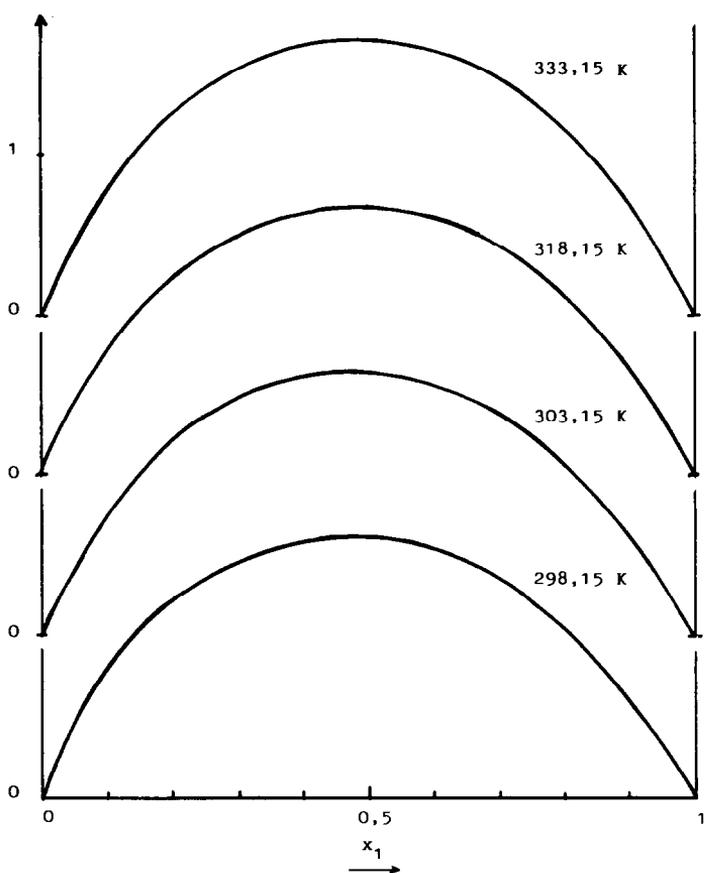
$G^E/k \text{ J mol}^{-1}$ 

Fig 8. Système méthanol (1) + *n*-heptane (2): évolution de la fonction  $G^E$  avec la composition et la température. —, Prévisions du modèle DISQUAC.

physical interactions”) ne paraît pas donner de meilleurs résultats que le modèle DISQUAC pour la prévision des fonctions  $G^E(x_1, T)$  et  $H^E(x_1, T)$  du système méthanol (1) + *n*-hexane (2).

L'application de nouveaux modèles de solutions associées — tels que le modèle ERAS (extended real associated solution), Heintz et al. [40,41,42], Costas et al. [43], et le modèle de Panayiotou [44] — aux systèmes méthanol + *n*-hexane ou *n*-heptane, les représentations obtenues pour l'équilibre liquide-liquide du système méthanol + *n*-heptane, Heintz [42], et pour l'équilibre liquide-vapeur du système méthanol + *n*-hexane à 308,15 K, Panayiotou [44], donnent des résultats proches des prévisions fournies par le modèle DISQUAC. Mais, grâce à l'utilisation d'une équation d'état, ces modèles permettent le calcul des volumes d'excès  $V^E$ .

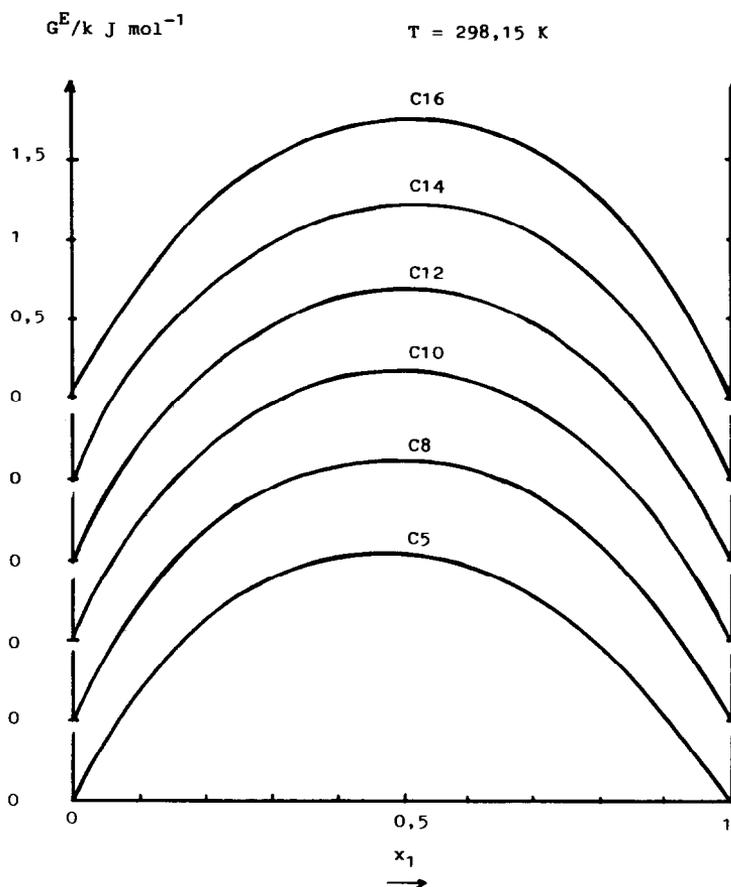


Fig. 9. Systèmes méthanol (1) + *n*-alcane (2): évolution de la fonction  $G^E$  avec la composition à 298,15 K. —, Prévisions du modèle DISQUAC.

Notons que, dans l'application de l'équation UNQUAC, les auteurs, Prausnitz et al. [72], sont conduits à attribuer à la molécule de méthanol, pour calculer le terme résiduel, une surface relative ( $q'$ ) qui est différente de celle ( $q$ ) qui sert à exprimer le terme combinatoire.

Il a été démontré par ailleurs [48,55,73] que, dans le cas de binaires contenant des composés polaires, les prévisions du modèle DISQUAC sont meilleures que celles du modèle dit "du volume libre" de Nitta (que l'on fasse intervenir, dans DISQUAC, deux contributions par paire de contacts ou une seule de type quasi chimique).

Une étude comparative du modèle UNIFAC modifié et des modèles développés par Nitta, par Nagata et par Tassios a montré que les représentations obtenues pour les grandeurs  $G^E$  et  $H^E$  sont d'une qualité peu satisfaisante, notamment dans le cas de systèmes du type alcool + alcool [74].



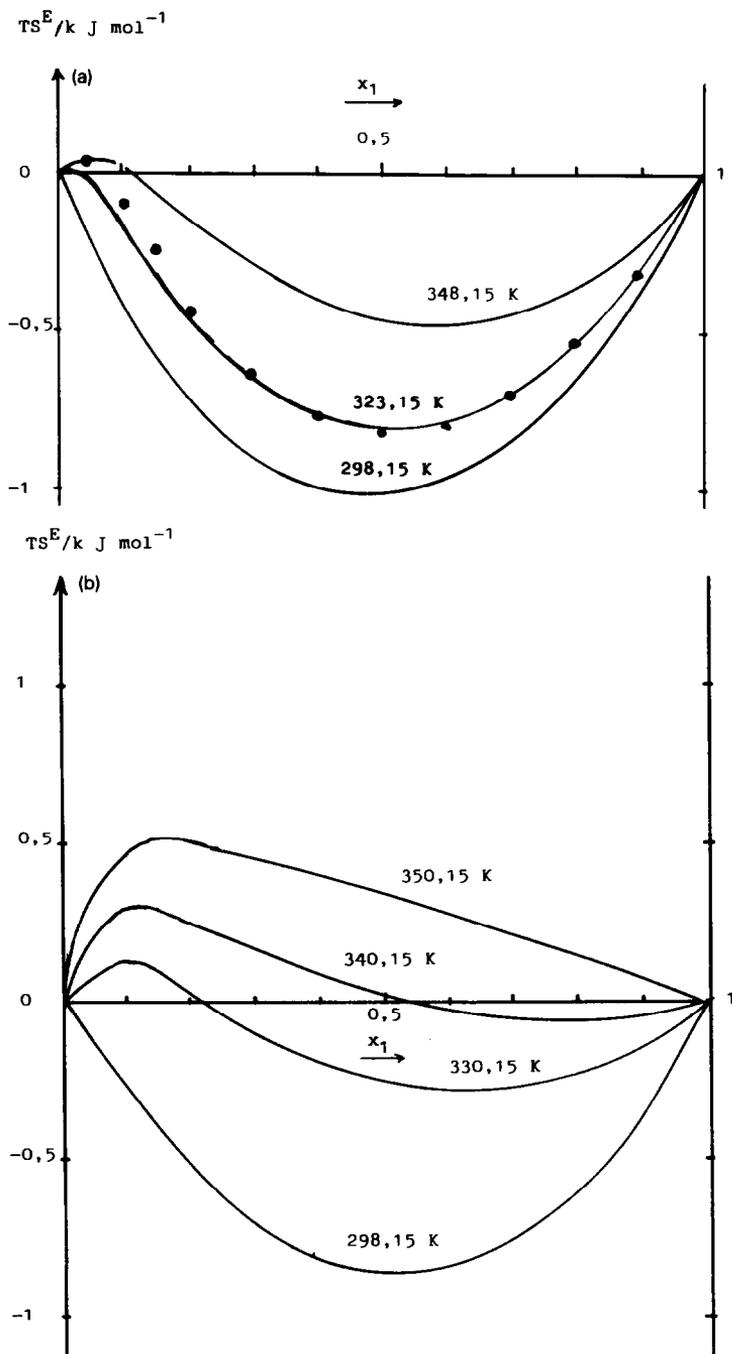


Fig. 11. Évolution de la fonction  $TS^E$  avec la composition et la température: a, système méthanol (1) + *n*-hexane (2); b, système méthanol (1) + *n*-hexadécane (2). —, Prévisions du modèle DISQUAC; ·····, résultats déduits des mesures de Wolff et Höppel [61] et van Ness et Abbott [65].

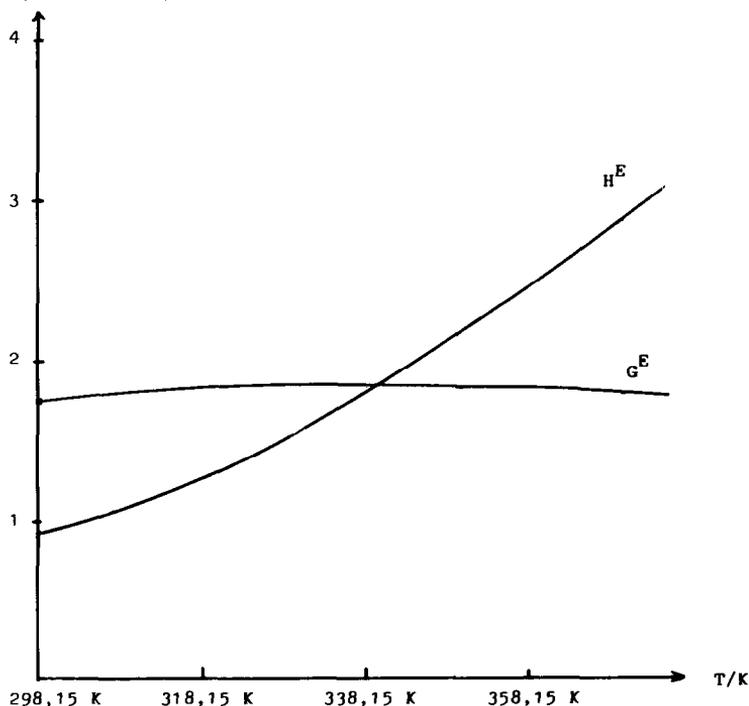
$H^E(x_1=0,5), G^E(x_1=0,5)/k J mol^{-1}$ 


Fig. 12. Système méthanol (1) + *n*-hexadécane (2): évolution de  $H^E(x_1=0,5)$  et  $G^E(x_1=0,5)$  avec la température. —, Prévisions du modèle DISQUAC.

#### LISTE DES SYMBOLES

$C$	coefficient d'interéchange
$C_p$	capacité calorifique d'interéchange
$g$	enthalpie libre d'interéchange
$G$	enthalpie libre molaire
$h$	enthalpie d'interéchange
$H$	enthalpie molaire
$i$	type de constituant ( $i = 1, 2$ )
$j$	type de constituant ( $j = i$ )
$m$	nombre d'atomes de carbone dans les alcanes normaux
$N$	quantité de matière (mol)
$P$	pression totale de vapeur
$q$	surface relative
$Q$	surface ( $m^2$ )
$Q_0$	surface molaire du méthane ( $m^2 mol^{-1}$ )
$r$	volume relatif
$R$	constante universelle des gaz ( $R = 8,3145 J K^{-1} mol^{-1}$ )
$s$	type de surface ( $s = a, h, \dots$ )

$S$	entropie molaire
$T$	température (K)
$T^0$	température de référence (K)
$T^C$	température critique supérieure de démixtion
$u$	énergie configurationnelle molaire du système ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$V_0$	volume molaire du méthane ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$x$	fraction molaire
$x_1^C$	fraction molaire correspondant à la température critique
$X$	solution du système d'équations quasi-chimiques, éqn. (21)
$x_i$	fraction molaire du constituant $i$ dans la phase liquide
$y_i$	fraction molaire du constituant $i$ dans la phase vapeur
$Z$	nombre de coordination du quasi-réseau

### *Lettres grecques*

$\alpha_s$	fraction de surface de type $s$ dans le système
$\Gamma$	facteur combinatoire, éqn. (18)
$\Delta\epsilon$	énergie d'interéchange molaire ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\epsilon$	énergie d'interaction molaire par unité de surface ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\eta$	facteur de Boltzmann
$\mu_i$	potentiel chimique du constituant $i$
$\xi$	fraction de surface
$\Omega$	fonction de partition molaire, éqn. (18)
$\phi$	fraction de volume

### *Indices inférieurs*

$i$	type de constituant ( $i = 1, 2$ ); grandeur molaire du constituant $i$
int	grandeur molaire interactionnelle
ss	grandeur de contact d'interéchange entre surfaces de type $s$
st	grandeur de contact entre deux surfaces de types $s$ et $t$
comb	grandeur combinatoire

### *Indices supérieurs*

E	grandeur d'excès d'un mélange
dis, d	grandeur interactionnelle dispersive
quac, qc	grandeur interactionnelle quasi-chimique

### RÉFÉRENCES

- 1 J.A. Barker, J. Chem. Phys., 20 (1952) 1526.
- 2 J.A. Barker et F. Smith, J. Chem. Phys., 22 (1953) 375.

- 3 I. Prigogine et R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, Longmans, Londres, 1954; voir aussi *Thermodynamique Chimique*, Desoer, Liège, 1950.
- 4 H.V. Kshiaian, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 16, (3) (1968) 165.
- 5 E. Neau, Thèse de spécialité, Université Aix-Marseille II, Marseille, 1972.
- 6 A. Pénéloux et E. Neau, *J. Chim. Phys.*, 69 (9) (1972) 1267.
- 7 E. Neau et A. Pénéloux, *J. Chim. Phys.*, 69, (9) (1972) 1322.
- 8 E. Neau, C. Blanc et D. Barès, *J. Chim. Phys.*, 70 (5) (1973) 843.
- 9 H. Renon et J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 14 (1968) 135.
- 10 H. Renon et J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Process Res. Dev.*, 8 (1969) 413.
- 11 J.M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New York, 1969.
- 12 H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen et C. Raimbault, *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-vapeur et Liquide-liquide*, Technip, Paris, 1971.
- 13 K.C. Chao, R.L. Robinson, M.L. Smith et C.M. Kuo, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, 63, (81) (1967) 121.
- 14 O. Redlich, E.L. Derr et G.J. Pierotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2283.
- 15 R.W. Raskell, H.B. Hollinger et H.C. van Ness, *J. Phys. Chem.*, 72 (13) (1968) 4534.
- 16 C.M. Kuo, R.L. Robinson et K.C. Chao, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9 (4) (1970) 564.
- 17 E.A. Guggenheim, *Proc. R. Soc. (London)*, A183 (1944) 1197.
- 18 A. Bellemans, *Rocz. Chem.*, 50 (1976) 1749.
- 19 A. Fredenslund, R.L. Jones et J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21 (6) (1975) 1086.
- 20 A. Fredenslund, J. Gmehling, M.L. Michelsen, P. Rasmussen et J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16 (4) (1977) 450.
- 21 S. Skjold-Jorgensen, B. Kolbe, J. Gmehling et P. Rasmussen, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 18 (1979) 714.
- 22 S. Skjold-Jorgensen, P. Rasmussen et A. Fredenslund, *Chem. Eng. Sci.*, 37 (1982) 99.
- 23 S. Skjold-Jorgensen, *Fluid Phase Equilibria*, 16 (1984) 1197.
- 24 D.S. Abrams et J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21 (1) (1975) 116.
- 25 J.P. Monfort et M. de Lourdes Rojas, *Fluid Phase Equilibria*, 2 (1978) 181.
- 26 E.A. Guggenheim, *Proc. R. Soc. (London)*, A183 (1944) 203.
- 27 E.A. Guggenheim, *Mixtures — The Theory of Equilibrium Properties for Some Simple Classes of Mixtures and Alloys*, Clarendon, Oxford, 1952.
- 28 K. Sühnel, F. Höppner, G. Hofmann et M. Salomon, *Chem. Tech.*, 29 (1977) 505.
- 29 V. Dohnal, R. Holub et J. Pick, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 44 (1979) 1698, 1841.
- 30 T. Nitta, E.A. Turek, R.A. Greenkorn et K.C. Chao, *AIChE J.*, 23 (1977) 144.
- 31 J. Vidal, *Chem. Eng. Sci.*, 33 (1978) 787.
- 32 M.J. Huron et J. Vidal, *Fluid Phase Equilibria*, 3 (1979) 255.
- 33 T.S.S.R. Murty, *Can J. Chem.*, 48 (1970) 184.
- 34 W.M. Bartzak, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83 (1979) 987.
- 35 S.A. Chen et E.B. Bagley, *Chem. Eng. Sci.*, 33 (1978) 153, 161.
- 36 C. Berro, Thèse Sciences physiques, Université Aix-Marseille II, Marseille, 1984.
- 37 C. Berro, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 1 (1987) 62; 2 (1987) 85.
- 38 I. Nagata et K. Miyazaki, *Thermochim. Acta*, 118 (1987) 237.
- 39 K. Tochigi, A. Nakamura et K. Kojima, *Netsu Sokutai*, 12 (3) (1985) 109.
- 40 A. Heintz, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 89 (1985) 172.
- 41 A. Heintz, E. Dolch et R.N. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, 27 (1986) 61.
- 42 A. Heintz, *Proc. 4th Int. IUPAC Workshop on Vapour-liquid Equilibria in 1-alkanol + n-alkane Mixtures — Applications*, Université de Thessalonique, Grèce, 24-26 octobre 1988.
- 43 M. Costas, M. Caceres Alonso et A. Heintz, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 91 (1987) 184.
- 44 C.G. Panayiotou, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 2960.
- 45 C.G. Panayiotou, *Proc. 4th Int. IUPAC Workshop on Vapour-liquid Equilibria in*

- 1-alkanol + *n*-alkane Mixtures — Applications, Université de Thessalonique, Grèce, 24–26 octobre 1988.
- 46 H.V. Kehiaian, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1) (1985) 15.
  - 47 R. Kéchavarz, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Proc. 4th Int. IUPAC Workshop on Vapour-liquid Equilibria in 1-alkanol + n-alkane Mixtures — Applications, Université de Thessalonique, Grèce, 24–26 octobre 1988.*
  - 48 H.V. Kehiaian, J.P.E. Grolier, M.R. Kéchavarz et G.C. Benson, *Fluid Phase Equilibria*, 5 (1981) 159.
  - 49 H.V. Kehiaian, J.P.E. Grolier, M.R. Kéchavarz, G.C. Benson, O. Kiyohara et Y.P. Handa, *Fluid Phase Equilibria*, 7 (1981) 95.
  - 50 H.V. Kehiaian et B. Marongiu, *Fluid Phase Equilibria*, 21 (1985) 197.
  - 51 H.V. Kehiaian, B. Marongiu, M.T. Tine, L. Lepori et E. Matteoli, *Proc. 4th Int. IUPAC Workshop on Vapour-liquid Equilibria in 1-alkanol + n-alkane Mixtures — Applications, Université de Thessalonique, Grèce, 24–26 octobre 1988.*
  - 52 R. Guieu, *Thèse Sciences physiques, Université Aix-Marseille II, Marseille, 1982.*
  - 53 M. Villamañan, *Thèse Doctorat, Universidad de Valladolid, Espagne, 1979.*
  - 54 M. Pintos Barral, *Thèse Doctorat, Universidad de Santiago de Compostela, Espagne, 1980.*
  - 55 R. Kéchavarz, *Thèse Sciences physiques, Université Aix-Marseille I, Marseille, 1985.*
  - 56 H.V. Kehiaian, *Conf. Proc. Soc. Chim. Ind., Paris, 5 décembre 1971.*
  - 57 H.V. Kehiaian, J.P.E. Grolier et G.C. Benson, *J. Chim. Phys.*, 75, (11–12) (1978) 1031.
  - 58 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (3) (1964) 441.
  - 59 A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, New York, 1968.*
  - 60 H.V. Kehiaian, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 908.
  - 61 H. Wolff et H.E. Höppel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72 (1968) 710.
  - 62 R.W. Kiser, G.D. Johnson et M. Shetlar, *J. Chem. Eng. Data*, 6 (1961) 338.
  - 63 G. Hradetzky et H.J. Bittrich, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 3 (1986) 216(a) et 217(b).
  - 64 C.G. Savini, D.R. Winterhalter et H.C. van Ness, *J. Chem. Eng. Data*, 10, (2) (1965) 171.
  - 65 H.C. van Ness et M.M. Abbott, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 1 (1976) 1.
  - 66 G.C. Benson, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 4 (1986) 263.
  - 67 P. Alessi, *Proc. 4th Int. IUPAC Workshop on Vapour-liquid Equilibria in 1-alkanol + n-alkane Mixtures — Applications, Université de Thessalonique, Grèce, 24–26 octobre 1988.*
  - 68 H.V. Kehiaian, *Proc. NPL Conference on Chemical Thermodynamic Data on Fluid and Fluid Mixtures, NPL, Teddington, Middlesex, 11–12 septembre 1978, IPC Science and Technology Press, Guildford, Surrey, p. 121.*
  - 69 H.V. Kehiaian, *Research project TOM-80 Status Report presented at the 6th Int. Conf. on Thermodynamics, IUPAC, Merseburg, 26–29 août 1980, Extended abstracts of main lectures, p. 51.*
  - 70 H.V. Kehiaian, *Fluid Phase Equilibria*, 13 (1983) 243.
  - 71 H.V. Kehiaian, R. Bravo, M. Pintos Barral, M.I. Paz Andrade, R. Guieu et J.P.E. Grolier, *Fluid Phase Equilibria*, 17 (1984) 187.
  - 72 J.M. Prausnitz, J.F. Anderson, E.A. Grens, C.A. Eckert, R. Hsieh et J.P. O'Connell, *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-liquid and Liquid-liquid Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1980.*
  - 73 F. Sarmiento, R. Bravo, M.I. Paz Andrade, R. Kéchavarz, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 68 (1983) 273.
  - 74 J. Fernandez, J.L. Legido, M.I. Paz Andrade et L. Pias, *Proc. 4th Int. IUPAC Workshop on Vapour-liquid Equilibria in 1-alkanol + n-alkane Mixtures — Applications, Université de Thessalonique, Grèce, 24–26 octobre 1988.*