

**PRESSIONS DE VAPEUR ET ENTHALPIES LIBRES D'EXCES DE SYSTEMES BINAIRES: HEXAMETHYLPHOSPHOROTRIAMIDE (HMPT) + *n*-HEXANE; *n*-HEPTANE; *n*-OCTANE: A 298,15 K; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K; 333,15 K**

MARIE-ANNIE MICHOU-SAUCET, JACQUES JOSE, CHRISTIAN MICHOU-SAUCET et J.C. MERLIN

*Laboratoire de Chimie Analytique I, Université de Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex (France)*

(Reçu le 4 novembre 1983)

**ABSTRACT**

The vapor pressures of the binary systems hexamethylphosphorotriamide (HMPT) + *n*-hexane, + *n*-heptane, + *n*-octane, have been measured with an isoteniscope of our design over the temperature range 298.15–333.15 K.

The vapor pressures, excess Gibbs free energies at 298.15, 303.15, 313.15, 323.15 and 333.15 K are reported for the three mixtures.

The excess Gibbs free energies for the three systems have been calculated and fitted to the Redlich–Kister equation.

The excess enthalpies at 298.15 K for the three systems have been calculated from the Gibbs–Helmholtz equation.

For the systems HMPT–*n*-hexane and HMPT–*n*-heptane, these excess enthalpies have been compared with the direct values measured with an isothermal calorimeter built by us.

For the system HMPT–*n*-octane, the excess enthalpies have been compared with those calculated by Kehiaian's Theory of molecular surface interaction.

**RESUME**

Les auteurs ont mesuré les pressions de vapeur des binaires hexaméthylphosphorotriamide (HMPT)+*n*-hexane, +*n*-heptane, +*n*-octane. Les mesures sont faites avec un isoténiscope construit par eux-mêmes.

Ils donnent les pressions de vapeur, les enthalpies libres d'excès à 298,15, 303,15, 313,15, 323,15 et 333,15 K, des trois systèmes.

Les enthalpies d'excès sont calculées à partir des  $G^E$  et comparées aux valeurs de la littérature.

**INTRODUCTION**

Les propriétés remarquables de l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) en tant que solvant sont bien connues [1,2]. Dans un travail précédent, nous

avons mesuré l'enthalpie d'excès ( $H^E$ ) de 17 systèmes HMPT–hydrocarbures [3]. La présente publication concerne les calculs de l'enthalpie libre d'excès ( $G^E$ ) de trois systèmes binaires, HMPT + *n*-hexane, HMPT + *n*-heptane, HMPT + *n*-octane, dans le domaine de température 298,15 – 333,15 K. Dans ce but, nous avons mesuré la pression de vapeur des mélanges liquides au moyen d'un isoténiscope.

L'enthalpie libre d'excès a été calculée par la méthode de Barker [4] en ajustant les données expérimentales d'équilibre liquide–vapeur à l'équation de Redlich–Kister. En appliquant la relation de Gibbs–Helmholtz aux résultats  $G^E = f(T)$  nous en avons déduit l'enthalpie d'excès. Ces valeurs sont comparées soit à celles mesurées directement au moyen d'un calorimètre isotherme [3], soit pour le système HMPT + *n*-octane, à celles calculées au moyen de la théorie de Kehiaian et coll. [5–7] dans l'approximation zéro.

## ISOTENISCOPE

### *Description*

Les tensions de vapeur des produits purs et des mélanges sont mesurées au moyen d'un isoténiscope construit au laboratoire [8]. Celui-ci a subi plusieurs modifications en vue de rendre sa manipulation plus aisée (entre autres, remplacement des manomètres au mercure par des capteurs de pression). Les appareils de ce type permettent de réaliser l'équilibre liquide–vapeur dans une cellule préalablement vidée d'air. La pression de vapeur est transmise sur une face d'un capteur différentiel, l'autre face est soumise à une contre-pression d'air sec. Les performances de l'appareil ne sont pas modifiées; les incertitudes sur la pression et la température sont respectivement  $\pm 10^{-2}$  Torr et  $\pm 10^{-3}$  K par rapport à l'échelle I.P.T.S. (International Practical Temperature Scale, 1968). La forme actuelle de l'appareil est indiquée dans la Fig. 1. Les pressions sont mesurées au moyen de deux capteurs.

(1) Une jauge de pression absolue (Texas Instrument, T.I.) permet de mesurer toute pression inférieure à 1000 Torr (à  $\pm 0,01$  Torr). On procède périodiquement au contrôle de la jauge T.I. au moyen d'un manomètre au mercure dont les dénivellations sont mesurées à l'aide d'un cathétomètre (Bouty type 7000) avec une précision de  $\pm 0,003$  Torr.

(2) Un capteur de pression différentielle (B) à variation d'inductance dont la gamme de mesure est de  $\pm 4$  Torr. La grande sensibilité de la membrane utilisée permet d'apprécier des fluctuations de pression de  $\pm 10^{-3}$  Torr. Cependant le capteur ne peut être étalonné qu'à  $10^{-2}$  Torr près. A cet effet, on réalise un vide poussé dans l'appareil ( $V_1$ ,  $V_7$  fermées, les autres vannes ouvertes). On introduit ensuite de l'air sec après avoir fermé  $V_2$  et  $V_4$ . La pression est alors mesurée au moyen du cathétomètre et comparée à l'indication de B. Nous avons vérifié que dans la gamme de température de travail,

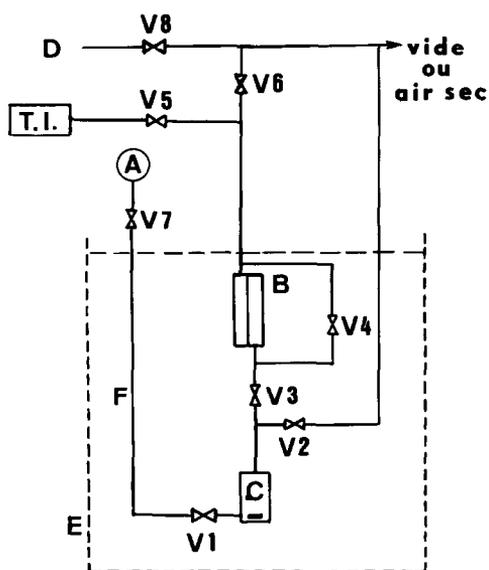


Fig. 1. Isoténiscope: A, Réserve de liquide dégazé (ampoule en verre de 100 cm<sup>3</sup> grossièrement graduée); B, capteur de pression différentielle à variation d'inductance (capteur "Validyne" modèle DP 15 TL équipé d'une membrane  $\pm 4$  Torr); C, cellule en acier inoxydable, de 120 cm<sup>3</sup>, contenant un agitateur magnétique enrobé de verre; D, manomètre au mercure (réalisé en tube de verre calibré,  $\phi = 20$  mm); E, bain thermostaté déjà décrit [8]; F, canalisation en acier inoxydable ( $\phi$  intérieur 1,6 mm); V<sub>1</sub>-V<sub>8</sub>, vannes en acier inoxydable, munies d'un clapet en "Kel-F" (vannes "HOKE" type 3252 G4S); T.I., jauge "Texas Instrument" (modèle 145-01) équipée d'un tube de bourdon en silice (gamme 0-1000 Torr). Volume mort entre les vannes V<sub>3</sub> et V<sub>4</sub>: 2 cm<sup>3</sup>. Les canalisations sont réalisées au moyen de tubes en acier inoxydable 1/4". Le système de pompage est constitué par un ensemble pompe primaire à palettes—pompe secondaire à diffusion d'huile. Un piège refroidi à l'azote liquide est intercalé entre l'isoténiscope et l'ensemble de pompage.

la courbe d'étalonnage de B ne subit pas de variation significative. Par contre, B présente une dérive du zéro très nette (environ 0,02 Torr °C<sup>-1</sup>) ainsi qu'une hysteresis en cas de pression sur une des faces de la membrane supérieure à 4 Torr.

Ces deux inconvénients nous ont conduit à prévoir:

(1) Une régulation de la température du capteur en l'immergeant dans le bain d'huile thermostaté.

(2) La possibilité d'un contrôle instantané du "zéro" du capteur différentiel B en introduisant un "by-pass" V<sub>3</sub>-V<sub>4</sub> dans le circuit de mesure de la pression.

Afin d'éviter tout point froid, l'ensemble V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>, B est légèrement surchauffé par rapport à la cellule C ( $\Delta t \sim 1^\circ\text{C}$ ). Le sens de circulation de l'huile du bain est tel que ce chauffage supplémentaire n'affecte pas l'homogénéité de la température du bain au voisinage de la cellule C.

### *Mode opératoire*

L'ampoule A (Fig. 1) contenant le liquide dégazé (corps pur ou mélange de composition connue) est adaptée à l'isoténiscope. Ce dernier est soumis à un vide secondaire pendant 12 h ( $V_7$  fermée, les autres vannes ouvertes). Après avoir fermé  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ , 30–100 cm<sup>3</sup> de liquide sont introduits par gravité dans la cellule C.

L'ensemble "cellule C-capteur B" est ensuite immergé dans le bain d'huile E se trouvant à température ambiante. On ferme les vannes  $V_1$  et  $V_7$  et on porte le bain à la température de travail dont la mesure est réalisée à  $\pm 10^{-3}$  K au moyen d'un thermomètre à résistance de platine étalonné par le N.B.S. Le chauffage du capteur est mis en route. Par une manoeuvre très lente de  $V_3$ , on applique la pression de vapeur sur une des faces de la membrane du capteur B. Une contre pression d'air sec est constamment ajustée de telle façon que B soit soumis à une pression différentielle inférieure à 4 Torr. La pression absolue de l'air est indiquée par la jauge T.I. (Fig. 1).

La pression de vapeur est mesurée après 30 min d'équilibre. On procède ensuite au contrôle du "zéro" du capteur différentiel en fermant  $V_3$  et en ouvrant  $V_4$ .

La première mesure étant réalisée, on élimine l'air et la faible quantité de vapeur due à la manoeuvre du "by-pass", tandis que l'on augmente la température du bain. Celle-ci est généralement ajustée à une valeur "ronde" telle que 298,15 K, 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K, 333,15 K.

Lorsque la température de travail choisie est atteinte, la vanne  $V_4$  est fermée. On transmet alors la pression de vapeur sur une des branches du capteur en procédant comme précédemment.

Une fois la dernière mesure faite, pour une composition donnée et à la température la plus élevée, le liquide est refoulé dans l'ampoule A en ouvrant  $V_1$  et  $V_7$  et en fermant  $V_3$ .

### DISPOSITIF DE PREPARATION DES MELANGES

Les deux principales difficultés de la méthode résident dans la préparation d'échantillons parfaitement dégazés et la mesure de leur composition. Concernant le dégazage, nous avons abandonné la méthode de Dunlop et coll. [9] consistant à piéger les vapeurs du composant pur sur un manchon refroidi à l'azote liquide au profit de la méthode simple suivante: 200 cm<sup>3</sup> de liquide sont placés dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> dont le col a été remplacé par un tube de verre de 25 cm de long et 12 mm de diamètre, muni d'une vanne "HOKE" en acier inoxydable. Le liquide est soumis à une succession de cristallisation par immersion dans l'azote liquide, de fusion et d'un début d'ébullition par immersion dans un bain d'eau chaude (la température de ce

dernier dépend du liquide dégazé). Ces opérations sont conduites sous vide primaire ( $10^{-2}$  Torr). Généralement quatre cycles sont suffisants pour obtenir un liquide parfaitement dégazé. La perte en liquide est modérée ( $< 10\%$ ).

Afin d'éviter la difficulté d'une analyse de la phase liquide du mélange, nous avons mis au point le dispositif (Fig. 2) permettant de préparer, par pesée, des mélanges de composition connue.

Le mode opératoire est le suivant: le liquide pur stocké en B ayant été préalablement dégazé, on réalise un vide primaire dans le dispositif porté à une température de  $40^{\circ}\text{C}$  environ pour favoriser la désorption de l'air ( $V_1$  fermé,  $V_2$  et  $V_3$  ouverts).

On introduit une certaine quantité du premier composant dans l'ampoule A préalablement tarée ( $V_2$  fermé). Ce composant est nécessairement le moins volatil des deux constituants du binaire étudié.

L'ensemble ampoule A–vanne  $V_3$  est à nouveau pesé.

Le second composant (dégazé et stocké dans un ballon B' identique à B) est introduit en procédant de la même façon que précédemment.

De  $30$  à  $100\text{ cm}^3$  d'un mélange liquide exempt de toute trace d'air sont ainsi préparés.

Ce mode de préparation conduit à une légère erreur sur la composition de la phase liquide par suite de la vaporisation du composant volatil (hydrocarbure). On peut vérifier que l'erreur sur la fraction molaire  $X$  de la phase liquide introduite dans la cellule C (Fig. 1) est de  $10^{-4}$  dans le cas le plus défavorable.

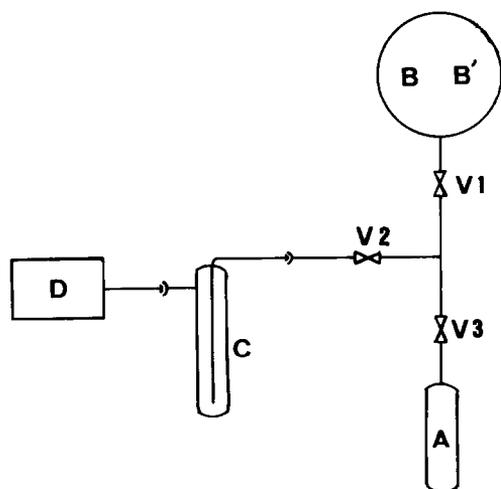


Fig. 2. Préparation des mélanges: A, Ampoule en verre de  $100\text{ cm}^3$  grossièrement graduée; B, B', réserve des composants du mélange, préalablement dégazés; C, piège à azote liquide; D, pompe à palettes (vide limite  $10^{-2}$  Torr);  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ , vannes en acier inoxydable identiques à celles de la Fig. 1.

## PRODUITS UTILISES

Le *n*-hexane, le *n*-heptane, le *n*-octane sont des produits Prolabo ou Fluka dont la pureté est de 99,5%.

Ces hydrocarbures ont été purifiés au moyen d'une colonne à rectifier de quarante plateaux théoriques environ. Pour obtenir une telle efficacité, il a été nécessaire de disposer en série deux colonnes adiabatiques, chacune ayant une hauteur de 1,30 m. Les produits de départ contenant des isomères difficiles à éliminer, les rectifications ont été conduites en éliminant une large fraction de tête (environ 30% du produit distillé) avec un taux de soutirage très faible (1/100). La fraction de coeur récupérée a une teneur minimale en hydrocarbures de 99,9%. La pureté des hydrocarbures bruts ou purifiés a été mesurée par CPG.

Le HMPT est purifié par double distillation sur colonne adiabatique sous pression réduite d'azote (0,2 Torr), la première étant réalisée sur sodium [10].

La pureté du produit ainsi obtenu, mesurée par la technique de Rossini et coll. [11], est de l'ordre de 99,98%.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### *Tension de vapeur des composés purs et des mélanges*

Les valeurs du Tableau 1 permettent de comparer les tensions de vapeur expérimentale ( $P_{\text{exp}}$ ) à celles fournies par la littérature.

On constate, un bon accord de nos résultats expérimentaux avec ceux de Rossini et coll. [12] dans le cas des hydrocarbures, et dans le cas de l'HMPT, avec ceux que nous avons déjà publiés [13,14].

Les pressions de vapeur expérimentales ont été ajustées par une méthode des moindres carrés à l'équation d'Antoine:

$$\log P_{\text{exp}} = A - B/(C + t) \quad (1)$$

$P_{\text{exp}}$ , exprimé en Torr (1 torr = 101325/760 Pa);  $t$ , exprimé en °C

Les valeurs des paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C$  pour chaque composé pur ainsi que l'écart type ( $\sigma$ ) sont indiqués dans le Tableau 1.

Les tensions de vapeur des systèmes HMPT (1)-*n*-hexane (2), HMPT (1)-*n*-heptane (2), HMPT (1)-*n*-octane (2) ont été mesurées à cinq températures comprises dans l'intervalle 298,15–333,15 K.

La phase vapeur occupant un volume non négligeable (20–90 cm<sup>3</sup>) il en résulte une évolution de la composition du liquide introduit dans C. Pour chacune des températures, nous avons procédé à une correction de la fraction molaire du liquide en admettant que la phase vapeur est uniquement constituée par l'hydrocarbure ( $P_{\text{HMPT}}$  à 60°C = 0,72 Torr). Cette hypothèse est confirmée par l'allure des courbes d'équilibre liquide-vapeur (Figs. 3–5).

TABLEAU 1

Pressions de vapeur des composés purs:  $P_{\text{exp}}$ , pression expérimentale;  $P_{\text{cal}}$ , pression calculée à partir de l'équation d'Antoine donnée par les auteurs [12-14];  $A, B, C$  constantes de lissage de  $(P_{\text{exp}}) = f(t^{\circ}\text{C})$ ;  $\delta P = P_{\text{cal}} - P_{\text{exp}}$

$t^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{exp}}(\text{Pa})$	$P_{\text{cal}}(\text{Pa})$	$\delta P(\text{Pa})$	$t^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{exp}}(\text{Pa})$	$P_{\text{cal}}(\text{Pa})$	$\delta P(\text{Pa})$
<i>n</i> -Hexane							
24,988	20150	20158	8	24,954	1848	1854	6
30,059	24995	24995	0	30,001	2460	2456	4
35,011	30600	30612	12	34,974	3198	3201	3
39,991	37233	37241	8	40,010	4140	4142	2
44,926	44886	44899	13	44,992	5295	5293	2
49,973	53970	53983	13	50,002	6699	6707	8
55,061	64541	64570	29	55,040	8419	8434	15
59,998	76334	76352	18	60,017	10471	10488	16
64,906	89567	89687	120	$A = 6,84492; B = 1346,686; C = 205,59; \sigma = 8$			
$A = 6,84250; B = 1153,116; C = 224,867; \sigma = 13$							
<i>n</i> -Heptane							
25,015	6089	6094	6	HMPT			
30,050	7796	7795	1	24,989	7	7	0
35,073	9872	9868	4	30,000	9	10	1
39,992	12324	12322	2	40,001	21	23	2
45,014	15327	15324	3	50,002	53	49	4
50,000	18874	18873	1	59,998	99	96	3
55,071	23145	23146	1	$A = 7,27443; B = 1921,043; C = 199,054; \sigma = 4$			
60,015	28031	28048	17				
64,920	33631	33688	57				
$A = 6,77915; B = 1204,713; C = 210,304; \sigma = 7$							

Les calculs de  $G^E$  nécessitent la connaissance des volumes molaires des constituants à l'état liquide, et des seconds coefficients du viriel. Pour les hydrocarbures, ces grandeurs ont été calculées à partir des données de la littérature [15–17] en admettant une variation linéaire en fonction de la température (Tableau 2). Nous avons procédé de manière identique pour le calcul du volume molaire de l'HMPT [14].

Le second coefficient du viriel ( $B$ ) de l'HMPT n'est pas connu et les diverses corrélations permettant son calcul [18,19] nécessitent la donnée des paramètres critiques. Ces derniers ne peuvent être mesurés en raison de la dégradation thermique du produit. Nous avons essayé, malgré la très faible tension de vapeur de l'HMPT de mesurer directement le coefficient  $B$ .

A cet effet nous avons réalisé un appareil type Burnett [20] permettant de réaliser deux détente successives d'une vapeur non saturante de l'HMPT. Le

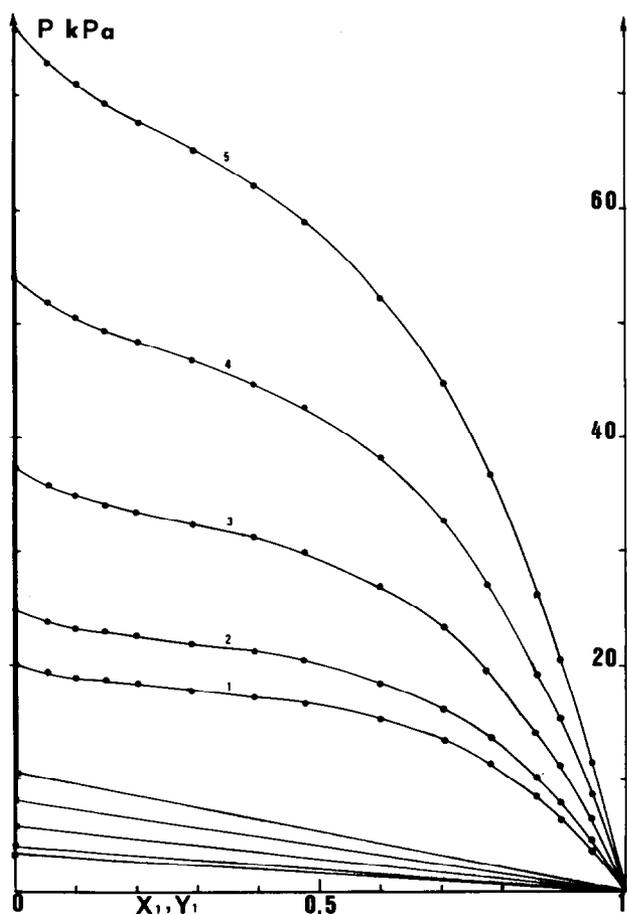


Fig. 3. Diagrammes isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système HMPT (1) + *n*-hexane (2).  $P$  = tension de vapeur (kPa);  $X_1$  = fraction molaire du liquide;  $Y_1$  = fraction molaire de la vapeur. (1)  $T = 298,15$  K, (2)  $T = 303,15$  K, (3)  $T = 313,15$  K, (4)  $T = 323,15$  K, (5)  $T = 333,15$  K.

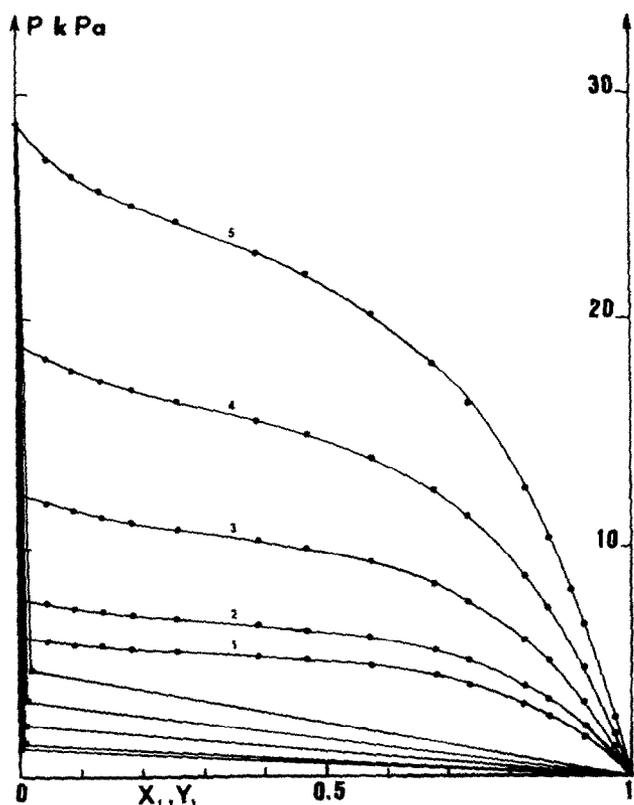


Fig. 4. Diagrammes isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système HMPT (1) + *n*-heptane (2).  $P$  = tension de vapeur (kPa);  $X_1$  = fraction molaire du liquide;  $Y_1$  = fraction molaire de la vapeur. (1)  $T = 298,15$  K, (2)  $T = 303,15$  K, (3)  $T = 313,15$  K, (4)  $T = 323,15$  K, (5)  $T = 333,15$  K.

capteur de pression différentielle et les vannes utilisées dans le présent appareil sont analogues à ceux indiqués précédemment (Fig. 1). En raison du phénomène d'adsorption de la vapeur (certainement sur les sièges en Kel F des vannes) il ne nous est pas possible de donner des valeurs précises du coefficient  $B$  relatif au HMPT. Les valeurs fournies dans le Tableau 2 sont donc très approximatives. Les mesures ont été faites à 298,15 et 333,15 K, pour les températures intermédiaires (303,15 – 313,15 – 323,15 K) nous avons supposé une variation linéaire de  $B$ .

Les seconds coefficients du viriel croisés  $B_{12}$  sont calculés par combinaison linéaire des coefficients  $B_{11}$  et  $B_{22}$  relatifs aux constituants purs. L'enthalpie libre d'excès  $G^E$  a été représentée par la relation de Redlich-Kister:

$$G^E/RT = X_1 X_2 [A_0 + A_1(2X_1 - 1) + A_2(2X_1 - 1)^2 + \dots] \quad (2)$$

$X_1$  et  $X_2$  fractions molaires des composants 1 et 2. Les Tableaux 3–5 donnent les fractions molaires  $X_1$  et  $Y_1$  en HMPT respectivement dans la phase

TABLEAU 2  
 Valeur du second coefficient du viriel  $B_{ii}$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) et du volume molaire  $V(L)$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) à l'état liquide

$T(\text{K})$	HMPT		<i>n</i> -Hexane		<i>n</i> -Pentane		<i>n</i> -Octane	
	$B \times 10^{-3}$	$V(L) \times 10^3$						
298,15	-6,90	0,175	-1,91	0,131	-2,24	0,147	-3,56	0,163
303,15	-6,62	0,176	-1,83	0,132	-2,19	0,148	-3,46	0,164
313,15	-6,03	0,178	-1,66	0,134	-2,09	0,150	-3,27	0,166
323,15	-5,44	0,179	-1,50	0,136	-1,99	0,152	-3,08	0,168
333,15	-4,85	0,180	-1,33	0,138	-1,89	0,154	-2,89	0,170

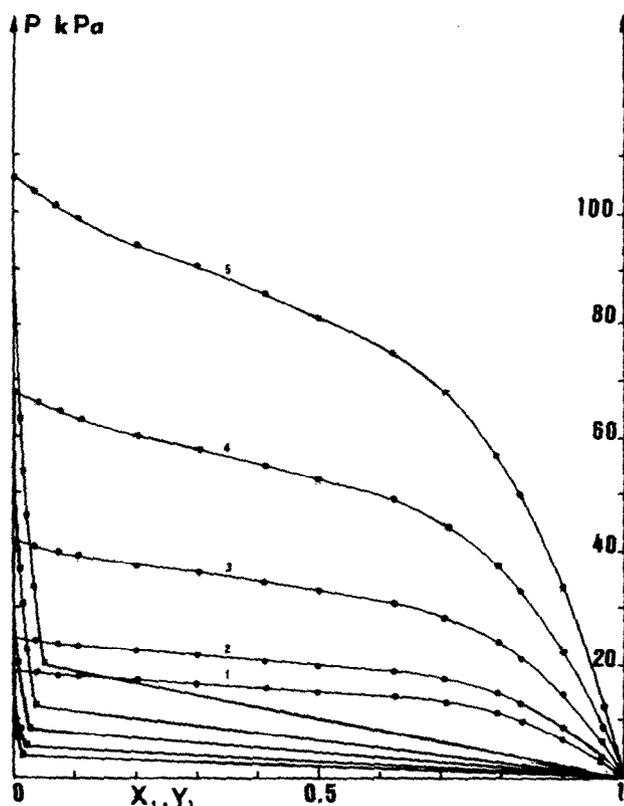


Fig. 5. Diagrammes isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système HMPT (1) + *n*-octane (2).  $P$  = tension de vapeur (kPa);  $X_1$  = fraction molaire du liquide;  $Y_1$  = fraction molaire de la vapeur. (1)  $T = 298,15$  K, (2)  $T = 303,15$  K, (3)  $T = 313,15$  K, (4)  $T = 323,15$  K, (5)  $T = 333,15$  K.

liquide et la phase vapeur, les valeurs expérimentales ( $P_{\text{exp}}$ ) de la tension de vapeur du mélange, la pression résiduelle  $\delta P$ , les coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  des deux constituants et l'enthalpie libre d'excès  $G^E$ . La pression résiduelle est définie par la relation:

$$\delta P = P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}} \quad (3)$$

$P_{\text{cal}}$  étant la pression de vapeur du mélange calculée à partir des valeurs lissées.

Les paramètres  $A_i$  de l'équation de Redlich-Kister aux diverses températures sont fournies dans le Tableau 6.

#### Test de cohérence des résultats

La cohérence de nos résultats expérimentaux ne peut être contrôlée au moyen des méthodes dérivées de l'équation de Gibbs-Duhem puisque celle-ci est déjà utilisée dans la méthode de Barker [4].

Les enthalpies d'excès ( $H_{\text{exp}}^E$ ) des systèmes HMPT-*n*-hexane et

TABLEAU 3

Pression de vapeur, coefficients d'activité et enthalpie libre d'excès

$X_1$	$P_{\text{exp}}(\text{Pa})$	$\delta P(\text{Pa})$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )
HMPT (1)– <i>n</i> -Hexane (2) à 298,15 K						
0,0000	20156	0	0,00000	10,9340	1,0000	0,0
0,0511	19353	–6	0,00012	6,6110	1,0270	269,0
0,1006	18898	1	0,00017	4,5773	1,0434	474,0
0,1491	18601	12	0,00020	3,4710	1,0850	632,1
0,2037	18309	3	0,00021	2,7287	1,1421	769,1
0,2936	17813	–35	0,00024	2,0432	1,2557	918,7
0,3968	17265	37	0,00026	1,6153	1,4201	996,1
0,4798	16605	12	0,00028	1,4006	1,5868	996,1
0,6001	15145	–72	0,00033	1,2030	1,8951	908,7
0,7070	13279	123	0,00041	1,1005	2,2397	753,6
0,7741	11172	–108	0,00050	1,0597	2,4947	623,1
0,8575	8285	79	0,00073	1,0257	2,8832	427,9
0,8958	6411	–57	0,00095	1,0147	3,1123	325,7
0,9471	3724	18	0,00173	1,0043	3,5166	175,0
1,0000	7	0	1,00000	1,0000	4,1480	0,0
HMPT (1)– <i>n</i> -Hexane (2) à 303,15 K						
0,0000	24935	0	0,00000	10,0220	1,0000	0,0
0,0511	23931	4	0,00014	6,2810	1,0119	264,9
0,1007	23351	29	0,00021	4,4218	1,0411	468,7
0,1492	22939	23	0,00024	3,3786	1,0816	626,1
0,2038	22549	–4	0,00026	2,6644	1,1378	762,4
0,2938	21917	–55	0,00029	1,9987	1,2503	910,4
0,3970	21184	27	0,00032	1,5871	1,4108	985,3
0,4801	20353	51	0,00035	1,3822	1,5712	983,8
0,6005	18432	–99	0,00041	1,1918	1,8687	895,2
0,7073	16143	128	0,00052	1,0906	2,2083	739,1
0,7745	13599	–95	0,00063	1,0501	2,4600	607,1
0,8578	9871	1	0,00093	1,0186	2,8137	410,7
0,8960	7717	47	0,00124	1,0098	2,9937	309,5
0,9472	4201	–32	0,00233	1,0025	3,2595	163,3
1,0000	9	1	1,00000	1,0000	3,5789	0,0
HMPT (1)– <i>n</i> -Hexane (2) à 313,15 K						
0,0000	37245	0	0,00000	9,3034	1,0000	0,0
0,0512	35721	–3	0,00021	5,8463	1,0118	264,3
0,1010	34814	29	0,00030	4,1529	1,0403	466,9
0,1493	34100	–20	0,00035	3,2153	1,0788	622,1
0,2040	33461	–21	0,00039	2,5673	1,1319	757,5
0,2943	32424	–20	0,00044	1,9549	1,2370	905,8
0,3975	31144	59	0,00050	1,5670	1,3905	982,0
0,4807	29809	76	0,00055	1,3698	1,5445	981,5
0,6012	26688	–266	0,00065	1,1872	1,8263	894,0
0,7080	23347	319	0,00082	1,0924	2,1366	740,1
0,7754	19429	–133	0,00101	1,0544	2,3648	610,3

TABLEAU 3 (continué)

$X_1$	$P_{\text{exp}}(\text{Pa})$	$\delta P(\text{Pa})$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )
0,8585	14028	-21	0,00149	1,0232	2,7048	417,8
0,8966	10946	-50	0,00196	1,0132	2,9018	317,5
0,9476	6297	78	0,00358	1,0038	3,2435	170,0
1,0000	23	0	1,00000	1,0000	3,7628	0,0
HMPT(1)- <i>n</i> -Hexane (2) à 323,15 K						
0,0000	54018	0	0,00000	8,4059	1,0000	0,0
0,0512	51728	-33	0,00029	5,4457	1,0110	261,1
0,1012	50304	0	0,00043	3,9412	1,0380	463,0
0,1496	49213	-32	0,00050	3,0898	1,0746	617,9
0,2042	48233	9	0,00057	2,4917	1,1252	753,1
0,2948	46595	12	0,00065	1,9125	1,2276	902,2
0,3981	44524	40	0,00074	1,5419	1,3752	978,3
0,4815	42474	65	0,00081	1,3526	1,5236	977,4
0,6022	37910	-267	0,00098	1,1782	1,7921	888,9
0,7088	32768	397	0,00124	1,0883	2,0827	735,1
0,7766	27074	-237	0,00154	1,0519	2,2968	604,7
0,8594	19518	42	0,00228	1,0222	2,6130	413,6
0,8973	15227	-69	0,00300	1,0127	2,7962	314,1
0,9480	8630	74	0,00550	1,0037	3,1143	168,1
1,0000	48	0	1,00000	1,0000	3,5950	0,0
HMPT(1)- <i>n</i> -Hexane (2) à 333,15 K						
0,0000	76292	0	0,00000	7,8232	1,0000	0,0
0,0513	73014	-51	0,00039	5,1101	1,0108	260,1
0,1017	71014	88	0,00058	3,7262	1,0373	461,6
0,1500	69240	-100	0,00070	2,9504	1,0725	614,2
0,2046	67724	-36	0,00079	2,4017	1,1208	747,8
0,2955	65191	16	0,00092	1,8641	1,2187	895,7
0,3989	62005	65	0,00105	1,5157	1,3596	970,9
0,4825	58920	94	0,00117	1,3351	1,5021	969,4
0,6034	52213	-409	0,00142	1,1682	1,7586	880,0
0,7099	44810	545	0,00181	1,0831	2,0305	726,1
0,7780	36789	-257	0,00227	1,0489	2,2282	595,7
0,8605	26124	-39	0,00339	1,0213	2,5160	406,7
0,8982	20269	-59	0,00447	1,0123	2,6841	308,7
0,9485	11528	121	0,00820	1,0036	2,9802	165,3
1,0000	96	0	1,00000	1,0000	3,4382	0,0

HMPT-*n*-heptane ayant déjà été mesurées [3,14] nous pouvons les comparer à celles calculées ( $H_{\text{cal}}^E$ ) à partir de la relation:

$$\left( \frac{\partial \frac{G^E}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{P, X} = H^E \quad (4)$$

TABLEAU 4

Pression de vapeur, coefficients d'activité et enthalpie libre d'excès

$X_1$	$P_{\text{exp}}$ (Pa)	$\delta P$ (Pa)	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J mol <sup>-1</sup> )
HMPT (1)- <i>n</i> -Heptane (2) à 298,15 K						
0,0000	6094	0	0,00000	11,8430	1,0000	0,0
0,0443	5907	22	0,00038	7,4127	1,0103	244,2
0,0878	5761	3	0,00054	5,2062	1,0355	438,0
0,1355	5759	97	0,00063	3,8700	1,0745	608,5
0,1866	5536	-43	0,00069	3,0397	1,1251	752,0
0,2656	5409	-40	0,00076	2,3159	1,2172	910,8
0,3877	5218	-10	0,00087	1,7346	1,3987	1038,6
0,4669	5078	24	0,00094	1,5035	1,5559	1056,2
0,5797	4777	11	0,00105	1,2768	1,8613	998,4
0,6780	4349	-18	0,00120	1,1484	2,2267	871,5
0,7365	4000	4	0,00136	1,0955	2,4951	763,7
0,8263	3149	-20	0,00183	1,0406	2,9966	554,1
0,8678	2680	42	0,00226	1,0239	3,2781	439,9
0,9247	1715	-4	0,00363	1,0082	3,7480	265,3
0,9741	655	-25	0,00958	1,0011	4,2880	96,0
1,0000	7	0	1,00000	1,0000	4,6516	0,0
HMPT (1)- <i>n</i> -Heptane (2) à 303,15						
0,0000	7783	0	0,00000	9,9479	1,0000	0,0
0,0443	7538	35	0,00042	6,7545	1,0085	233,8
0,0879	7354	37	0,00063	4,9744	1,0304	424,3
0,1356	7169	-1	0,00075	3,8038	1,0655	594,9
0,1866	7041	-7	0,00083	3,0265	1,1131	740,5
0,2657	6869	-13	0,00093	2,3089	1,2039	903,9
0,3878	6605	-6	0,00105	1,7193	1,3874	1034,9
0,4671	6415	13	0,00114	1,4897	1,5438	1052,5
0,5798	6017	5	0,00128	1,2700	1,8388	994,4
0,6781	5470	-10	0,00148	1,1457	2,1888	868,1
0,7365	5020	4	0,00167	1,0938	2,4479	761,1
0,8264	3941	-26	0,00225	1,0391	2,9397	551,8
0,8680	3333	34	0,00279	1,0225	3,2150	437,2
0,9248	2137	-2	0,00450	1,0074	3,6578	262,9
0,9741	820	-17	0,01198	1,0009	4,1301	94,8
1,0000	9	-1	1,00000	1,0000	4,4245	0,0
HMPT (1)- <i>n</i> -Heptane (2) à 313,15 K						
0,0000	12336	0	0,00000	9,2989	1,0000	0,0
0,0443	11932	40	0,00056	6,3130	1,0085	233,6
0,0879	11762	169	0,00084	4,6703	1,0300	423,0
0,1357	11324	-24	0,00102	3,5970	1,0642	592,3
0,1867	11100	-35	0,00115	2,8889	1,1097	736,1
0,2658	10800	-29	0,00130	2,2336	1,1957	897,8
0,3880	10327	-5	0,00150	1,6865	1,3689	1028,3
0,4674	9990	22	0,00163	1,4687	1,5177	1046,3
0,5801	9335	26	0,00185	1,2582	1,7985	988,6

TABLEAU 4 (continu )

$X_1$	$P_{\text{exp}}$ (Pa)	$\delta P$ (Pa)	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J mol <sup>-1</sup> )
0,6785	8399	-33	0,00216	1,1391	2,1286	862,4
0,7369	7677	-1	0,00246	1,0897	2,3693	755,8
0,8268	5973	-40	0,00334	1,0379	2,8201	547,7
0,8684	5049	72	0,00416	1,0221	3,0724	433,9
0,9250	3212	-7	0,00673	1,0074	3,4830	261,5
0,9742	1223	-41	0,01785	1,0009	3,9379	94,4
1,0000	23	0	1,00000	1,0000	4,2323	0,0
HMPT (1)- <i>n</i> -Heptane (2) � 323,15 K						
0,0000	18890	0	0,00000	8,1514	1,0000	0,0
0,0443	18282	88	0,00071	5,7695	1,0076	228,1
0,0880	17773	73	0,00110	4,3820	1,0273	415,2
0,1358	17281	-7	0,00136	3,4378	1,0589	583,5
0,1868	16913	-14	0,00155	2,7924	1,1019	727,5
0,2659	16404	-19	0,00177	2,1773	1,1845	889,8
0,3883	15600	-19	0,00206	1,6535	1,3525	1020,9
0,4679	15044	24	0,00225	1,4453	1,4955	1038,5
0,5805	13959	25	0,00259	1,2458	1,7607	980,5
0,6790	12502	-25	0,00306	1,1326	2,0700	854,6
0,7374	11352	-2	0,00350	1,0854	2,2947	748,5
0,8272	8778	-54	0,00480	1,0358	2,7144	541,7
0,8689	7362	85	0,00600	1,0206	2,9480	428,3
0,9253	4666	-10	0,00976	1,0068	3,3191	257,6
0,9744	1778	-42	0,02611	1,0008	3,7162	92,5
1,0000	48	0	1,00000	1,0000	3,9625	0,0
HMPT (1)- <i>n</i> -Heptane (2) � 333,15 K						
0,0000	28050	0	0,00000	7,5322	1,0000	0,0
0,0443	27111	108	0,00091	5,4193	1,0073	227,1
0,0882	26359	111	0,00142	4,1613	1,0262	413,6
0,1360	25571	-39	0,00178	3,2926	1,0568	581,1
0,1868	24987	-59	0,00204	2,6931	1,0983	723,7
0,2660	24279	30	0,00235	2,1134	1,1784	885,0
0,3888	23357	1	0,00277	1,6182	1,3403	1014,2
0,4686	21955	-22	0,00306	1,4220	1,4766	1030,6
0,5811	20278	42	0,00356	1,2341	1,7261	971,9
0,6797	18041	-22	0,00424	1,1263	2,0169	846,3
0,7380	16319	9	0,00487	1,0812	2,2278	740,8
0,8276	12518	-92	0,00670	1,0335	2,6198	535,5
0,8696	10448	119	0,00844	1,0189	2,8372	421,8
0,9256	6579	-22	0,01377	1,0061	3,1693	253,3
0,9745	2521	-37	0,03691	1,0007	3,5105	90,6
1,0000	96	0	1,00000	1,0000	3,7133	0,0

A titre d'exemple, nous avons porté sur la Fig. 6 la grandeur  $G^E/T$  en fonction de  $1/T$  pour  $X_1 = 0,5$ , dans le cas du système HMPT-*n*-heptane. On peut constater que la courbe est proche d'une droite. Il en est de même

TABLEAU 5

Pression de vapeur, coefficients d'activité et enthalpie libre d'excès

$X_1$	$P_{\text{exp}}(\text{Pa})$	$\delta P(\text{Pa})$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )
HMPT (1)- <i>n</i> -Octane (2) à 298,15 K						
0,0000	1856	0	0,00000	17,8340	1,0000	0,0
0,0364	1825	15	0,00131	9,7007	1,0108	230,8
0,0712	1788	-11	0,00168	6,3038	1,0355	405,4
0,1045	1777	13	0,00183	4,6380	1,0663	540,0
0,2035	1740	87	0,00215	2,7354	1,1688	815,7
0,2991	1629	-25	0,00258	2,1324	1,2689	975,3
0,4092	1580	19	0,00305	1,7384	1,4195	1074,0
0,5081	1499	-2	0,00333	1,4677	1,6393	1086,0
0,6211	1435	0	0,00360	1,2425	2,0345	1001,5
0,7067	1320	-11	0,00403	1,1336	2,4374	867,4
0,7926	1143	14	0,00501	1,0669	2,9199	678,2
0,8987	700	-9	0,00863	1,0200	3,7464	375,8
0,9656	315	5	0,02083	1,0030	4,7562	140,2
1,0000	7	0	1,00000	1,0000	5,6975	0,0
HMPT(1)- <i>n</i> -Octane (2) à 303,15 K						
0,0000	2452	0	0,00000	12,6460	1,0000	0,0
0,0364	2430	46	0,00134	8,1564	1,0079	211,6
0,0713	2365	23	0,00192	5,8717	1,0267	379,7
0,1045	2310	-2	0,00222	4,5852	1,0513	514,0
0,2036	2226	-15	0,00275	2,8195	1,1454	804,4
0,2993	2160	-3	0,00317	2,1389	1,2554	975,2
0,4094	2078	14	0,00362	1,7042	1,4215	1073,7
0,5082	1979	-4	0,00396	1,4414	1,6385	1080,4
0,6212	1864	-3	0,00440	1,2343	2,0034	993,1
0,7074	1708	-8	0,00500	1,1307	2,3821	859,2
0,7928	1475	17	0,00620	1,0642	2,8562	672,5
0,8989	903	-15	0,01065	1,0169	3,6712	369,3
0,9658	397	11	0,02666	1,0022	4,4987	135,1
1,0000	11	0	1,00000	1,0000	5,1371	0,0
HMPT (1)- <i>n</i> -Octane (2) à 313,15 K						
0,0000	4165	27	0,00000	10,3080	1,0000	0,0
0,0364	4070	50	0,00147	7,0946	1,0067	202,5
0,0713	3964	24	0,00221	5,3379	1,0230	365,8
0,1046	3864	-16	0,00264	4,2900	1,0446	498,4
0,2036	3720	-16	0,00343	2,7497	1,1303	790,1
0,2993	3597	2	0,00400	2,1021	1,2358	965,3
0,4094	3456	24	0,00457	1,6759	1,3990	1066,6
0,5083	3269	-19	0,00501	1,4204	1,6095	1073,8
0,6213	3074	-32	0,00563	1,2224	1,9554	986,0
0,7075	2808	0	0,00646	1,1238	2,3087	852,2
0,7929	2385	17	0,00810	1,0605	2,7469	660,1
0,8989	1449	-25	0,01407	1,0156	3,4857	364,9
0,9658	636	21	0,03553	1,0020	4,2068	133,0
1,0000	23	0	1,00000	1,0000	4,7427	0,0

TABLEAU 5 (continuè)

$X_1$	$P_{\text{exp}}(\text{Pa})$	$\delta P(\text{Pa})$	$Y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )
HMPT (1)– <i>n</i> -Octane (2) à 323,15 K						
0,0000	6703	0	0,00000	8,8659	1,0000	0,0
0,0365	6577	69	0,00174	6,3625	1,0060	196,9
0,0713	6401	33	0,00269	4,9336	1,0205	356,5
0,1046	6242	–18	0,00328	4,0448	1,0402	487,4
0,2037	5973	–27	0,00440	2,6692	1,1199	779,6
0,2994	5763	5	0,00519	2,0577	1,2213	956,7
0,4095	5522	37	0,00597	1,6470	1,3795	1059,4
0,5083	5204	–34	0,00660	1,4021	1,5812	1066,9
0,6214	4870	3	0,00751	1,2132	1,9075	979,5
0,7077	4406	–4	0,00870	1,1191	2,2374	846,5
0,7931	3720	24	0,01099	1,0584	2,6451	661,7
0,8990	2254	–33	0,01922	1,0150	3,3318	362,6
0,9659	983	29	0,04857	1,0019	3,9954	131,9
1,0000	48	0	1,00000	1,0000	4,4789	0,0
HMPT (1)– <i>n</i> -Octane (2) à 333,15 K						
0,0000	10470	0	0,00000	8,3366	1,0000	0,0
0,0366	10274	108	0,00210	5,9632	1,0061	197,1
0,0713	9994	45	0,00324	4,6322	1,0205	355,0
0,1046	9751	–28	0,00398	3,8091	1,0398	484,3
0,2038	9299	–48	0,00543	2,5498	1,1166	771,6
0,2994	8949	18	0,00652	1,9951	1,2116	945,3
0,4096	8505	53	0,00763	1,6160	1,3599	1047,2
0,5084	7965	–62	0,00854	1,3847	1,5503	1055,4
0,6216	7433	16	0,00981	1,2033	1,8599	969,1
0,7079	6679	–72	0,01145	1,1130	2,1705	836,9
0,7934	5594	30	0,01459	1,0550	2,5484	653,1
0,8991	3362	–47	0,02583	1,0142	3,1687	357,5
0,9660	1463	43	0,06559	1,0018	3,7650	129,8
1,0000	96	0	1,00000	1,0000	4,2007	0,0

pour toutes les compositions et pour les trois systèmes étudiés (exception faite de 4 mesures à 30°C relatives au système HMPT–*n*-hexane certainement entachées d'une erreur expérimentale.

Nous avons donc admis que l'enthalpie d'excès  $H^E$  est indépendante de la température dans le domaine 298,15 – 333,15 K. Dans le cas du système HMPT–*n*-octane, les enthalpies d'excès n'ayant pas été mesurées directement, elles peuvent être estimées en utilisant la théorie de Kehiaian et coll. [5–7].  $H^E$  est calculé par la relation suivante:

$$H^E = \frac{q_1 q_2 X_1 X_2}{q_1 X_1 + q_2 X_2} h_{H^E} \quad (5)$$

$q_1$  et  $q_2$  représentent respectivement les surfaces de la molécule d'HIMPT et

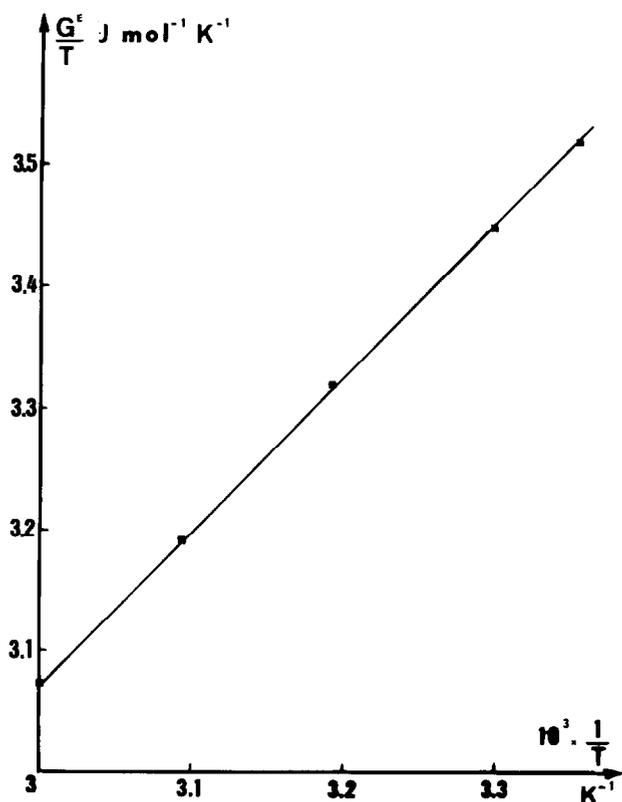


Fig. 6.  $G^E/T$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) en fonction de  $1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ) du système HMPT (1)+ *n*-heptane (2) pour une fraction molaire du liquide  $X_1 = 0,5$ .

TABLEAU 6

Valeur des paramètres de l'équation de Redlich-Kister aux différentes températures

$T$ (K)	$A$ (1)	$A$ (2)	$A$ (3)	$A$ (4)	$A$ (5)
HMPT (1)- <i>n</i> -Hexane (2)					
298,15	1,59492	-0,36638	0,16527	-0,11832	0,14734
303,15	1,54884	-0,36766	0,16391	-0,14735	0,07755
313,15	1,49668	-0,34525	0,14929	-0,10775	0,13253
323,15	1,44451	-0,33602	0,13881	-0,08949	0,12218
333,15	1,39009	-0,32532	0,12221	-0,08548	0,13339
HMPT (1)- <i>n</i> -Heptane (2)					
298,15	1,69300	-0,27216	0,16287	-0,19512	0,14862
303,15	1,65898	-0,27070	0,15859	-0,13440	0,07472
313,15	1,59686	-0,25703	0,14090	-0,13658	0,09862
323,15	1,53578	-0,25025	0,13285	-0,11049	0,06904
333,15	1,47815	-0,24559	0,13687	-0,10827	0,05085
HMPT (1)- <i>n</i> -Octane (2)					
298,15	1,75552	-0,16725	0,09904	-0,40339	0,45613
303,15	1,71838	-0,20446	0,14062	-0,24611	0,22803
313,15	1,65342	-0,19873	0,10965	-0,18968	0,18188
323,15	1,59201	-0,19082	0,09593	-0,15105	0,15345
333,15	1,52745	-0,17740	0,08299	-0,16535	0,16761

de *n*-octane (l'aire de  $\text{CH}_4$  étant prise comme unité d'aire).  $h_{H.a}$  est le paramètre d'interaction entre la surface HMPT et la surface aliphatique. En principe ce terme est indépendant de la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure.

La méthode de Bondi [21] permet de calculer  $q_2$  qui, dans ces conditions, est égale à 4,2553 unités d'aire.

$q_1$  et  $h_{H.a}$  ont été calculés en ajustant  $q_2 X_1 X_2 / H^E$  en fonction de  $X_2$  aux  $H^E$  expérimentaux relatifs au système HMPT-*n*-heptane. L'ajustement n'est acceptable que dans le domaine  $0,3 < X_2 < 0,7$ ;  $q_1 = 5,66$ ;  $h_{H.a} = 1100 \text{ J mol}^{-1}$ .

## DISCUSSION

L'examen des Tableaux 3-5 montre un enrichissement progressif de la phase liquide en HMPT lorsque la température d'équilibre croît. Cette évolution résulte de la correction apportée à la composition de la phase liquide. Elle est de l'ordre de 0,5% en moyenne dans le cas du système

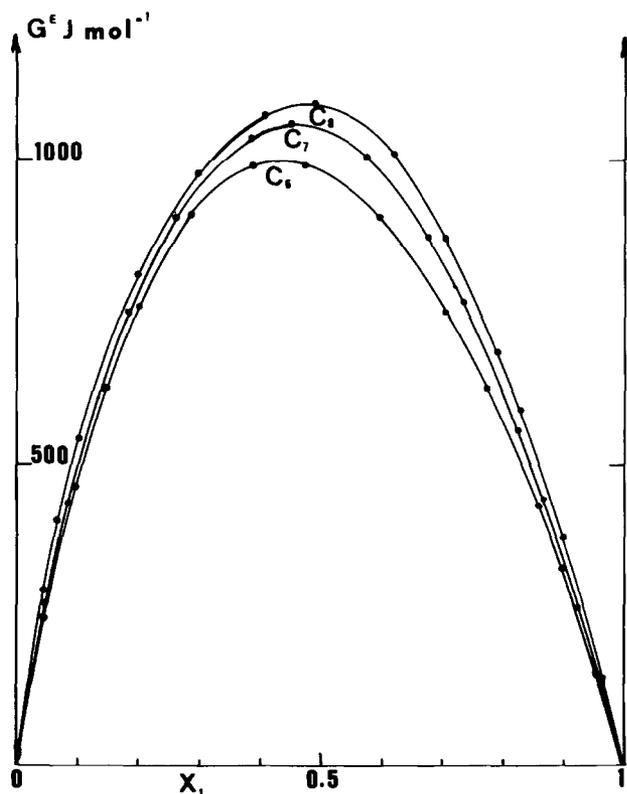


Fig. 7. Enthalpies libres d'excès  $G^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) en fonction de la fraction molaire du liquide  $X_1$  des systèmes HMPT (1) + *n*-hexane (2), + *n*-heptane (2), + *n*-octane (2) à 298,15 K.

HMPT-*n*-hexane (variation calculée entre les deux températures extrêmes 25–60°C). Pour les binaires HMPT-*n*-heptane et HMPT-*n*-octane, la correction est plus faible (respectivement 0,3 et 0,1% en moyenne).

Les Figs. 3–5 représentent les diagrammes isothermes d'équilibre liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur des trois binaires. On constate que la teneur de la phase vapeur en HMPT est toujours faible.

L'énergie libre d'excès des systèmes HMPT-hydrocarbures est positive, et de l'ordre de 1000 J mol<sup>-1</sup> (Fig. 7).  $G^E$  augmente lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée croît. Cette évolution est analogue à celle des  $H^E$  [3,10], et peut être interprétée de la même façon (interaction entre le groupe  $P=0$  de l'HMPT et les groupements  $-CH_3$  et  $-CH_2$  des alcanes). L'influence de la température sur  $G^E$  est montrée sur la Fig. 8 dans laquelle nous avons porté  $G^E = f(X)$  aux deux températures extrêmes (25–60°C) dans le cas du système HMPT-*n*-hexane.

La relation (4) permet le calcul de  $H_{cal}^E$  des trois systèmes. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 7. Dans le cas du système HMPT-*n*-hexane on constate un accord acceptable entre  $H_{cal}^E$  et  $H_{exp}^E$  puisque l'écart relatif moyen est de l'ordre de 4%. L'accord entre ces deux valeurs est meilleur dans le cas du système HMPT-*n*-heptane (écart de 2,5%). De même l'enthalpie

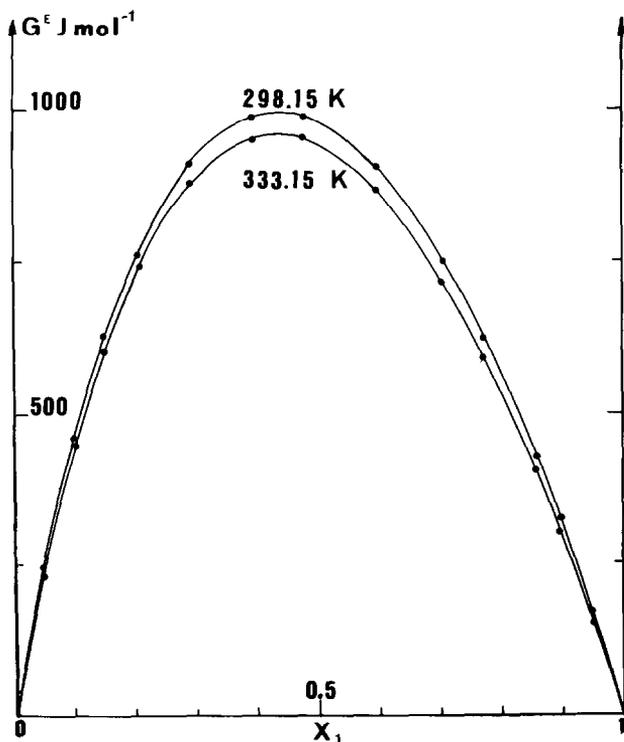


Fig. 8. Enthalpies libres d'excès  $G^E$  (J mol<sup>-1</sup>) en fonction de la fraction molaire du liquide  $X_1$  du système HMPT (1) + *n*-hexane (2) à 298,15 K et à 333,15 K.

TABLEAU 7

Comparaison des enthalpies d'excès calculées  $\Delta H_{\text{cal}}$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) et expérimentales  $\Delta H_{\text{exp}}$  ( $\text{J mol}^{-1}$ );  $e = \Delta H_{\text{cal}} - \Delta H_{\text{exp}} / \Delta H_{\text{exp}}$

$X_1$	HMPT (1)- <i>n</i> -hexane (2)			HMPT (1)- <i>n</i> -heptane (2)			HMPT (1)- <i>n</i> -octane (2)		
	$\Delta H_{\text{cal}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$	$e\%$	$\Delta H_{\text{cal}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$	$e\%$	$\Delta H_{\text{cal}}$	$\Delta H_{\text{exp}}$	$e\%$
0	0	0	-	0	0	-	0	0	-
0,1	600,39	589,60	1,8	688,31	644,14	6,8	960,73	-	-
0,2	943,48	891,98	5,7	1010,87	974,23	3,7	1186,55	-	-
0,3	1118,91	1049,77	6,6	1175,37	1155,94	1,7	1243,00	1189,65	4,5
0,4	1184,12	1121,00	5,6	1257,44	1239,97	1,4	1298,51	1319,95	-1,6
0,5	1168,20	1119,14	4,5	1264,39	1238,24	2,1	1331,73	1336,00	-0,3
0,6	1078,32	1041,69	3,5	1185,44	1156,04	2,5	1277,71	1247,51	2,4
0,7	909,64	887,16	2,5	1015,30	996,63	1,9	1106,92	1062,05	4,2
0,8	658,50	660,80	-0,3	761,51	755,62	0,8	840,26	-	-
0,9	338,35	368,60	-8,2	432,03	421,59	2,5	500,51	-	-
1	0	0	-	-	-	-	-	-	-

d'excès du système HMPT-*n*-octane, évaluée au moyen de la théorie de Kehiaian et coll. [5,6] est en bon accord avec les valeurs calculées (écart de 3%).

La comparaison de  $H_{\text{exp}}^E$  et de  $H_{\text{cal}}^E$  constitue un test très sévère de la qualité des mesures de tension de vapeur puisque la moindre erreur expérimentale influe grandement sur les valeurs de  $H^E$ . Par exemple, si on néglige la correction apportée sur la composition de la phase liquide, on peut vérifier que dans le cas de nos trois systèmes l'écart entre  $H_{\text{cal}}^E$  et  $H_{\text{exp}}^E$  est plus que doublé. Cette influence du volume mort est due à la grande différence de volatilité des deux composants du mélange et à un remplissage insuffisant de la cellule de mesure.

Nous pouvons préciser également l'influence des coefficients du viriel sur les  $G^E$  et les  $H^E$ . Si on reprend les calculs avec l'hypothèse  $B_{\text{HMPT}} = 0$  et  $B_{12} = 0$ , on obtient les mêmes valeurs des grandeurs d'excès à mieux que 0,5% près. Par contre l'influence de  $B_{\text{hydrocarbure}}$  est encore plus significative puisque l'écart entre  $H_{\text{cal}}^E$  et  $H_{\text{exp}}^E$  est triplé si  $B_{\text{hydrocarbure}}$  est pris égal à zéro.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Normant, Bull. Soc. Chim., 1968, 791.
- 2 T. Cuvigny, M. Larcheveque et H. Normant, Justus Liebigs Ann. Chem., 4 (1975) 719.
- 3 J. Jose et C. Michou-Saucet, J. Chim. Phys., 77 (5) (1980) 459.
- 4 J.A. Barker, Aust. J. Chem., 6 (1953) 207.
- 5 H.V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian et R. Hryniewicz, J. Chim. Phys., 68 (1971) 922.
- 6 J.P.E. Grolier, K. Sosnkowska-Kehiaian et H.V. Kehiaian, J. Chim. Phys., 70 (1973) 367.
- 7 H.V. Kehiaian, J.P.E. Grolier et G.C. Benson, J. Chim. Phys., 15 (1978) 1031.
- 8 J. Jose, R. Philippe et P. Clechet, Bull. Soc. Chim. Fr., 8 (1971) 2860.
- 9 T.N. Bell, E.L. Cussler, H.R. Harris, C.N. Pepela et P.J. Dunlop, J. Phys. Chem., 72 (1968) 4693.
- 10 J. Jose, C. Michou-Saucet, P. Clechet et C. Jambon, Thermochim. Acta, 4 (1972) 123.
- 11 B.J. Mair, A.R. Glasgow, Jr. et F.D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., 26 (1941) 591.
- 12 C.J. Willingham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco et F.D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand., 35 (1945) 219.
- 13 J. Jose, R. Philippe et P. Clechet, Can. J. Chem. Eng., 53 (1975) 88.
- 14 J. Jose, Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques, 1978, Université Lyon I.
- 15 H.M. Renon, Thèse, Thermodynamic properties of non ideal liquid mixtures, University of California, Berkeley University Microfilms Inc., Ann Arbor, MI, 1966.
- 16 E.A. Kelso et W.A. Felsing, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 3132.
- 17 M.L. McGlashan et J.B. Potter, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 267 (1962) 478.
- 18 J.M. Prausnitz, C.A. Eckert, R. Vorge et J.P. O'Connell, Computer Calculator for Multicomponents Vapor-Liquid Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1967.
- 19 J.G. Hayden et J.P. O'Connell, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14 (1975) 209.
- 20 E.S. Burnett, J. Appl. Mech. Trans. Am. Soc. Mech. Eng., A3 (1936) 136.
- 21 A. Bondi, J. Phys. Chem., 48 (1964) 441.