

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Thermodynamique des mélanges liquides binaires.
Volume de mélange d'alcane normaux et ramifiés

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de
l'Université de Neuchâtel pour obtenir le grade
de docteur ès sciences

par

MICHEL STEIGER

Ingénieur chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle

1974

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs CH. G. BOISSONNAS, H. F. STÖECKLI et J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA, autorise l'impression de la présente thèse intitulée:

*«Thermodynamique des mélanges liquides binaires.
Volume de mélange d'alcane normaux et ramifiés»*

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 7 janvier 1974

Le doyen:
Prof. W. FORM

Le présent travail a été effectué de 1969 à 1972 au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur CH. G. BOISSONNAS.

Que M. le professeur CH. G. BOISSONNAS veuille trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour ses précieux conseils et pour la grande bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Université de Neuchâtel.

Tiré à part des Helvetica Chimica Acta, Volumen 55, fasciculus 4, p. 1329-1333 (1972), et Volumen 57, fasciculus 3, p. 521-525 (1974)

Thermodynamique des mélanges liquides binaires Volume de mélange d'alcane normaux et ramifiés

Summary. Volumes of mixing were determined by dilatometric measurements between 15° and 50°C for isomeric alkanes with *n*-hexadecane and *n*-dodecane. The negative excess volumes vary linearly with temperature.

Introduction. – Une étude systématique des volumes d'excès de mélanges d'alcane normaux et ramifiés a été entreprise, pour faire suite aux mesures de *Fernandez-Garcia* [1] sur les systèmes *n*-hexadécane + isomères de l'hexane.

L'appareil, adaptable également aux mesures de chaleurs de mélange, a été décrit par *Fernandez-Garcia* [2]. Un dilatomètre analogue a été utilisé par *Duncan* [3].

Résultats. – Les mesures des volumes d'excès V^E se rapportent aux solutions de l'hexadécane dans les neuf isomères de l'heptane, dans quatre isomères de l'octane et dans deux isomères du décane; aux solutions du dodécane dans quatre heptanes; aux mélanges de quelques heptanes entre eux, et au système cyclohexane + benzène.

Tableau 1. *Systèmes n-hexadécane + heptanes*
 x : fraction molaire en $n\text{-C}_{16}$; t : en $^{\circ}\text{C}$; V^E et $\bar{\sigma}$: en $\text{cm}^3 \text{mole}^{-1}$

système	t	$V^E_{x=0,4}$	$\bar{\sigma}_{x=0,4}$	$V^E_{x=0,5}$	$\bar{\sigma}_{x=0,5}$
$n\text{-C}_{16} + n\text{-C}_7$	20	-0,335	-	-0,304	0,002
	30	-0,381	-	-0,368	0,004
	40	-	-	-0,452	0,001
	50	-	-	-0,514	0,005
$n\text{-C}_{16} + \text{Me-2-C}_6$	20	-0,396	0,002	-0,374	0,003
	30	-0,485	-	-0,448	-
$n\text{-C}_{16} + \text{Me-3-C}_6$	20	-0,307	0,001	-0,288	0,002
	30	-0,384	0,001	-0,364	0,004
$n\text{-C}_{16} + \text{Et-3-C}_5$	20	-0,223	0,003	-0,198	0,005
	30	-	-	-0,274	0,002
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-2,2-C}_6$	20	-0,584	0,006	-0,545	0,007
	30	-0,703	0,002	-0,652	0,001
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-2,3-C}_5$	20	-0,301	0,004	-0,266	0,001
	30	-0,356	0,004	-0,341	0,006
	40	-	-	-0,433	0,003
	50	-	-	-0,529	0,005
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-2,4-C}_5$	15	-	-	-0,428	0,032
	20	-0,545	-	-0,502	-
	25	-	-	-0,567	0,005
	30	-0,655	0,003	-0,616	0,012
	40	-	-	-0,759	0,006
50	-	-	-0,885	0,009	
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-3,3-C}_5$	20	-0,373	-	-0,349	0,002
	30	-	-	-0,473	0,003
$n\text{-C}_{16} + \text{Tri-Me-2,2,3-C}_4$	20	-0,422	-	-0,394	0,004
	30	-	-	-0,492	0,006

Tableau 2. *Systèmes n-hexadécane + octanes*
 $t = 20^{\circ}\text{C}$; $x = 0,5$

système	V^E	$\bar{\sigma}$
$n\text{-C}_{16} + \text{Me-2-C}_7$	-0,233	0,011
$n\text{-C}_{16} + \text{Me-3-C}_7$	-0,174	0,003
$n\text{-C}_{16} + \text{Me-4-C}_7$	-0,204	0,003
$n\text{-C}_{16} + \text{Et-3-C}_6$	-0,133	0,002

Tableau 3. *Systèmes n-hexadécane + décanes*
 $t = 20^{\circ}\text{C}$; $x = 0,5$

système	V^E	$\bar{\sigma}$
$n\text{-C}_{16} + \text{Me-2-C}_9$	-0,077	0,002
$n\text{-C}_{16} + \text{Me-3-C}_9$	-0,035	0,002

Les hydrocarbures ont été partiellement désaérés par chauffage à reflux - leur pureté, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, était supérieure à 99%, sauf pour le méthyl-3-hexane (97%) et le méthyl-3-heptane (98%).

Quelques systèmes étudiés entre les fractions molaires $x = 0,2$ et $x = 0,8$ suggèrent que le maximum de contraction est situé vers la fraction $x = 0,4$ en hexadécane ou dodécane.

Les tableaux 1-10 ne donnent que les volumes d'excès correspondant aux compositions $x = 0,4$ et $0,5$. Plusieurs expériences (jusqu'à 20) ayant été réalisées à la même concentration, l'erreur quadratique moyenne $\bar{\sigma}$ est également donnée.

 Tableau 4. Systèmes *n*-dodécane + heptanes

 $t = 20^\circ\text{C}; x = 0,5$

système	V^E	$\bar{\sigma}$
<i>n</i> -C ₁₂ + <i>n</i> -C ₇	- 0,177	0,001
<i>n</i> -C ₁₂ + Me-2-C ₆	- 0,223	0,002
<i>n</i> -C ₁₂ + Me-3-C ₆	- 0,176	0,001
<i>n</i> -C ₁₂ + Et-3-C ₅	- 0,102	0,001

Tableau 5. Mélanges d'heptanes entre eux

 x : fraction molaire du premier hydrocarbure cité

système	t	x	V^E	$\bar{\sigma}$
Di-Me-2, 4-C ₅ + Di-Me-2, 3-C ₅	20,0	0,5	- 0,053	0,003
	40,0	0,4	- 0,070	0,001
	40,0	0,5	- 0,077	0,001
	40,0	0,6	- 0,068	0,001
Di-Me-2, 4-C ₅ + <i>n</i> -C ₇	20,0	0,5	- 0,032	0,001
	40,0	0,5	- 0,058	0,003
Di-Me-2, 3-C ₅ + <i>n</i> -C ₇	8,9	0,5	+ 0,004	0,001
	20,0	0,5	0,000	0,002
	40,0	0,5	- 0,030	0,003

Le système diméthyl-2,3-pentane + *n*-heptane montre une augmentation de volume lors du mélange à 8,9°C.

Le seul autre exemple de V^E partiellement positif concernant des mélanges d'alcane est cité pour le système *n*-C₁₆ + *n*-C₁₄ à 25°C (Heric [4]).

 Tableau 6. Système cyclohexane + benzène, $t = 25^\circ\text{C}; x = 0,5$

 8 mesures ont été réalisées, puis interpolées à $x = 0,5$. Leur moyenne vaut

$$V^E = 0,619 \pm 0,003 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Variation du volume d'excès avec la température. - On peut constater, pour les mélanges de l'hexadécane avec les heptanes, une variation linéaire de V^E avec la température.

$$V^E = a \cdot T + b$$

Tableau 7. Volume d'excès en fonction de la température

T: en °K; $x = 0,5$

système	$a = \partial V^E / \partial T$	b
$n\text{-C}_{16} + n\text{-C}_7$	-0,00714	1,791
$n\text{-C}_{16} + \text{Mc-2-C}_6$	-0,00740	1,795
$n\text{-C}_{16} + \text{Mc-3-C}_6$	-0,00760	1,940
$n\text{-C}_{16} + \text{Et-2-C}_5$	-0,00760	2,030
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-2,2-C}_6$	-0,01070	2,592
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-2,3-C}_6$	-0,00881	2,323
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-2,4-C}_6$	-0,01296	3,303
$n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-3,3-C}_5$	-0,01240	3,286
$n\text{-C}_{16} + \text{Tri-Me-2,2,3-C}_4$	-0,00980	2,479

Cette dépendance linéaire est illustrée avec le système n -hexadécane + diméthyl-2,4-pentane :

Tableau 8. Système $n\text{-C}_{16} + \text{Di-Me-2,4-C}_5$
 $V^E = -0,01296 \cdot T + 3,303$ ($x = 0,5$) (1)

t [°C]	T [°K]	V^E calculé	V^E expérim.	différence	$\bar{\sigma}$ expérim.
15	288,15	-0,432	-0,428	-0,004	0,032
20	293,15	-0,497	-0,502	+0,005	-
25	298,15	-0,561	-0,567	+0,006	0,005
30	303,15	-0,626	-0,616	-0,010	0,012
40	313,15	-0,756	-0,759	+0,003	0,006
50	323,15	-0,885	-0,885	0,000	0,009

Remarque: Les mesures à 15 °C (4° au-dessous du p.f. de l'hexadécane) ont été obtenues en mélangeant des solutions de compositions $x = 0,25$ et $x = 0,75$. On constate que la différence entre V^E calculé par la relation (1) et V^E expérimental est comparable à l'erreur quadratique expérimentale $\bar{\sigma}$.

En appliquant une relation $V^E = a \cdot T + b$ aux mélanges équimolaires d'heptanes entre eux, on remarque que $a = \partial V^E / \partial T$ est une constante pour les trois systèmes examinés. Les équations $V^E = f(T)$ obtenues sont rassemblées dans le tableau 9.

Tableau 9. Mélanges d'heptanes entre eux, en fonction de la température

$\text{Di-Me-2,4-C}_5 + \text{Di-Me-2,3-C}_5$:	$V^E = -0,00121 \cdot T + 0,302$
$\text{Di-Me-2,4-C}_5 + n\text{-C}_7$:	$V^E = -0,00121 \cdot T + 0,322$
$\text{Di-Me-2,3-C}_5 + n\text{-C}_7$:	$V^E = -0,00121 \cdot T + 0,350$

La comparaison avec les résultats d'autres auteurs se limite aux systèmes n -hexadécane + n -heptane, n -dodécane + n -heptane, cyclohexane + benzène.

L'accord est très bon avec les mesures de *Desmyter* [5] dans le cas du système $n\text{-C}_{16} + n\text{-C}_7$. Le mélange $n\text{-C}_{12} + n\text{-C}_7$, dont le volume d'excès a été étudié par *Gomez-*

Ibanez [6], est moins favorable à la comparaison. Une interpolation à 20 °C des mesures données par [6] conduit à une contraction de 0,156 cm³mole⁻¹, de 12% inférieure à celle mesurée ici.

Le système cyclohexane + benzène est proposé par *Powell* pour servir [7] d'étalon aux déterminations de volumes d'excès. Ce choix est discutable car l'accord entre les nombreux expérimentateurs est loin d'être réalisé, comme le montre le tableau 10.

Tableau 10. Système cyclohexane + benzène, $t = 25^\circ\text{C}$; $x = 0,5$

- ce travail :	$V^E = 0,619 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- <i>Powell</i> [7] :	$V^E = 0,639 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- <i>Stokes</i> [8] :	$V^E = 0,650 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- <i>Diaz-Peña</i> [9] :	$V^E = 0,635^* \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- <i>Ridgway</i> [10] :	$V^E = 0,595 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
[c: extrapolé à partir de mesures à 20 °C]	

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* pour son soutien. Nos remerciements vont aussi à M. le Professeur *A. Jacot-Guillarmod* pour son appui, et à Mlle. *L. Rossetti* et M. *P. A. Berger* pour leur consciencieuse collaboration.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. G. Fernández-García, M. Guillemin & Ch. G. Boissonas*, *Helv.* 51, 1451 (1968).
- [2] *J. G. Fernández-García, H. F. Stoekli & Ch. G. Boissonas*, *Helv.* 49, 1983 (1966).
- [3] *W. A. Duncan, J. P. Sheridan & F. L. Swinton*, *Trans. Faraday Soc.* 62, 1090 (1966).
- [4] *E. L. Heric & J. G. Brewer*, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 574 (1967).
- [5] *A. Desmyter & J. H. van der Waals*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 77, 53 (1958).
- [6] *J. D. Gómez-Ibañez & C.-T. Lin*, *J. Phys. Chem.* 67, 1388 (1963).
- [7] *R. J. Powell & F. L. Swinton*, *J. Chem. Eng. Data*, 13, 260 (1968).
- [8] *R. H. Stokes, B. J. Levien & K. N. Marsh*, *J. Chem. Thermodynamics* 2, 43 (1970).
- [9] *M. Diaz-Peña & B. Cavero*, *An. Real Soc. Españ. Fis. Quim., Ser. B*, 60, 429 (1964).
- [10] *K. Ridgway & P. A. Butler*, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 509 (1967).

Thermodynamique des mélanges liquides binaires. Volume de mélange et nombre moyen de configurations gauches des alcanes

Summary. It is shown that there exists a fair correlation between the average number of 'gauche' conformations of normal and branched alkanes, and their volumes of mixing.

Introduction. – *Fernández-García et al.* [1] et *Steiger et al.* [2] ont mesuré précédemment les volumes de mélange d'alcanes normaux et ramifiés.

Le présent travail a pour objet de mettre en corrélation ces mesures avec une propriété conformationnelle de l'alcane, le nombre moyen Z_g de conformations gauches.

Nombre moyen Z_g de conformations gauches. – Dans une suite de travaux basés sur les théories conformationnelles de *Pitzer* [3], *Mann* [4] a introduit une relation entre les conformations stériques obtenues par rotation autour des liaisons C – C des hydrocarbures, et les différences d'énergie interne des niveaux de rotation. Le nombre moyen de conformations gauches, tel qu'il ressort du travail de *Mann* [4] peut être écrit

$$Z_g = \frac{\sum z_i g_i \cdot \exp(-z_i U/RT)}{\sum g_i \cdot \exp(-z_i U/RT)}$$

où g_i est le nombre de manières d'obtenir une conformation i comprenant z_i formes gauches et où l'énergie U nécessaire pour passer d'une forme *trans* à une forme *gauche*

est prise comme égale à 700 cal mol^{-1} , valeur moyenne provenant de mesures spectroscopiques Raman et IR., de résonance magnétique nucléaire et d'acoustique moléculaire notamment.

Mann a constaté qu'en portant, pour les isomères d'un même alcane, l'indice de réfraction ou la densité en fonction de Z_g , on obtient des groupes de droites parallèles de pentes inversement proportionnelles à la masse molaire de l'alcane. Sur chaque droite se placent des isomères appartenant à des genres différents, soit: les isomères monosubstitués, disubstitués sur le même atome de carbone, sur deux carbones voisins et ainsi de suite.

A ces constatations nous en ajouterons deux. Premièrement, les valeurs de Z_g croissent linéairement avec le nombre total des atomes de carbone de l'alcane (avec une précision d'autant plus grande que ce nombre est élevé), tous les alcanes normaux et ramifiés se plaçant sur des droites parallèles, correspondant aux alcanes normaux, aux méthyl-2-alcanes, méthyl-3-alcanes, éthylalcanes, etc.

En deuxième lieu (fig. 1) si on porte le volume molaire de l'alcane en fonction de Z_g , on obtient des familles de droites parallèles. Une des famille est constituée des

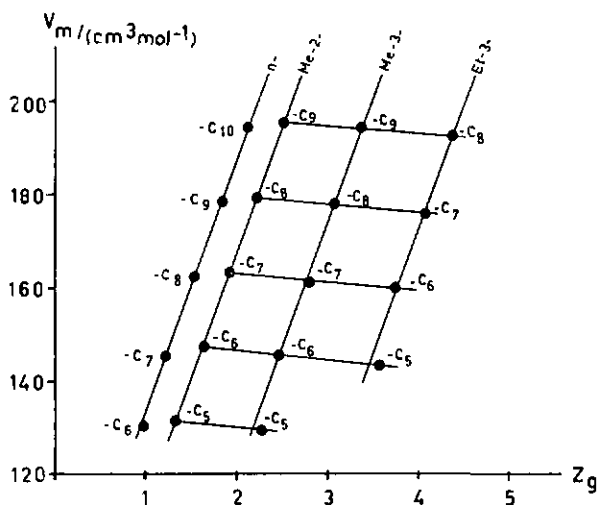


Fig. 1. Volume molaire des alcanes en fonction du nombre moyen de conformations gauches Z_g

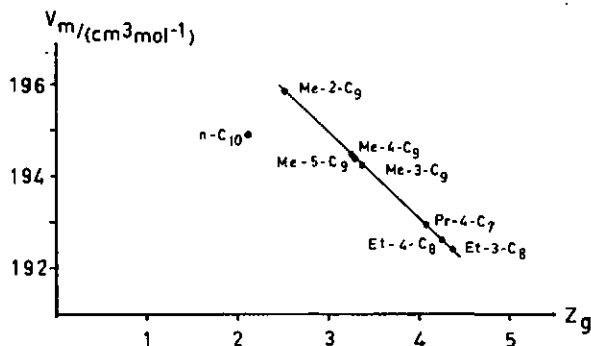
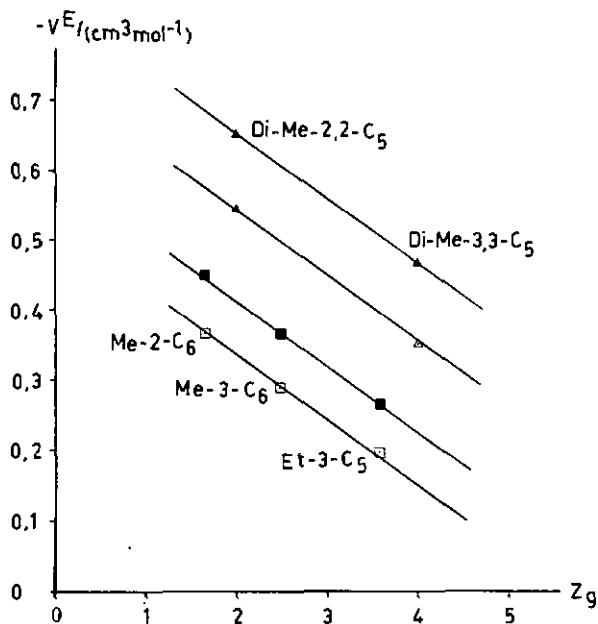
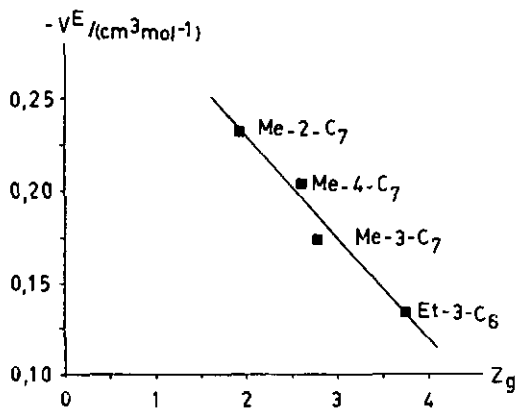


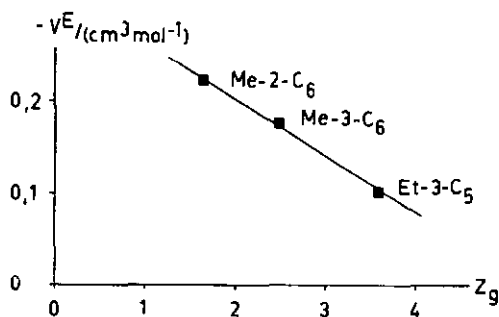
Fig. 2. Volume molaire des décane monosubstitués en fonction de Z_g

Fig. 3. $-V^E = f(Z_g)$

- : $n\text{-C}_{16}$ + heptanes monosubstitués, 20°C
 ■: $n\text{-C}_{16}$ + heptanes monosubstitués, 30°C
 △: $n\text{-C}_{16}$ + heptanes disubstitués sur le même C, 20°C
 ▲: $n\text{-C}_{16}$ + heptanes disubstitués sur le même C, 30°C

Fig. 4. $-V^E = f(Z_g)$

$n\text{-C}_{18}$ + octanes monosubstitués, 20°C

Fig. 5. $-V^E = f(Z_g)$

$n\text{-C}_{12}$ + heptanes monosubstitués, 20°C

substitués de même espèce, par exemple tous les méthyl-2-, méthyl-3-, éthyl-3-alcane etc. Les autres familles, dont les pentes dépendent d'ailleurs faiblement du nombre total d'atomes de carbone, portent les alcanes ordonnés par genre de substitution, par exemple les monosubstitués, disubstitués sur le même atome de carbone,

etc. La fig. 2 donne avec plus de détails la relation entre V_m et Z_g pour les isomères monosubstitués du décane.

Volume de mélange et nombre moyen de conformations gauches. - Nous avons tenté d'établir des corrélations entre les volumes d'excès V^E que nous avons mesurés [1] [2] et Z_g , de la même manière que pour les liquides purs.

En adoptant la classification des alcanes d'après le genre de substitution (monosubstitués, disubstitués sur le même atome de carbone, etc.), on constate que les volumes d'excès portés en fonction de Z_g de l'hydrocarbure le plus volatil, se placent sur des droites parallèles dont les pentes dépendent de la chaîne carbonée.

- $V^E = f(Z_g)$ est représenté pour les systèmes suivants, à la composition équimolaire: fig. 3: *n*-hexadécane + heptanes, à 20° et 30°; fig. 4: *n*-hexadécane + octanes, à 20°; fig. 5: *n*-dodécane + heptanes, à 20°.

Il semble justifié de représenter sur une même figure des volumes d'excès mesurés à 20° et 30°, étant donné que le nombre Z_g ne varie que très lentement avec la température.

Remarquons encore qu'en représentant, similairement à la fig. 3, le volume d'excès mesuré à la composition $x = 0,4$ en hexadécane, la correspondance linéaire est aussi observée.

Finalement, en choisissant la représentation par espèces de substitutions: *n*-alcanes, méthyl-2-alcanes, méthyl-3-alcanes, éthyl-3-alcanes, on aboutit, d'une manière analogue à la fig. 1, à un ensemble de courbes, comme le montre la fig. 6.

Il semble donc qu'il soit possible de grouper les volumes de mélange d'alcanes normaux et ramifiés avec une substance de référence (ici *n*-C₁₆) en une seule figure - $V^E = f(Z_g)$, les hydrocarbures de même espèce se plaçant sur des courbes à-peu-près «parallèles», et les isomères de même genre de substitution (monosubstitués, disubstitués sur le même atome de carbone, etc.) déterminant une suite de droites.

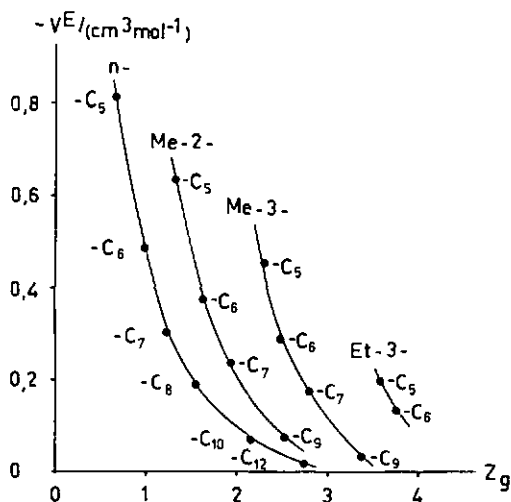


Fig. 6. Volume d'excès en fonction du nombre moyen de configurations gauches du composé le plus volatil. Mélanges binaires du *n*-hexadécane avec les *n*-alcanes, méthyl-2-alcanes, méthyl-3-alcanes et éthyl-3-alcanes, à $t = 20^\circ\text{C}$ et $x = 0,5$ [1] [2] [5] [6]

Il convient de noter qu'une propriété conformationnelle des liquides purs, le nombre moyen de conformations gauches, est capable non seulement d'ordonner les alcanes normaux et ramifiés en familles, mais encore de conserver cet ordre lors de la représentation du volume d'excès des solutions de ces alcanes dans un alcane de référence, en fonction de Z_g .

Il est permis de penser qu'il existe une contribution conformationnelle aux volumes d'excès, qui serait due à une modification de la fonction stérique de partition des alcanes lors de leur mise en solution.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* grâce auquel ce travail a pu être effectué.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. G. Fernández-García, M. Guillemin & Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* 51, 1451–7 (1968).
 - [2] *M. Steiger, Ch. G. Boissonnas, J. G. Fernández-García & H. F. Stoeckli*, *Helv.* 55, 1329–33 (1972).
 - [3] *K. S. Pitzer*, *J. chem. Physics*, 8, 711–20 (1940).
 - [4] *G. Mann*, *Tetrahedron*, 23, 3393–3401 (1967); 24, 3607–14 (1968); 24, 6495–6501 (1968); 24, 6941–9 (1968).
 - [5] *A. Desmyter & J. H. van der Waals*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 77, 53–65 (1958).
 - [6] *C. Harrison & J. Winnick*, *J. chem. Eng. Data*, 12, 176–8 (1967).
-