

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL - FACULTÉ DES SCIENCES

Thermodynamique des mélanges liquides binaires
Chaleur de mélange des n -alcanes ainsi que des isomères
de l'hexane et des hexènes

THÈSE

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

par

JOSÉ G. FERNÁNDEZ GARCÍA

Licencié ès sciences de l'Université d'Oviedo

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle

1967

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, A. JACOT-GUILLARMOD et K. BERNAUER, autorise l'impression de la présente thèse intitulée :

« Thermodynamique des mélanges liquides binaires. Chaleur de mélange des n-alcanes ainsi que des isomères de l'hexane et des hexènes »,

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

Neuchâtel, le 8 juin 1967.

Le Doyen :
Prof. W. SÖRENSEN

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1966 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 au cours de ce travail.

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

Calorimètre pour la mesure des chaleurs de mélange des liquides

Les calorimètres utilisés jusqu'à présent pour la mesure des chaleurs de mélange des liquides, notamment ceux qui ont été décrits par CARROLL & MATHEWS [1], BOISSONNAS & CRUCHAUD [2], VAN DER WAALS & HERMANS [3], MCGLASHAN [4] et HOLLEMAN [5], présentent des inconvénients auxquels nous avons cherché à remédier. En effet, les uns comportent une phase vapeur, ce qui nécessite une correction et diminue de ce fait la précision, les autres, évitant ce défaut, sont en revanche de construction et d'utilisation difficiles.

Le calorimètre que nous décrivons ici, et qui nous a permis de mesurer les chaleurs de mélange de couples d'alcane, est facile à construire. Il permet des mesures à des températures comprises entre 0° et 70° . Les quantités de liquide sont de 0,5 à 2 g. La phase vapeur est entièrement éliminée par remplissage du calorimètre avec du mercure, ce qui a pour effet secondaire de rendre très rapide l'homogénéisation du mélange. De plus, lorsque le mélange est accompagné d'une absorption de chaleur [6], celle-ci est compensée par un apport d'énergie électrique. Dans ces conditions, l'appareil permet d'évaluer des effets thermiques de l'ordre de 0,005 joule, ce qui, pour une capacité calorifique de 50 joules/degré, correspond à des différences de température de 10^{-4} degré.

Description du calorimètre (voir fig. 1). Le calorimètre, fait de pyrex, comprend un corps central rempli de mercure et deux tubes latéraux dans la partie supérieure desquels sont introduits les deux liquides à mélanger. Deux thermistances T_h , en série, sont fixées dans deux ouvertures pratiquées dans la cuve, et protégées contre l'action du mercure par de l'Araldite CIBA (type 103, durcisseur type 951). Une résistance de chauffe R_c est faite d'un fil de manganine (diamètre 0,3 mm, longueur 24 cm, résistance environ 30 ohms) enroulé autour d'un tube de Pyrex, qui est glissé dans deux ouvertures du calorimètre, fixé et protégé aussi par de l'Araldite. Un tube capillaire, se terminant par un petit ballon, permet de maintenir la pression approximativement constante, malgré les changements de volume des liquides lors du mélange, ou ceux qui accompagnent l'introduction du calorimètre dans le thermostat.

Le calorimètre est suspendu à un disque de liège dans lequel sont fixées 4 douilles de contact, reliées à la résistance de chauffe ainsi qu'aux thermistances. Le tout est fixé dans le bouchon d'un vase du type DEWAR, à doubles parois évacuées et argentées. La figure 2 montre le calorimètre à l'intérieur de l'enceinte isolante. L'ensemble est placé dans un thermostat à eau, par l'intermédiaire d'un dispositif permettant son retournement et ainsi le mélange des deux liquides.

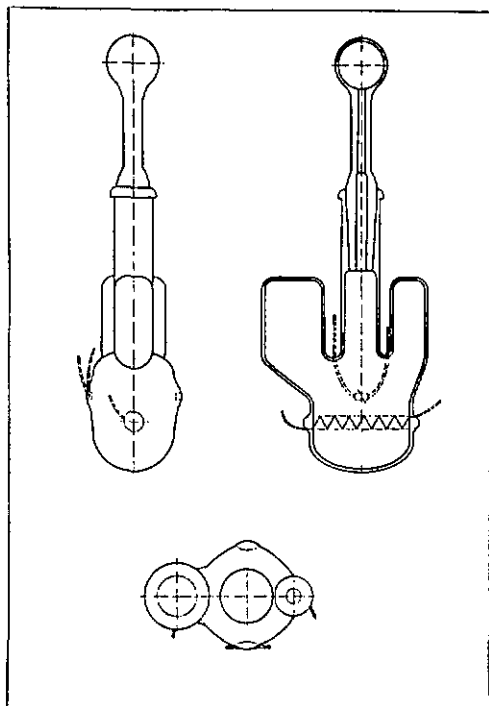


Fig. 1. Calorimètre (3 sections)

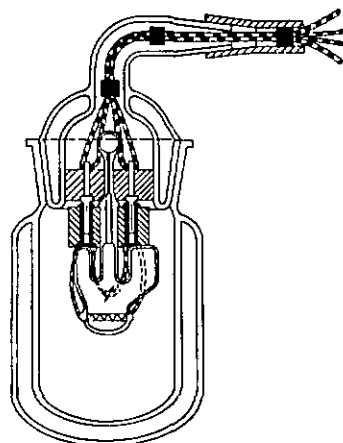


Fig. 2. Calorimètre dans son enceinte isolante

Circuit électrique de mesure de la température (fig. 3). Les deux thermistances Th^1 , en série, forment l'une des branches d'un pont de WHEATSTONE. L'instrument de zéro est un galvanomètre à miroir KIPP & ZONEN, type ZERNICKE, Zc, avec échelle à 1,50 mètre²).

L'alimentation est assurée par une batterie d'accumulateurs qui, lorsque le pont n'est pas utilisé, débite au même régime sur un deuxième circuit résistif. La puissance dissipée dans les thermistances est négligeable en face de l'effet thermique accompagnant le mélange. R est une résistance variable (HELIPOT environ 1000 ohms) permettant d'ajuster le zéro du galvanomètre. R_1 et R_2 sont des résistances fixes. Entre 0° et 20° nous utilisons une seule thermistance, et les deux en série aux températures supérieures.

Circuit de chauffe (fig. 4). Une batterie d'accumulateurs de 6 volts débite en permanence sur une résistance R_a , de l'ordre de 30 ohms, valeur voisine de R_c , résistance de chauffe du calorimètre. R_e est une résistance étalon (GENERAL RADIO CORP.) de $20 \pm 0,001$ ohms. Pour obtenir la puissance dissipée dans la résistance de chauffe R_c , on mesure au moyen d'un potentiomètre (CAMBRIDGE INSTRUMENT CO., LTD.) les différences de potentiel V_c et V_e aux extrémités des résistances R_c et R_e placées en série. La puissance est égale à $V_e V_c / R_e$.

Exemple d'une mesure. Il s'agit d'un mélange hexane-hexadécane à 20°. Par évacuation d'air, on remplit la cuve du calorimètre entièrement de mercure. 0,6490 g (7,532 millimoles) d'hexane

¹) STANDARD DISC N.T.C. Resistors, Type B8-320-01 A/130 E, dont la résistance est d'environ 130 ohms à 25°.

²) Résistance intérieure 15 ohms, sensibilité 10^{-10} ampère par mm de déviation à 1 m.

sont introduits dans une des branches, et 1,7522 g (7,738 millimoles) d'hexadécane dans l'autre branche, au moyen d'une seringue médicale munie d'une longue aiguille recourbée. La masse des liquides est déterminée par pesée de la seringue. La fraction molaire du mélange est ainsi de 0,5067 en hexadécane.

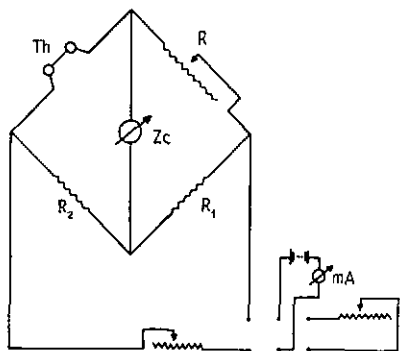


Fig. 3. Circuit électrique de mesure de la température

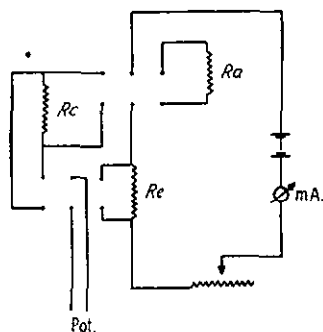


Fig. 4. Circuit de chauffe

Le calorimètre est placé dans le récipient à doubles parois. L'ensemble est introduit dans le thermostat. Après 8 h environ, les thermistances sont connectées au circuit de mesure. La tache lumineuse du galvanomètre est amenée au centre de l'échelle par le jeu de la résistance HELIPOT. L'expérience peut être entreprise lorsque la dérive de la tache est inférieure à 1 mm, soit environ 10^{-4} degré par minute.

Afin de prévoir l'apport d'énergie de compensation, une valeur approximative de la chaleur de mélange doit avoir été mesurée lors d'un essai préliminaire. Dans le cas présent, nous prendrons la valeur mesurée par McGLASHAN [7] pour la chaleur absorbée lors de la formation d'un mélange de composition très voisine (fraction molaire 0,5012 en hexadécane), soit 129,0 joules par mole. Pour $7,53 + 7,74 = 15,27$ millimoles de mélange il faudra donc introduire $0,01527 \times 129,0 = 1,969$ joule (sans tenir compte de l'agitation, qui libère une énergie de l'ordre de 0,03 joule). Des données d'une expérience précédente on déduit que, la résistance R_c du corps de chauffe étant de 29,6 ohms environ, la durée de passage du courant de chauffe doit être approximativement de 32 secondes.

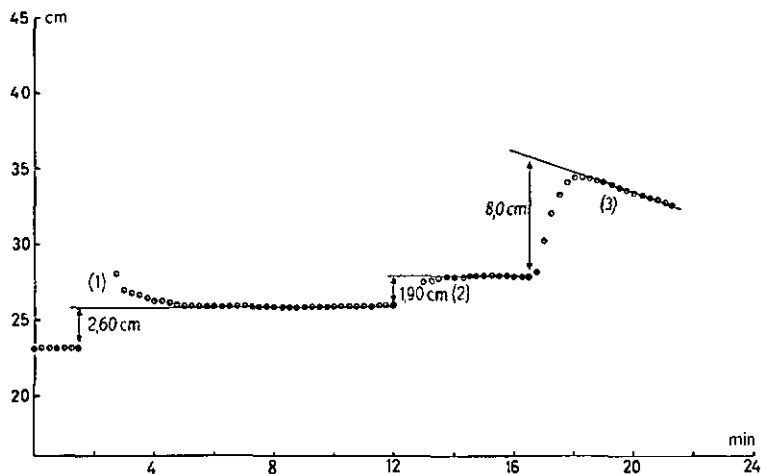


Fig. 5. Courbes expérimentales obtenues avec un mélange hexane-hexadécane à 20°

On fait passer le courant puis, après 10 s, soit $1/3$ de la durée de chauffe, on effectue le mélange par plusieurs renversements du récipient calorimétrique. Cette agitation est effectuée dans des conditions reproductibles, de manière qu'on puisse ensuite évaluer la correction correspondant à l'énergie mécanique dissipée pendant le mélange. Le courant est interrompu après 31,20 s puis on note toutes les quinze s la position de la tache, jusqu'à ce que les variations de température correspondent de nouveau, au plus, à 1 mm par min, comme au début de l'expérience. Les lectures sont encore prolongées suffisamment pour permettre une extrapolation linéaire. On obtient ainsi un déplacement de +2,60 cm (voir la courbe 1 de la fig. 5), correspondant à la somme des effets thermiques de chaleur de mélange, chaleur d'agitation et chaleur de compensation.

On soumet alors le calorimètre aux mêmes mouvements que lors du mélange. La déviation due à l'agitation est ainsi de +1,90 cm (courbe 2).

On attend de nouveau que la dérive de la tache soit inférieure à 1 mm par min, puis procède à l'étalonnage. A cet effet on fait passer le courant de chauffe pendant environ 4 s (ici 3,85 s). La déviation est de +8,0 cm (courbe 3). Au moyen du potentiomètre, on mesure la différence de potentiel aux extrémités de la résistance étalon de $20 \pm 0,001$ ohm, soit $V_e = 0,923$ volt, ainsi qu'aux extrémités de la résistance de chauffe, placée en série, soit $V_c = 1,369$ volt. La quantité de chaleur dégagée lors de l'étalonnage est ainsi de $R_c I^2 t = V_c V_e / R_e = 1,368 \times 0,923 \times 3,85 / 20,00 = 0,243$ joule pour une déviation de 8,0 cm, soit 0,030 joule/cm. L'énergie introduite par chauffage est $1,369 \times 0,923 \times 31,20 / 20 = 1,971$ joule. La chaleur absorbée lors du mélange est de $0,030 (2,60 - 1,90) - 1,971 = 1,950$ joule pour 15,270 millimoles de mélange, soit 127,70 joules par mole, résultat très voisin des 129,0 joules trouvés par MCGLASHAN.

Evaluation de l'erreur maximum. Le poids des composants présente un écart maximum de 0,5 mg, ainsi les écarts sur les fractions molaires sont inférieurs à 0,05%. De même, l'écart sur les différences de potentiel est au plus de 1 mV; il est de $1/100$ sur la résistance et de 0,01 s sur les durées de chauffage. A partir de ces valeurs, on calcule que l'écart sur la quantité de chaleur dissipée par la résistance ne dépasse pas 0,3%.

Pour des mesures comprises entre 40 et 250 joules/mole, l'erreur sur ΔH est due en premier lieu à la difficulté de compenser exactement la chaleur absorbée. L'agitation, ainsi que l'étalonnage du calorimètre, donnent en revanche des erreurs négligeables (inférieures à 0,1%).

Afin d'éviter les erreurs systématiques, nous contrôlons périodiquement le déplacement du zéro du galvanomètre ainsi que les différences de potentiel, et utilisons des substances dont la pureté est supérieure à 99,5%.

Les résultats de 4 mesures à 20° sont donnés dans le tableau suivant:

Hexadécane (g)	Hexane (g)	$x_{\text{hexadéc.}}$	Chaleur mesurée (joules)	ΔH (J/mole)
1,7921	0,6538	0,5105	1,989	128,31
1,7290	0,6606	0,4989	1,946	127,16
1,7522	0,6490	0,5067	1,949	127,66
1,7630	0,6593	0,5043	1,976	128,00

SUMMARY

A calorimeter has been designed for measuring the heat of mixing of liquid systems, which eliminates the need to correct for changes in the composition of the vapour phase on mixing. Improved accuracy has been obtained. It permits the meas-

urements of thermic effects of the order of 0.005 joule, corresponding to temperature differences of 10^{-4} of a degree. Heats of mixing have been measured for the system hexadecane-hexane, the results of which are highly satisfactory.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. H. CARROLL & J. H. MATHEWS, *J. Amer. chem. Soc.* **46**, 30 (1934).
 - [2] CH. G. BOISSONNAS & M. CRUCHAUD, *Helv.* **27**, 994 (1944).
 - [3] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **69**, 949 (1950).
 - [4] D. S. ADCOCK & M. L. MCGLASHAN, *Proc. Roy. Soc. [A]* **226**, 266 (1954); J. A. LARKIN & M. L. MCGLASHAN, *J. chem. Soc.* **1967**, 3425.
 - [5] TH. HOLLEMAN, *Physica* **31**, 1, 49 (1965).
 - [6] J. H. VAN DER WAALS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **68**, 181 (1949); **70**, 101 (1951); *idem*, Thesis 1950, University of Groningen.
 - [7] M. L. MCGLASHAN & K. W. MORCOM, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 588 (1961).
-

Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires Chaleurs de mélange des *n*-alcane ainsi que de leurs isomères

Les chaleurs de formation des mélanges d'alcane normaux ont fait l'objet de nombreuses mesures. Nous citerons en particulier celles qui se rapportent aux systèmes hexadécane-hexane [1] [2], hexadécane-heptane [2] [3], hexadécane-octane [2] [3] et dodécane-hexane [4].

A notre connaissance, de telles mesures n'ont été faites que sur deux systèmes dont l'un des composants soit un alcane ramifié, à savoir les couples hexadécane-isooctane à 25° [2] et octane-tetraéthylméthane à 50° [5].

Comparant ces deux derniers mélanges aux précédents, on constate que la chaleur de formation est différente si l'un des composés normaux est remplacé par son isomère

Tableau 1. Systèmes dodécane – les divers isomères de C_6H_{14}

Composant C_6H_{14}	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole
	10°		20°		30°	
hexane	0,2813	48,2	0,2831	36,0	0,1880	19,1
	0,2819	46,6	0,3731	42,4	0,3984	28,8
	0,3428	53,0	0,4441	45,3	0,4295	29,9
	0,4066	54,4	0,4805	45,8	0,4771	30,7
	0,4577	58,7	0,4893	45,4	0,4876	31,1
	0,4980	59,9	0,5082	45,2	0,4970	31,3
	0,5019	57,0	0,5102	46,3	0,5216	31,2
	0,5273	59,9	0,5228	43,8	0,5219	31,3
	0,5360	58,6	0,5364	44,7	0,5394	30,9
	0,5885	56,9	0,5474	44,6	0,5634	30,4
	0,6131	55,1	0,5504	44,0	0,5790	29,4
	0,6262	56,4	0,5621	45,0	0,6052	28,6
	0,6448	52,4	0,5714	44,9	0,6159	29,4
	0,6991	49,6	0,5815	45,1	0,6987	25,8
			0,6218	42,6	0,7140	25,3
	méthyl-2-pentane	0,2232	74,2	0,1685	47,9	0,2465
0,2305		74,9	0,1697	48,6	0,2863	53,8
0,3476		93,8	0,1790	52,2	0,3142	57,9
0,3624		97,0	0,2853	70,2	0,4029	64,1
0,4302		99,4	0,3219	71,7	0,4788	65,5
0,4523		102,9	0,3417	78,2	0,4731	65,3
0,4667		102,1	0,4052	82,9	0,4881	64,9
0,4848		103,6	0,4325	84,4	0,4930	66,4
0,4957		104,0	0,4795	83,7	0,5091	66,8
0,5132		101,6	0,5044	85,5	0,5360	65,2
0,5771		96,6	0,5465	84,6	0,5404	65,3
0,5836		100,9	0,5467	85,6	0,5405	65,1
0,6202		96,2	0,5840	82,9	0,5421	65,2
0,6566		89,0	0,6088	82,8	0,5644	65,0
0,7022		84,3	0,6225	83,2	0,5924	62,8
0,7400		76,0	0,7015	72,1	0,6200	62,5
		0,7327	66,3	0,6373	60,9	
		0,7264	69,4	0,6539	61,6	
				0,6541	61,9	
				0,7405	50,5	
méthyl-3-pentane	0,2857	83,9	0,2820	70,3	0,2836	51,8
	0,3208	90,2	0,2848	70,0	0,3670	57,2
	0,3430	92,4	0,3421	76,2	0,4692	60,5
	0,4002	96,6	0,3570	75,0	0,4763	61,1
	0,4468	103,1	0,4641	81,1	0,4831	60,2
	0,4497	101,5	0,4712	82,5	0,4958	60,0
	0,4782	103,5	0,5002	82,2	0,5071	61,6
	0,4919	103,3	0,5045	83,9	0,5072	60,4
	0,4963	104,0	0,5146	82,1	0,5077	62,1
	0,5137	104,8	0,5281	83,2	0,5149	61,7
	0,5163	104,7	0,5351	84,2	0,5181	62,3
	0,5576	100,8	0,5473	83,4	0,5268	62,3
	0,5803	100,2	0,5765	78,1	0,5301	61,9

Tableau 1 (suite)

Composant C_6H_{14}	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole
	10°		20°		30°	
méthyl-3-pentane	0,6263	94,3	0,6087	74,6	0,5370	61,5
	0,6494	90,9	0,6635	68,8	0,5719	59,0
	0,7231	81,7	0,6834	68,4	0,5791	62,9
			0,7061	69,6	0,5841	61,0
			0,7179	68,8	0,6011	58,8
			0,7307	64,1	0,6186	60,6
			0,7430	63,9	0,6508	58,6
					0,7236	52,7
diméthyl-2,2-butane	0,1728	97,7	0,2554	105,5	0,2208	73,2
	0,2429	116,4	0,2745	108,4	0,2885	89,9
	0,2954	131,7	0,3531	128,9	0,2911	91,3
	0,3132	133,6	0,3575	126,6	0,3787	102,4
	0,3475	142,7	0,3869	128,0	0,4046	106,2
	0,3698	146,4	0,4216	128,1	0,4338	106,0
	0,4310	154,1	0,4273	127,0	0,4354	106,4
	0,4688	154,1	0,4434	127,2	0,4460	106,4
	0,5059	156,3	0,4560	129,7	0,4927	107,2
	0,5113	154,4	0,4858	133,2	0,4975	107,6
	0,5662	153,7	0,4922	128,7	0,5028	107,2
	0,5895	148,6	0,5117	129,0	0,5117	107,3
	0,6129	141,6	0,5164	125,2	0,5422	104,6
	0,6426	141,7	0,5229	127,4	0,5757	106,1
	0,6722	132,4	0,5264	129,4	0,5837	101,9
	0,7158	120,4	0,6103	118,7	0,6179	103,1
	0,7619	111,3	0,6305	116,0	0,6581	94,7
		0,6592	112,9	0,6730	88,2	
		0,6657	111,3	0,7133	81,2	
		0,6956	105,0	0,7497	76,8	
				0,7757	71,5	
diméthyl-2,3-butane	0,1943	80,3	0,2424	72,7	0,2819	59,0
	0,2181	87,1	0,3408	86,6	0,2880	59,1
	0,2555	92,0	0,4067	92,6	0,4201	73,1
	0,3006	100,4	0,4290	93,4	0,4541	74,7
	0,3206	107,7	0,4360	95,2	0,4761	74,4
	0,3881	113,0	0,5037	96,0	0,5131	76,1
	0,4310	116,4	0,5058	97,1	0,5393	76,3
	0,4521	118,0	0,5084	97,2	0,5406	75,9
	0,4623	119,5	0,5416	92,9	0,5474	73,3
	0,4809	121,4	0,5684	94,9	0,5573	75,3
	0,4957	122,1	0,5736	92,8	0,5972	72,3
	0,5104	118,5	0,6046	91,0	0,6210	72,9
	0,5210	119,1	0,7087	80,5	0,6590	68,4
	0,5508	115,4			0,6610	69,1
	0,5627	113,1			0,6896	61,6
	0,5908	114,3				
	0,6678	105,8				
	0,6869	105,3				
0,7154	97,1					
0,7927	81,9					

ramifié. Ainsi, la chaleur de formation du mélange isooctane-hexadécane est plus grande (il s'agit toujours, comme pour les alcanes normaux, d'une absorption de chaleur) que celle du mélange *n*-octane-hexadécane. Au contraire, la chaleur de formation du système tétraéthylméthane-octane présente un comportement tout à fait anormal: écart très faiblement positif dans la tension de vapeur ($\Delta G > 0$) combiné avec dégagement de chaleur lors du mélange. Il semble que le mélange s'accompagne d'une diminution du nombre des configurations par rapport à ce qui se présenterait pour une solution idéale, en d'autres termes à une tendance à l'association entre le tétraéthyl-méthane et l'octane.

Des mesures isolées ne pouvant conduire à une conclusion, nous avons pensé qu'il serait intéressant de mesurer la chaleur absorbée lors du mélange d'un *n*-alcane avec les isomères d'un autre alcane. Ainsi, nous avons choisi d'étudier systématiquement, à 10°, 20° et 30°, les solutions du dodécane dans l'hexane et ses isomères, méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2,2-butane et diméthyl-2,3-butane, ainsi que dans le méthyl-2-pentène-1. A ceci nous avons ajouté, pour la température de 20°

Tableau 2. Système dodécane - hexène-1 à 20°

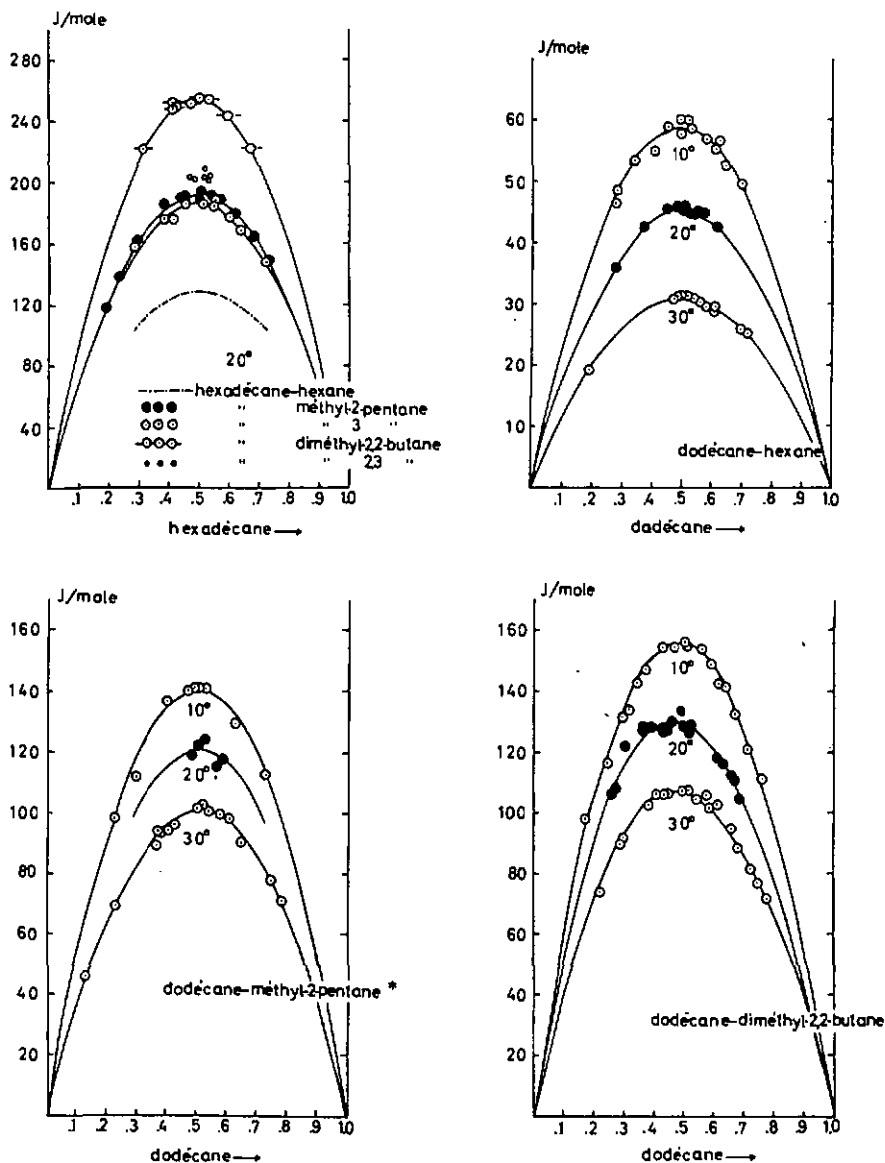
$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole
0,3701	128,4	0,4783	136,9	0,5627	128,6
0,3791	128,8	0,4907	134,2	0,6205	119,3
0,3933	126,1	0,4934	135,7	0,6298	113,9
0,4137	129,9	0,4993	133,5	0,6532	113,5
0,4340	129,5	0,4996	132,1	0,7263	96,5
0,4426	135,1	0,5257	132,9		

Tableau 3. Système dodécane - méthyl-2-pentène-1

$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	ΔH J/mole
10°		20°		30°	
0,2275	98,0	0,4477	112,9	0,1067	38,1
0,2927	111,7	0,4783	118,4	0,1256	45,2
0,3979	136,3	0,5034	122,2	0,1784	63,4
0,4668	139,4	0,5271	124,5	0,2276	58,0
0,4850	141,0	0,5649	114,6	0,3660	94,1
0,4942	141,4	0,5799	117,3	0,3666	89,1
0,5274	140,9	0,6654	98,6	0,3690	89,1
0,6237	128,3			0,3741	93,8
0,7266	112,5			0,4032	94,3
				0,4271	96,1
				0,5023	101,8
				0,5104	103,0
				0,5374	100,2
				0,5766	99,4
				0,6072	97,9
				0,6476	95,0
				0,7425	77,3
				0,7806	71,1

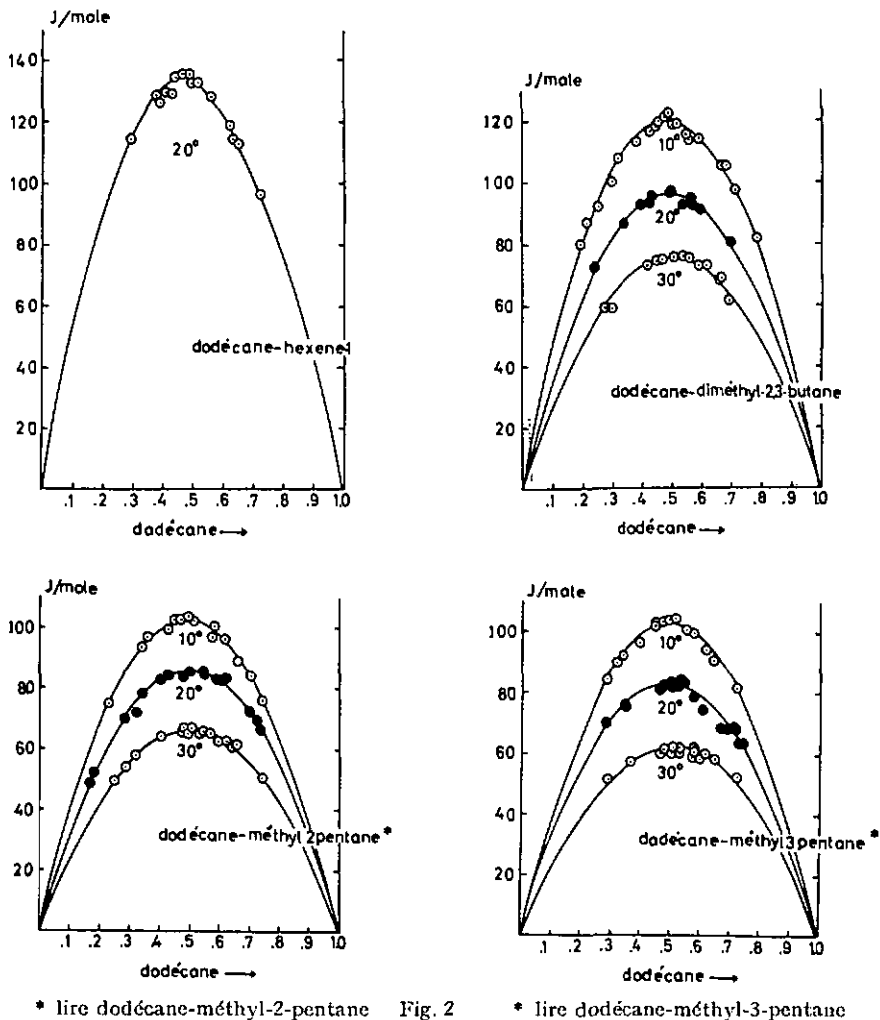
seulement, les chaleurs de formation des solutions de l'hexadécane dans l'hexane [6] et dans les quatre premiers de ses isomères cités ci-dessus, ainsi que des solutions du dodécane dans l'hexène-1.

L'interprétation des résultats sera évidemment différente s'il s'agit de paraffines normales ou ramifiées. En effet, pour des paraffines normales, on peut penser que, en première approximation, seuls des groupes CH_2 ou CH_3 sont en interaction, hypothèse implicitement comprise dans le « principe de congruence » [7] et qui nous a permis



* lire dodécane-méthyl-2-pentène

Fig. 1



de prévoir les valeurs de l'énergie interne de mélange [8], ainsi que les volumes de mélange des *n*-alcane [9]. Cette manière de voir ne peut s'appliquer au cas des isomères. En effet, si on dissout dans un même hydrocarbure du méthyl-2 et [du méthyl-3-pentane, les quantités de chaleur absorbées sont différentes. Les écarts sont encore plus grands s'il s'agit d'isomères comprenant deux groupes méthyle latéraux tels que le diméthyl-2,2-butane ou le diméthyl-2,3-butane.

Conditions expérimentales. Le calorimètre ainsi que la conduite des mesures, ont été décrits précédemment [6]. La phase vapeur (source d'erreurs importantes) a été éliminée par remplissage du calorimètre avec du mercure. La méthode consiste, en principe, à compenser la chaleur absorbée lors du mélange par un apport simultané de chaleur, dissipée dans une résistance électrique placée à l'intérieur du récipient calorimétrique. La température est suivie au moyen de deux thermistances placées en série. La principale difficulté consiste à compenser exactement la chaleur absorbée.

La pureté des substances utilisées était comprise entre 99,0 et 99,9%. La comparaison des indices de réfraction avec ceux qui sont portés dans les tables de constantes [10] est satisfaisante.

Les spectres IR. sont semblables aux spectres de référence. Chacune des substances a été agitée avec du mercure pendant 24 h sans qu'un précipité ait pu être constaté. Ce traitement est sans aucune influence sur les chaleurs de mélange. La solubilité des hydrocarbures dans le mercure est de l'ordre de quelques micromoles par litre [11], donc négligeable. En revanche la solubilité de l'air [12] est de l'ordre de 200 mg par litre. Nous n'avons toutefois constaté aucune différence de chaleur de mélange entre les produits dégazéifiés ou saturés d'air.

Résultats expérimentaux. Dans les tableaux 1 à 4, nous avons porté, pour chaque température, les chaleurs ΔH de formation d'une mole de solution en fonction de la fraction molaire x du composant le plus lourd. La masse des solutions obtenues après mélange était toujours comprise entre 2 et 3 g. La précision des résultats a été discutée précédemment [6] à propos du mélange hexadécane-hexane déjà étudié par McGLASHAN [1]. Le même accord a été constaté pour le mélange dodécane-hexane étudié par VAN DER WAALS [2] à 20°.

Tableau 4. Systèmes hexadécane – méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2, 2- et 2, 3-butane à 20°

$x_{\text{hexadécane}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{hexadécane}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{hexadécane}}$	ΔH J/mole	$x_{\text{hexadécane}}$	ΔH J/mole
C_{16} -méthyl-2		C_{16} -méthyl-3		C_{16} -diméthyl-2, 2		C_{16} -diméthyl-2, 3	
0,1921	117,9	0,2873	157,6	0,3147	221,6	0,4707	203,6
0,2337	137,8	0,3857	176,1	0,4130	252,0	0,4875	202,0
0,2958	161,9	0,4170	174,9	0,4136	247,0	0,5165	202,6
0,3896	185,7	0,4579	186,3	0,4225	249,5	0,5172	209,2
0,4399	189,4	0,5162	185,7	0,4778	251,3	0,5236	202,7
0,4518	192,1	0,5170	186,5	0,5056	254,9	0,5310	200,1
0,5069	194,8	0,5500	184,0	0,5382	253,9		
0,5070	186,1	0,5687	189,1	0,5987	243,3		
0,5489	191,2	0,6070	177,2	0,6732	221,1		
0,5789	188,3	0,6407	168,4				
0,6243	178,9	0,7287	146,0				
0,6852	164,8						
0,7321	147,7						

Sur les figures 1 et 2, ΔH est porté en fonction de la fraction molaire du composant le plus lourd. La relation

$$\Delta H = x_1 x_2 [a + b(x_2 - x_1) + c(x_2 - x_1)^2 + \dots] \quad (1)$$

s'adapte aux résultats expérimentaux d'une manière satisfaisante, déjà si on se contente des deux premiers termes. Les courbes ont été tracées de telle manière que l'écart quadratique moyen soit minimum. Les valeurs de b sont petites ce qui correspond à des courbes à peu près symétriques (tableau 5).

Afin de faciliter la discussion des résultats, nous rassemblons dans le tableau 6 les valeurs interpolées de ΔH pour les mélanges équimoléculaires.

Discussion des résultats. McGLASHAN, FRIEND, LARKIN & MAROUDAS [13] et plus tard HOLLEMAN [14] ont montré que, pour les mélanges de n -alcane, la chaleur de formation ($\Delta H > 0$) diminue lorsque la température s'élève, ou, ce qui revient au même, que $\Delta C_p < 0$. Au dessus d'une certaine température l'absorption de chaleur fait place à un dégagement ($\Delta H < 0$). De même, nos mesures montrent que, pour les alcanes ramifiés on observe une diminution de la chaleur de formation avec l'élévation de la température mais l'absorption de chaleur est plus grande pour un hydrocarbure ramifié que pour un n -alcane. Dans les oléfines au contraire, la chaleur de formation est plus petite en présence de groupes méthyles formant ramification. La chaleur de

Tableau 5. Constantes *a* et *b* de l'équation (1) pour les mélanges étudiés

Système	10°		20°		30°	
	a	b	a	b	a	b
C ₁₂ -hexane	234,3	9	181,3	1	123,4	1
C ₁₆ -méthyl-2-pentane			767,0	9		
C ₁₂ -méthyl-2-pentane	410,1	26	344,0	0	264,7	0
C ₁₆ -méthyl-3-pentane			746,2	15		
C ₁₂ -méthyl-3-pentane	411,2	9	331,5	15	247,2	20
C ₁₆ -diméthyl-2, 2-butane			1021,0	33		
C ₁₂ -diméthyl-2, 2-butane	620,5	46	518,8	73	427,0	41
C ₁₆ -diméthyl-2, 3-butane			815,0	0		
C ₁₂ -diméthyl-2, 3-butane	482,0	15	384,7	8	301,0	0
C ₁₂ -hexène-1			540,0	61		
C ₁₂ -méthyl-2-pentène-1	559,4	8	482,2	0	403,0	13

Tableau 6. Chaleur de mélange. Mélanges équimoléculaires (valeurs interpolées)

Système	ΔH_{10} J/mole	ΔH_{20} J/mole	ΔH_{30} J/mole
C ₁₂ -hexane	58,6	45,3	30,9
C ₁₆ -méthyl-2-pentane		191,8	
C ₁₂ -méthyl-2-pentane	102,5	86,0	66,2
C ₁₆ -méthyl-3-pentane		186,6	
C ₁₂ -méthyl-3-pentane	102,8	82,9	61,8
C ₁₆ -diméthyl-2, 2-butane		255,1	
C ₁₂ -diméthyl-2, 2-butane	155,1	129,7	106,7
C ₁₆ -diméthyl-2, 3-butane		203,8	
C ₁₂ -diméthyl-2, 3-butane	120,5	96,2	75,3
C ₁₂ -hexène-1		135,0	
C ₁₂ -méthyl-2-pentène-1	139,8	118,6	100,7

mélange ne varie d'ailleurs pas linéairement avec la température. En d'autres termes ΔC_p n'est pas constant.

Examinant ces valeurs, nous avons constaté que les chaleurs de mélange des alcanes varient linéairement avec l'inverse de la température absolue aussi bien pour les *n*-alcanes que pour les alcanes ramifiés. Ceci ressort très nettement des droites de la figure 3.

Remarquons d'ailleurs que, en accord avec l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON $\log p = (\Delta H_{vap}/2,30 R) 1/T + \text{const.}$ et, dans la mesure où la chaleur de vaporisation est indépendante de la température, on obtiendrait aussi une relation linéaire entre la chaleur de mélange et le logarithme de la pression de vapeur du composant le plus volatil (l'autre composant ayant une pression de vapeur négligeable) (Fig. 4). Comme le montre le tableau 7, l'extrapolation de la droite permet d'obtenir de bonnes valeurs des températures correspondant à une chaleur de mélange nulle. Il est donc permis, au moins pour des mélanges de *n*-alcanes, d'extrapoler les valeurs expérimentales à des températures pour lesquelles les mesures seraient difficiles, voire impossibles à réaliser.

A l'aide de la chaleur spécifique des composants purs [15] nous avons calculé la capacité calorifique moyenne C_p d'une mole de solution entre 10° et 20° et entre 20°

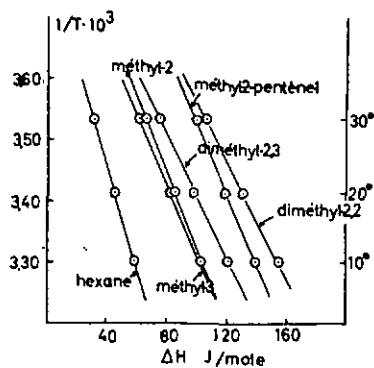


Fig. 3

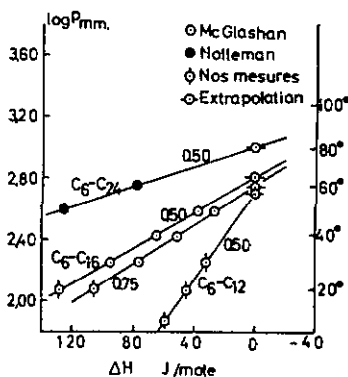


Fig. 4

Tableau 7. Températures à chaleur de mélange nulle

Système	x_{hexane}	Temp. ($\Delta H = 0$) expérimentale	Temp. ($\Delta H = 0$) extrapolation
$C_{16} + C_6$	0,50	≈ 65 ^{a)}	63,7
$C_{16} + C_6$	0,75	≈ 60 ^{b)}	60,0
$C_{24} + C_6$	0,67	≈ 76 ^{b)}	76,0
$C_{12} + C_6$	0,50	-	54,7
$C_{24} + C_6$	0,50	-	81,3
$C_{24} + C_8$	0,42 (X_{C_8})	≈ 96 ^{b)}	95,5

^{a)} MC GLASHAN [1]

^{b)} HOLLEMAN [14]

et 30° pour les systèmes dodécane et resp. hexane, méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2,2-butane et diméthyl-2,3-butane.

On a, en effet

$$C_{p \text{ mel.}} = x_1 C_{p_1} + x_2 C_{p_2} + \Delta C_{p \text{ mel.}}$$

où $\Delta C_{p \text{ mel.}} = (\Delta H_{i_1} - \Delta H_{i_2}) / (t_1 - t_2)$, et où C_{p_1} et C_{p_2}

sont les capacités calorifiques molaires des liquides purs.

Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau 8.

Elles doivent être considérées comme plus précises que celles que l'on peut déduire de la mesure directe des chaleurs spécifiques des mélanges.

Tableau 8. Capacité calorifique moyenne C_p par mole de solution

Système	15°		25°	
	$-\Delta C_{p \text{ mel.}}$ J/mole	$C_{p \text{ mel.}}$ J/mole	$-\Delta C_{p \text{ mel.}}$ J/mole	$C_{p \text{ mel.}}$ J/mole
C_{12} -hexane	1,3	280,4	1,4	283,9
C_{12} -méthyl-2-pentane	1,6	278,9	2,0	282,7
C_{12} -méthyl-3-pentane	2,0	277,2	2,1	281,1
C_{12} -diméthyl-2,2-butane	2,5	275,7	2,3	279,8
C_{12} -diméthyl-2,3-butane	2,4	275,7	2,1	280,1

Nous n'avons pas pu comparer nos résultats avec l'énergie de mélange prévue par la théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND [16]. En effet, tous les mélanges sont accompagnés d'une diminution de volume, et par conséquent ΔH doit être différent de ΔU .

Une analyse détaillée des résultats expérimentaux rend nécessaire les mesures de volumes de mélange. Nous nous proposons de poursuivre des recherches dans ce sens.

SUMMARY

The following heats of mixing have been measured: the five isomers of hexane with *n*-dodecane at 10°, 20° and 30°C, and with *n*-hexadecane at 20°C, as well as the systems dodecane-hexene-1 at 20°C, and dodecane-methyl-2-pentene-1 at 10°, 20° and 30°C.

In every case the mixing is accompanied by heat absorption which increases with the number of CH₃ groups of the mixed isomer.

The values of ΔH are maximum for nearly equimolecular mixtures. The most striking feature of the results is the large negative temperature coefficient of ΔH , which is proportional to $1/T$.

Measurements of the system *n*-hexane-*n*-dodecane at 20°C show a satisfactory agreement with the data obtained previously for the same system by VAN DER WAALS and HERMANS.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. L. MCGLASHAN, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 581 (1961).
- [2] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **69**, 949 (1950).
- [3] M. L. MCGLASHAN, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 907 (1961).
- [4] J. H. VAN DER WAALS, *Rec. Trav. chim. Pays Bas*, **70**, 101 (1951).
- [5] V. MATHOT, *Bull. Soc. chim. belges*, **59**, 111 (1950).
- [6] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **49**, 854 (1966).
- [7] J. N. BRÖNSTED & J. KOEFOED, *Kgl. Danske Vidensk. Selsk.*, **22**, (No. 17) (1946).
- [8] H. F. STOECKLI, J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA & CH. G. BOISSONNAS, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3044 (1966).
- [9] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA, H. F. STOECKLI & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.*, **49**, 1984 (1966).
- [10] G. E. GLOFF, *Physical Constants of Hydrocarbons*, Vol. 1, Monographic Series, Amer. chem. Soc.
- [11] R. R. KUNTZ & G. J. MAINS, *J. physic. Chemistry*, **68**, 408 (1964).
- [12] A. SEIDELL, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, Van Nostrand 1940.
- [13] J. A. FRIEND, J. A. LARKIN, A. MAROUDAS & M. L. MCGLASHAN, *Nature* **198**, Nr. 4881, 683 (1963).
- [14] TH. HOLLEMAN, *Physica*, **37**, 49 (1965).
- [15] D. R. DOUSLIN & H. M. HUFFMAN, *J. Amer. chem. Soc.*, **68**, 1704 (1946); H. L. FINKE, M. E. GROSS, G. WADDIGTON & H. M. HUFFMAN, *ibid.* **76**, 333 (1954); *Landolt-Börnstein, Tabellen*, 6e éd., II, 4, p. 522, 524.
- [16] H. HILDEBRAND & R. L. SCOTT, *Regular Solutions*, Prentice-Hall, Inc. (N.J.) (1962).