

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

par M. Steiger, Ch. G. Boissonnas, J. G. Fernández-García et H. F. Stoeckli
Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel

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

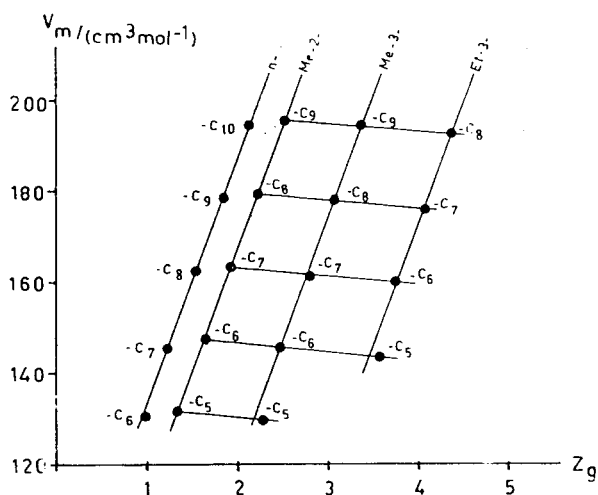


Fig. 1. Volume molaire des alcanes en fonction du nombre moyen de conformations gauches Z_g

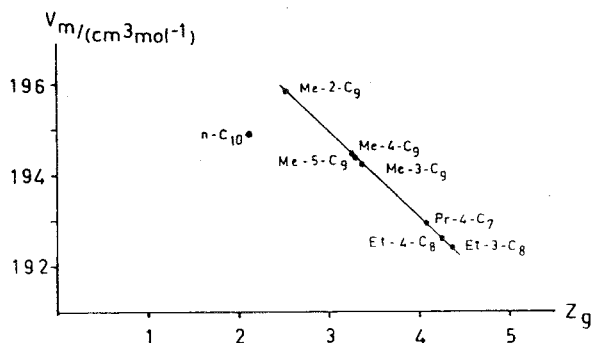
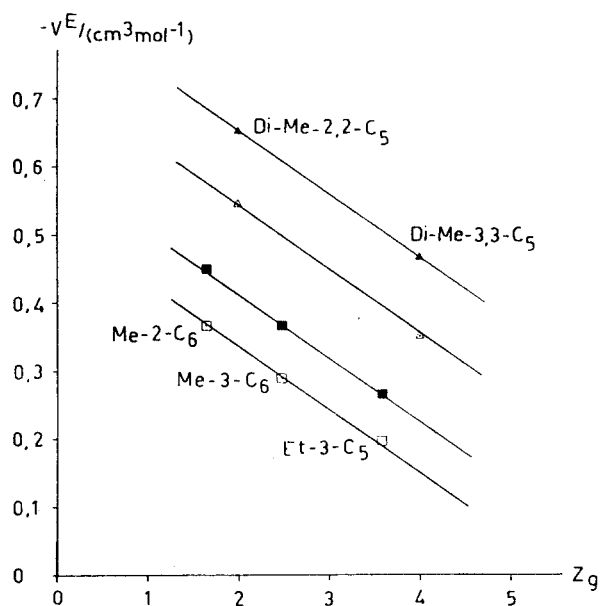
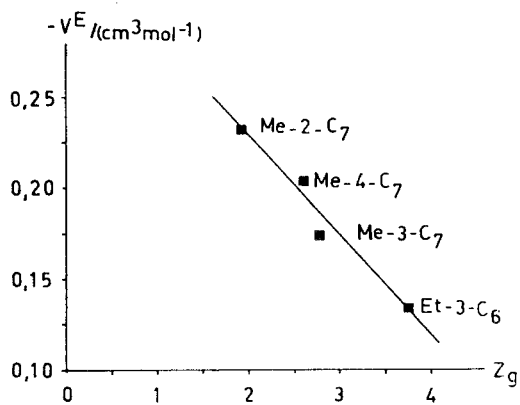


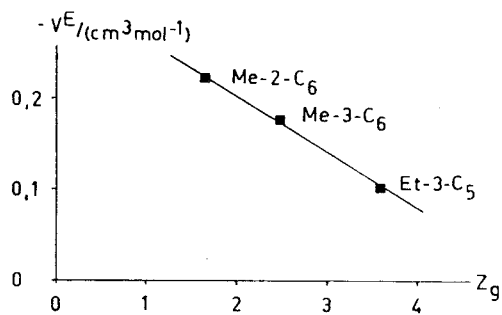
Fig. 2. Volume molaire des décane monosubstitués en fonction de Z_g

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

$n\text{-C}_{16}$ + 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-alcanes 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 substances 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.

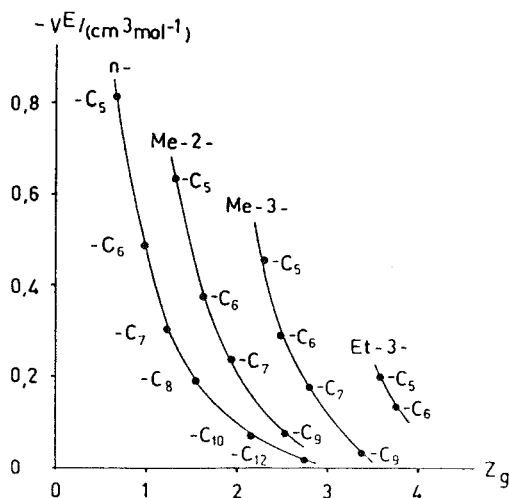


Fig. 6. Volume d'excès en fonction du nombre moyen de configurations gauches du composé le plus volatil. Mélanges binaires du *n*-hexadécane avec les *n*-alcanes, méthyl-2-alcanes, méthyl-3-alcanes et éthyl-3-alcanes, à $t = 20^\circ\text{C}$ et $x = 0,5$ [1] [2] [5] [6]

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).