

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Thermodynamique des mélanges
binaires des cycloparaffines C₅ à C₈

THÈSE

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

par

MIGUEL DIAS D'ALMEIDA

Licencié ès Sciences
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, J. FERNANDEZ, F. STOECKLI et H. ARM (Berne), autorise l'impression de la présente thèse intitulée:

« *Thermodynamique des mélanges binaires des cycloparaffines C_5 à C_8* »

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

Neuchâtel, le 12 octobre 1973

Le Doyen:

Prof. A. JACOT-GUILLARMOD

Ce travail a été effectué de 1967 à 1970, au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur CH. G. BOISSONNAS.

Je remercie M. le professeur CH. G. BOISSONNAS pour son appui constant dans la réalisation de cette thèse qui représente l'aboutissement de mes études de chimie à l'Université de Neuchâtel.

J'exprime mes vifs remerciements à M. le professeur J. G. FERNANDEZ-GARCIA qui a éveillé mon intérêt pour la thermodynamique.

Thermodynamique des mélanges liquides binaires Chaleurs de mélange des cycloalcanes

Summary. Heats of mixing were measured between 10° and 80°C for all binary systems formed with cycloalcanes C_nH_{2n} , $n = 5, 6, 7, 8$.

Les paraffines saturées et leurs mélanges peuvent être traités comme des mélanges de deux liquides théoriques « CH_2 » et « CH_2 » [1]. Les cycloalcanes ne seraient de ce point de vue qu'un mélange de « CH_2 ». Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude systématique sur les chaleurs de formation des mélanges de cycloalcanes liquides entre 10° et 80°C. Cette publication sera complétée prochainement par une deuxième, concernant nos mesures des volumes de mélange et des pressions de vapeur. A notre connaissance, trois mesures de la chaleur de mélange du système cyclohexane-cyclopentane à 25° ont été publiées [2], ainsi qu'une étude sur les chaleurs de mélange du système cyclooctane-cyclopentane à 25° [3]. D'autre part, quelques mesures préliminaires sur les cycloalcanes ont été effectuées dans notre laboratoire [4].

Les systèmes que nous avons étudiés sont les suivants: cyclooctane-cycloheptane à 10°, 20°, 30°, 40°, 60° et 80°, cyclooctane-cyclohexane et cyclooctane-cyclopentane à 10°, 20°, 30° et 40°, et enfin, à 20° seulement, les trois systèmes cycloheptane-cyclohexane, cycloheptane-cyclopentane et cyclohexane-cyclopentane.

Calorimètre. L'appareil conçu par *Fernandez-Garcia* [5], a subi les modifications suivantes (v. Fig. 1). Son volume a été réduit, les deux liquides totalisant 2 ml. La thermistance est placée dans une cavité repoussée dans la paroi en Pyrex du calorimètre et la résistance de chauffe n'est plus protégée avec de l'Araldite, mais avec un tube de verre très mince, en forme d'hélice, dont les extrémités sont soudées à l'intérieur du calorimètre. Ainsi, le mercure et les cycloalcanes ne sont en contact qu'avec du verre.

Les calorimètres, placés chacun dans un vase *Dewar* muni d'un dispositif de retournement, sont au nombre de quatre. Le thermostat à eau¹⁾ est réglé à $\pm 0,01^\circ$. Le courant passant dans les thermistances est amplifié dans un amplificateur potentiométrique et enregistré sur une bande de papier de 250 mm de largeur²⁾. L'appareil est réglé sur une sensibilité de 1 nA par mm.

Le calorimètre est rempli de mercure, puis les deux liquides sont introduits au moyen de seringues médicales munies de longues aiguilles recourbées. La masse est déterminée par pesée.

Après un séjour de quelques heures dans le thermostat, l'indication de l'enregistreur étant constante, on mélange les deux liquides par retournement. Cinq retournements assurent un mélange suffisamment homogène.

Afin de déduire l'énergie dégagée par l'agitation, nous laissons la température se stabiliser ($1/2$ heure environ) puis effectuons cinq retournements identiques aux précédents. Après une nouvelle stabilisation, on étalonne le calorimètre en introduisant dans la résistance de chauffe une énergie approximativement égale à la chaleur dégagée lors du mélange. Au cas où le mélange donne une absorption de chaleur, l'étalonnage et le retournement sont faits simultanément afin que le déplacement enregistré soit, autant que possible, nul.

¹⁾ Thermostat type GP-S 15/22 et Relais-Box R10 Electronique de *MGW LAUDA*.

²⁾ Enregistreur Servotracc et amplificateur Amplisplot AGC de *SEFRAM S.A.*, Paris.

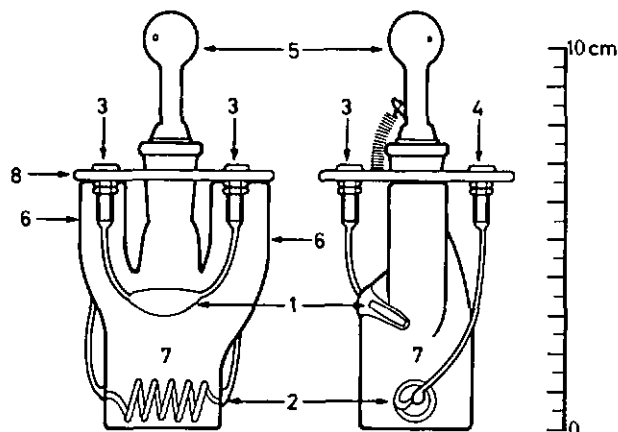


Fig. 1. Calorimètre

1. Thermistance. 2. Résistance de chauffe. 3. Douilles de contact de la thermistance. 4. Douilles de contact de la résistance de chauffe. 5. Bouchon avec chambre de détente. 6. Tubes latéraux dans la partie supérieure desquels sont introduits les deux liquides à mélanger. 7. Corps central. 8. Plaque isolante.

Nous avons vérifié nos calorimètres avec le système souvent étudié hexane-cyclohexane à 25°, en utilisant des produits *Fluka S.A.* «puriss.» et la qualité appelée «substance de référence pour chromatographie en phase gazeuse» de *Merck S.A.* Le tableau I permet de comparer nos résultats avec ceux de deux autres auteurs. On constate que nos valeurs sont légèrement inférieures (5% environ).

Tableau I. Système hexane-cyclohexane à 25°
 x est la fraction molaire du cyclohexane et les ΔH sont donnés en joules/mole

x	$\Delta H^a)$	$\Delta H^b)$	$\Delta H^c)$	x	$\Delta H^a)$	$\Delta H^b)$	$\Delta H^c)$
0,492	202,1 ^{d)}	215,5	215,2	0,501	199,4 ^{c)}	216,6	216,3
0,496	210,4 ^{c)}	216,0	215,6	0,507	200,4 ^{d)}	217,3	217,0
0,499	206,3 ^{d)}	216,4	216,0	0,509	209,2 ^{d)}	217,6	217,3
0,500	200,3 ^{c)}	216,5	216,2	0,513	211,9 ^{d)}	218,0	217,6
0,500	199,2 ^{c)}	216,6	216,2	0,543	217,8 ^{d)}	220,4	220,1

a) Nos valeurs expérimentales.

b) Valeurs interpolées de *McGlashan & Stoekli* [6].

c) Valeurs interpolées de *Marsh & Stokes* [7].

d) *Fluka*.

e) *Merck*.

Résultats. Toutes nos mesures ont été faites avec des produits *Fluka* «purum», d'une pureté supérieure à 99%.

Nous avons appliqué la méthode des moindres carrés à l'équation empirique $\Delta H = x_1 x_2 [A + B(x_2 - x_1) + C(x_2 - x_1)^2 + \dots]$, en utilisant deux et trois constantes. Les résultats de cette interpolation sont peu satisfaisants, le nombre de mesures n'étant pas suffisant pour l'application de cette méthode.

Nous avons alors procédé par approximations successives jusqu'à trouver la meilleure courbe passant par les points expérimentaux. D'où les valeurs des constantes

Tableau II. *Système cyclooctane-cycloheptane*
x: fraction molaire en cyclooctane; ΔH : en joules/mole

10°		20°		30°		40°		60°		80°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,263	-4,6	0,229	-3,9	0,350	-5,4	0,306	+0,5	0,472	0	0,473	+3,0
0,310	-8,8	0,236	-2,1	0,426	-0,6	0,355	0	0,476	0	0,474	+4,7
0,332	-4,1	0,274	-3,4	0,439	-5,6	0,419	-3,1			0,475	+3,4
0,361	-8,5	0,281	-4,4	0,478	0	0,445	-1,6				
0,406	-6,0	0,328	-2,4	0,501	-2,9	0,475	-3,1				
0,447	-5,7	0,373	-5,3	0,527	-1,3	0,499	0				
0,484	-11,8	0,377	-5,9	0,539	-6,6	0,526	-1,9				
0,510	-7,0	0,418	-3,1	0,577	-1,5	0,629	-0,3				
0,565	-6,3	0,445	-6,2								
0,611	-3,5	0,475	-4,6								
		0,527	-3,5								
		0,577	-4,5								
		0,684	-3,1								
		0,732	-2,1								
		0,783	-2,0								

Tableau III. *Système cyclooctane-cyclohexane*
x: fraction molaire en cyclooctane; ΔH : en joules/mole

10°		20°		30°		40°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,241	-16,3	0,253	-9,4	0,170	-4,3	0,170	-1,0
0,285	-17,7	0,303	-9,6	0,212	-3,4	0,258	-1,1
0,380	-19,4	0,346	-6,3	0,297	-0,9	0,303	-0,9
0,509	-11,6	0,396	-5,0	0,347	-0,7	0,393	+7,4
0,448	-14,2	0,449	-3,6	0,391	-0,7	0,442	+12,7
0,481	-10,7	0,498	-1,4	0,432	+4,0	0,446	+7,1
0,496	-12,3	0,545	-2,4	0,500	+8,3	0,487	+15,8
0,545	-3,7	0,599	+3,1	0,541	+9,6	0,549	+19,3
0,599	-3,5	0,655	+8,5	0,602	+9,6	0,599	+15,5
0,696	0	0,711	+7,7	0,650	+11,4	0,709	+17,7
0,750	+3,3	0,762	+7,6	0,742	+14,3		
		0,820	+6,8	0,824	+13,4		

Tableau IV. *Système cyclooctane-cyclopentane*
x: fraction molaire en cyclooctane; ΔH : en joules/mole

10°		20°		30°		40°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,230	-24,5	0,193	-23,6	0,144	-25,1	0,364	-56,6
0,321	-25,1	0,234	-25,9	0,212	-34,6	0,412	-53,2
0,363	-26,0	0,273	-29,9	0,241	-35,9	0,465	-54,4
0,408	-27,3	0,320	-33,5	0,345	-43,6	0,492	-52,4
0,416	-27,8	0,374	-40,3	0,388	-45,6	0,492	-51,1
0,438	-27,7	0,415	-36,1	0,466	-43,2	0,512	-48,9
0,462	-26,2	0,463	-32,8	0,491	-43,3	0,566	-41,8
0,492	-25,0	0,515	-34,0	0,514	-41,6	0,622	-32,9
0,512	-22,9	0,569	-25,4	0,543	-40,9		
0,545	-22,0	0,621	-25,7	0,572	-37,3		
0,620	-16,9	0,679	-21,2	0,591	-32,7		
0,689	-15,7	0,749	-16,6				

Tableau V.
x: fraction molaire; ΔH : en joules/mole

Cycloheptane- cyclohexane <i>x</i> : en cycloheptane 20°		Cycloheptane- cyclopentane <i>x</i> : en cycloheptane 20°		Cyclohexane- cyclopentane <i>x</i> : en cyclohexane 20°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,193	+1,4	0,484	-2,7	0,162	+ 7,8
0,238	+1,4	0,496	-1,1	0,204	+14,5
0,481	+6,5	0,497	0	0,487	+24,4
0,483	+6,6	0,498	-1,2	0,496	+24,7
0,485	+7,3			0,498	+27,4
0,487	+6,1			0,503	+26,3
0,744	+8,1			0,712	+28,3
0,801	+9,1			0,768	+23,3

Tableau VI. Valeurs des constantes *A*, *B*, *C*

	C_8-C_7			C_8-C_6			C_8-C_5		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
10°	-26	-24	+40	-43	-116	+21	-100	-90	-50
20°	-18	-17	+31	-6	-86	+5	-132	-85	+74
30°	-12	-10	+22	+27	-93	-2	-169	-122	+81
40°	-7	-5	+13	+59	-101	-10	-204	-157	+88
60°	+2	+5	+1						
80°	+14	+16	-15						

	C_7-C_6			C_7-C_5			C_6-C_5		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
20°	+28	-42	+10	-6	-10	+10	+104	-57	+10

A, *B* et *C* de l'équation $\Delta H = x_1 x_2 [A + B(x_2 - x_1) + C(x_2 - x_1)^2]$. Ces valeurs sont portées sur le tableau VI.

Les courbes correspondantes, ainsi que les points expérimentaux, sont représentés sur les figures 2 à 5.

Pour les *n*-alcane [8] et alcane ramifiés [9], la chaleur de mélange diminue lorsque la température augmente. Pour les cycloalcane, la chaleur de mélange diminue avec l'élévation de la température pour le système C_8-C_5 , mais elle augmente pour les systèmes C_8-C_6 et C_8-C_7 . Les énergies internes étant souvent très différentes des enthalpies de mélange, il sera nécessaire d'utiliser les volumes de mélange avant de pouvoir tirer des conclusions de ces résultats.

Dans une publication précédente [9], il avait été montré que les chaleurs de mélange sont, pour toute composition, linéaires en fonction du logarithme de la pression de vapeur du composant le plus volatil. La même corrélation est constatée pour les cycloalcane, ce qui permet d'obtenir les valeurs des constantes *A*, *B* et *C*, donc des chaleurs de mélange, pour toute température.

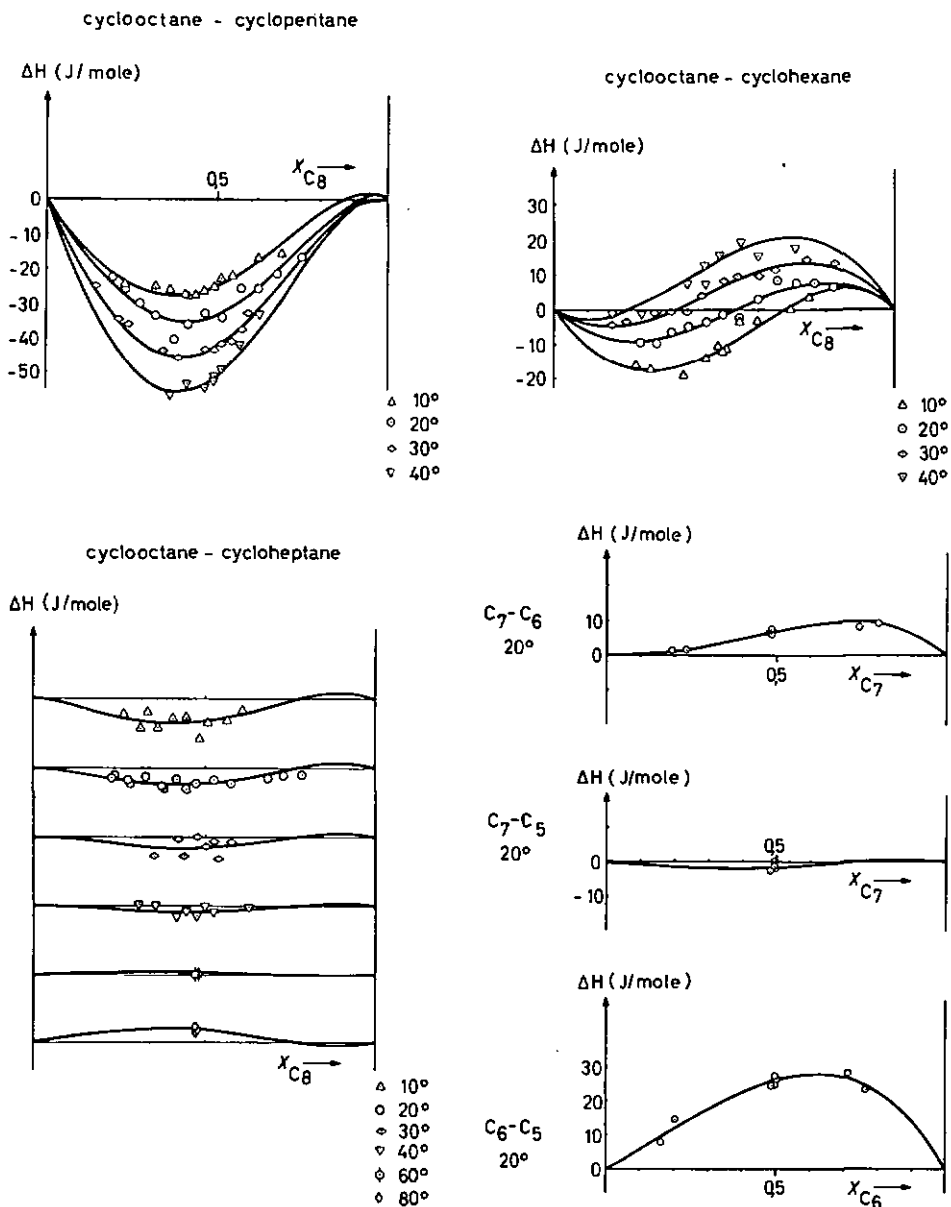


Fig. 2 à 5. Meilleures courbes passant par les points expérimentaux

Le cyclooctane fond à 13,5°. Comme il persiste à l'état liquide à 10°, en surfusion, nous avons mesuré aussi, à cette température, ses chaleurs de mélange avec les trois autres cycloalcanes. Nous avons constaté que les valeurs obtenues s'écartent un peu de celles qui résultent de l'extrapolation à 10°. Nous attribuons cette déviation au fait que le cyclooctane était en surfusion. Les produits saturés d'air ou dégazéifiés donnent les mêmes valeurs des chaleurs de mélange.

Par un calcul de propagation des erreurs, nous évaluons l'écart sur la fraction molaire à $\pm 0,003$ et l'écart sur la chaleur de formation du mélange à $\pm 2,5$ joules/mole.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *H. F. Stoeckli, J. G. Fernandez-Garcia & Ch. G. Boissonnas*, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 3044 (1966); *J. G. Fernandez-Garcia, F. Stoeckli & Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **49**, 1983 (1966); *J. N. Bronsted & J. Koefoed*, *Kgl. danske Vidensk. Selsk.* **22** (n° 17) (1946).
 - [2] *Englert-Chwoles* (1955), cité par *J. Timmermans*, «*The Physico-Chemical Constants of Binary Systems*», Vol. 1, p. 101, Interscience 1959.
 - [3] *R. H. Stokes, K. N. Marsh & R. P. Tomlins*, *J. chem. Thermodynamics* **1**, 377 (1969).
 - [4] *J.-J. Miserez*, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel 1968.
 - [5] *J. G. Fernandez-Garcia & Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **49**, 854 (1966).
 - [6] *M. L. McGlashan & H. F. Stoeckli*, *J. chem. Thermodynamics* **1**, 589 (1969).
 - [7] *K. N. Marsh & R. H. Stokes*, *J. chem. Thermodynamics* **1**, 223 (1969).
 - [8] *J. A. Friend, J. A. Larkin, A. Maroudas & M. L. McGlashan*, *Nature* **198**, 683 (1963); *Th. Holleman*, *Physica* **31**, 49 (1965).
 - [9] *J. G. Fernandez-Garcia & Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **50**, 1059 (1967).
-