

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

par M. Steiger, Ch. G. Boissonnas, J. G. Fernández-García et H. F. Stoeckli

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel

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-García* [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-García* [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.

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.

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]).

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 1. Systèmes *n*-hexadécane + heptanes
 x : fraction molaire en *n*-C₁₆; t : en °C; V^E et $\bar{\sigma}$: en cm³ mole⁻¹

système	t	$V^E_{x=0,4}$	$\bar{\sigma}_{x=0,4}$	$V^E_{x=0,5}$	$\bar{\sigma}_{x=0,5}$
<i>n</i> -C ₁₆ + <i>n</i> -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
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-2-C ₆	20	-0,396	0,002	-0,374	0,003
	30	-0,485	-	-0,448	-
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-3-C ₅	20	-0,307	0,001	-0,288	0,002
	30	-0,384	0,001	-0,364	0,004
<i>n</i> -C ₁₆ + Et-3-C ₅	20	-0,223	0,003	-0,198	0,005
	30	-	-	-0,274	0,002
<i>n</i> -C ₁₆ + Di-Me-2, 2-C ₅	20	-0,584	0,006	-0,545	0,007
	30	-0,703	0,002	-0,652	0,001
<i>n</i> -C ₁₆ + Di-Me-2, 3-C ₅	20	-0,301	0,004	-0,256	0,001
	30	-0,356	0,004	-0,341	0,006
	40	-	-	-0,433	0,003
	50	-	-	-0,529	0,005
<i>n</i> -C ₁₆ + 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	
<i>n</i> -C ₁₆ + Di-Me-3, 3-C ₅	20	-0,373	-	-0,349	0,002
	30	-	-	-0,473	0,003
<i>n</i> -C ₁₆ + 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	$\bar{\sigma}$
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-2-C ₇	-0,233	0,011
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-3-C ₇	-0,174	0,003
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-4-C ₇	-0,204	0,003
<i>n</i> -C ₁₆ + Et-3-C ₆	-0,133	0,002

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

système	V^E	$\bar{\sigma}$
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-2-C ₉	-0,077	0,002
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-3-C ₉	-0,035	0,002

Tableau 4. *Systèmes n-dodécane + heptanes*

t = 20 °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

Tableau 6. *Système cyclohexane + benzène, t = 25 °C; x = 0,5*
8 mesures ont été réalisées, puis interpolées à x = 0,5. Leur moyenne vaut

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

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

T: en °K; x = 0,5

système	a = $\partial V^E / \partial T$	b
<i>n</i> -C ₁₆ + <i>n</i> -C ₇	-0,00714	1,791
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-2-C ₆	-0,00740	1,795
<i>n</i> -C ₁₆ + Me-3-C ₆	-0,00760	1,940
<i>n</i> -C ₁₆ + Et-2-C ₅	-0,00760	2,030
<i>n</i> -C ₁₆ + Di-Me-2,2-C ₅	-0,01070	2,592
<i>n</i> -C ₁₆ + Di-Me-2,3-C ₅	-0,00881	2,323
<i>n</i> -C ₁₆ + Di-Me-2,4-C ₅	-0,01296	3,303
<i>n</i> -C ₁₆ + Di-Me-3,3-C ₅	-0,01240	3,286
<i>n</i> -C ₁₆ + 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*-C₁₆ + Di-Me-2,4-C₅
 $V^E = -0,01296 \cdot T + 3,303$ (à $x = 0,5$) (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

Di-Me-2,4-C ₃ + Di-Me-2,3-C ₃ :	$V^E = -0,00121 \cdot T + 0,302$
Di-Me-2,4-C ₃ + <i>n</i> -C ₇ :	$V^E = -0,00121 \cdot T + 0,322$
Di-Me-2,3-C ₃ + <i>n</i> -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*-C₁₆ + *n*-C₇. Le mélange *n*-C₁₂ + *n*-C₇, 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:	$V^E = 0,619 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- Powell [7]:	$V^E = 0,639 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- Stokes [8]:	$V^E = 0,650 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- Diaz-Peña [9]:	$V^E = 0,635^{\circ} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
- Ridgway [10]:	$V^E = 0,595 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
[e: 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. Boissonnas*, *Helv.* 51, 1451 (1968).
- [2] *J. G. Fernández-García, H. F. Stoeckli & Ch. G. Boissonnas*, *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. Liu*, *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).