

Std. werden die ausgefallenen Kristalle abgenutscht und getrocknet: 0,8 g 23, Smp. ca. 200° (Zers.), identisch mit dem unter b) erhaltenen Spaltprodukt.

Die Elementaranalysen und p*K*-Bestimmungen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Dr. W. PADOWETZ durchgeführt. Den Herren Dres. H. FUHRER, F. STUBER, R. F. ZÜRCHER und H. HÜRZELER verdanke ich die Aufnahme und Diskussion der NMR-, IR-, UV- und Massenspektren, und Herrn P. SCHAUB seine experimentelle Mitarbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. SCHMIDT & M. WILHELM, *Angew. Chem.* 78, 850 (1966).
 [2] K. GANAPATHI & A. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sci.* 22A, 371 (1945).
 [3] S. R. M. BUSHBY & F. C. COPP, *J. Pharmac. Pharmacol.* 7, 116 (1955).
 [4] WALLACE & TIERNAN INC., *Brit. Pat.* 867 273 (3. 5. 1961).
 [5] C. E. LOONEY, W. D. PHILLIPS & E. L. REILLY, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6136 (1957).
 [6] F. FRIEDRICH & R. POHLOUDEK-FABINI, *Arch. Pharmaz.* 298, 174 (1965).
 [7] E. WALETZKY (AMERICAN CYANAMID Co.), *U.S.-Pat.* 2 547 677 (3. 4. 1951).
 [8] N. F. HALL & M. R. SPRINKLE, *J. Amer. chem. Soc.* 54, 3469 (1932).
 [9] G. GIRAULT-VEXLEARSCHI, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 589.
 [10] H. K. HALL, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5444 (1957).

198. Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires
Énergie libre et entropie de formation des solutions de l'hexadécane
dans les isomères de l'hexane

par **J. G. Fernández-García, M. Guillemin et Ch. G. Boissonnas**

Laboratoire de Chimie Physique, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel

(10 IX 68)

Summary. Vapour pressures were measured at 20°C for the systems composed of hexadecane and the isomers of hexane. Activities and free energies were deduced. From previous measures of the heat of mixing values of the entropy of mixing were obtained. The excess free energies are negative. The excess entropies are positive.

Bien que de nombreux travaux aient été publiés récemment sur les propriétés des mélanges d'hydrocarbures, il y a peu de systèmes pour lesquels toutes les fonctions thermodynamiques aient été étudiées. C'est pourquoi, nous avons complété notre travail sur les chaleurs et volumes de formation ΔH et ΔV des mélanges de l'hexadécane avec les isomères de l'hexane [1], par des mesures de la pression de vapeur en fonction de la composition. De celles-ci nous avons déduit les activités a_1 et a_2 des deux composants, d'où l'énergie libre de formation

$$\Delta G = R T (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) .$$

De $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ on déduit alors la valeur de ΔS , ainsi que les valeurs excédentaires par rapport aux solutions idéales

$$\Delta S_{ex} = \Delta S - \Delta S_{id} = \Delta S + R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) , \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{ex} &= \Delta G - \Delta G_{id} = \Delta G - R T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) , & (2) \\ &= R T (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \end{aligned}$$

où $\gamma = a/x$ est le coefficient d'activité.

L'appareil de mesure (fig. 1) est un tube en U d'un diamètre intérieur de 10 mm environ. Une des extrémités est munie d'un bouchon rodé conique manœuvré par une tige. L'autre extrémité peut être mise en communication, par un jeu de robinets, avec une pompe à vide ou une burette à gaz.

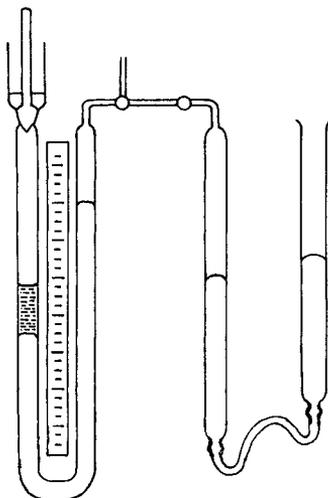


Fig. 1. Appareil pour la mesure des pressions de vapeur

Mode opératoire. Le tube en U est à moitié rempli de mercure. Quelques ml du mélange sont introduits par l'extrémité portant le bouchon rodé, lequel est mis en place et recouvert d'un peu de mercure afin d'assurer l'étanchéité. Par le jeu des robinets on modifie à volonté les niveaux du mercure dans le tube en U. Alternativement on fait monter le liquide et soulève le bouchon rodé (formant soupape) pour laisser s'échapper l'air, puis on abaisse le niveau du liquide d'où l'air dissout s'échappe. On répète l'opération jusqu'à ce que la bulle d'air résiduelle emprisonnée sous le bouchon lors de la remontée du liquide ait un volume (quelques mm³) tel que son effet sur la mesure de la pression de vapeur soit négligeable. On fait alors le vide (10⁻³ Torr) sur la branche du tube en U opposée à celle qui contient le mélange.

Par visée au moyen d'une lunette on détermine la hauteur des niveaux du mercure et de celui du liquide sur une échelle graduée placée entre les deux branches du tube. La pression de vapeur du mélange est alors déduite des niveaux des ménisques et des densités du mercure et du mélange. Si l'opération de dégazéification est conduite avec soin, les quantités de vapeur chassées avec l'air sont négligeables. Il y a lieu de faire en sorte que le volume de la phase vapeur soit suffisamment petit pour que la composition de la phase liquide ne soit pas différente de celle du mélange qui a été primitivement introduit. Si l'un des composants du mélange est très visqueux l'équilibre ne sera obtenu que lentement.

Les mesures ont été effectuées à 20°C ± 0,01°, l'appareil étant immergé dans un bain réglé à cette température (refroidissement continu par un cryostat et chauffage périodique réglé par un thermomètre à contact).

Les résultats de nos mesures pour les mélanges d'hexadécane avec resp. les méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2,2-butane et diméthyl-2,3-butane sont portés sur le tableau 1. On y trouve dans la première colonne, la fraction molaire x_1 du composant le plus volatil c'est-à-dire de l'isomère de l'hexane, dans la deuxième, la pression mesurée, soit la pression partielle de l'isomère, celle de l'hexadécane étant négligeable à cette température. La troisième colonne contient le rapport P_1/P_1^0 où P_1^0 est la pression de vapeur de l'isomère pur.

Tableau 1. *Systèmes hexadécane (2) – isomères de l'hexane (1) à 20° C*

méthyl-2-pentane			méthyl-3-pentane			diméthyl-2, 2-butane			diméthyl-2, 3-butane		
x_1	P_1	P_1/P_1^0	x_1	P_1	P_1/P_1^0	x_1	P_1	P_1/P_1^0	x_1	P_1	P_1/P_1^0
1,000	172,2	1,000	1,000	155,6	1,000	1,000	264,0	1,000	1,000	192,5	1,000
0,839	142,6	0,828	0,858	132,8	0,854	0,849	221,0	0,837	0,865	166,1	0,863
0,715	119,8	0,696	0,805	124,1	0,798	0,810	211,2	0,800	0,806	153,2	0,796
0,571	94,5	0,549	0,678	103,4	0,665	0,657	168,9	0,640	0,683	127,8	0,664
0,517	85,4	0,496	0,591	88,6	0,569	0,573	146,9	0,556	0,596	110,9	0,576
0,492	81,2	0,472	0,522	77,8	0,500	0,519	127,9	0,485	0,449	81,5	0,423
0,447	73,5	0,427	0,459	69,1	0,444	0,492	124,2	0,470	0,426	76,9	0,400
0,429	71,1	0,413	0,421	62,1	0,399	0,489	124,8	0,473	0,357	64,2	0,334
0,361	58,5	0,339	0,361	53,2	0,342	0,446	113,4	0,430			
						0,416	104,9	0,397			
						0,210	52,4	0,199			

La vapeur de l'isomère s'écartant du gaz parfait dans les conditions de nos mesures, l'activité est différente de P_1/P_1^0 et il est nécessaire d'y apporter une correction [2]. Pour de petits intervalles de pression le comportement d'un gaz peut fréquemment être représenté par l'équation d'état

$$P(V + c) = RT, \quad (3)$$

où c est une constante. Nous rappelant que $(\delta G/\delta P)_T = V$, et remplaçant V dans l'équation (3) on obtient à température constante

$$dG/dP = RT/P - c$$

et, intégrant entre la pression de vapeur P_1^0 du composant 1 pur et la pression partielle P_1 du même composant dans la solution de composition x_1

$$G_1 - G_1^0 = RT \ln a_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_1^0} - c(P_1 - P_1^0).$$

Les déviations de nos solutions par rapport à l'idéalité sont faibles, ce qui permet d'obtenir une bonne approximation du terme de correction (dernier terme) en posant pour ce terme $P_1 = P_1^0 x_1$. On obtient ainsi finalement:

$$\log \gamma_1 = \log \frac{a_1}{x_1} = \log \frac{P_1/P_1^0}{x_1} + c \frac{P_1^0 x_2}{2,303 RT}.$$

JUSTI [3] a montré que la constante c peut être calculée à partir de l'équation d'état de BERTHELOT

$$PV = RT(1 + c' P T_c/P_c T)$$

d'où

$$P(V - c' R T_c/P_c) = RT.$$

Comparant l'équation (3) et cette dernière expression on a

$$c = c' R T_c/P_c$$

où, suivant BERTHELOT $c' = 0,0703(1 - 6 T_c^2/T^2)$.

Les coefficients d'activité de l'hexadécane sont alors obtenus de la manière connue [4], par intégration graphique de l'équation de DUHEM-MARGULE suivant:

$$\log \gamma_2 = \int_0^{x_1} x_1/x_2 \, d \log \gamma_1 .$$

Le tableau 2 contient les valeurs interpolées de x_1 , γ_1 , γ_2 d'où l'on tire la différence entre l'énergie libre de mélange et celle du mélange idéal selon l'équation (2).

Tableau 2. *Systèmes hexadécane (2) - isomères de l'hexane (1)*

méthyl-2-pentane				méthyl-3-pentane			
x_1	$-\log \gamma_1$	$-\log \gamma_2$	$-\Delta G_{ex}$ [J · mole ⁻¹]	x_1	$-\log \gamma_1$	$-\log \gamma_2$	$-\Delta G_{ex}$ [J · mole ⁻¹]
0,3	0,0225	0,0027	48,5	0,3	0,0220	0,0030	48,8
0,4	0,0186	0,0055	60,3	0,4	0,0192	0,0055	61,6
0,5	0,0153	0,0082	66,0	0,5	0,0137	0,0101	66,8
0,6	0,0129	0,0112	68,6	0,6	0,0097	0,0151	66,6
0,7	0,0102	0,0164	67,7	0,7	0,0065	0,0212	61,2

diméthyl-2, 2-butane				diméthyl-2, 3-butane			
x_1	$-\log \gamma_1$	$-\log \gamma_2$	$-\Delta G_{ex}$ [J · mole ⁻¹]	x_2	$-\log \gamma_1$	$-\log \gamma_2$	$-\Delta G_{ex}$ [J · mole ⁻¹]
0,3	0,0163	0,0039	42,8	0,3	0,0285	0,0023	57,0
0,4	0,0136	0,0069	53,8	0,4	0,0238	0,0052	70,9
0,5	0,0101	0,0098	55,8	0,5	0,0174	0,0106	78,6
0,6	0,0086	0,0117	55,2	0,6	0,0129	0,0162	79,8
0,7	0,0073	0,0142	52,6	0,7	0,0090	0,0237	75,3

Les coefficients d'activité étant inférieurs à 1, il s'ensuit que l'excès d'énergie libre est négatif. Comme d'autre part ΔH est positif, l'excès d'entropie $\Delta S - \Delta S_{id}$ est nécessairement positif. Dans le tableau 3 nous avons rassemblé les valeurs d'excès des fonctions thermodynamiques pour les mélanges équimoléculaires des quatre systèmes, et sur la figure 2, les mêmes quantités en fonction de la composition.

Tableau 3. *Enthalpie, énergie libre et entropie d'excès, à 20°C, des mélanges équimoléculaires d'hexadécane avec les isomères de l'hexane*

Isomères	ΔH_{ex}	$-\Delta G_{ex}$	$T \Delta S_{ex}$	ΔS_{ex}	ΔS_{ex}	ΔS_{ex}
	[J · mole ⁻¹]	[J · mole ⁻¹]	[J · mole ⁻¹]	mesuré [J · mole ⁻¹]	suiv. Flory [J · mole ⁻¹]	idéal [J · mole ⁻¹]
méthyl-2-pentane	192	66	258	6,7	6,4	5,76
méthyl-3-pentane	187	67	254	6,6	6,4	5,76
diméthyl-2, 2-butane	255	56	311	6,8	6,4	5,76
diméthyl-2, 3-butane	204	79	283	6,8	6,4	5,76

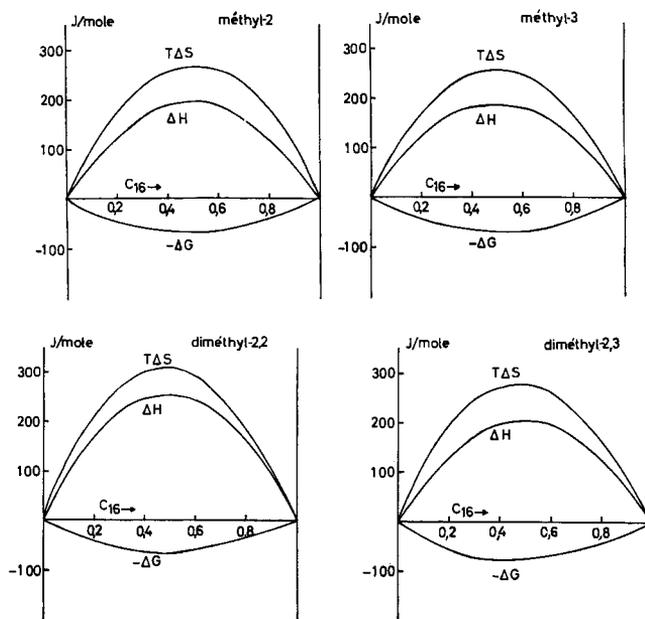


Fig. 2. Fonctions d'excès pour les quatre mélanges de l'hexadécane avec les isomères de l'hexane

Les valeurs de l'entropie d'excès s'accordent avec celles qui découlent de l'expression de FLORY [5] soit :

$$\Delta S = -R(x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2)$$

qui devient pour les solutions équimoléculaires

$$\Delta S = -\frac{R}{2} \ln \phi_1 \phi_2$$

où ϕ_1 et ϕ_2 sont les fractions en volume.

Il semble bien que la mise en solution ait pour effet une augmentation du nombre de configurations, c'est-à-dire que les groupes sont plus libres de se mouvoir dans le mélange que dans le composant pur. Comme, d'autre part, ΔH diminue lorsque la température augmente, il est à prévoir qu'aux températures plus élevées les solutions se rapprochent de l'idéalité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. FERNÁNDEZ-GARCIA & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 50, 1059 (1967); J. G. FERNÁNDEZ-GARCIA, M. GUILLEMIN & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 51, 1451 (1968).
- [2] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 69, 980 (1950); J. N. BRÖNSTED & J. KOEFOED, *Kgl. Danske Vidensk. 22*, Nr. 17 (1946).
- [3] JUSTI, «Spezifische Wärme, Enthalpie» (1938).
- [4] G. N. LEWIS & M. RANDALL, «Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances», p. 268, McGraw-Hill Book Company, London 1923.
- [5] P. J. FLORY, *J. chem. Physics* 9, 660 (1941); 10, 51 (1942).