

ENTHALPIES MOLAIRES D'EXCES DES MELANGES BINAIRES THIOPHENE ET DIETHYLSULFIDE AVEC *n*-ALCANES

S. Didaoui-Nemouchi et A. Ait Kaci

Faculté des Sciences, Département de Chimie, Laboratoire de Thermodynamique des Solutions,
U.S.T.H.B. Bab-Ezzouar, Alger, Algérie

(Reçu le Novembre 28, 2001; la forme révisée le Mai 15, 2002)

Abstract

The excess molar enthalpy of thiophen and diethylsulfid with some *n* alkanes have been measured at 303.15 K and 1 atm. A Redlich–Kister type equation was used to represent and correlate the results. Empirical equations of group contribution model, 'disquac' have been applied for the binaries systems.

Keywords: excess enthalpy, heat mixing, thiophen, diethylsulfid, disquac, Redlich-Kister equation

Introduction

L'étude thermodynamique des mélanges moléculaires dans tout le domaine de concentration aboutit, en général, à la détermination des écarts des fonctions thermodynamiques des mélanges par rapport à l'idéalité. Ces écarts appelés fonctions d'excès résultent essentiellement des interactions entre groupements fonctionnels responsables de la structure et du comportement des mélanges.

L'enthalpie molaire d'excès est une des propriétés thermodynamiques pouvant donner des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur ces interactions dans les mélanges liquides.

Cette propriété peut être décrite grâce à des formules empiriques comme celle de Redlich-Kister [1], ou, des modèles prédictifs comme la méthode de contribution de groupes 'disquac' [2, 3].

Partie expérimentale

Les enthalpies molaires d'excès des mélanges liquides binaires ont été mesurées au moyen d'un calorimètre à flux de type C80 (Setaram), sa reproductibilité est inférieure à 3% [1]. Ce calorimètre se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant une base rectangulaire. Il est relié à une rampe de mesure et comprend deux cellules à deux compartiments, une, servant de mesure et l'autre de référence.

La cellule de référence contenant le produit majoritaire (composé pur du mélange binaire étudié) est placée dans l'un des compartiments du calorimètre. Dans l'autre compartiment, est introduite la cellule de mesure contenant les deux constituants. Pour un domaine de concentration compris entre 0 et 1, nous faisons varier la quantité du produit majoritaire placé dans le compartiment supérieur de la cellule de mesure, dans le compartiment inférieur, nous plaçons le produit minoritaire.

L'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par un opercule recouvert de mercure. Les masses des produits contenus dans la cellule de référence doivent être voisines.

La température est stabilisée par une régulation de température de type PID régulant à $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Une fois l'équilibre atteint, on déclenche le dispositif à retournement pour effectuer le mélange.

Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux des six systèmes étudiés sont consignés dans les Tableaux 1 à 6.

a) Binaire thiophène(1) + *n*-heptane (2)

Tableau 1 Enthalpies molaires d'excès du système binaire thiophène(1) + *n*-heptane (2) à 303.15 K

x_1	$h^E/\text{J mol}^{-1}$
0.000	0.0
0.119	406.7
0.131	431.5
0.225	707.1
0.346	1014.8
0.439	1143.1
0.481	1201.5
0.529	1211.5
0.572	1209.6
0.759	970.3
0.839	685.6
0.878	550.0
1.000	0.0

*b) Binaire thiophène(1) + n-octane (2)***Tableau 2** Enthalpies molaires d'excès du système binaire thiophène(1) + *n*-octane (2) à 303.15 K

x_1	$h^E/J \text{ mol}^{-1}$
0.000	0.0
0.129	458.2
0.191	670.8
0.326	1000.5
0.425	1182.9
0.523	1270.6
0.628	1267.5
0.719	1115.8
0.786	957.4
0.855	752.9
0.926	424.6
1.000	0.0

*c) Binaire thiophène(1) + n-decane (2)***Tableau 3** Enthalpies molaires d'excès du système binaire thiophène(1) + *n*-decane (2) à 303.15 K

x_1	$h^E/J \text{ mol}^{-1}$
0.000	0.0
0.124	468.9
0.209	740.2
0.318	1021.4
0.400	1181.2
0.522	1332.3
0.589	1362.6
0.684	1254.4
0.745	1187.8
0.796	1018.4
0.854	839.5
0.947	417.4
1.000	0.0

*d) Binaire thiophène(1) + n-dodecane (2)***Tableau 4** Enthalpies molaires d'excès du système binaire thiophène(1) + *n*-dodecane (2) à 303.15K

x_1	$h^E/J \text{ mol}^{-1}$
0.000	0.0
0.137	510.3
0.218	785.7
0.232	822.1
0.365	1178.9
0.497	1405.5
0.592	1400.3
0.689	1337.9
0.803	1053.1
0.890	675.0
0.949	345.8
1.000	0.0

*e) Binaire diethylsulfide(1) + n-heptane (2)***Tableau 5** Enthalpies molaires d'excès du système binaire diethylsulfide(1) + *n*-heptane (2) à 303.15K

x_1	$h^E/J \text{ mol}^{-1}$
0.000	0.0
0.127	279.6
0.251	461.9
0.345	545.3
0.420	606.3
0.500	623.3
0.588	597.1
0.703	509.1
0.817	360.2
0.909	199.5
1.000	0.0

f) Binaire diethylsulfide (1) + dodecane n (2)**Tableau 6** Enthalpies molaires d'excès du système binaire diethylsulfide (1) + dodecane n (2) à 303.15K

x_1	$h^E/\text{J mol}^{-1}$
0.000	0.0
0.178	413.1
0.315	628.4
0.407	739.6
0.489	791.5
0.583	786.1
0.681	721.1
0.775	621.3
0.862	432.3
0.890	359.9
1.000	0.0

Les résultats expérimentaux de chaque système binaire ont été ajustés à une équation type Redlich–Kister [2] à n paramètres de la forme:

$$h^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (1)$$

L'écart standard de l'ajustement est calculé par la relation

$$\sigma = \left[\sum (h_{\text{exp}}^E - h_{\text{cal}}^E) / (n-p) \right]^{1/2} \quad (2)$$

avec n : nombre de mesures, p : nombre de paramètres de l'équation de lissage.

Les coefficients d'ajustement A_i de chaque binaire ainsi que les déviations standard sont consignés dans le Tableau 7.

Partie théorique

Equations du modèle

Les grandeurs d'excès sont données par le modèle 'disquac' [2], comme la somme d'une contribution dispersive et une contribution quasi-chimique.

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{comb}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{disp}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{quas}}$$

$$\frac{h^E}{RT} = \left(\frac{h^E}{RT} \right)_{\text{disp}} + \left(\frac{h^E}{RT} \right)_{\text{quas}}$$

Tableau 7 Coefficients de l'équation d'ajustement (1) et l'écart standard (2)

Coefficients	Binaires					
	Thiophène(1) + <i>n</i> -heptane (2)	Thiophène(1) + <i>n</i> -octane (2)	Thiophène(1) + <i>n</i> -decane (2)	Thiophène(1) + <i>n</i> -dodecane (2)	Diethylsulfide(1) + <i>n</i> -heptane (2)	Diethylsulfide(1) + <i>n</i> -dodecane (2)
A_1	4822.63	5037.79	5276.23	5565.99	2459.30	3136.58
A_2	1172.77	1283.28	1882.29	1754.87	-23.56	464.94
A_3	-596.72	-	-75.41	-	-	104.18
A_4	-503.91	-	-2233.87	-	-	350.03
A_5	-	-	1355.96	-	-	-
A_6	-	-	3761.25	-	-	-
σ	10.91	10.21	13.81	8.75	5.78	10.73

$$\text{où: } \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{comb}} = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}$$

φ_1 et φ_2 étant les fractions volumiques.

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{disp}} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \left(\frac{g_{12}^{\text{disp}}}{RT} \right) = \frac{q_1 q_2 x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \left(\frac{g_{12}^{\text{disp}}}{RT} \right)$$

ξ_1 et ξ_2 étant les fractions de surface.

$$\left(\frac{g_{12}^{\text{disp}}}{RT} \right) = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s_1} - \alpha_{s_2}) (\alpha_{t_1} - \alpha_{t_2}) \left(\frac{g_{st}^{\text{disp}}}{RT} \right)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{quas}} = z \left(x_1 q_1 \sum_s \alpha_{s_1} \ln \frac{x_s \alpha_{s_1}}{x_{s_1} \alpha_s} + x_2 q_2 \sum_s \alpha_{s_2} \ln \frac{x_s \alpha_{s_2}}{x_{s_2} \alpha_s} \right)$$

$$\left(\frac{h^E}{R} \right)_{\text{disp}} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \left(\frac{h_{12}^{\text{disp}}}{RT} \right) = \frac{q_1 q_2 x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \left(\frac{h_{12}^{\text{disp}}}{RT} \right)$$

$$\left(\frac{h_{12}^{\text{disp}}}{RT} \right) = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s_1} - \alpha_{s_2}) (\alpha_{t_1} - \alpha_{t_2}) \left(\frac{h_{st}^{\text{disp}}}{RT} \right)$$

$$\left(\frac{h^E}{RT} \right)_{\text{quas}} = \frac{1}{2} (x_1 q_1 + x_2 q_2) \sum_s \sum_t (x_s x_t - \xi_1 x_{s_1} x_{t_1} - \xi_2 x_{s_2} x_{t_2}) - \eta_{st} \left(\frac{h_{st}^{\text{quas}}}{RT} \right)$$

$$\text{avec } \eta_{st} = \exp \left(-\frac{g_{st}^{\text{quas}}}{zRT} \right)$$

Les paramètres x_s et x_{s_i} étant les solutions du système de base: $x_s (x_s + \sum_t x_t \eta_{st}) = \alpha_s$.

La dépendance des paramètres dispersifs et quasichimiques avec la température est représentée par une équation de type:

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st,1} + C_{st,2} \left[\left(\frac{T_0}{T} \right) - 1 \right]$$

$$\text{Où: } T_0 = 298.15 \text{ K et } \frac{h_{st}}{RT} = C_{st,2} \left(\frac{T_0}{T} \right)$$

$$C_{st,1} = \frac{g_{st}(T_0)}{RT} \text{ et } C_{st,2} = \frac{h_{st}(T_0)}{RT} \text{ sont les coefficients d'interéchanges.}$$

Paramètres géométriques

L'application du modèle disquac nécessite la connaissance de certains paramètres géométriques. Les volumes r_i et les surfaces q_i relatifs des molécules. La surface

α_{s_i} pour une surface de type s sur une molécule de type i est donnée par la relation: $\alpha_{s_i} = q_{s_i} / q_i$, où: q_{s_i} est la surface relative totale de type s sur la molécule de type i .

Pour les mélanges liquides binaires étudiés, nous considérons pour le thiophène + n -alcanes, trois types de surfaces donc trois types de contact.

- Une surface aromatique de type c
- Une surface 'soufre' de type s
- Une surface aliphatique de type a .

Pour le diethylsulfide + n -alcanes, nous considérons deux types de surface, donc, un seul type de contact.

- Une surface 'soufre' de type s'
- Une surface aliphatique de type a .

A partir des rayons et des distances interatomiques des atomes de chaque groupement, nous avons calculé r_i et q_i exprimés par rapport au volume V_{CH_4} et à la surface Q_{CH_4} du méthane par la méthode de Bondi [4].

Tableau 8 Paramètres géométriques (volumes r_i , surface q_i et fractions de surfaces α_{s_i} des constituants)

Constituant	r_i	q_i	α_{s_i}	α_{c_i}	α_{a_i}
Thiophène	2.5140	1.8276	0.2453	0.7572	0.0000
Diethylsulfide	3.4229	2.8414	0.1578	0.0000	0.8422
n -Heptane	4.5847	3.7897	0.0000	0.0000	1.0000
n -Octane	5.1822	4.2552	0.0000	0.0000	1.0000
Decane n	6.3773	5.1862	0.0000	0.0000	1.0000
n -Dodecane	7.5724	6.1172	0.0000	0.0000	1.0000

Paramètres d'interéchange

Les paramètres $C_{st,1}$ et $C_{st,2}$ d'interéchange dispersifs et quasi-chimiques pour chaque type de contact des mélanges binaires étudiés, ont été ajustés sur la valeur de g^E et h^E expérimentales à la température T donnée et à la composition équimolaire.

Le nombre de coordination z , pour la partie quasi-chimique a été fixé à 4.

Mélange binaire thiophène + n -alcanes

Contact a, c : $C_{ac,1}$ et $C_{ac,2}$ dispersifs et quasi-chimiques ont été ajustés sur la valeur de g^E et h^E du mélange binaire cyclopentadiène + n -pentane [5]. Ce mélange forme une solution régulière symétrique [5, 6], par conséquent, nous n'avons tenu compte que de la partie dispersive.

Contact c, s : Nous ne disposons pas de mesures de g^E et h^E du mélange binaire thiophène + cyclopentadiène dans la littérature. Nous avons, donc, ajusté les paramètres sur les grandeurs molaires d'excès du binaire thiophène + benzène [7, 8].

Contact a, s : $C_{as,1}$ et $C_{as,2}$ dispersifs et quasi-chimiques ont été ajustés sur la valeur de g^E [9] et h^E , mesurés par nous du mélange binaire thiophène + n -heptane.

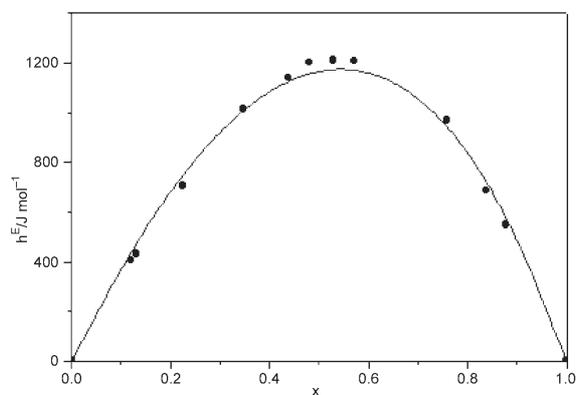


Fig. 1 Thiophène(1) + *n*-heptane (2); • – Points expérimentaux à 303.15 K, — courbe calculée 'diaquac'

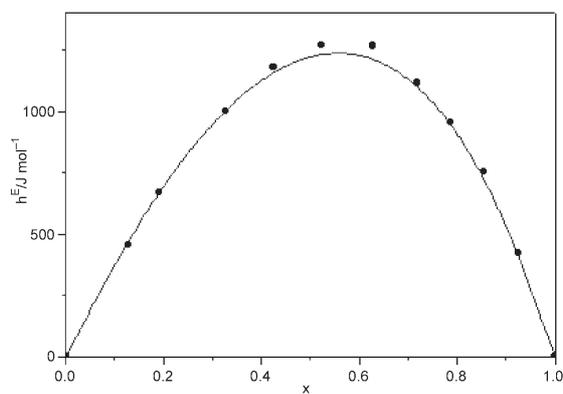


Fig. 2 Thiophène(1) + *n*-octane (2); • – Points expérimentaux à 303.15 K, — courbe calculée 'diaquac'

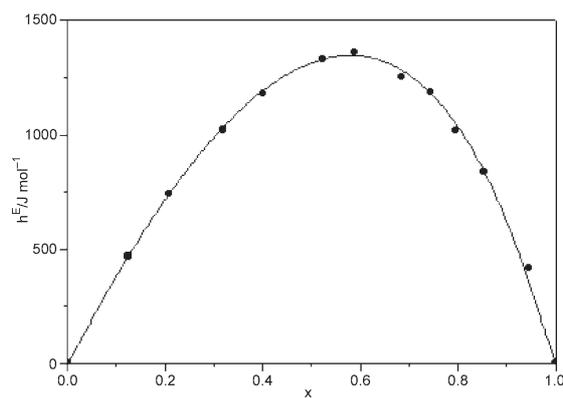


Fig. 3 Thiophène(1) + *n*-decane (2); • – Points expérimentaux à 303.15 K, — courbe calculée 'diaquac'

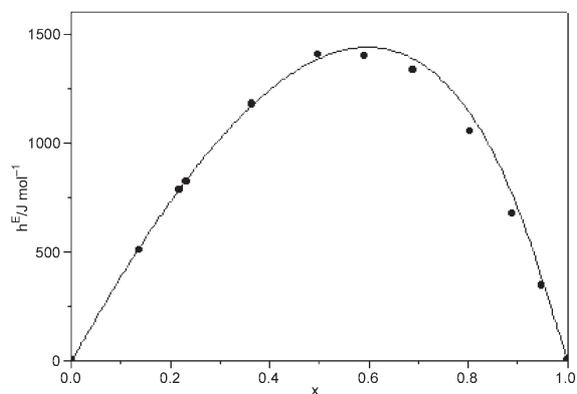


Fig. 4 Thiophène(1) + *n*-dodecane (2); • – Points expérimentaux à 303.15 K, — courbe calculée 'diaquac'

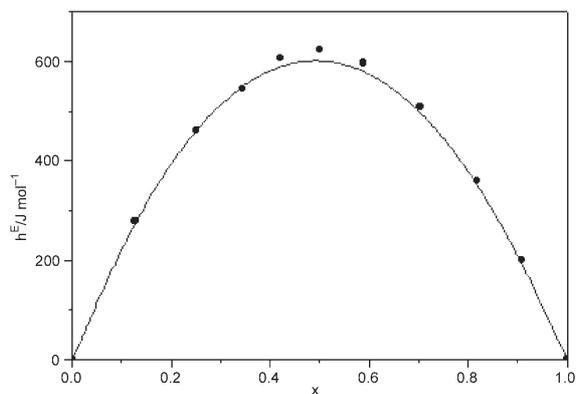


Fig. 5 Diethylsulfide(1) + *n*-heptane (2); • – Points expérimentaux à 303.15 K, — courbe calculée 'diaquac'

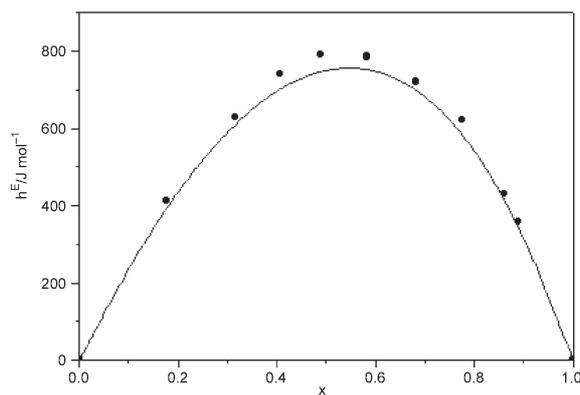


Fig. 6 Diethylsulfide(1) + *n*-dodecane (2); • – Points expérimentaux à 303.15 K, — courbe calculée 'diaquac'

Mélange binaire diethylsulfide +*n*-alcanes

Contact a, s' : $C'_{as,1}$ et $C'_{as,2}$ dispersifs et quasi-chimiques ont été ajustés sur la valeur expérimentale g^E du mélange binaire diethylsulfide+*n*-pentane [10, 11] et h^E du mélange binaire diethylsulfide+*n*-heptane mesurés par nous.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 9.

Tableau 9 Coefficients d'interéchanges relatifs à chaque type de contact pour les mélanges binaires étudiés par le modèle 'disquac'

Contact (s, t)	$C_{st,1}^{disp}$	$C_{st,2}^{disp}$	$C_{st,1}^{quac}$	$C_{st,2}^{quac}$
(a, c)	0.0685	0.0685	0.0000	0.0000
(c, s)	0.1944	0.3427	0.3120	0.4701
(a, s)	0.0860	0.1673	1.8880	3.9923
(a, s')	4.8872	4.8257	3.3800	4.0131

Ces résultats nous ont permis de calculer les grandeurs molaires d'excès.

Conclusions

Tous les mélanges binaires étudiés, présentent des effets endothermiques.

Expérimentalement, le maximum des enthalpies molaires d'excès pour les mélanges binaires formés par le thiophène+*n*-alcanes, se présente pratiquement à la même composition ($x_1=0.55$) par contre celui des mélanges binaires diethylsulfide+*n*-alcanes se déplace légèrement quand on passe de *n*-C₇ à *n*-C₁₂ et ceci vers les fortes concentrations. Nous pouvons attribuer ce déplacement à des orientations dues aux interactions.

Les valeurs de h^E calculées par le modèle 'disquac' pour l'ensemble des systèmes sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (voir courbes représentées par les Figs de 1 à 6).

L'application du modèle nous a permis, aussi, de mettre en évidence les différentes interactions entre groupement et d'en évaluer leurs contributions respectives par les paramètres d'interéchanges.

Références

- 1 O. Dahmani and A. Ait Kaci, *J. Thermal Anal.*, 42 (1994) 963.
- 2 K. N. Marsh, *Int. DATA Series, Selected Data on mixtures, Ser., A.*, 1973, N°1.
- 3 H. V. Kehiaian, J. A. Gonzalez, I. Garcia de la Fuente, J. C. Cobos, C. Casanova and M. J. Cocero, *Fluid Phase Equilibria*, 69 (1991) 81.
- 4 A. Bondi, *J. Chem. Phys.*, 68 (1952) 441.
- 5 F. M. Gothard, *Chim. Ind., Génie Chim.*, 11 (1971) 1454.
- 6 V. N. Vostrikova, *Zh. Prikl. Khim.*, 55 (1982) 1286.
- 7 O. Jaime, *J. Chem. Eng. Data*, 30 (1985) 112.

- 8 L. S. Kudryavtseva, Zh. Prikl. Khim., 45 (1972) 1817.
- 9 L. S. Kudryavtseva, Inst. Khim. Thallin; NSVTead Akad. Toim., Keem., Ged., 20 (1971) 292.
- 10 R. G. Shakirzyanov and E. Sh. Telyakov, Zh. Prikl. Khim., 55 (1982) 1041.
- 11 R. G. Shakirzyanov and E. Sh. Telyakov, Zh. Prikl. Khim., 54 (1981) 1021.