

Note

Enthalpies de mélange du diéthoxyméthane avec des *n*-alcane à 298,15 K

ROGER MEYER, GÉRARD GIUSTI ET EMILE-JEAN VINCENT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences et Techniques, Centre St Jérôme, rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cédex 4 (France)

(Reçu le 11 juillet 1978)

La mesure des enthalpies de mélange du diéthoxyméthane (DEM) avec différents alcanes normaux entre dans le cadre de l'étude thermodynamique des mélanges binaires d'acétals que nous avons entreprise depuis quelque temps²⁻⁵. Le but de la présente investigation était de vérifier l'évolution des grandeurs thermodynamiques de mélange d'un acétal donné en fonction du squelette hydrocarboné de l'alcane.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons utilisé un microcalorimètre dynamique "Picker"¹ à écoulement continu commercialisé par "La Setaram". La technique expérimentale est identique à celle décrite dans un mémoire antérieur². La précision des mesures est de l'ordre de 1% dans tout le domaine des concentrations, elle a été vérifiée par l'étude du mélange binaire cyclohexane + *n*-hexane préconisé par la commission de thermodynamique et de thermochimie de l'IUPAC⁶. Le diéthoxyméthane synthétisé au laboratoire a été mis à reflux 12 h sur sodium avant d'être distillé en présence de sodium avec une colonne à bande tournante, sa pureté contrôlée par chromatographie en phase gazeuse est supérieure à 99.5%.

Les alcanes normaux sont des produits commerciaux FLUKA avant de les utiliser nous avons mesuré leur masse volumique à 298,15 K, elles sont en bon accord avec les valeurs de la littérature⁷.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats expérimentaux consignés dans les Tableaux 1-5 ont été lissés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la relation

$$H^E = x(1 - x)[A + B(1 - 2x) + C(1 - 2x)^2 + D(1 - 2x)^3] \quad (1)$$

où x représente la fraction molaire de l'acétal. Les paramètres A , B , C , D leur écart

TABLEAU 1

SYSTÈME: DIÉTHOXYMÉTHANE + *n*-HEXANE

<i>x</i>	H_{exp}^E (<i>J mole</i> ⁻¹)	<i>x</i>	H_{exp}^E (<i>J mole</i> ⁻¹)
0,2450	407,5	0,5632	566,5
0,2633	432,0	0,5802	562,5
0,2815	450,5	0,5972	556,0
0,2996	472,0	0,6140	549,5
0,3231	490,5	0,6309	540,5
0,3536	522,0	0,6476	531,0
0,3715	533,5	0,6643	521,0
0,3893	545,0	0,6809	509,0
0,4246	559,0	0,6974	496,0
0,4422	563,5	0,7139	482,0
0,4597	568,0	0,7303	467,5
0,4771	572,0	0,7467	449,5
0,4945	573,5	0,7630	429,0
0,5118	574,0	0,7792	407,0
0,5290	571,5	0,7954	383,5
0,5461	569,0	0,8115	358,0

TABLEAU 2

SYSTÈME: DIÉTHOXYMÉTHANE + *n*-HEPTANE

<i>x</i>	H_{exp}^E (<i>J mole</i> ⁻¹)	<i>x</i>	H_{exp}^E (<i>J mole</i> ⁻¹)
0,1305	281,5	0,5358	603,5
0,2090	405,5	0,5528	598,0
0,2474	455,0	0,5697	592,5
0,2852	497,0	0,5865	584,0
0,3226	531,0	0,6031	575,0
0,3594	559,5	0,6361	557,0
0,3956	578,5	0,6686	533,0
0,4314	592,0	0,7004	504,0
0,4491	596,5	0,7637	434,0
0,4842	603,5	0,7945	389,0
0,5015	605,0	0,8250	343,5
0,5187	605,5		

type respectif, ainsi que l'écart type sur les valeurs expérimentales $\sigma(H^E)$ sont reportés dans le Tableau 6. L'écart types $\sigma(H^E)$ est défini par la relation (2)

$$\sigma(H^E) = (\delta^2/m - n)^{1/2} \quad (2)$$

avec

$$\delta = \Sigma(H_{exp}^E - H_{cal}^E)$$

TABLEAU 3

SYSTÈME: DIETHOXYMETHANE + *n*-OCTANE

<i>x</i>	H_{exp}^E ($J\ mole^{-1}$)	<i>x</i>	H_{exp}^E ($J\ mole^{-1}$)
0,2073	446,5	0,6078	654,0
0,2289	480,5	0,6245	643,0
0,2501	513,5	0,6410	632,0
0,2711	540,0	0,6573	618,0
0,2919	566,0	0,6734	603,0
0,3123	588,5	0,6894	587,0
0,3325	609,0	0,7051	571,0
0,3525	627,5	0,7207	553,5
0,3722	639,5	0,7361	535,0
0,3917	651,5	0,7514	514,0
0,4109	665,0	0,7665	493,0
0,4299	670,0	0,7814	469,5
0,4486	679,0	0,7962	447,5
0,4672	682,5	0,8108	422,0
0,4855	684,5	0,8252	396,0
0,5036	685,0	0,8395	370,0
0,5215	684,0	0,8537	342,0
0,5392	681,5	0,8677	313,5
0,5566	677,5	0,8815	284,0
0,5739	672,0	0,8952	255,5
0,5910	665,0	0,9088	222,5

TABLEAU 4

SYSTÈME: DIETHOXYMÉTHANE + *n*-NONANE

<i>x</i>	H_{exp}^E ($J\ mole^{-1}$)	<i>x</i>	H_{exp}^E ($J\ mole^{-1}$)
0,2347	456,0	0,6210	696,5
0,2560	492,5	0,6366	687,0
0,2771	523,5	0,6520	676,5
0,2978	554,0	0,6672	664,5
0,3181	584,0	0,6822	651,0
0,3382	606,5	0,6969	635,0
0,3579	627,0	0,7115	620,0
0,3774	644,0	0,7259	603,5
0,3965	662,5	0,7401	585,0
0,4154	677,5	0,7541	564,0
0,4339	688,5	0,7679	541,0
0,4522	700,0	0,7815	520,0
0,4702	707,5	0,7950	496,0
0,4880	710,0	0,8083	472,0
0,5054	713,0	0,8214	444,0
0,5227	715,5	0,8344	414,0
0,5397	716,5	0,8472	383,0
0,5564	716,5	0,8598	353,0
0,5729	714,5	0,8723	324,0
0,5892	709,5	0,8846	293,0
0,6052	704,5		

TABLEAU 5

SYSTÈME: DIETHOXYMÉTHANE + *n*-DECANE

x	H_{exp}^E ($J\ mole^{-1}$)	x	H_{exp}^E ($J\ mole^{-1}$)
0,2584	524,5	0,6258	724,0
0,2813	556,0	0,6418	715,0
0,3037	587,5	0,6575	704,5
0,3257	615,0	0,6730	690,5
0,3473	642,0	0,6882	677,0
0,3684	666,5	0,7032	662,0
0,3891	683,0	0,7179	646,0
0,4095	701,5	0,7324	628,5
0,4294	714,0	0,7466	610,0
0,4489	726,5	0,7606	592,0
0,4681	733,5	0,7744	569,5
0,4869	740,5	0,7880	547,5
0,5236	747,0	0,8013	523,0
0,5054	744,0	0,8145	499,0
0,5414	745,5	0,8274	471,0
0,5589	743,5	0,8401	442,0
0,5760	742,0	0,8527	414,5
0,5929	737,0	0,8650	383,5
0,6095	730,5	0,8772	352,0

TABLEAU 6

VALEURS DES PARAMÈTRES DE L'EQN. (1)

Système	A	$\sigma(A)$	B	$\sigma(B)$	C	$\sigma(C)$	D	$\sigma(D)$	σH^E ($J\ mole^{-1}$)
DEM + <i>n</i> -hexane	2 291	3,5	-129	7,5	304	82	- 601	133	2,6
DEM + <i>n</i> -heptane	2 419	2,5	46	5,5					1,7
DEM + <i>n</i> -octane	2 740,5	1,5	- 16	3	98	3	- 190	45	1,2
DEM + <i>n</i> -nonane	2 850,5	3	-453	6,5	398	67	-1 153	102	2,4
DEM + <i>n</i> -decane	2 969	3,5	-486	8	183	75	- 287	115	2,6

où m , nombre de points expérimentaux; n , nombre de paramètres dans l'éqn. (1).

Les valeurs expérimentales des enthalpies d'excès sont positives elles augmentent normalement de l'hexane au décane. Les courbes représentatives des valeurs de H^E en fonction de la fraction molaire en acétal sont pratiquement symétriques par rapport à $x = 0,5$.

Une interprétation théorique détaillée des grandeurs d'excès des mélanges binaires d'acétals avec les *n*-alcane en terme d'interaction entre les surfaces moléculaires est en cours, elle fera l'objet d'un prochain mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Picker, *Can. Res. Dev.*, 7 (1974) 11.
- 2 R. Meyer, G. Giusti, M. Meyer et E. J. Vincent, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 283 (1976) 87.
- 3 R. Meyer, G. Giusti, E. J. Vincent et M. Meyer, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 153.
- 4 R. Meyer, G. Giusti et M. Meyer, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 285 (1977) 293.
- 5 R. Meyer et G. Giusti, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 1101.
- 6 IUPAC, Commission on Thermodynamics and Thermochemistry, *Bull. Thermodyn. Thermochem.*, 13 (1970) 507.
- 7 J. A. Reddick et W. B. Bunger, *Organic Solvents*, Wiley-Interscience, New York, 3rd edn., 1970.