

ENTHALPIES DE MELANGE DES ACETALS AVEC LES ALCANES NORMAUX, LE BENZENE ET LE TETRACHLORURE DE CARBONE

ROGER J. MEYER et JACQUES V. METZGER

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

CHRISTINE KEHIAIAN et HENRY V. KEHIAIAN

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26, rue du 141e RIA, 13003 Marseille (France)

(Reçu le 5 novembre 1979)

ABSTRACT

Enthalpies of mixing at 298.15 K are reported for the following binary mixtures: dimethoxymethane + *n*-heptane, +benzene; diethoxymethane + *n*-hexane, +*n*-heptane, +*n*-octane, +*n*-nonane, +*n*-decane, +benzene, +2,2-dimethoxypropane; 1,1-dimethoxyethane + *n*-heptane, +benzene; 1,1-diethoxyethane + *n*-heptane, +benzene; 1,1-diethoxypropane + *n*-heptane, +benzene; 2,2-dimethoxypropane + *n*-heptane, +benzene; 2,2-diethoxypropane + *n*-heptane, +benzene.

These experimental results, along with the previously measured enthalpies of mixing of the same acetals + carbon tetrachloride, are interpreted in terms of molecular surface interactions in the zeroth approximation. The excess enthalpies can be reasonably well correlated with simple group contribution formulas.

Comparison of the interchange parameters of acetals, with the corresponding values of ethers or polyethers containing $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$ groups, reveals a significant decrease of the intermolecular interactions between the $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$ groups of acetals.

RESUME

Les auteurs rapportent les enthalpies de mélange à 298,15 K des systèmes binaires suivants: diméthoxyméthane + *n*-heptane, +benzène; diéthoxyméthane + *n*-hexane, +*n*-heptane, +*n*-octane, +*n*-nonane, +*n*-décane, +benzène, +diméthoxy-2,2 propane; diméthoxy-1,1 éthane + *n*-heptane, +benzène; diéthoxy-1,1 éthane + *n*-heptane, +benzène; diéthoxy-1,1 propane + *n*-heptane, +benzène; diméthoxy-2,2 propane + *n*-heptane, +benzène et diéthoxy-2,2 propane + *n*-heptane, +benzène.

Ces résultats expérimentaux ainsi que les enthalpies de mélange de ces mêmes acétals avec le tétrachlorure de carbone, déterminées précédemment, sont interprétés en termes d'interactions entre les surfaces moléculaires dans l'approximation zéro. Une formule simple de contributions des groupes permet une corrélation satisfaisante des enthalpies d'excès.

La comparaison des paramètres d'interéchange des acétals, avec ceux des éthers et des polyéthers contenant le groupement $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$, montre un affaiblissement considérable des forces intermoléculaires entre les groupements $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$ des acétals.

INTRODUCTION

Le présent travail fait partie d'un programme d'études que Meyer et al. [1-5] ont entrepris récemment sur les propriétés thermodynamiques des mélanges d'acétals.

Le but principal de cet article est l'interprétation théorique des enthalpies molaires d'excès, H^E , des systèmes binaires: acétals + n -alcanes, +benzène, +tétrachlorure de carbone, à l'aide de la théorie appliquée par Kehiaian et al. [6-9] aux mélanges d'éthers et polyéthers avec les mêmes solvants.

Pour une généralisation de la théorie, une série de mesures complémentaires a été effectuée. L'analyse théorique ayant révélé des anomalies pour deux systèmes étudiés précédemment, nous les avons refaits, en utilisant des acétals synthétisés et purifiés au laboratoire (Tableau 1). Les nouvelles valeurs de H^E sont plus proches des prévisions théoriques. L'analyse des courbes expérimentales nous a permis de déduire les valeurs des enthalpies d'interéchanges entre les trois paires de surfaces de contact considérées:

TABLEAU 1

Valeurs des coefficients a_i [éqn. (1)] et des écarts-type σ [éqn. (2)] en J mole⁻¹ à 298,15 K pour les mélanges acétals (AE, Tableau 2) + n -alcanes (C_nH_{2n+2} , C_n) et + benzène (C_6H_6)

Système		a_0	a_1	a_2	a_3	σ	Réf.
Composant 1	Composant 2						
AE1	C ₇	4055	487	-1072	1550	3	3,14
AE2	C ₆	2301	121	-56		3	a,14
AE2	C ₇	2419	-44			2	3,14
AE2	C ₈	2745	12	-19		1	a,14
AE2	C ₉	2867	504	-238	-336	4	a,14
AE2	C ₁₀	2976	482			3	a,14
AE3	C ₇	3568	379	341		3	b,14
AE4	C ₇	2291	-198	-161		2	a,14
AE5	C ₇	1646	-126	26	-172	1	3,14
AE6	C ₇	2493	174	-380	223	2	b,14
AE7	C ₇	1654	-116	54	-452	1	4,14
AE6	AE2	32,5	5,2	-5,6		0,1	a,14
AE1	C ₆ H ₆	225,4	-5,2	-13,2	-40	0,3	a,15
AE2	C ₆ H ₆	289	-180,2	56,1		0,6	a,15
AE3	C ₆ H ₆	-291,7	-36,2	77		0,4	a,15
AE4	C ₆ H ₆	-87,7	-229,4	309,9		0,6	a,15
AE5	C ₆ H ₆	133,2	-184,5	174,6	-60	0,4	a,15
AE6	C ₆ H ₆	373,1	-122,8	-358,7	32	0,6	b,15
AE7	C ₆ H ₆	398,4	-271,4			1,4	4,15

^a Ce travail.

^b Ce travail corrige les valeurs publiées précédemment [2,3].

—O— des acétals/groupements alkyles, —O— des acétals/benzène et —O— des acétals/tétrachlorure de carbone.

Les recherches précédentes [6—8] ont montré que pour les polyéthers où les atomes d'oxygène sont séparés par deux groupements —CH₂—, —O—(CH₂)₂—O—, les valeurs des paramètres d'interéchange sont pratiquement égales à celles des monoéthers.

En étudiant les acétals linéaires, au groupement caractéristique —O—CH₂—O—, nous avons voulu examiner l'effet du rapprochement des atomes d'oxygène sur la valeur des paramètres d'interéchange et, par conséquent, sur les interactions moléculaires.

Les acétals ramifiés ont été étudiés afin de mettre en évidence l'influence de l'effet inductif ou stérique des groupements alkyles, substitués au voisinage des atomes d'oxygène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les enthalpies de mélange ont été mesurées à 298,15 K à l'aide d'un microcalorimètre dynamique de type Picker (Setaram, Lyon, France) à écoulement continu [10—13]. Le processus expérimental a été précisé dans un mémoire antérieur [2].

Les acétals utilisés sont des produits commerciaux Fluka, ou des composés synthétisés au laboratoire. Avant de les utiliser ils sont mis à reflux sur Na durant 12 h puis ils sont distillés deux fois en présence de Na avec une colonne à bande tournante.

Les résultats expérimentaux H_{exp}^E ($N = 18-43$ points pour chaque système) ont été lissés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la relation *

$$H_{\text{calc}}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^{n-1} a_i (x_1 - x_2)^i \quad (1)$$

(x_1 = fraction molaire de l'acétal).

Les coefficients a_i et les écarts type définis par la relation

$$\sigma = \left[\sum (H_{\text{exp}}^E - H_{\text{calc}}^E)^2 / (N - n) \right]^{1/2} \quad (2)$$

sont reportés dans le Tableau 1.

Les acétals que nous avons étudiés (AE1—AE7) sont consignés dans le Tableau 2.

A notre connaissance, nos publications précédentes [1—5] et celle-ci constituent les premières études par calorimétrie des mélanges binaires d'acétals.

* Les détails concernant la source et la purification des substances ainsi que toutes les valeurs expérimentales directes seront publiées ailleurs [14,15] sous forme de tables DATA.

TABLEAU 2

Paramètres moléculaires: surface totale (q_i), volume (r_i) et fractions de surface aliphatique (α_{ai}) et oxygène (α_{ei}) des acétals (AE), orthoesters (OE) et peroxydes (PE)

i	Formule	q_i	r_i	α_{ai}	α_{ei}
AE1	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	2,3414	2,6268	0,8233	0,1767
AE2	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ CH ₃	3,2724	3,8219	0,8735	0,1265
AE3	CH ₃ OCH(CH ₃)OCH ₃	2,8034	3,2237	0,8524	0,1476
AE4	CH ₃ CH ₂ OCH(CH ₃)OCH ₂ CH ₃	3,7345	4,4188	0,8892	0,1108
AE5	CH ₃ CH ₂ OCH(CH ₂ CH ₃)OCH ₂ CH ₃	4,2000	5,0164	0,9015	0,0985
AE6	CH ₃ OC(CH ₃) ₂ OCH ₃	3,3379	3,8207	0,8760	0,1240
AE7	CH ₃ CH ₂ OC(CH ₃) ₂ OCH ₂ CH ₃	4,2690	5,0158	0,9031	0,0969
OE1	CH ₃ CH ₂ OCH(OCH ₂ CH ₃)OCH ₂ CH ₃	4,4069	5,2325	0,8592	0,1408
OE2	CH ₃ CH ₂ OC(CH ₃)(OCH ₂ CH ₃)OCH ₂ CH ₃	4,9414	5,8294	0,8744	0,1256
PE1	CH ₃ CH ₂ OOCH ₂ CH ₃	2,8069	3,2243	0,8526	0,1474

$q_{CH_3} = 0,73103$; $q_{CH_2} = 0,46552$; $q_{CH} = 0,19655$; $q_C = 0,0000$; $q_O = 0,20690$; $r_{CH_3} = 0,79848$; $r_{CH_2} = 0,59755$; $r_{CH} = 0,39603$; $r_C = 0,19451$; $r_O = 0,21612$.

La seule valeur trouvée dans la littérature [16] est l'enthalpie d'excès du mélange AE1 + C₆H₆. Elle est en accord avec la nôtre (à < 10 J mole⁻¹ près).

PARTIE THEORIQUE

Les équations que nous avons utilisées sont identiques à celles formulées précédemment dans l'approximation zéro [6–8]. L'enthalpie d'excès est donnée par la relation

$$H^E = q_1 q_2 \frac{x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} h_{12} \quad (3)$$

où q_i et x_i sont respectivement la surface totale et la fraction molaire du composant i . Le paramètre h_{12} est défini par l'équation générale

$$h_{12} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2})(\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st} \quad (4)$$

où $\alpha_{s,i}$ est la fraction de surface de type s sur la molécule de type i et h_{st} est l'enthalpie d'interéchange de la paire de surfaces (s, t).

Cette étude concerne quatre types de surfaces:

- (a) aliphatique (des n -alcanes et des acétals);
- (c) aromatique (C₆H₆);
- (d) tétrachlorure de carbone (CCl₄);
- (e) oxygène (—O— des acétals).

Les surfaces totales q_i , les volumes r_i et les fractions de surface ont été calculés à partir des incréments de surface q_G et de volume r_G des groupements CH₃—, —CH₂—, —CH—, —C—, —O—, proposés par Bondi [17] et normalisés

par rapport à la surface et au volume du méthane [8]. Le Tableau 1 donne les valeurs de ces paramètres pour tous les acétals étudiés. Les paramètres q_i et r_i des n -alcanes, du C_6H_6 et du CCl_4 sont les mêmes que ceux utilisés précédemment [8].

ANALYSE COMPARATIVE DES RESULTATS

Les enthalpies d'excès des systèmes étudiés sont caractérisées par cinq enthalpies d'interéchange $h_{st}^0 = h_{st}$ ($T^0 = 298,15$ K): h_{ac}^0 (alcane/benzène), h_{ad}^0 (alcane/ CCl_4), h_{ae}^0 (alcane/ $-O-$ de l'acétal), h_{ce}^0 (benzène/ $-O-$ de l'acétal) et h_{de}^0 (CCl_4 / $-O-$ de l'acétal). Les deux premières sont connues [8], les trois autres sont déduites du présent travail. Nous avons consigné dans le Tableau 3 les valeurs moyennes "réduites" de ces paramètres; $C_{2,st} = h_{st}^0/RT^0$.

Mélanges acétals (1) + n -alcanes (2)

Pour les mélanges à $T^0 = 298,15$ K l'éqn. (4) s'écrit

$$h_{12}^0/RT^0 = 18,47\alpha_{e1}^2 \quad (5)$$

L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de H^E (Figs. 1–3) pour l'ensemble des 11 systèmes est satisfaisant.

Mélanges acétals (1) + acétals (2)

D'après l'éqn. (4) le paramètre h_{12} est d'autant plus petit que les fractions de surface des deux acétals α_{e1} et α_{e2} sont plus proches

$$h_{12}^0/RT^0 = 18,47(\alpha_{e1} - \alpha_{e2})^2 \quad (6)$$

Dans le cas présent nous avons étudié le mélange d'isomères $AE_6 + AE_2$ (Tableau 1) pour lequel $\alpha_{e1} - \alpha_{e2} \sim 0$. Le calcul prévoit donc $H^E \sim 0$. Les

TABLEAU 3

Valeurs moyennes des enthalpies d'interéchange $C_{2,st} = h_{st}^0/RT^0$ à $T^0 = 298,15$ K dans l'approximation zéro ($z = \infty$)

a, Aliphatique; c, benzène; d, CCl_4 ; e, oxygène.

(st)	(ac)	(ad)	(ae)	(ce)	(de)
$C_{2,st}$	0,5623 [8]	0,1896 [8]	18,47 ^a 29,04 ^b	12,26 ^a 20,45 ^b	12,66 ^a 21,06 ^b

^a Acétals (ce travail).

^b Ethers [8].

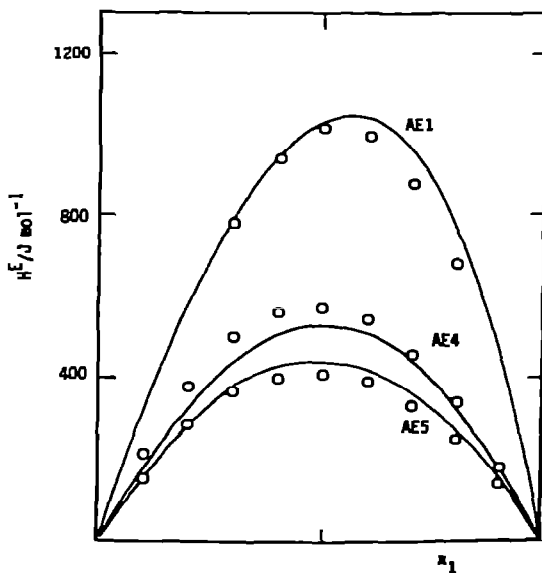
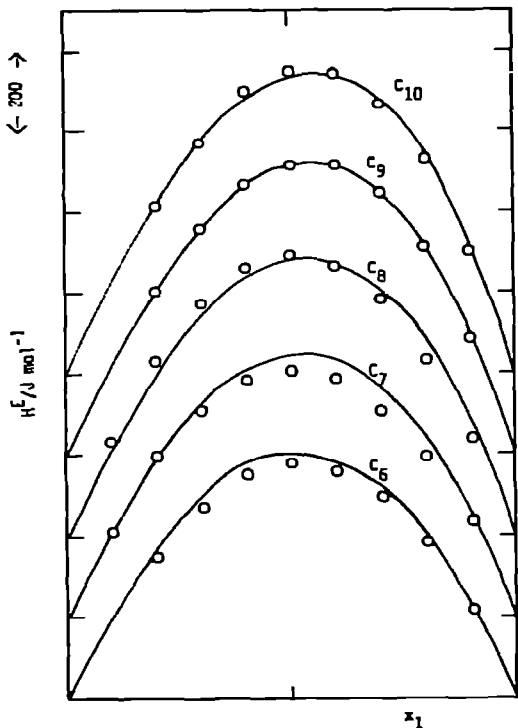


Fig. 1. Comparaison des enthalpies molaires d'excès, H^E , calculées (courbes en trait plein) avec nos résultats expérimentaux à 298,15 K, pour les mélanges diéthoxyméthane (AE2) avec: C_6 , *n*-hexane; C_7 , *n*-heptane; C_8 , *n*-octane; C_9 , *n*-nonane; C_{10} , *n*-décane (x_1 , fraction molaire de l'acétal).

Fig. 2. Comparaison des enthalpies molaires d'excès, H^E , calculées (courbes en trait plein) avec nos résultats expérimentaux à 298,15 K, pour les mélanges *n*-heptane avec: AE1, diméthoxyméthane; AE4, diéthoxy-1,1 éthane; AE5, diéthoxy-1,1 propane (x_1 , fraction molaire de l'acétal).

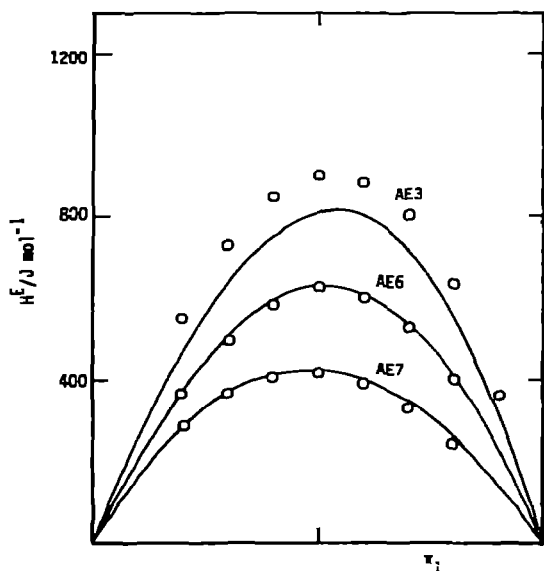


Fig. 3. Comparaison des enthalpies molaires d'excès, H^E , calculées (courbes en trait plein) avec nos résultats expérimentaux à 298,15 K, pour les mélanges *n*-heptane avec: AE3, diméthoxy-1,1 éthane; AE6, diméthoxy-2,2 propane; AE7, diéthoxy-2,2 propane (x_1 , fraction molaire de l'acétal).

valeurs expérimentales, $H^E < 8 \text{ J mole}^{-1}$, sont en accord avec les prévisions théoriques.

Mélanges acétals (1) + benzène (2)

Pour cette classe de mélanges qui présentent trois types de surfaces l'éqn. (4) s'écrit

$$h_{12} = h_{ae}\alpha_{e1}^2 - (h_{ac} + h_{ae} - h_{ce})\alpha_{e1} + h_{ac} \quad (7)$$

Connaissant les valeurs de h_{ac}^0 et h_{ae}^0 nous avons calculé l'enthalpie d'échange benzène/—O— de l'acétal en utilisant les valeurs expérimentales des enthalpies d'excès correspondant à $x_1 = 0,5$ pour chacun des sept systèmes. Nous observons que $C_{2,ce} = h_{ce}^0/RT^0$ est constant à 5% près, la valeur moyenne étant 12,26 (Tableau 3).

La relation (7) peut s'écrire à $T^0 = 298,15 \text{ K}$

$$h_{12}^0/RT^0 = 18,47\alpha_{e1}^2 - 6,772\alpha_{e1} + 0,5623 \quad (8)$$

La valeur de h_{12}^0 est très sensible au choix de h_{ce}^0 une variation de $\pm 5\%$ de ce dernier se traduit par une différence de $\pm 250 \text{ J mole}^{-1}$ sur les valeurs calculées de H^E .

Les enthalpies d'excès de tous les systèmes étudiés sont petites en valeur absolue, elles sont comprises entre $+100$ et -75 J mole^{-1} . Les H^E calculées se situent dans les mêmes limites mais les écarts avec les valeurs expérimentales pour les systèmes varient de -100 à $+135 \text{ J mole}^{-1}$ pour $x_1 = 0,5$. On a observé des différences du même ordre avec les systèmes éthers + benzène [6].

Mélanges acétals (1) + tétrachlorure de carbone (2)

L'équation que l'on utilise est semblable à l'éqn. (7)

$$h_{12} = h_{ac}\alpha_{e1}^2 - (h_{ad} + h_{ae} - h_{de})\alpha_{e1} + h_{ad} \quad (9)$$

En procédant de la même manière que pour le benzène, nous avons calculé la valeur de h_{ac}^0 pour chacun des sept acétals (Tableau 2) étudiés expérimentalement en mélange avec le tétrachlorure de carbone [5]. Le paramètre $C_{2,de} = h_{de}^0/RT^0$ est constant à 2% près, sa valeur moyenne étant 12,66 (Tableau 3).

La relation (9) peut s'écrire à $T^0 = 298,15 \text{ K}$

$$h_{12}^0/RT^0 = 18,47\alpha_{e1}^2 - 6,000\alpha_{e1} + 0,1896 \quad (10)$$

Les enthalpies de mélange expérimentales sont exothermiques. Pour $x_1 = 0,5$, elles sont comprises entre -350 et -550 J mole^{-1} . Les écarts qu'elles présentent avec les H^E calculées en utilisant la valeur moyenne de $C_{2,de}$ ne dépassent pas $\pm 90 \text{ J mole}^{-1}$, ce qui peut être considéré comme satisfaisant.

DISCUSSION

Mélanges acétals (1) + n-alcanes (2)

D'après le modèle statistique qui est à la base des éqns. (3) et (4), le paramètre d'interéchange h_{ae} est lié à la différence des énergies d'interaction, ϵ_{aa} , ϵ_{ee} et ϵ_{ae} [8]

$$h_{ae} \sim \left[\frac{1}{2} (|\epsilon_{aa}| + |\epsilon_{ee}|) \right] - |\epsilon_{ae}| \quad (11)$$

L'absence d'écarts systématiques entre les valeurs de H^E expérimentales et les valeurs théoriques, même pour les acétals ramifiés, en utilisant une valeur unique pour l'enthalpie d'interéchange confirme que les interactions $|\epsilon_{ee}|$ (acétal/acétal) et $|\epsilon_{ae}|$ (alcane/acétal) sont essentiellement de nature dispersive à longue distance avec une faible contribution dipolaire.

La valeur plus petite du paramètre h_{ae}^0/RT^0 des acétals relativement à celle des éthers (Tableau 3) montrerait que la présence de deux atomes d'oxygène sur le même carbone diminue l'énergie d'interaction $|\epsilon_{ee}|$ par rapport à la valeur propre aux éthers et aux polyéthers où les atomes d'oxygène sont plus "isolés" *. Un comportement semblable mais plus accentué a été constaté avec les chloroalcanes $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_n-\text{Cl}$ [18,19].

L'effet est particulièrement fort quand les hétéroatomes sont liés directement l'un à l'autre. Par exemple l'enthalpie d'interéchange soufre/surface aliphatique calculée à partir des enthalpies de mélange des monothioéthers $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ avec les n -alcanes est égale à $h_{as}^0/RT^0 = 11,7$ [20]; elle diminue dans le cas des disulfures ($\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$) dans un rapport de l'ordre de 3 : 1, $h_{as}^0/RT^0 = 3,92$ [21,22].

En utilisant ce même rapport il est possible d'estimer d'une manière relative l'enthalpie d'interéchange des peroxydes, $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$, $h_{ae}^0/RT^0 \approx 10$.

Par exemple l'enthalpie d'excès du peroxyde de diéthyle (PE1, Tableau 2) avec l'heptane à 298,15 K devrait être voisine de $H^E = 430 \text{ J mole}^{-1}$ pour $x_1 = 0,5$. Cette valeur nécessite bien entendu une confirmation expérimentale, les atomes d'oxygène et de soufre ayant des structures électroniques différentes.

La comparaison des enthalpies molaires de vaporisation, ΔH_v , des dioxaalcanes isomères montre aussi que l'énergie de cohésion des acétals est plus faible que celle des éthers

	$\Delta H_v (298,15 \text{ K})/10^3 \text{ J mole}^{-1}$
(A) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	43,65 [23]
(B) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	43,20 [23]
(C) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	39,83 [23]
(D) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	35,65 [24]

* Une augmentation relative de $|\epsilon_{ae}|$ dans les acétals aurait le même effet sur la valeur de h_{ae} , éqn. (11), mais ceci nous paraît peu vraisemblable et serait en contradiction avec les enthalpies de vaporisation (voir plus loin).

Les isomères (A) et (B) possédant des atomes d'oxygène équidistants ont des enthalpies de vaporisation pratiquement identiques [23]. Il en est pas de même pour les isomères (C) et (D) où le rapprochement des hétéroatomes entraîne une diminution de ΔH_v de l'ordre de $4 \times 10^3 \text{ J mole}^{-1}$.

Notons aussi la température normale d'ébullition, T_b , relativement faible du peroxyde de diéthyle ($T_b = 332 \text{ K}$) par rapport à celle du diméthoxy-1,2 éthane ($T_b = 358 \text{ K}$).

Mélanges orthoesters (1) + n-alcanes (2)

Les enthalpies d'excès de l'orthoformiate d'éthyle (OE1) et de l'ortho-acétate d'éthyle (OE2) (Tableau 2) avec l'heptane normal ont été mesurées [24,25] à 298,15 K.

Les valeurs ajustées du paramètre d'interéchange sont respectivement égales à: $h_{ac}^0/RT^0 = 16,5$ et 14,0. Compte tenu des limites d'incertitude de ces mesures (5–10%) on ne peut attacher aucune signification physique à la différence observée entre les valeurs de h_{ac}^0 de l'orthoformiate et de l'ortho-acétate.

La présence de trois atomes d'oxygène sur le même atome de carbone provoque une diminution de l'enthalpie d'interéchange relativement à celle des acétals, ce qui était prévisible, mais cette variation est petite. Cela confirme le caractère non spécifique des interactions entre les surfaces aliphatiques (a) et oxygène (e).

Mélanges acétals (1) + benzène (2)

En interprétant le paramètre h_{ce} comme

$$h_{ce} \approx \left[\frac{1}{2} (|\epsilon_{cc}| + |\epsilon_{ee}|) \right] - |\epsilon_{ce}| \quad (12)$$

et en tenant compte de la différence des valeurs moyennes des coefficients $C_{2, \text{st}}$ pour les mélanges éthers + *n*-alcanes et acétals + *n*-alcanes d'une part et éthers + C_6H_6 et acétals + C_6H_6 d'autre part, on constate que l'énergie d'interaction $|\epsilon_{ce}|$ de l'oxygène acétalique avec le benzène est inférieur au moins de 2,2 unités RT^0 à celle de l'oxygène "isolé" des éthers avec le benzène car:

$$|\epsilon_{cc}|_{\text{éther}} - |\epsilon_{cc}|_{\text{acétal}} = 2,2 + |\epsilon_{ac}|_{\text{éther}} - |\epsilon_{ac}|_{\text{acétal}} .$$

Les enthalpies de mélange relativement petites voire négatives des acétals avec le carbure aromatique peuvent être attribuées comme dans le cas des éthers [6] à une interaction du type dipôle—dipôle induit ou plus précisément du type $n-\pi$ [2,6] entre les paires d'électrons libres des atomes d'oxygène (surface e) et les électrons π du benzène (surface c). Evidemment ce type d'interaction à courte distance doit être sensible à la gêne stérique engendrée par des groupements alkyles au voisinage des atomes d'oxygène. Cet empêchement stérique doit diminuer l'énergie d'interaction $|\epsilon_{ce}|$ donc

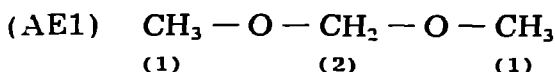
augmenter la valeur de h_{ce} et par conséquent celles des H^E [éqns. (3) et (7)].

L'augmentation de la densité électronique des atomes d'oxygène due à l'effet inductif des groupements alkyles voisins devrait avoir le résultat opposé, à savoir augmenter la valeur de $|\epsilon_{ce}|$ et diminuer les valeur de h_{ce} et H^E .

Il est possible de représenter d'une manière très empirique le paramètre h_{ce}^0/RT^0 en tenant compte de la présence de groupements alkyles par une relation du type

$$h_{ce}^0/RT^0 = 12,82 - 0,25n_1 - 0,70n_2 \quad (13)$$

où 12,82 est la valeur de h_{ce}^0/RT^0 pour le diméthoxyméthane



$n_1 = 0$ où 1 représente le nombre de groupements alkyles situés sur les carbones C(1) et $n_2 = 0,1$ où 2 représente le nombre de groupements alkyles situés sur le carbone fonctionnel C(2).

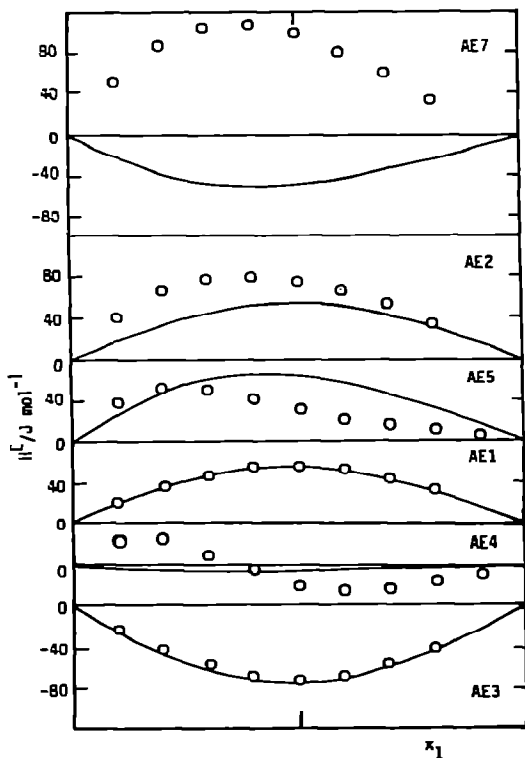


Fig. 4. Comparaison des enthalpies molaires d'excès, H^E , calculées (courbes en trait plein) avec nos résultats expérimentaux à 298,15 K, pour les mélanges benzène avec: AE1, diméthoxyméthane; AE2, diéthoxyméthane; AE3, diméthoxy-1,1 éthane; AE4, diéthoxy-1,1 éthane; AE5, diéthoxy-1,1 propane; AE7, diéthoxy-2,2 propane (x_1 , fraction molaire de l'acétal).

Si on utilise dans l'éqn. (7) la valeur de h_{ce}^0 obtenue à partir de la relation (13), au lieu de la valeur moyenne (Tableau 3), nous calculons des enthalpies de mélange en très bon accord (déviations $< 30 \text{ J mole}^{-1}$) avec les résultats expérimentaux pour les acétals AE1—AE5.

Par contre les valeurs expérimentales de H^E du diméthoxy-2,2 propane (AE6) et du diéthoxy-2,2 propane (AE7), où la gêne stérique est importante, sont largement supérieures aux valeurs calculées (Fig. 4).

Mélanges acétals (1) + tétrachlorure de carbone (2)

Par un raisonnement analogue au précédent, nous déduisons que l'énergie d'interaction $|\epsilon_{de}|$ de l'oxygène acétalique avec CCl_4 est inférieure au moins de 2,1 unités RT^0 , à celle de l'oxygène "isolé" d'un éther.

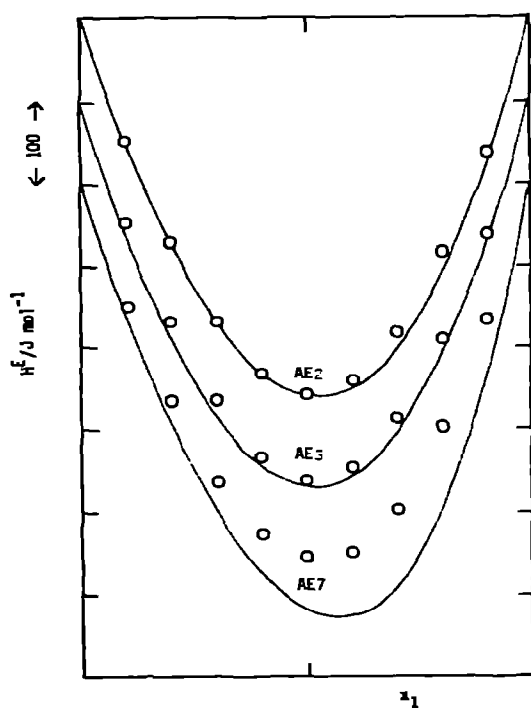
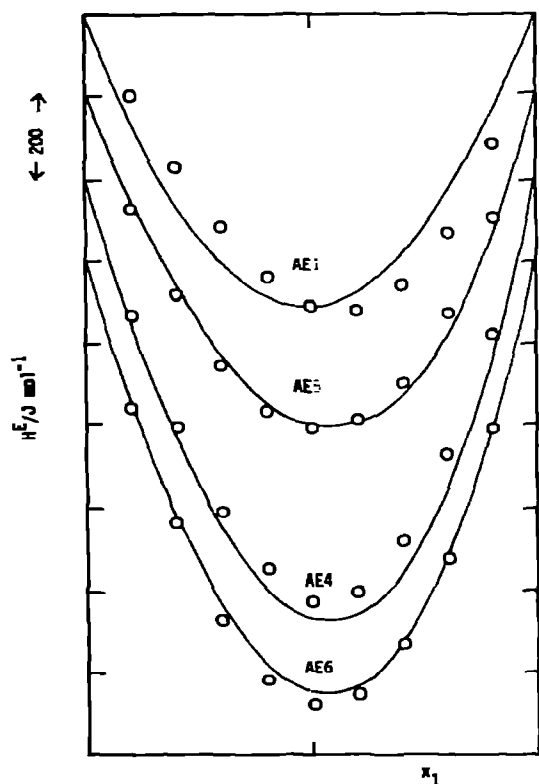


Fig. 5. Comparaison des enthalpies molaires d'excès, H^E , calculées (courbes en trait plein) avec nos résultats expérimentaux à 298,15 K, pour les mélanges CCl_4 avec: AE1, diméthoxyméthane; AE4, diéthoxy-1,1 éthane; AE5, diéthoxy-1,1 propane; AE6, diméthoxy-2,2-propane (x_1 , fraction molaire de l'acétal).

Fig. 6. Comparaison des enthalpies molaires d'excès, H^E , calculées (courbes en trait plein) avec nos résultats expérimentaux à 298,15 K, pour les mélanges CCl_4 , avec: AE2 diéthoxyméthane; AE3, diméthoxy-1,1 éthane; AE7, diéthoxy-2,2 propane (x_1 , fraction molaire de l'acétal).

Les enthalpies de mélanges négatives montrent l'existence d'une interaction spécifique entre les atomes d'oxygène et la molécule de CCl_4 , que l'on attribue en partie à une tendance de transfert d'électrons de l'oxygène vers le chlore. Quoiqu'il en soit, l'effet inductif apparaît assez nettement, le paramètre h_{de}^0/RT^0 pouvant s'exprimer par une relation du type

$$h_{\text{de}}^0/RT^0 = 13,00 - 0,25n_1 - 0,30n_2 \quad (14)$$

Les valeurs H^E calculées à l'aide du paramètre obtenu en utilisant la formule (14) sont en bon accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux (déviations $< 35 \text{ J mole}^{-1}$), à l'exception de l'acétal AE7 où l'effet stérique se manifeste par un H^E expérimental plus grand, en valeur relative, que la valeur calculée (Figs. 5 et 6).

L'influence de l'effet stérique sur ce type d'interaction a été signalée par Williamson [26,27] dans le cas des monoéthers. Par exemple, l'enthalpie de mélange avec CCl_4 , à $x_1 = 0,5$ et $298,15 \text{ K}$, de l'éther di-*n*-propylique est égale à -276 J mole^{-1} [27a] tandis que celle de l'éther diisopropylique est égale à -195 J mole^{-1} [27b]. La différence est encore plus forte entre l'éther di-*n*-butylique, -262 J mole^{-1} [27c], et l'éther di-*tert*-butylique, $+60 \text{ J mole}^{-1}$ [27d].

CONCLUSIONS

Les enthalpies molaires d'excès H^E à $T^0 = 298,15 \text{ K}$, des mélanges d'acétals linéaires ou ramifiés avec les *n*-alcane peuvent être interprétées correctement par la théorie des contributions des groupements fonctionnels [6,8] dans l'approximation zéro à l'aide d'un seul paramètre ajusté, l'enthalpie d'interéchange $h_{\text{ae}}^0/RT^0 = 18,47$. Ce paramètre est plus petit que celui déterminé pour les éthers et les polyéthers, $h_{\text{ae}}^0/RT^0 = 29,04$. Cette différence ainsi que la comparaison de certaines propriétés physiques de corps purs montrent que la proximité des deux atomes d'oxygène dans le segment $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ des acétals affaiblit les forces intermoléculaires.

La prévision des enthalpies d'excès de ces mêmes acétals avec le benzène ou le tétrachlorure de carbone peut se faire avec une précision de l'ordre de 100 J mole^{-1} en ajustant pour chacun des solvants un seul paramètre supplémentaire à savoir les enthalpies d'interéchange h_{ce}^0 et h_{de}^0 (Tableau 3). Pour certaines applications, par exemple le calcul des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur, une telle estimation est très utile.

La corrélation des H^E est beaucoup plus précise si l'on tient compte d'une manière empirique des effets des substituants sur l'interaction des atomes d'oxygène avec les solvants actifs (benzène ou tétrachlorure de carbone). Des équations simples, du type 13 ou 14, ont été proposées à cette fin mais il ne faut surtout pas attacher de signification aux valeurs numériques des coefficients.

Cette analyse met clairement en évidence le rôle important de l'effet stéri-

que dans les interactions à plus courte distance des acétals ramifiés avec les solvants actifs, ce qui n'apparaît pas pour les mélanges d'acétals avec les alcanes. Malheureusement, il est très difficile d'exprimer quantitativement l'influence stérique, elle dépend non seulement de la structure moléculaire de l'acétal, mais aussi de la structure (taille, forme, etc.) de la molécule "active".

Une étude semblable à la présente sur les acétals cycliques [28] sera publiée prochainement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Meyer, G. Giusti, M. Meyer et E.J. Vincent, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 281 (1975) 413.
- 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, Thermochem. Acta, 19 (1977) 153.
- 4 R. Meyer, G. Giusti et M. Meyer, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 285 (1977) 293.
- 5 R. Meure et G. Giusti, J. Chem. Thermodyn., 9 (1977) 1101. R.J. Meyer, Int. Data Ser., Ser. A, Select. Data Mixt., 1978 (sous presse).
- 6 H.V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian et R. Hruniewicz, J. Chim. Phys., 68 (1971) 922.
- 7 H.V. Kehiaian, J. Chim. Phys., 68 (1971) 935.
- 8 H.V. Kehiaian, J.P. Grolier et G.C. Benson, J. Chim. Phys., 75 (1978) 1031.
- 9 H.V. Kehiaian, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81 (1977) 908.
- 10 P. Picker, C. Jolicœur et J.E. Desnoyers, J. Chem. Thermodyn., 1 (1969) 469.
- 11 P. Picker, Can. Res. Dev., 7 (1) (1974) 11.
- 12 J.-P.E. Grolier, G.C. Benson et P. Picker, J. Chem. Thermodyn., 7 (1975) 89.
- 13 J.-P.E. Grolier, Thermochem. Acta, 16 (1976) 27.
- 14 R.J. Meyer, Int. Data Ser., Ser. A, Select. Data Mixt., 1977, pp. 138—149.
- 15 R.J. Meyer, Int. Data Ser., Ser. A, Select. Data Mixt., 1977, pp. 150—156.
- 16 J.-E.A. Otterstedt et R.W. Missen, J. Chem. Eng. Data, 11 (1966) 360.
- 17 A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases, Wiley, New York, 1968.
- 18 J.-P.E. Grolier et H.V. Kehiaian, J. Chim. Phys., 10 (1973) 807.
- 19 A. Zivny, J. Biroš, B. Obereigner et J. Pouchly, J. Chim. Phys., 72 (1975) 379.
- 20 Z. Ferhat-Hamida, R. Philippe, J.C. Merlin et H.V. Kehiaian, J. Chim. Phys., 76 (1979) 130. R. Philippe et Z. Ferhat-Hamida, Int. Data Ser., Ser. A, Select. Data Mixt., 1977, pp. 116—137.
- 21 Z. Ferhat-Hamida, R. Philippe, J.C. Merlin et H.V. Kehiaian (en préparation). R. Philippe et Z. Ferhat-Hamida, Int. Data Ser., Ser. A, Select. Data Mixt., 1978 (sous presse).
- 22 H.V. Kehiaian, Communication présentée à la Conférence Chemical Thermodynamic Data on Fluid and Fluid Mixtures, National Physical Laboratory, Teddington, Grande Bretagne, Septembre 1978, IPC Science and Technology Press Ltd., Guildford, Surrey, Grande Bretagne, 1979, p. 121.
- 23 K. Kusano et I. Wadso, Acta Chem., Scand., 24 (1970) 2037.
- 24 P. Bourrelly, D. Olschwang et J. Rey, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 282 (1976) 713. D. Olschwang et J. Rey, Int. Data Ser., Ser. A, Select. Data Mixt., 1975, p. 194.
- 25 P. Bourrelly, communication personnelle, 1979.
- 26 L.A. Beath et A.G. Williamson, J. Chem. Thermodyn., 1 (1969) 51.
- 27 A.G. Williamson, Int. Data Ser., Ser. A, Select. Data Mixt., 1974, (a) p. 36; (b) p. 37; (c) p. 134; (d) p. 184.
- 28 R.J. Meyer et G.L. Giusti, J. Chem. Thermodyn., 11 (1979) 713.