

EQUILIBRE LIQUIDE–VAPEUR ISOTHERME DES SYSTEMES PYRIDINE–*n*-HEXANE ET PYRIDINE–*n*-HEPTANE

MARIE-ANNIE MICHOU-SAUCET, JACQUES JOSE
et CHRISTIAN MICHOU-SAUCET

*Laboratoire de Chimie Analytique I, Université de Lyon I,
43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 25 novembre 1985)

ABSTRACT

Direct vapour pressure measurements of the mixtures pyridine–*n*-hexane, pyridine–*n*-heptane have been made over the temperature range 298.15–333.15 K. The excess Gibbs function has been calculated.

Excess enthalpies at 298.15 K for the two systems have been calculated from the Gibbs–Helmholtz equation and compared with direct values measured with the differential isothermal calorimeter.

RESUME

Les auteurs ont mesuré les pressions de vapeur des systèmes binaires pyridine + *n*-hexane; + *n*-heptane. Les mesures sont faites avec un isoténisque construit par eux-mêmes. Ils ont mesuré les pressions de vapeur et déterminé les enthalpies libres d'excès à 298,15 K; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K; 333,15 K des deux systèmes. Les enthalpies d'excès sont calculées à partir de G^E et comparées aux valeurs de la littérature.

INTRODUCTION

L'étude des systèmes binaires pyridine–*n*-alcanes a été effectuée au laboratoire par Aït-Kaci [1] à l'occasion d'une analyse comparative de quelques modèles thermodynamiques relatifs aux mélanges liquides.

En vue de compléter les données thermodynamiques des binaires pyridine–*n*-alcanes, nous avons calculé l'enthalpie libre d'excès des systèmes pyridine + *n*-hexane et pyridine + *n*-heptane dans le domaine de températures 298,15–333,15 K.

Dans ce but, nous avons mesuré la pression de vapeur des mélanges liquides au moyen d'un isoténisque construit au laboratoire et décrit précédemment [2].

L'enthalpie libre d'excès a été calculée par la méthode de Barker [3] en ajustant les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur à l'équation de Redlich-Kister.

En appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz aux résultats $G^E = f(T)$, nous en avons déduit les enthalpies d'excès. Ces valeurs ont été comparées à celles mesurées par Aït-Kaci [1] au moyen d'un microcalorimètre différentiel isotherme (B.C.P. Arion).

PARTIE EXPERIMENTALE

La pyridine, le *n*-hexane, le *n*-heptane utilisés sont des produits Prolabo de pureté à 99,5%.

La pureté des produits obtenus après une méthode de purification déjà décrite [2] est de l'ordre de 99,8% (mesurée par C.P.G.).

De même, la description du mode opératoire de l'isoténiscope employé pour la mesure des pressions de vapeur a déjà fait l'objet d'une précédente publication [2].

RESULTATS

Tension de vapeur des composés purs et des mélanges

Les pressions de vapeur expérimentales des corps purs ont été ajustées par une méthode des moindres carrés appliquée à l'équation d'Antoine:

$$\log_{10} P_{\text{exp}} = A - \frac{B}{C + t}$$

où P_{exp} = pression de vapeur expérimentale exprimée en Pascal; t = température exprimée en degré Celsius.

Les valeurs des paramètres A , B , C pour chaque composé pur ainsi que l'écart-type σ sont indiqués dans le Tableau 1.

$$\sigma_{(\text{Pa})} = \sqrt{\frac{\sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})^2}{n}}$$

TABLEAU 1

Constantes A , B , C de l'équation d'Antoine, et écart-type σ relatifs aux composés purs

Composé	A	B	C	σ
<i>n</i> -Hexane	6,84250	1153,117	224,867	13
<i>n</i> -Heptane	6,77915	1204,713	210,304	7
Pyridine	7,04678	1379,530	215,820	5

TABLEAU 2

Pression de vapeur de la pyridine: P_{exp} , pression expérimentale; P_{calc} , pression calculée à partir de l'équation de lissage donnée par la littérature [5]; $\delta P = (P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}})$

t (°C)	P_{exp} (Pa)	P_{calc} (Pa)	δP (Pa)
25,001	2774	2786	12
30,001	3626	3639	13
35,002	4702	4705	3
40,003	6011	6023	12
44,997	7628	7635	7
50,002	9591	9600	9
54,998	11952	11964	12
59,996	14795	14793	-2
64,994	18166	18156	-11
69,941	22083	22082	1

où n = nombre de points expérimentaux; P_{calc} = pression calculée d'après l'équation d'Antoine.

Les données expérimentales relatives aux hydrocarbures ont déjà été publiées [2]. Nous constatons un bon accord de nos résultats avec ceux de Rossini et coll. [4]. Nous donnons dans le Tableau 2 les résultats expérimentaux relatifs à la pyridine. On peut constater un bon accord entre nos mesures et les données de la littérature [5].

Les tensions de vapeur des systèmes pyridine (1) + n -hexane (2), pyridine (1) + n -heptane (2) ont été mesurées à cinq températures dans l'intervalle 298,15–333,15 K (Figs. 1 et 2).

La phase vapeur occupant un volume non négligeable (20 à 90 cm³) il en résulte une évolution de la composition du liquide introduit. Pour chacune des compositions, nous avons procédé à une correction de la fraction molaire du liquide en tenant compte de la vaporisation des deux constituants. Les calculs de G^E nécessitent la connaissance des volumes molaires des constituants à l'état liquide et des seconds coefficients du viriel. Pour les hydrocarbures, ces grandeurs ont été calculées à partir des données de la littérature [6–8] en admettant une variation linéaire en fonction de la température (Tableau 3).

Nous avons procédé de manière identique pour le calcul du volume molaire [9] et du second coefficient du viriel [10], de la pyridine (Tableau 3).

Les coefficients croisés du viriel B_{12} sont calculés par combinaison linéaire des coefficients B_{11} et B_{22} relatifs aux constituants purs.

L'enthalpie libre d'excès G^E a été représentée par la relation de Redlich–Kister (Figs. 3 et 4):

$$G^E/RT = x_1x_2[A_0 + A_1(2x_1 - 1) + A_2(2x_1 - 1)^2 + \dots]$$

où x_1 et x_2 sont fractions molaires de (1) et (2).

Les paramètres A_i de l'équation de Redlich–Kister aux diverses tempéra-

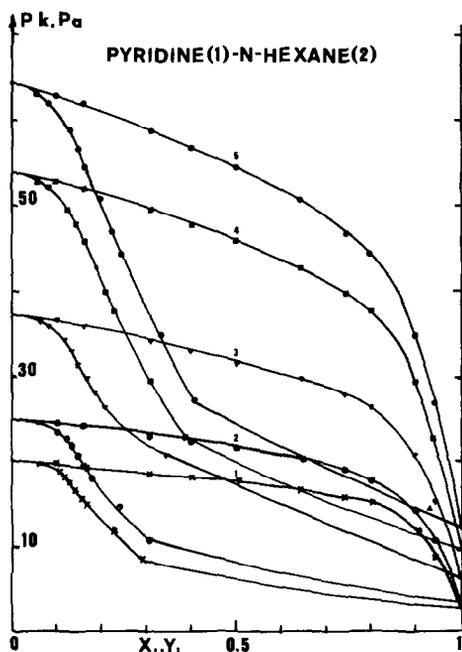


Fig. 1. Diagrammes isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système pyridine (1) + *n*-hexane (2). P = pression de vapeur (kPa); X_1 = fraction molaire du liquide; Y_1 = fraction molaire de la vapeur. (1) $T = 298,15$ K; (2) $T = 303,15$ K; (3) $T = 313,15$ K; (4) $T = 323,15$ K; (5) $T = 328,15$ K.

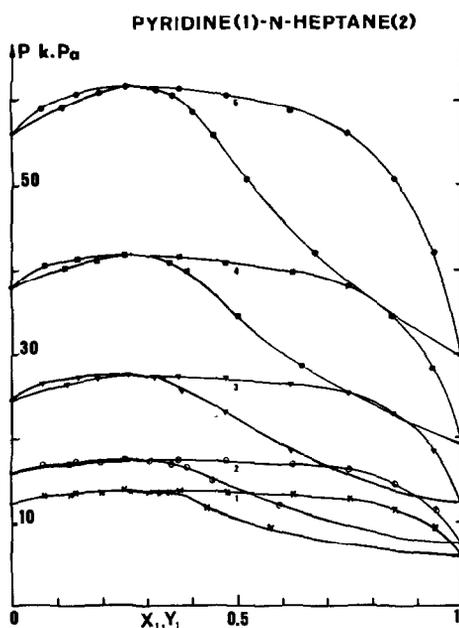


Fig. 2. Diagrammes isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système pyridine (1) + *n*-heptane (2). P = pression de vapeur (kPa); X_1 = fraction molaire du liquide; Y_1 = fraction molaire de la vapeur. (1) $T = 298,15$ K; (2) $T = 303,15$ K; (3) $T = 313,15$ K; (4) $T = 323,15$ K; (5) $T = 333,15$ K.

TABLEAU 3

Valeur du second coefficient du viriel B_{ii} ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) et du volume molaire V_L ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) à l'état liquide

T (K)	Pyridine		<i>n</i> -Hexane		<i>n</i> -Heptane	
	$B \times 10^3$	$V_L \times 10^3$	$B \times 10^3$	$V_L \times 10^3$	$B \times 10^3$	$V_L \times 10^3$
298,15	-1,58	0,081	-1,91	0,131	-2,24	0,147
303,15	-1,55	0,081	-1,83	0,132	-2,19	0,148
313,15	-1,50	0,082	-1,66	0,134	-2,09	0,150
323,15	-1,42	0,083	-1,50	0,136	-1,99	0,152
328,15	-1,37	0,083	-1,33	0,138	-	-
333,15	-1,35	0,084	-	-	-1,89	0,154

tures sont fournis dans le Tableau 4.

Test de cohérence des résultats

Les enthalpies d'excès H_{exp}^E des systèmes pyridine (1) + *n*-hexane (2) et pyridine (1) + *n*-heptane (2) ayant déjà été déterminées [1], nous pouvons les comparer à celles calculées H_{calc}^E à partir de la relation:

$$\left(\partial \frac{G^E}{T} / \partial \frac{1}{T} \right)_{P,X} = H^E$$

A titre d'exemple, nous avons porté sur la Fig. 5 la grandeur G^E/T en

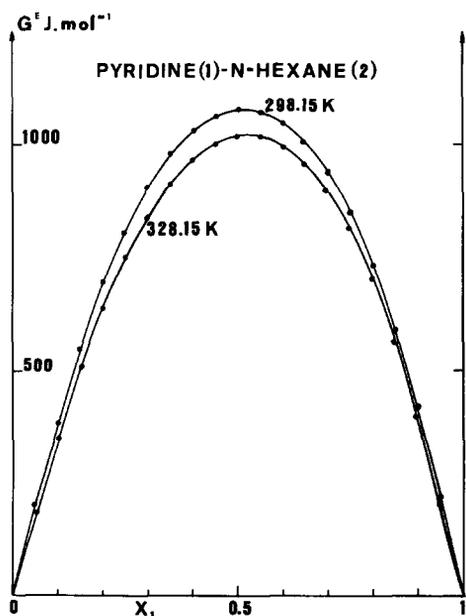


Fig. 3. Enthalpies libres d'excès G^E (J mol^{-1}) en fonction de la fraction molaire du liquide X_1 du système pyridine (1) + *n*-hexane (2) données aux températures de 298,15 et 328,15 K.

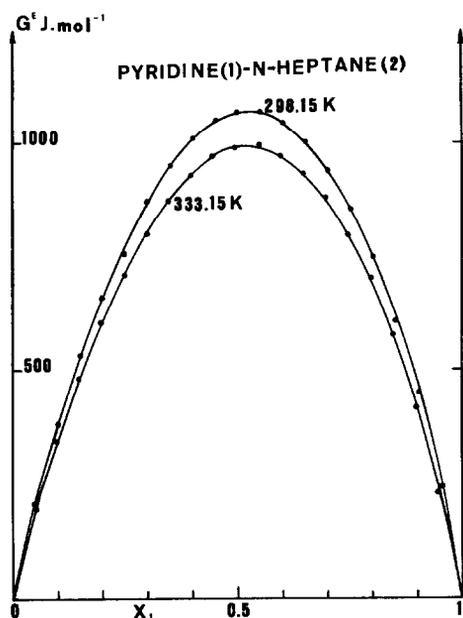


Fig. 4. Enthalpies libres d'excès G^E ($J \text{ mol}^{-1}$) en fonction de la fraction molaire du liquide X_1 du système pyridine (1)+ *n*-heptane (2) données aux températures 298,15 et 333,15 K.

fonction de $1/T$ pour $x_1 = 0,5$ dans le cas du système pyridine (1) + *n*-heptane (2). On peut constater que la courbe est proche d'une droite. Ceci est valable pour toutes les compositions et pour les deux systèmes étudiés.

Nous avons donc admis que H^E est indépendante de la température dans le domaine 298,15–333,15 K.

Dans le Tableau 5 on donne les valeurs des paramètres obtenus par

TABLEAU 4

Valeurs des paramètres de l'équation de Redlich-Kister aux différentes températures

T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
Pyridine (1) + <i>n</i> -hexane (2)					
298,15	1,73901	0,08472	0,26580	0,03454	-0,25538
303,15	1,69028	0,09244	0,27523	-0,04325	-0,22092
313,15	1,60910	0,10035	0,24586	-0,00049	-0,23941
323,15	1,53125	0,11198	0,23444	-0,00067	-0,23283
328,15	1,49369	0,11327	0,22899	0,01539	-0,24999
Pyridine (1) + <i>n</i> -heptane (2)					
298,15	1,72519	0,16080	0,08386	0,04814	0,15237
303,15	1,67635	0,15875	0,08178	0,05650	0,13753
313,15	1,58989	0,17015	0,04770	0,04917	0,17448
323,15	1,50590	0,16762	0,06023	0,04718	0,14738
333,15	1,42664	0,16402	0,05800	0,05462	0,12781

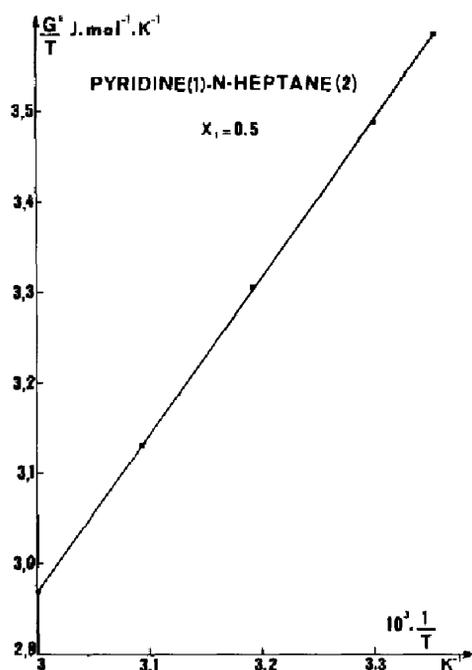


Fig. 5. G^E/T ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) en fonction de $1/T$ (K^{-1}) du système pyridine (1) + *n*-heptane (2) pour une fraction molaire du liquide $X_1 = 0,5$.

TABLEAU 5

Valeurs des paramètres de l'équation de lissage des enthalpies d'excès expérimentales [1], H^E ($J \text{ mol}^{-1}$) = $f(x_1, x_2)$

Système	A_0 ($J \text{ mol}^{-1}$)	A_1 ($J \text{ mol}^{-1}$)	A_2 ($J \text{ mol}^{-1}$)
Pyridine (1) + <i>n</i> -hexane (2)	8400	-6993	5603
Pyridine (1) + <i>n</i> -heptane (2)	8731	-6492	6017

TABLEAU 6

Comparaison des enthalpies d'excès calculées H_{calc}^E ($J \text{ mol}^{-1}$) et expérimentales H_{exp}^E ($J \text{ mol}^{-1}$) [1]

$$e = \frac{H_{\text{cal}}^E - H_{\text{exp}}^E}{H_{\text{exp}}^E}$$

X_1	Pyridine (1) + <i>n</i> -hexane (2)			Pyridine (1) + <i>n</i> -heptane (2)		
	H_{cal}^E	H_{exp}^E	$e\%$	H_{cal}^E	H_{exp}^E	$e\%$
0	0	0	0	0	0	0
0,1	752,7	698,1	-7,8	693,8	728,7	-5,0
0,2	1203,4	1156,0	-4,1	1182,6	1213,3	-2,5
0,3	1502,5	1429,3	-5,1	1510,0	1509,0	0
0,4	1634,6	1559,8	-4,8	1697,0	1660,0	2,2
0,5	1650,0	1576,0	-4,7	1754,7	1691,0	3,7
0,6	1556,7	1493,1	-4,2	1684,2	1615,0	4,2
0,7	1351,8	1312,5	-3,0	1486,0	1432,0	3,7
0,8	1025,1	1022,6	2,5	1154,2	1124,5	2,6
0,9	572,6	598,0	4,2	671,7	662,1	1,4
1,0	0	0	0	0	0	0

PYRIDINE(1)-N-HEXANE(2)

298.15 K

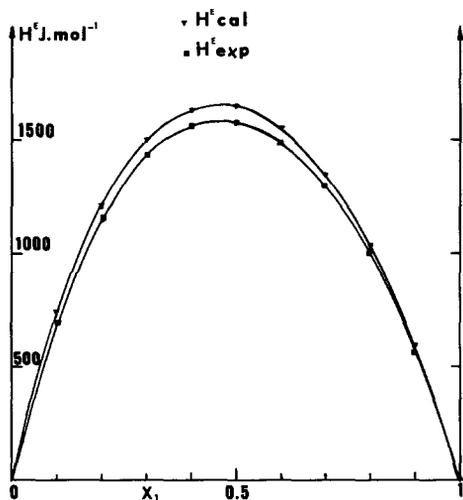


Fig. 6. Enthalpies d'excès H^E (J mol^{-1}) en fonction de la fraction molaire X_1 du liquide du système pyridine (1) + *n*-hexane (2). (\blacktriangledown) valeurs expérimentales (1) à 298,15 K, (\blacksquare) valeurs calculées à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz.

PYRIDINE(1)-N-HEPTANE(2)

298.15 K

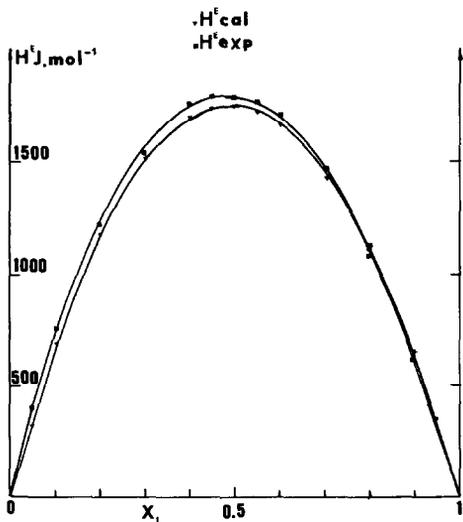


Fig. 7. Enthalpies d'excès H^E (J mol^{-1}) en fonction de la fraction molaire X_1 du liquide du système pyridine (1) + *n*-heptane (2). (\blacktriangledown) valeurs expérimentales (1) à 298,15 K, (\blacksquare) valeurs calculées à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz.

lissage des valeurs expérimentales H^E déterminées par Aït-Kaci [1] suivant un polynôme du type:

$$H^E \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = x_1x_2(A_0 + A_1x_1 + A_2x_1^2)$$

Pour les deux systèmes étudiés, nous pouvons constater un bon accord entre les enthalpies d'excès expérimentales et leurs valeurs calculées (Tableau 6, Figs. 6 et 7). L'écart entre ces deux valeurs est en général inférieur à 5%.

DISCUSSION

On constate (Fig. 1) que le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système pyridine + *n*-hexane a l'allure d'un fuseau. Par contre, le système pyridine + *n*-heptane (Fig. 2) présente un azéotrope à maximum pour une fraction molaire de la phase liquide voisine de 0,25 (exprimée en pyridine).

L'énergie libre d'excès du système pyridine (1) + *n*-hexane (2) est positive, sa valeur maximale est de 1080 J mol⁻¹ (pour $x_1 \approx 0,5$). Il en est de même pour le système pyridine (1) + *n*-heptane (2) (maximum à 1070 J mol⁻¹ pour $x_1 \approx 0,5$).

Dans les deux cas, l'énergie libre d'excès diminue lorsque la température augmente.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Aït-Kaci, Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques, 1982, Université Lyon I.
- 2 M.A. Michou-Saucet, J. Jose, Ch. Michou-Saucet et J.C. Merlin, *Thermochimica Acta*, 75 (1984) 85.
- 3 J.A. Barker, *Aust. J. Chem.*, 6 (1953) 207.
- 4 C.J. Willingham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco et F.D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 35 (1945) 219.
- 5 J. Weclawski et A. Bilychi, *Fluid Phase Equilibria*, 12 (1983) 143.
- 6 H. Renon, Thèse, University of California, Berkeley, University Microfilms Inc., Ann Arbor, MI, 1966.
- 7 E.A. Kelso et W.A. Felsing, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3132.
- 8 M.L. McGlashan et J.B. Potter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 267 (1962) 478.
- 9 D.P. Biadiscombe, E.A. Coulson, R. Handley et E.F.G. Herington, *J. Chem. Soc.*, (1957) 1954.
- 10 R.J.L. Andon, J.D. Cox, E.F.G. Herington et J.F. Martin, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 1074.