

Relations pression-volume-température des bromures d'alcoyle primaires. 4. Dilatation isobare du bromoéthane et du bromo-1-butane

G Jenner, M Millet

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (associé au CNRS No.81), Département des Hautes Pressions et IUT Chimie, Institut de Chimie, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, France.

Received 29 June 1970

Abstract. The isochors and isobars of ethyl bromide and butyl bromide have been determined at pressures up to 6000 kg cm^{-2} and temperatures of -70°C to 100°C . The dilatation decreases as the pressure increases, $\partial^2 V/\partial T^2$ becoming negative. The isobars are at first convex then, as the pressure increases, become concave towards the temperature axis; this is attributed to the anharmonicity of the molecule vibration. Most isochors are not straight, except at low temperatures, and the equation of state is therefore very complex. The derivative of internal energy $\partial U/\partial V$ exhibits a maximum and can also become negative. The results are discussed in terms of interactions between intermolecular forces.

Introduction

L'élaboration d'une théorie des liquides est relativement difficile, car les molécules possèdent dans l'état liquide des mouvements divers: translation, rotation et vibration—et chacun d'eux est affecté par les forces intermoléculaires. Le rôle de ces forces peut être mis en évidence par une étude des relations pression-volume-température.

L'état d'un fluide en équilibre peut être caractérisé par deux variables, la troisième étant alors complètement déterminée comme fonction des deux autres. L'équation caractéristique du fluide s'écrit:

$$f(P, V, T) = 0.$$

Nous avons précédemment étudié les isothermes (Millet et Jenner, 1969). Dans l'article ci-dessous, nous nous proposons l'étude des isobares (courbes à pression constante) et des isochores (courbes à volume constant) des bromures d'éthyle et de n-butyle. En ce qui concerne la partie expérimentale, on se reportera à une précédente publication (Millet et Jenner, 1970).

Isobares

L'expansion thermique à pression constante est exprimée au moyen de polynômes du type:

$$V = V_{P,0}(1 + at + bt^2 + ct^3) \quad (1)$$

$V_{P,0}$ étant le volume à $t = 0^\circ\text{C}$ et à la pression P . Les coefficients a, b, c déterminés par une méthode de moindres carrés à l'aide d'un ordinateur IBM 360-44 sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. Dans ces tableaux figurent également le degré de concordance Δ (moyenne pour une pression donnée du rapport V_c/V_e , où V_c est le volume calculé à partir de la relation (1) et V_e est le volume expérimental). La validité de la représentation de l'équation de dilatation sous la forme (1) est correcte, les valeurs des résidus étant très faibles; la moyenne du degré de concordance s'établit à 0,99997 pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et 0,99972 pour $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$.

Les valeurs de a et b sont bien déterminées. Par contre, le coefficient c doit probablement être manipulé avec réserve dans la suite des calculs, car il est trop tributaire des erreurs expérimentales.

MAY 4 1971

On constate (Figure 1, Tableaux 1 et 2) que les courbes d'allure parabolique aux basses pressions ont tendance à se transformer en droites au fur et à mesure que la pression s'élève. Ce phénomène est normal: la dilatation est réduite aux hautes pressions. La Figure 2 représentant la variation du rapport des coefficients a_p/a_1 des deux bromures donne une idée de cette diminution. Vers 2000 kg cm^{-2} , le coefficient a de l'équation (1) pour le bromoéthane ne possède plus que la moitié de sa valeur initiale.

Pour une certaine valeur de la pression, la courbe de dilatation s'infléchit vers l'axe des températures (Figure 1). Ce résultat apparemment curieux avait déjà été signalé en 1893 par Amagat qui l'avait attribué à une erreur d'expérience et par Bridgman pour un grand nombre de composés (Bridgman, 1958).

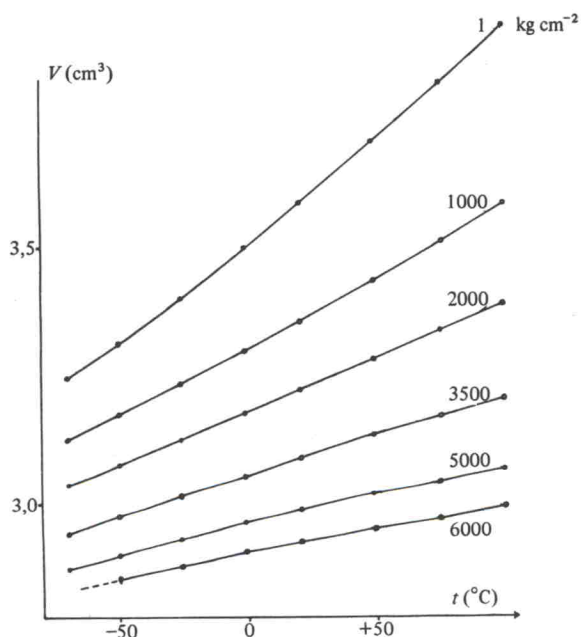


Figure 1. Isobares du bromo-1-butane. (Les pressions sont indiquées en kg cm^{-2} .)

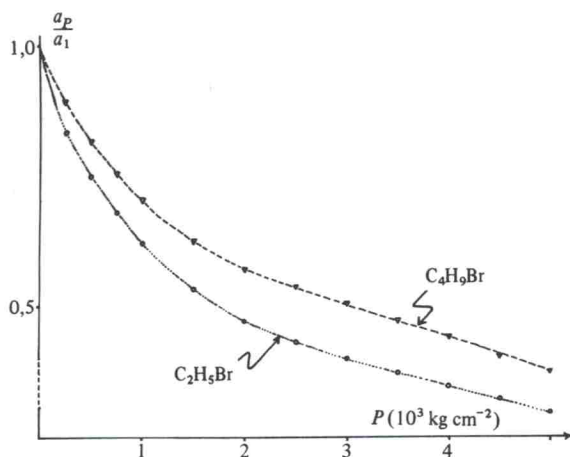


Figure 2. Variation du rapport a_p/a_1 en fonction de la pression.

Tableau 1. Constantes de l'Équation (1) pour le bromoéthane.

Pression (kg cm ⁻²)	10 ³ a	10 ⁵ b	10 ⁷ c	Δ
1	1,34860	0,2397	-0,0103	0,99998
250	1,12522	0,1448	0,0523	0,99999
500	1,01411	0,1363	0,1015	0,99997
750	0,91967	0,1203	0,1245	0,99996
1000	0,84037	0,1007	0,1297	0,99996
1500	0,71954	0,0590	0,1036	0,99997
2000	0,63796	0,0149	0,0451	0,99999
2500	0,58239	-0,0161	-0,0124	1,00002
3000	0,54154	-0,0468	-0,0719	1,00003
3500	0,50705	-0,0637	-0,1091	1,00003
4000	0,47295	-0,0688	-0,1196	1,00000
4500	0,43625	-0,0704	-0,1106	0,99999
5000	0,39838	-0,0734	-0,0935	0,99996
5500	0,36388	-0,0843	-0,0804	0,99993
6000	0,34111	-0,1205	-0,1046	0,99992

Tableau 2. Constantes de l'Équation (1) pour le bromo-1-butane.

Pression (kg cm ⁻²)	10 ³ a	10 ⁶ b	10 ⁸ c	Δ
1	1,12740	1,0975	-0,1061	0,99999
250	1,00651	1,0959	-0,2747	0,99990
500	0,92148	0,8981	-0,1318	0,99995
750	0,85186	0,7725	-0,0653	1,00005
1000	0,79321	0,6413	-0,0056	1,00005
1500	0,70580	0,4259	0,0283	1,00004
2000	0,64544	0,1926	0,0292	0,99992
2500	0,60739	0,1646	-0,1580	1,00009
3000	0,57189	-0,0271	-0,2244	1,00003
3500	0,53505	-0,2755	-0,2231	0,99990
4000	0,49782	-0,4152	-0,2595	0,99993
4500	0,45304	-0,6486	-0,1283	0,99973
5000	0,41119	-0,7018	-0,0161	0,99967
5500	0,35358	-0,7408	0,3613	0,99971
6000	0,31273	-0,7900	0,5013	0,99967

Pour déterminer la pression approximative à laquelle apparaît le phénomène, nous avons considéré la quantité $\partial^2 V / \partial t^2$. Aux basses pressions, cette dérivée est positive; lorsque la courbe s'infléchit vers l'axe des températures, $\partial^2 V / \partial t^2$ change de signe. De l'équation (1), nous tirons:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = 2V_{P,0}(b + 3ct). \quad (2)$$

Cette dérivée est évidemment très petite. Si $\partial^2 V / \partial t^2 < 0$, alors $(b + 3ct) < 0$. En fait, il suffit que b devienne négatif pour qu'on se trouve dans les conditions requises. Pour le bromoéthane, cette situation se produit dès 2500 kg cm⁻², pour le bromo-1-butane, elle se situe vers 3000 kg cm⁻².

Les résultats obtenus sont très proches de ceux de Bridgman qui a noté que le phénomène se produit généralement vers 3000 kg cm⁻². Cutler et ses collègues (1958) trouvent des valeurs nettement moins élevées; il est vrai que leurs composés sont différents (hydrocarbures à longue chaîne et à poids moléculaire élevé).

Nous constatons donc que l'effet de l'élévation de température est plus complexe aux hautes pressions. Le coefficient de dilatation croît avec la température, mais à des pressions suffisamment élevées, il diminue lorsque la température augmente. On peut rattacher le changement de signe de la dérivée seconde $\partial^2 V / \partial T^2$ à l'anharmonicité des vibrations.

Considérons en première approximation les molécules comme des sphères identiques l'une à l'autre. Supposons en outre que les distances x entre une molécule et ses voisines sont toutes égales. On peut alors écrire que l'énergie d'interaction E est une fonction du type:

$$E = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 + k_1(x - x_0)^3 + k_2(x - x_0)^4 + \dots$$

Le premier terme de cette expression représente l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique (k est la constante de force). Les termes suivants sont responsables de l'anharmonicité ($k_1, k_2 \dots$ sont les constantes d'anharmonicité).

En écrivant que E est égale à l'énergie moyenne d'agitation thermique, $E = \frac{1}{2}KT$, nous obtenons une relation qui définit x comme fonction de la température absolue T . La nature de cette fonction détermine l'allure des courbes de dilatation:

1. aux basses pressions, x étant relativement faible, les termes anharmoniques jouent un rôle mineur, x est une fonction linéaire de $\sqrt{T}$, donc V est du type:

$$V = A + BT^{3/2};$$

2. aux pressions moyennes ($1000\text{--}2500 \text{ kg cm}^{-2}$), quand x devient voisin de x_0 , l'expansion thermique dépend de plus en plus des termes anharmoniques. probablement du terme en x^3 , car x étant alors fonction de $\sqrt[3]{T}$, on a:

$$V = A' + B'T$$

d'où l'apparence linéaire des isobares;

3. aux pressions plus élevées (x très voisin de x_0), les termes d'anharmonicité supérieurs deviennent prépondérants:

$$V = f(T^{3/n}), \quad n > 3;$$

la courbe représentative de V ressemble à une parabole s'infléchissant vers l'axe des températures.

Il va de soi que les expressions de V présentées ci-dessus ne sont qu'approchées, il faudrait évidemment tenir compte d'autres termes de contribution plus ou moins importante, mais on peut ainsi expliquer en première approximation l'allure des courbes de dilatation.

Isochores

Aucun isochore n'est linéaire (Figure 3). Ce sont des courbes s'infléchissant vers l'axe des températures. Il semble d'ailleurs que cette question de linéarité soit complexe. En effet, pour les alcanes simples, Eduljee *et al.* (1951), de même que Boelhouwer (1960) obtiennent des droites. Par contre, Cutler *et al.* (1958) trouvent un type de courbes semblable au nôtre. Cette différence apparente, en réalité n'en est pas une: pour des valeurs assez petites du volume relatif $V_r (= V_{P,T}/V_0)$, où V_0 est le volume à 0°C et à 1 kg cm^{-2} , nous obtenons sensiblement des droites, tant que la température reste faible (soit entre -70°C et 0°C). Pour des valeurs de V_r suffisamment grandes, la linéarité est inexistante dès les températures les plus basses.

Cette question est importante pour l'élaboration d'une théorie sur les liquides. En effet, si les isochores sont linéaires, $\partial P / \partial T = f(V)$ est uniquement fonction du volume. Par intégration, on trouve alors une équation du type Van der Waals:

$$P = Tf(V) + C(V).$$

Si les isochores ne sont pas linéaires, le problème est beaucoup plus complexe. Nos résultats seront discutés ultérieurement, lorsque nous serons en possession de toute une gamme d'isochores obtenus avec d'autres bromures.

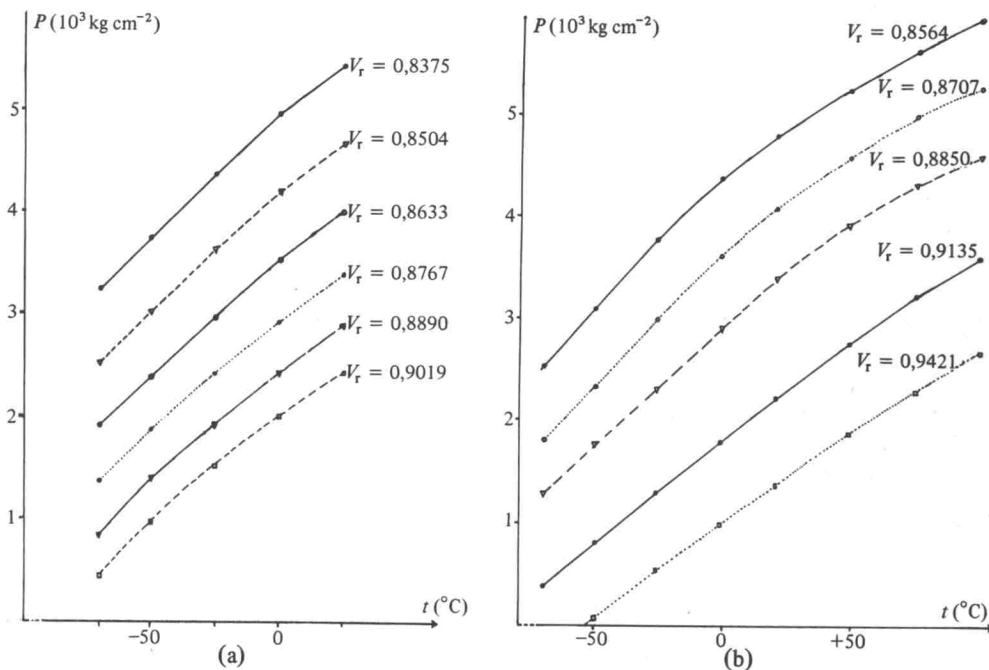


Figure 3. Isochores du (a) bromoéthane et (b) bromo-1-butane.

Coefficient de pression

A partir des courbes des Figures 3a et b, nous pouvons calculer le coefficient de pression $(\partial P/\partial T)_V$. La connaissance de cette quantité est nécessaire pour la détermination de diverses grandeurs thermodynamiques. On peut opérer de deux façons différentes: (i) par tangentométrie; cette méthode est précise, lorsque les isochores sont linéaires; et (ii) par le calcul.

a. Nous utilisons la relation classique:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right. \quad (3)$$

$\partial V/\partial T$ s'obtient par dérivation de l'équation (1); $\partial V/\partial P$ peut être déterminé à partir d'une équation de compressibilité telle que l'équation dite de Tait (Hayward, 1967):

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = V_{1,T} \left(\frac{C}{B+P} \right) \quad (4)$$

où B et C sont des constantes variant avec la température et $V_{1,T}$ est le volume à la température T pour $P = 1 \text{ kg cm}^{-2}$,—ou l'équation de Hudleston (1937):

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{3V_{P,T}Q^{2/3}}{[1 + (1 + \psi Q^{1/3})(1 - Q^{1/3})]\exp[(\Phi + \psi(1 - Q^{1/3})]} \quad (5)$$

où Φ et ψ sont des constantes ne dépendant que de la température et Q est le volume relatif $V_{P,T}/V_{1,T}$.

La méthode devient imprécise, quand les incertitudes sur le coefficient c de l'équation (1) deviennent trop importantes.

b. Une autre méthode de calcul peut être utilisée:

On peut effectuer un lissage des valeurs de P en fonction de T (Figures 3a et b) par un ajustement de données pour obtenir la valeur la meilleure de P soit Π . Ceci signifie qu'on exprime Π sous la forme suivante:

$$\Pi(T) = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + \dots + C_n T^{n-1} \quad (6)$$

de façon à minimiser l'expression:

$$\sum_{j=1}^m [P_j - \Pi(T_j)]^2, \quad m > n.$$

$\partial P / \partial T$ est alors aisément accessible par dérivation du polynôme (6). Dans nos calculs, nous nous sommes limités au degré $n = 4$ avec 8 points caractéristiques. Ces différentes méthodes de détermination du coefficient de pression conduisent à des résultats pratiquement identiques et montrent que le coefficient de pression augmente avec la pression et varie en sens inverse de la température. ($\partial P / \partial T$) prend les valeurs extrêmes: 13,74 et 30,73 kg cm⁻² deg⁻¹ pour le bromoéthane, 9,71 et 38,11 kg cm⁻² deg⁻¹ pour le bromo-1-butane, dans les intervalles de température et de pression considérés pour chaque bromure.

Pour éviter une surcharge fastidieuse, ces résultats ne sont pas donnés ici, mais restent disponibles sur demande.

Variation de l'énergie interne avec le volume et la pression

A partir de relations thermodynamiques classiques, on obtient:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (8)$$

Si les isochores ne sont pas linéaires, $\partial U / \partial V$ et $\partial U / \partial P$ varient avec le volume et également avec la température. Nous avons vérifié que $\partial U / \partial V$ est constant pour un volume donné, si les isochores peuvent être assimilées à des droites.

La Figure 4 représente la variation de $\partial U / \partial P$ pour le bromoéthane en fonction de la pression à trois températures différentes. On notera que les courbes isothermes passent par un point commun pour une pression d'environ 2750 kg cm⁻². La même situation se produit pour le bromo-1-butane à 3250 kg cm⁻². D'autre part, $\partial U / \partial P$ est négatif aux basses pressions, mais change de signe aux hautes pressions.

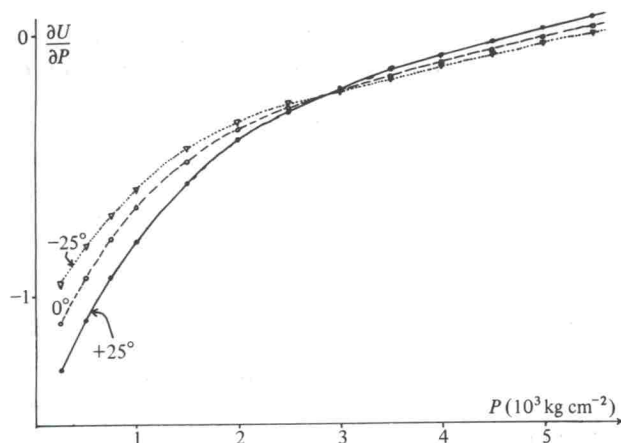


Figure 4. Variation de $\partial U / \partial P$ pour le bromoéthane en fonction de la pression.

La Figure 5 montre les variations de $\partial U/\partial V$ en fonction du volume relatif V_r pour le bromo-1-butane. Les courbes passent toutes par un maximum. Ainsi à 373°K , le maximum est atteint pour $V_r = 1,0423$. Pour les grandes valeurs du volume relatif, soit aux basses pressions, la dérivée de l'énergie interne décroît lentement, quand V_r augmente. Aux pressions plus élevées, $\partial U/\partial V$ diminue avec le volume, cette diminution étant très rapide. La valeur du maximum augmente et se déplace vers les basses valeurs de V_r , lorsque la température diminue. Si on considère les courbes $\partial U/\partial V = f(P)$ (non tracées dans cet article), où $\partial U/\partial V$ varie avec la pression, le maximum se déplace vers les basses pressions, lorsque la température augmente. Aux faibles volumes relatifs, c'est-à-dire correspondant à des pressions de l'ordre de 4000 kg cm^{-2} et au-dessus, $\partial U/\partial V$ change de signe et devient négatif.

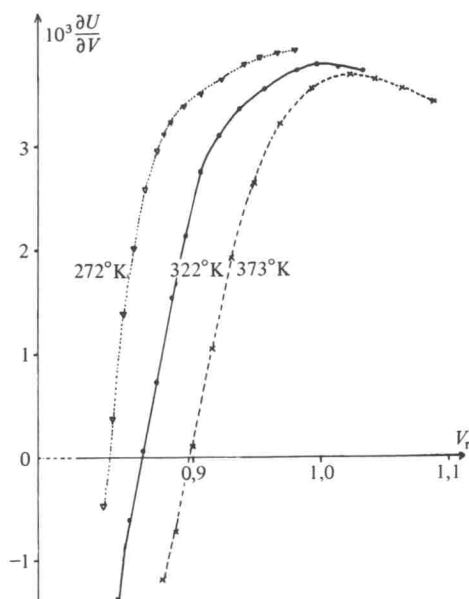


Figure 5. Variation de $\partial U/\partial V$ pour le bromo-1-butane en fonction de V_r .

Tableau 3. Pression P_m annulant $\partial U/\partial V$.

Bromoéthane			Bromo-1-butane		
$T (^\circ\text{K})$	V_r^a	$P_m (\text{kg cm}^{-2})^b$	$T (^\circ\text{K})$	V_r^a	$P_m (\text{kg cm}^{-2})^b$
203	n'ont pu être déterminés		203	n'ont pu être déterminés	
223	n'ont pu être déterminés		223	0,8049	6825 ± 50
248	0,8177	5740 ± 50	247	0,8204	6170
273	0,8295	5486	272	0,8348	5720
298	0,8556	4905	293,5	0,8451	5430
			322	0,8614	5055
			348	0,8792	4570
			373	0,8994	4055

^a obtenus par interpolation; ^b déterminés graphiquement et par le calcul.

La pression P_m correspondant à l'annulation de $\partial U/\partial V$ est égale à $P_m = T(\partial P/\partial T)_V$ (Tableau 3). On peut observer que la pression à laquelle $\partial U/\partial P$ devient positif coïncide avec la pression correspondant à l'annulation de $\partial U/\partial V$. Il faut bien qu'il

en soit ainsi; en effet, à température constante, lorsque $\partial U/\partial V$ est positif, l'énergie interne décroît avec le volume. A une pression suffisamment élevée, $\partial U/\partial V = 0$, ce qui correspond à une énergie interne minimum du liquide.

P et V variant en sens opposé, les courbes $\partial U/\partial P = f(P)$ s'interprètent de la même manière. A température constante, il existe donc une pression où l'énergie interne d'un liquide est minimum.

Les variations de $\partial U/\partial V$ et $\partial U/\partial P$ peuvent être interprétées dans le cadre de la théorie des interactions moléculaires. On considère que, pour des molécules inertes—c'est-à-dire ni ionisées, ni polaires—les forces intermoléculaires sont attractives à des distances suffisamment grandes. Lorsque les molécules s'approchent les unes des autres, l'attraction croît; donc aux basses pressions, l'énergie potentielle des forces intermoléculaires augmente avec la pression. Cependant à des distances assez faibles, les forces répulsives (la répulsion étant due à l'interaction des orbitales électroniques externes des molécules en contact) deviennent si importantes qu'elles finissent par être prépondérantes et $\partial U/\partial V$ devient négatif.

Ajoutons encore un mot sur l'annulation de $\partial U/\partial V$. Hildebrand (1929) a émis l'hypothèse que, dans le cas où $P_m = T_m(\partial P/\partial T)_V$, correspondant à une énergie minimum du liquide, son volume moléculaire à la pression P_m doit correspondre au volume du liquide sous pression atmosphérique et à 0°K.

Variation des chaleurs spécifiques et de leur dérivée

On peut utiliser les relations thermodynamiques usuelles:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (11)$$

Il faut cependant noter que ces quantités qui comportent des dérivées secondes ne peuvent être calculées avec soin que si on dispose de résultats suffisamment précis.

$(\partial C_P/\partial P)_T$ est négatif aux basses pressions; ceci signifie que C_P décroît initialement aux faibles pressions, passe par un minimum, puis augmente aux hautes pressions. On pouvait d'ailleurs le déduire de l'étude des isobares. En effet, pour les basses pressions, $\partial^2 V/\partial T^2$ est positif [voir équation (2)], donc $\partial C_P/\partial P$ est négatif. Lorsque la pression atteint la valeur correspondant au changement de signe de $\partial^2 V/\partial T^2$ (négatif à ce moment), $\partial C_P/\partial P > 0$. En fait, cette explication n'est valable que pour certaines températures. Suivant la température, aux hautes pressions, on constate que $\partial C_P/\partial P$ subit des variations complexes (Figure 6).

Les résultats obtenus pour $\partial C_V/\partial V$ à partir des isochores sont encore plus compliqués. En général, on obtient des courbes $\partial C_V/\partial V$ en fonction du volume relatif ou de la pression, qui présentent un certain nombre d'extremum. Dans l'ensemble, on peut cependant constater que, $\partial C_V/\partial V$ étant toujours négatif aux basses pressions, C_V décroît initialement, passe par un minimum, puis augmente aux hautes pressions.

La quantité $(C_P - C_V)$ est plus aisément accessible: (i) à pression constante, les variations de $C_P - C_V$ sont très faibles; on peut considérer $C_P - C_V$ comme constant; (ii) à température constante, $C_P - C_V$ diminue nettement, quand la pression augmente:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pour } C_2H_5Br \text{ à } -70^\circ C: \quad 41,08 \text{ à } 11,20 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \text{pour } C_4H_9Br \text{ à } 100^\circ C: \quad 39,63 \text{ à } 12,42 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{array} \right\} \text{ entre } 250 \text{ et } 6000 \text{ kg cm}^{-2}.$$

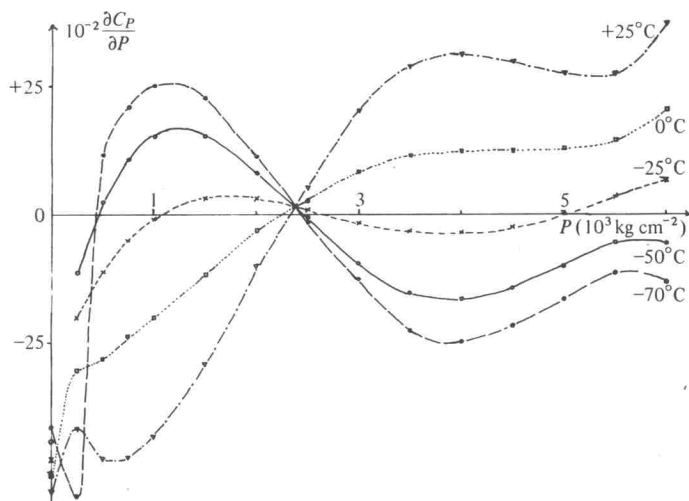


Figure 6. Variation de $\partial C_p / \partial P$ pour le bromoéthane en fonction de la pression.

Conclusion

Nous avons étudié le comportement des molécules du bromoéthane et du bromo-1-butane en fonction de la température et de la pression. Les hautes pressions donnent naissance à des phénomènes qu'on ne pouvait prévoir a priori. Nous rappelons brièvement les résultats obtenus:

- 1 La dilatation est fortement réduite sous l'action de la pression, à tel point que $\partial^2 V / \partial T^2$ peut devenir négatif. Les termes anharmoniques de l'énergie potentielle deviennent alors prépondérants.
- 2 Les isochores ne sont pas des droites, sauf à basse température, donc l'équation d'état de ces bromures est une fonction complexe du volume.
- 3 A une température et une pression données, les forces répulsives l'emportent et font décroître l'énergie interne du liquide.

Nous continuons ce travail par l'examen des bromures d'alcoyle supérieurs.

Remerciements. Les auteurs remercient vivement Monsieur le Professeur Bye du Laboratoire de Chimie Physique de l'Institut de Chimie de Strasbourg pour ses fructueuses discussions.

Bibliographie

- Boelhouwer, J., 1960, *Physica*, **26**, 1021-1028.
 Bridgman, P., 1958, *The Physics of High Pressure* (Bell & Sons, Londres), p.136.
 Cutler, W., McMickle, R., Webb, W., Schiessler, R., 1958, *J. Chem. Phys.*, **29**, 727-740.
 Eduljee, H., Newitt, D., Weale, K., 1951, *J. Chem. Soc.*, 3086-3091.
 Hayward, A., 1967, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 965-977.
 Hildebrand, J., 1929, *Phys. Rev.*, **34**, 984.
 Hudleston, L., 1937, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 97-104.
 Millet, M., Jenner, G., 1969, *High Temperatures - High Pressures*, **1**, 697-704.
 Millet, M., Jenner, G., 1970, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

