

## 128. Relation entre la chaleur de formation et la composition des mélanges binaires

par Ch. G. Boissonnas et R. M. A. Noordtzijs.

(9 IV 54)

La courbe obtenue en portant la chaleur de formation d'une mole d'un mélange binaire en fonction de la composition moléculaire, est parfois symétrique par rapport à la composition équimoléculaire. C'est le cas, par exemple, pour le mélange benzène-bromure d'éthylène (Fig. 1). *Baud*<sup>1)</sup> a proposé de représenter les courbes de ce type par l'équation  $\Delta H = kN_1N_2$ , où  $k$  est une constante caractéristique du mélange et où  $N_1$  et  $N_2$  sont les fractions molaires de chacun des deux composants. Une forme équivalente, proposée par *van Laar*, revient à poser que la chaleur de dilution de l'un des composants purs dans la solution est proportionnelle au carré de la fraction molaire de l'autre composant, soit  $\bar{H}_1 - H_1^0 = k N_2^2$  et  $\bar{H}_2 - H_2^0 = k N_1^2$ . Le raisonnement statistique conduit nécessairement à la relation de *Baud* lorsque les deux composants sont distribués «au hasard»<sup>2)</sup>. Toutefois, le plus souvent, les chaleurs de mélange n'obéissent pas à l'équation de *Baud*, les courbes s'écartant de la condition de symétrie. Nous avons constaté<sup>3)</sup>, en revanche, que l'équation

$$\Delta H = N_1N_2(N_1 \delta H_2^0 + N_2 \delta H_1^0) \quad (1)$$

où  $\delta H_1^0$  est la chaleur de dilution d'une mole du composant 1 dans une quantité infinie du composant 2 pur, et où  $\delta H_2^0$  correspond à la dilution du composant 2, semble être vérifiée<sup>4)</sup> pour un grand nombre de mélanges binaires. Nous allons montrer ici que cette expression peut être justifiée statistiquement au moyen d'une hypothèse simple sur l'arrangement des molécules des deux espèces dans le mélange.

Soit une mole d'un mélange binaire contenant  $N_1$  moles du composant 1 et  $N_2$  moles du composant 2. La probabilité pour qu'une molécule d'espèce 1 ait un voisin d'espèce 2 est proportionnelle à  $N_2$ . Le nombre de voisinages d'espèce 1-2 est donc proportionnel à  $N_A N_1 N_2$ , où  $N_A$  est le nombre d'*Avogadro*. De même, le nombre de voisinages 1-1 et 2-2 sera proportionnel, respectivement, à  $N_1^2 N_A$  et  $N_2^2 N_A$ . Soient  $z_{11}$  et  $z_{22}$  le nombre moyen de voisins de chaque molécule dans les composants purs,  $z_{12}$  le nombre moyen de voisins d'une

<sup>1)</sup> *E. Baud*, Bl. 17, 329 (1915).

<sup>2)</sup> Voir, par exemple, *J. Frenkel*, Kinetic Theory of Liquids, Oxford 1946, p. 347.

<sup>3)</sup> *Ch. G. Boissonnas*, courte note dans *Chimia* 7, 232 (1953).

<sup>4)</sup> Il semble que l'équation (1) soit obéie pour autant que la valeur absolue de la différence des chaleurs de dilution des substances pures l'une dans l'autre ne soit pas trop grande.

molécule d'espèce 2 placée dans le composant 1 pur (solution infiniment diluée de 2 dans 1), et  $z_{21}$  le nombre moyen de voisins d'une molécule d'espèce 1 placée dans 2 pur. D'une manière générale  $z_{12}$  et  $z_{21}$  seront différents.

Nous supposons que  $z_{11}$  et  $z_{22}$  représentent, dans le mélange, la probabilité *a priori* de formation de voisinages de types 1–1 et 2–2. Nous supposons d'autre part que la probabilité *a priori* de formation de voisinages de type 1–2 résulte d'une combinaison de  $z_{21}$  et  $z_{12}$ , telle que celle-ci tende vers  $z_{21}$  (molécule 1 entièrement entourée de molécules 2) lorsque  $N_1$  tend vers zéro, et vers  $z_{12}$  lorsque  $N_2$  tend vers zéro. La forme la plus simple que l'on puisse adopter est la combinaison linéaire  $N_1 z_{12} + N_2 z_{21}$ . Dans ces conditions, le nombre de voisinages de type 1–2 est égal à  $N_A N_1 N_2 (N_1 z_{12} + N_2 z_{21})$  et les nombres de voisinages 1–1 et 2–2 sont, respectivement,  $(\frac{1}{2})N_A N_1^2 z_{11}$  et  $(\frac{1}{2})N_A N_2^2 z_{22}$ .

Désignons par  $-\epsilon_{11}$  et  $-\epsilon_{22}$  les énergies de formation d'une interaction entre deux molécules dans les substances pures, et par  $-\epsilon_{12}$  l'énergie d'interaction entre deux molécules d'espèce différente. On trouve alors pour l'énergie de formation d'une mole de mélange à partir des composants purs

$$\Delta H = -N_A [N_1 N_2 (N_1 z_{12} + N_2 z_{21}) \epsilon_{12} + (\frac{1}{2})N_1^2 z_{11} \epsilon_{11} + (\frac{1}{2})N_2^2 z_{22} \epsilon_{22} - (\frac{1}{2})N_1 z_{11} \epsilon_{11} - (\frac{1}{2})N_2 z_{22} \epsilon_{22}]$$

ou, remarquant que  $N_1 + N_2 = 1$  et que  $N_1 N_2 = N_1 - N_1^2 = N_2 - N_2^2$ ,

$$\Delta H = -N_A N_1 N_2 [(N_1 z_{12} + N_2 z_{21}) \epsilon_{12} - (\frac{1}{2})z_{11} \epsilon_{11} - (\frac{1}{2})z_{22} \epsilon_{22}]. \quad (2)$$

La chaleur de dilution d'une mole de composant 2 dans une quantité infinie de composant 1 s'obtient en dérivant  $\Delta H$  par rapport à  $N_2$  et faisant tendre  $N_2$  vers zéro, soit

$$(d \Delta H / d N_2)_{N_2 \rightarrow 0} = -N_A [z_{12} \epsilon_{12} - (\frac{1}{2})z_{11} \epsilon_{11} - (\frac{1}{2})z_{22} \epsilon_{22}] = \delta H_2^0. \quad (3)$$

$\delta H_1^0$  est obtenu de la même manière. Des équations (2) et (3) on tire l'équation (1).

En établissant l'équation (2), nous avons supposé implicitement qu'il soit possible de considérer l'énergie d'interaction entre une molécule et l'ensemble de ses voisins comme la somme des interactions entre cette molécule et chacun de ses voisins. Il paraît peu probable que ce cas limite soit jamais entièrement réalisé. En particulier, si on applique au problème qui nous intéresse ici l'hypothèse proposée par Gurney<sup>1)</sup> suivant laquelle la fonction de partition d'une molécule entourée de  $z$  voisins de l'autre espèce est égale à  $\alpha^z$  fois la fonction de partition de cette molécule lorsqu'elle est entourée de voisins de même espèce, on obtient une expression différente de l'équation (2). Cependant si les interactions de type 1–2 dérivent de forces de *van der Waals* exercées également en toutes directions, nous sommes autori-

<sup>1)</sup> R. W. Gurney, Introduction to Statistical Mechanics, McGraw-Hill, 1949, p. 136.

sés, à titre provisoire, à supposer que l'énergie d'interaction entre deux voisins ne dépende que de la nature de ces voisins. Une telle supposition est à la base de l'évaluation de l'énergie de formation d'une lacune dans un cristal ou des relations entre énergie de surface et énergie de vaporisation. Pour autant que cette condition soit réalisée, les dissymétries dans les courbes des chaleurs de mélange sont attribuables à des différences entre les nombres de coordination  $z_{12}$  et  $z_{21}$ . En revanche, d'autres règles devraient être appliquées aux mélanges qui s'écartent beaucoup de cette condition comme, dans un cas extrême, le mélange eau-éthanol.

A titre d'exemple nous choisirons les chaleurs de formation des mélanges de bromure d'éthylène et de diverses substances, mesurées par *Baud*<sup>1)</sup> et que nous avons reportées sur la figure 1. Les cercles désignent les valeurs expérimentales de *Baud*. Les courbes en traits pleins ont été obtenues par l'équation (1), en prenant pour les chaleurs de dilution  $\delta H_1^0$  et  $\delta H_2^0$  des substances pures l'une dans l'autre

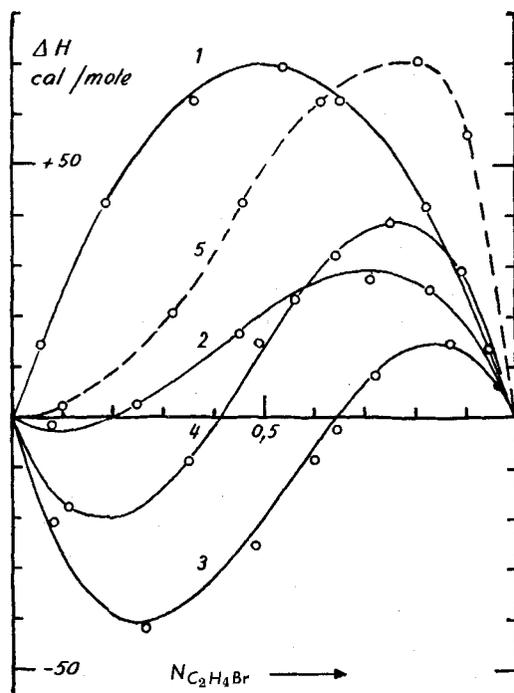


Fig. 1.

1. Benzène-Bromure d'éthylène
2. Toluène-Bromure d'éthylène
3. p-Xylène-Bromure d'éthylène
4. Mésitylène-Bromure d'éthylène
5. p-Cymène-Bromure d'éthylène

<sup>1)</sup> *E. Baud*, Bl. 17, 329 (1915).

les valeurs portées dans la table 1. Les chaleurs absorbées (exprimées en calories par mole) sont comptées positivement. Pour les mélanges 1 à 4, l'interpolation peut être considérée comme satisfaisante. En revanche, les valeurs expérimentales obtenues avec le p-cymène ne correspondent pas à l'équation (1). (Sur la figure, la courbe en traits interrompus a été, pour ce système, tracée au jugé; les chiffres 800 et zéro de la table 1 sont les tangentes aux origines de cette courbe.)

Table 1.

| (1)                                    | (2) | $\delta H_1^0$ | $\delta H_2^0$ | $\delta H_1^0 - \delta H_2^0$ | $\frac{z_{12}}{z_{21}}$ |
|--|-----|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1. Benzène - Bromure d'éthylène . .    |     | +280           | +280           | 0                             | 1,000                   |
| 2. Toluène - Bromure d'éthylène . .    |     | +225           | - 55           | +280                          | 1,015                   |
| 3. p-Xylène - Bromure d'éthylène . .   |     | +200           | -355           | +555                          | 1,030                   |
| 4. Mésitylène - Bromure d'éthylène . . |     | +360           | -245           | +605                          | 1,035                   |
| 5. p-Cymène - Bromure d'éthylène . .   |     | (+800          | 0              | +800                          | — )                     |

Ainsi, suivant la discussion qui précède, les systèmes 1 à 4 peuvent être considérés, en première approximation, comme «thermiquement normaux» c'est-à-dire formés de molécules assez peu polaires et assez symétriques pour que leur mélange obéisse à la règle de mélange contenue dans l'équation (2). On peut alors tenter de traduire leur comportement par une différence entre les nombres de coordination  $z_{12}$  et  $z_{21}$ . Soustrayant l'une de l'autre les deux équations (3) on a

$$\delta H_1^0 - \delta H_2^0 = (z_{12} - z_{21}) N_A \epsilon_{12}.$$

Pour le premier mélange de la figure 1 cette différence est nulle, d'où  $z_{12} = z_{21}$ . Ce mélange a lieu «au hasard», du point de vue de la configuration. Pour les mélanges suivants, cette différence est positive et, comme les énergies de formation des liaisons sont négatives (dégagement de chaleur), on a  $z_{12} > z_{21}$ . Divisant maintenant l'une par l'autre les deux équations (3), et remarquant que  $(\frac{1}{2})z_{11}\epsilon_{11}$  et  $(\frac{1}{2})z_{22}\epsilon_{22}$  représentent les énergies de vaporisation d'une molécule de 1 et de 2 purs (de l'ordre de 9000 calories par mole), on obtient le quotient  $z_{12}/z_{21}$  porté dans la dernière colonne de la table 1. Ainsi, le nombre de voisins d'une molécule de bromure d'éthylène placé dans du mésitylène pur serait égal au nombre de voisins d'une molécule de mésitylène placé dans du bromure d'éthylène, multiplié par 1,035.

#### RÉSUMÉ.

La chaleur de mélange d'une solution binaire peut être représentée en fonction de la composition par une expression simple, lorsque les composants du mélange ne sont ni très polaires, ni fortement asymétriques. On montre que cette expression peut être déduite d'une discussion relative au nombre de voisins de chaque molécule dans le mélange.

Institut de chimie, Université de Neuchâtel.