

73. Influence de la température sur les chaleurs de formation des mélanges binaires ayant pour constituants le benzène, le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone

par R. M. A. Noordtzi.

(21 IX 55)

Scatchard et coll.¹⁾ ont déterminé avec précision la courbe pression de vapeur – composition pour les systèmes benzène-tétrachlorure de carbone, cyclohexane-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane. De ces mesures, effectuées à 40° et 70°, ils ont déduit la chaleur moyenne de formation des mélanges entre ces deux températures. Plus récemment²⁾ ils ont mesuré calorimétriquement les chaleurs de formation des mêmes mélanges à 20°. D'autre part, plusieurs auteurs ont mesuré par calorimétrie la chaleur de formation d'un ou plusieurs de ces mélanges: *Baud*³⁾ celle des mélanges benzène-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane à 15–20°; *Pahlke*⁴⁾ et *Frahm*⁵⁾ celle du mélange benzène-cyclohexane à 20° et 40°; *Lacher* et coll.⁶⁾ celle des mélanges benzène-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane à 30°; *Boissonnas & Cruchaud*⁷⁾ celle du mélange benzène-tétrachlorure de carbone à 10°, 20°, 30° et 40°; *Kuhn & Massini*⁸⁾ celle du système benzène-cyclohexane à 30°.

Dans leur travail précité, *Boissonnas & Cruchaud*⁷⁾ ont montré que, pour le système benzène-tétrachlorure de carbone, les chaleurs de mélange varient beaucoup avec la température. Nous nous sommes proposé de mesurer, dans le même laboratoire et avec un appareil plus perfectionné, les chaleurs de mélange des systèmes cyclohexane-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane. Comme précédemment⁷⁾, la méthode utilisée consiste à mesurer les chaleurs de dilution des solutions dans l'un ou l'autre des composants purs et à en déduire les chaleurs de formation des mélanges. Les chaleurs de dilution sont, en effet, plus faciles à mesurer que les chaleurs de formation, et sont liées par les équations:

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

¹⁾ *G. Scatchard, S. E. Wood & J. M. Mochel*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3206 (1939); **62**, 712 (1940); J. phys. Chemistry **43**, 119 (1939).

²⁾ *G. Scatchard, L. B. Ticknor, J. R. Goates & E. R. McCartney*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3721 (1952).

³⁾ *M. E. Baud*, Bull. Soc. chim. France **17**, 329 (1915).

⁴⁾ *H. Pahlke*, Dissertation, Kiel 1935.

⁵⁾ *H. Frahm*, Dissertation, Würzburg, 1938.

⁶⁾ *J. R. Lacher, W. B. Buck & W. H. Parry*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1752 (1941).

⁷⁾ *Ch. G. Boissonnas & M. Cruchaud*, Helv. **27**, 944 (1944).

⁸⁾ *W. Kuhn & P. Massini*, Helv. **33**, 737 (1950).

où N_1 et N_2 désignent les fractions molaires, δH_1 la chaleur de dilution d'une mole de solution dans une quantité infinie de composant 2 pur, δH_1^0 la chaleur de dilution du composant 1 pur dans le composant 2 pur, δH_2 et δH_2^0 les chaleurs correspondant aux dilutions dans le composant 1, et ΔH la chaleur de formation d'une mole de solution à partir des composants 1 et 2 purs.

Suivant l'équation (1), la chaleur de formation peut être obtenue par deux groupes de mesures indépendantes, portant l'une sur des dilutions dans le composant 1, l'autre sur des dilutions dans le composant 2. La correspondance entre les deux groupes de mesures est un critère de la bonne marche de l'appareil.

Comme précédemment⁷⁾, le calorimètre consiste en deux récipients cylindriques identiques contenant tous deux le solvant (ici 14 cm³). Un fil de constantan relie les deux récipients, ce qui permet la mesure de la différence de température au moyen d'un galvanomètre *Kipp & Zonen Zc*. Le mélange s'effectue dans un des deux récipients par bris d'une petite ampoule de verre contenant 0,1 à 0,7 g de la solution à diluer.

L'agitateur, formé d'un disque de mica monté sur la tige en acier inoxydable qui porte l'ampoule ainsi qu'un corps de chauffe d'étalonnage, a un mouvement de va et vient dont l'amplitude peut être réglée par le jeu de butées placées à l'extérieur du calorimètre. La butée limitant la course vers le bas est montée sur un ressort à boudin, ce qui a pour effet d'améliorer l'agitation.

Le calorimètre est placé dans une boîte cylindrique en laiton, fermée hermétiquement et immergée entièrement dans l'eau d'un thermostat.

Substances utilisées: Cyclohexane technique et cyclohexane pur «*Kahlbaum*», purifiés par cristallisations répétées. Les F. des fractions utilisées sont compris entre 5,9° et 6,3°.

Benzène «*Merck puriss.*» et «*Bakers analysed*».

Tétrachlorure de carbone «*Siegfried pur*», chloré à la lumière, neutralisé avec de la soude caustique, lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et fractionné deux fois. Eb. 75,3°/723 mm.

Nous avons comparé les chaleurs de dilution obtenues avec ces produits, avec celles que l'on obtient avec des substances pures de provenance ou de fractions différentes, sans observer d'écarts appréciables sur les résultats.

Résultats.

La reproductibilité des mesures de chaleur de dilution a été évaluée par répétition (5 à 7 fois) de la dilution des composants purs. L'écart quadratique moyen a une valeur relative comprise entre 1 et 2% (voir tableau 1), ce qui conduit à des écarts probables sur les valeurs individuelles de la chaleur de formation ΔH , de l'ordre de 2 à 5% pour les compositions médianes.

Tableau 1.

Chaleurs de dilution des composants purs, corrigées à dilution infinie.

	t °C	δH_1^0	δH_2^0
Benzène (1) – tétrachlorure de carbone (2) . .	30	121,8 ± 0,7	123 ± 2,5
Cyclohexane (1) – tétrachlorure de carbone (2)	15	172,3 ± 0,5	153,3 ± 1,8
	30	174,2 ± 1,2	156,1 ± 1,4
	50	191,1 ± 0,6	190,4 ± 1,3
	15	757 ± 4	847 ± 6
Benzène (1) – Cyclohexane (2)	30	708 ± 5	795 ± 5
	50	678 ± 5	771 ± 5

Nos résultats sont suffisamment précis pour qu'il soit nécessaire d'appliquer une correction tenant compte du fait que la dilution a

lieu dans une quantité finie de solvant. Il a été montré précédemment⁹⁾ que, dans le cas où les chaleurs de dilution des composants purs δH_1^0 et δH_2^0 ne sont pas très différentes l'une de l'autre, il existe entre elles et la chaleur de formation ΔH une relation

$$\Delta H = N_1 N_2 (N_1 \delta H_2^0 + N_2 \delta H_1^0). \quad (2)$$

De (1) et (2) on tire

$$\delta H_2 = N_2 \delta H_2^0 - N_1 N_2 (N_1 \delta H_2^0 + N_2 \delta H_1^0). \quad (3)$$

Remplaçant N_1 par $(1 - N_2)$, on obtient finalement

$$\begin{aligned} \delta H_2 &= N_2^2 (2 \delta H_2^0 - \delta H_1^0) + N_2^3 (\delta H_1^0 - \delta H_2^0) \\ \text{et } \delta H_1 &= N_1^2 (2 \delta H_1^0 - \delta H_2^0) + N_1^3 (\delta H_2^0 - \delta H_1^0). \end{aligned} \quad (4)$$

Pour une solution suffisamment diluée, le dernier terme des équations (4) peut être négligé. Introduisant dans ces dernières équations la valeur non corrigée des chaleurs de dilution des composants purs, δH_1^0 et δH_2^0 , ainsi que la composition de la solution diluée, on obtient la chaleur de dilution d'une mole de solution diluée dans une quantité infinie de solvant. La correction pour une dilution infinie s'obtient alors en multipliant cette dernière valeur par le quotient du nombre de moles de solution diluée et du nombre de moles de solution contenue dans l'ampoule avant dilution. Pour les dilutions correspondant à nos mesures (0,1 à 0,7 g de solution dans 14 cm³ de solvant) la correction peut atteindre 4 % de la valeur de la chaleur de dilution.

Voici un exemple de calcul pour le système benzène-cyclohexane à 30°. L'ampoule contient 0,315 g, soit $37,4 \cdot 10^{-4}$ moles de cyclohexane et 0,038 g, soit $4,9 \cdot 10^{-4}$ moles de benzène, soit en tout $42,3 \cdot 10^{-4}$ moles, en une solution de composition $N_2 = 0,885$, où l'indice 2 désigne le cyclohexane. La dilution dans 12,2 g soit $1562 \cdot 10^{-4}$ moles de benzène est accompagnée de l'absorption de 2,62 cal. La chaleur de dilution est donc de $\delta H_2 = 2,62/42,3 \cdot 10^{-4} = 618$ cal/mole de solution. La composition de la solution diluée est caractérisée par $N_2' = 37,4/(4,9 + 1562) = 0,0238$. D'autre part, la moyenne d'une série de mesures de dilution des composants purs a donné $\delta H_1^0 = 698$ cal/mole et $\delta H_2^0 = 786$ cal/mole. Introduisant ces valeurs dans l'équation (4) on trouve $\delta H_2 = 0,47$ cal/mole, chaleur de dilution d'une mole de la solution diluée dans une quantité infinie de ben-

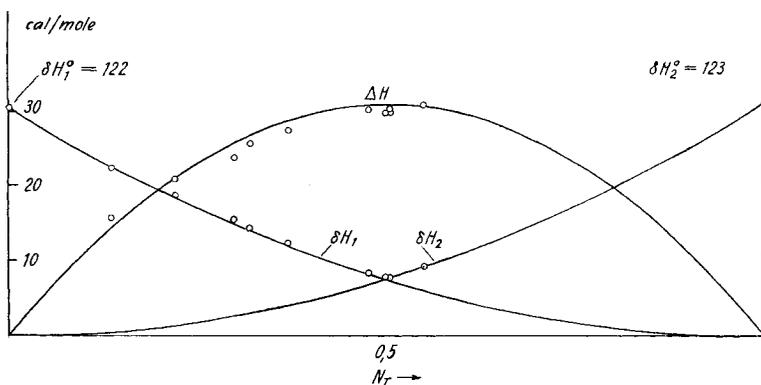


Fig. 1. Système benzène-tétrachlorure de carbone ($B_1 - T_2$).
Chaleur de mélange et chaleurs de dilution à 30°.

⁹⁾ Ch. G. Boissonnas & R. M. A. Noordtziij, Helv. **37**, 1060 (1954).

zène pur. Or la dilution d'une mole de la solution contenue dans l'ampoule aurait conduit à $(1562 + 42,3)/42,3 = 37,9$ moles de solution diluée. Ainsi, si la dilution avait pu être conduite « à l'infini », la chaleur absorbée aurait été égale à $\delta H_2 = 618 + 0,47 \cdot 37,9 = 636$ cal/mole, valeur « corrigée pour la dilution infinie ».

Les résultats de nos mesures sont contenus dans les figures 1, 2 et 3, dans lesquelles les chaleurs de mélange (il s'agit d'absorption de chaleur) sont portées en fonction de la fraction molaire du composant 2. Elles contiennent aussi les chaleurs de dilution à 30°, portées à une échelle quatre fois plus petite. Les courbes ont été calculées à partir des équations d'interpolation (2) et (4), dans lesquelles δH_1^0 et δH_2^0 sont remplacés par les valeurs expérimentales contenues dans le tableau 1.

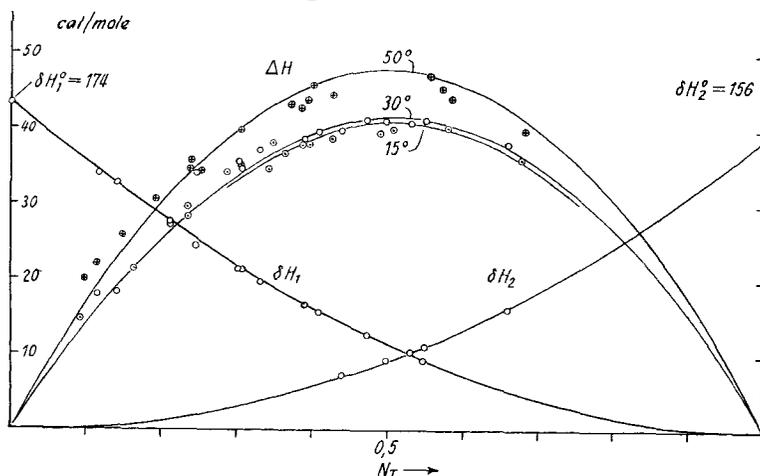


Fig. 2. Système cyclohexane-tétrachlorure de carbone ($C_1 - T_2$).

○ Chaleurs de mélange à 15°, ○ 30° et ⊕ 50° et chaleurs de dilution à 30°.

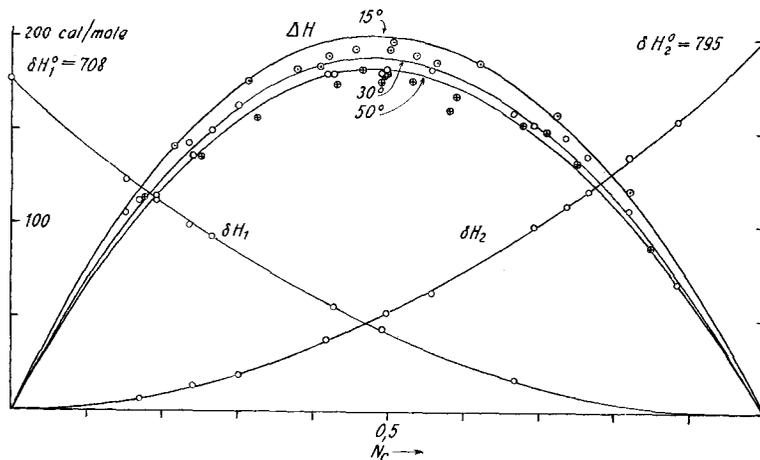


Fig. 3. Système benzène-cyclohexane ($B_1 - C_2$).

○ Chaleurs de mélange à 15°, ○ 30° et ⊕ 50° et chaleurs de dilution à 30°.

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau 2 les données complètes relatives au système benzène (1)-cyclohexane (2) à 30°.

Tableau 2.

Système: Benzène (1) – Cyclohexane (2). Mesures à 30°.

Dilution	g ₂	g ₁	N ₂	cal.	corr.	resp. δH_1 et δH_2	ΔH
dans 10,8 g de cyclo- hexane (2)	0	0,262	0	2,34	16	δH_1 : 713	0
	0	0,208	0	1,84	13	703	0
	0	0,131	0	1,18	8	708	0
	0	0,158	0	1,42	9	712	0
	0	0,102	0	0,91	6	703	0
						moy.: 708 ± 5	
	0,072	0,374	0,151	2,69	19	494	106
	0,100	0,393	0,192	2,75	18	460	112
	0,114	0,341	0,236	2,19	15	397	143
	0,085	0,216	0,267	1,36	9	368	150
	0,260	0,322	0,428	1,54	11	224	180
	0,183	0,175	0,493	0,76	5	177	181
	0,265	0,122	0,668	0,35	2	75	160
	dans 12,2 g de benzène (1)	0,127	0,574	0,170	0,190	1,3	δH_2 : 22,8
0,121		0,347	0,243	0,32	1,8	55,6	137
0,141		0,301	0,303	0,42	2,9	78,2	163
0,111		0,142	0,420	0,48	3	154	180
0,243		0,228	0,498	1,20	7	213	183
0,189		0,139	0,558	1,03	6	261	183
0,244		0,099	0,695	1,62	10	398	154
0,310		0,103	0,736	2,13	14	439	147
0,187		0,053	0,766	1,35	9	472	137
0,364		0,074	0,821	2,78	19	545	108
0,315		0,038	0,885	2,62	18	636	68
0,119		0	1	1,11	8	793	0
0,063		0	1	0,60	4	798	0
0,156		0	1	1,46	10	796	0
0,204		0	1	1,88	12	787	0
0,208		0	1	1,94	13	797	0
0,175		0	1	1,64	11	799	0
					moy.: 795 ± 5		

Les colonnes 1 et 2 donnent, en g, la masse de chacun des deux composants contenus dans l'ampoule, la colonne 3 la fraction molaire correspondante, la colonne 4 le nombre de calories absorbées lors de la rupture de l'ampoule, la colonne 5 la correction de «dilution infinie» en cal/mole, la colonne 6 la chaleur de dilution δH d'une mole de solution corrigée à dilution infinie. Enfin la dernière colonne donne les valeurs de la chaleur de formation ΔH d'une mole de mélange à partir des composants purs, valeurs déduites de la relation (1). La partie supérieure du tableau se rapporte aux dilutions dans le composant 2 pur, la partie inférieure aux dilutions dans le composant 1 pur.

On remarque sur les figures que, par rapport aux courbes d'interpolation, les valeurs expérimentales de la chaleur de formation ΔH paraissent être systématiquement un peu trop faibles pour les compositions médianes et un peu trop élevées aux concentrations extrêmes. Pour le système cyclohexane-tétrachlorure de carbone, certains points se placent même au-dessus de la valeur limite représentée par la tangente à l'origine. Il se pourrait que ceci fût dû au fait que le mélange des deux liquides purs s'effectuerait plus lentement que le mélange d'une solution avec un des composants purs, ce qui aurait pour conséquence des valeurs trop faibles pour δH_1^0 et δH_2^0 . En effet, si les valeurs de δH_1^0 et δH_2^0 contenues dans le tableau 1 sont augmentées de 1% (ce qui élève de 1% la hauteur du maximum de la courbe d'interpolation de ΔH), les points correspondant aux mesures de ΔH se répartissent également de chaque côté des nouvelles courbes d'interpolation.

Discussion des résultats.

Nos résultats sont en général en accord avec ceux qui ont été obtenus, pour des températures voisines, par d'autres auteurs. Nous comparerons ici les valeurs obtenues pour la *chaleur de formation du mélange équimoléculaire*:

Benzène-tétrachlorure de carbone. Les valeurs obtenues par *Scatchard* et coll.²⁾, 28,9 cal/mole à 20° et *Lacher* et coll.⁶⁾, 29 cal/mole à 30°, se rapprochent de la valeur que nous obtenons à 30°, soit 31 cal/mole. En revanche la valeur donnée à cette même température par *Boissonnas & Cruchaud*⁷⁾ soit 27,8 cal/mole semble trop faible, ce qui nous paraît dû à un dispositif d'agitation insuffisant, ainsi qu'à l'absence d'une correction de «dilution infinie».

Cyclohexane-tétrachlorure de carbone. Nos valeurs à 15–30° soit 41 cal/mole sont voisines de celle de *Scatchard* et coll.²⁾ (37,9 cal/mole à 20°). En revanche, notre valeur à 50° soit 48 cal/mole est en désaccord avec les valeurs calculées par *Wood & Gray*¹⁰⁾ à partir des expériences de *Scatchard* et coll.¹⁾, soit à 25°, 40° et 70°, respectivement 38,4, 36,3 et 31,9 cal/mole.

Benzène-cyclohexane. Les valeurs que nous obtenons à 15°, 30° et 50°, soit respectivement 200, 190 et 183 cal/mole, ne sont pas très éloignées de celles de *Baud*³⁾ (188 à 15–20°), *Pahlke*⁴⁾ (192,5 à 20°), *Scatchard* et coll.¹⁾ (198 à 30°), *Lacher* et coll.⁶⁾ (183 à 30°), *Kuhn & Massini*⁸⁾ (198 à 30°) et *Frahm*⁵⁾ (179,5 à 30°). Elles ne contredisent pas les valeurs calculées par *Wood & Austin*¹¹⁾ à partir des mesures de *Scatchard* et coll.¹⁾ (à 30°, 40° et 70°, respectivement 198, 189 et 161 cal/mole).

¹⁰⁾ *S. E. Wood & J. A. Gray*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3729 (1952).

¹¹⁾ *S. E. Wood & A. E. Austin*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 480 (1943).

Capacités calorifiques de formation. Les capacités calorifiques de mélange (différence entre la capacité calorifique de la solution et celle des composants purs) peuvent être déduites, pour une température moyenne, des chaleurs de formation par l'équation (2). Le résultat de ce calcul est donné dans la figure 4 pour les mélanges cyclohexane-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane. Nous avons porté en abscisse la fraction molaire en cyclohexane et en ordonnée la capacité calorifique molaire de mélange.

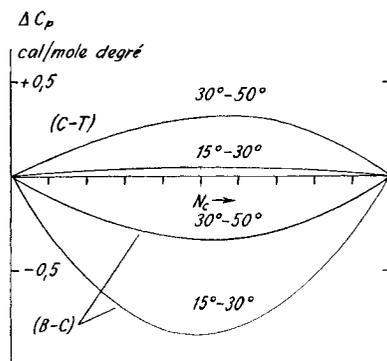


Fig. 4.

Capacité calorifique moyenne de mélange pour les systèmes: cyclohexane-tétrachlorure de carbone (C—T) et benzène-cyclohexane (B—C).

La capacité calorifique de mélange n'avait pas été déterminée jusqu'ici pour le système cyclohexane-tétrachlorure de carbone. Les valeurs que nous obtenons pour le système benzène-cyclohexane sont en accord avec celles qui peuvent être déduites pour une température moyenne entre 20° et 40° des mesures de chaleurs de formation de *Frahm*⁵).

SUMMARY.

The heat of mixing for the three binary systems built up out of Benzene, Cyclohexane and Carbon tetrachloride has been calculated from the heat of solution measured calorimetrically and corrected for "infinite dilution".

The relation established by *Boissonnas & Noordtzij*⁹) for the heat of mixing of liquids consisting of non polar and nearly spherical molecules can be used for the three systems mentioned and gives good values over the whole range of concentrations.

From the heat of mixing obtained at 15°, 30° et 50° C for the two systems Benzene-Cyclohexane and Cyclohexane-Carbon tetrachloride the heat capacity of mixing at 22,5° and 40° C is calculated.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel.