

CHALEURS DE MELANGES A 298.15 K DU SYSTEME TERNAIRE CYCLOHEXANE (1) + BENZENE (2) + 1-CHLOROBUTANE (3)

O. Dahmani et A. Ait-Kaci

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, Institut de Chimie,
Laboratoire de Thermodynamique des Mélanges Organiques. BP 139, Dar El Beida
Bab Ezzouar, Alger, Algérie

(Reçu le 29 Mai 1992, Manuscrit corrigé le 14 Janvier 1993)

Abstract

Heats of mixing H^E at 298.15 K and 1 atm are reported for the ternary liquid mixture of cyclohexane (1) + benzene (2) + 1-chlorobutane (3). A Redlich-Kister type of equation was used to represent and correlate the results.

Keywords: heat of mixing, ternary system, Redlich-Kister equation

Partie expérimentale

Les chaleurs de mélange des systèmes binaires cyclohexane + benzène, cyclohexane + 1-chlorobutane ainsi que benzène + 1-chlorobutane ont déjà fait l'objet d'étude [1-3]. Nous les avons remesurées pour comparer nos résultats et nous assurer de la fiabilité de notre appareil.

Les chaleurs des mélanges liquides binaires et ternaires ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre à flux de type C80 (SETARAM). Ce calorimètre comprend deux cellules à deux compartiments séparés par un opercule sur lequel on met quelques gouttes de mercure pour une meilleure étanchéité. La première cellule est utilisée comme référence. Elle doit être autant que faire se peut identique à la seconde. La deuxième cellule est celle de mesure. Le C80 est muni d'un système de retournement pour assurer le mélange. La température est stabilisée par une régulation de température de type PID régulant à $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Pour déterminer les chaleurs de mélange des mélanges liquides ternaires, nous avons procédé comme suit: On réalise un mélange binaire de composition connue. Le mélange ainsi réalisé est introduit dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure. Ce compartiment est ensuite fermé par l'opercule sur lequel on ajoute les quelques gouttes de mercure. Le troisième constituant est

alors placé dans le compartiment supérieur de la cellule. Une fois l'équilibre thermique atteint, on déclenche le système à retournement pour effectuer le mélange.

Les mesures ternaires ont été effectuées sur des lignes telles que le rapport x_i/x_j soit constant. Ces lignes partent d'un sommet du triangle des compositions vers le coté opposé à ce sommet.

Les produits utilisés n'ont pas été purifiés. Le benzène et le cyclohexane sont des produits MERCK purs à 99%. Le chlorobutane est un produit FLUKA de pureté supérieure à 99%.

Résultats expérimentaux des binaires

Les résultats expérimentaux des trois systèmes binaires sont consignés dans les tableaux (1) à (3). Tous les mélanges binaires présentent des effets endothermiques.

a) Binaire cyclohexane (1) + benzène (2):

Comme on peut le constater (Fig. 1), les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont en très bon accord avec ceux de la littérature [1].

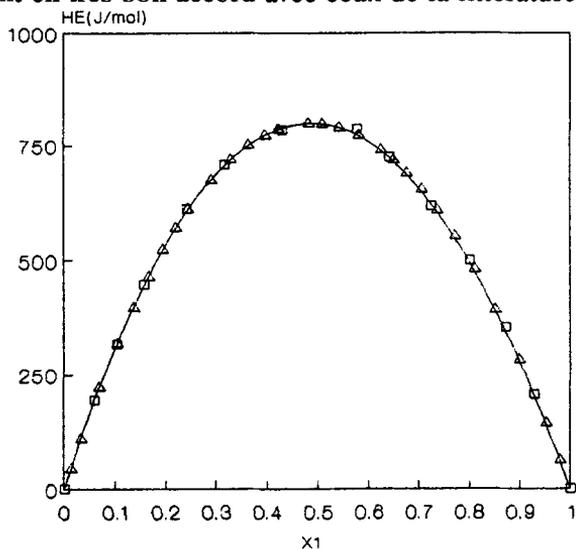


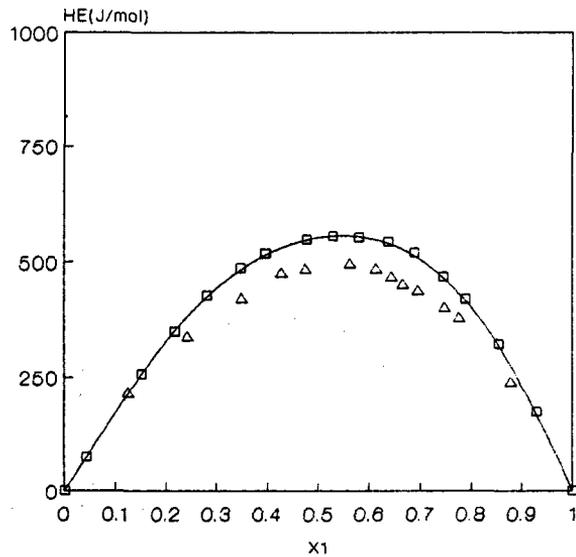
Fig 1 Cyclohexane (1) + benzène (2) à 298.15 K. — Nos mesures lissées; □ Nos mesures; Δ Littérature [1]

b) Binaire cyclohexane (1) + 1-chlorobutane (2):

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont dans l'ensemble cohérents avec ceux de la littérature [2]. Cependant nous avons constaté

Tableau 1 Chaleurs de mélange du système binaire cyclohexane (1) + benzène (2) à 298.15 K

x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0
0.0587	193.0
0.1030	317.5
0.1568	448.7
0.2407	611.7
0.3155	708.4
0.4287	784.3
0.5775	786.6
0.6422	724.1
0.7251	618.3
0.8002	499.6
0.8714	353.5
0.9280	206.3
1.0000	0.0

**Fig 2** Cyclohexane (1) + 1-chlorobutane (2) à 298.15 K. — Nos mesures lissées; \square Nos mesures; Δ Littérature [1]

Tableaux 2 Chaleurs de mélange du système binaire cyclohexane (1) + 1-chlorobutane (2) à 298.15 K

x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0
0.0425	74.9
0.1505	257.0
0.2158	349.8
0.2804	427.7
0.3463	486.6
0.3943	517.1
0.3952	518.2
0.4757	547.6
0.5279	555.9
0.5791	552.5
0.6375	543.8
0.6871	520.1
0.7441	469.0
0.7883	421.1
0.8541	322.5
0.9283	175.3
1.0000	0.0

quelques écarts notables de l'ordre de 10% et de manière systématique (Fig. 2). Notons que l'erreur sur nos mesures n'excède pas 3% sur chaque valeur (calorimètre C80).

c) Binaire benzène (1) + 1-chlorobutane (2):

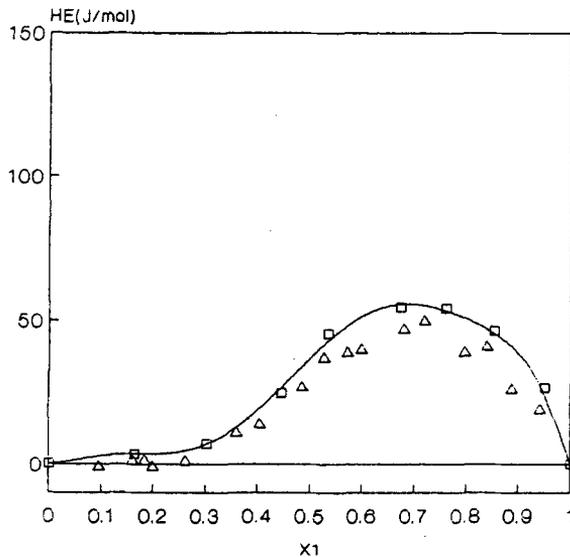
Les chaleurs de mélange que nous avons obtenues pour ce système sont en bon accord avec ceux de la littérature [3]. Les effets thermiques sont relativement faibles.

Les résultats expérimentaux de chaque système binaire ont été lissés par la méthode des moindres carrés avec l'équation de Redlich-Kister [4] sous la forme:

$$H^E = x_1x_2 \left\{ \sum_i A_i(x_1 - x_2)^i \right\} \quad (1)$$

Tableau 3 Chaleurs de mélange du système binaire benzène (1) + 1-chlorobutane (2) à 298.15K

x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	0.0
0.1633	3.5
0.3012	4.1
0.4448	24.8
0.5333	45.4
0.6722	54.7
0.7594	54.3
0.8513	46.5
0.9500	26.7
1.0000	0.0

**Fig 3** Benzène (1) + chlorobutane (2) à 298.15 K. — Nos mesures lissées; \square Nos mesures; Δ Littérature [1]

Les coefficients de lissage A_i de chaque binaire ainsi que les déviations standards σ sont consignés dans le tableau (4). La déviation standard σ est définie par la relation suivante:

Tableau 4 Coefficients de l'équation de lissage (1)

Coefficients	Binaires		
	Cyclohexane (1) + benzène (2)	Cyclohexane (1) + 1-chlorobutane (2)	Benzène (1) + 1-chlorobutane (2)
A ₀	3206.57	2216.26	148.70
A ₁	175.72	-342.72	-368.95
A ₂	-36.90	-432.57	-43.64
A ₃	55.27	-137.65	544.15
A ₄	-136.00	529.63	283.56
A ₅	-	-	-568.09

Tableau 5 Chaleurs de mélange du système ternaire
cyclohexane (1) + benzène (2) + 1-chlorobutane (3) à 298.15 K

x_1	x_2	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0494	0.0495	101.7
0.0942	0.0946	190.0
0.1543	0.1548	296.1
0.2013	0.2029	379.7
0.2425	0.2434	447.2
0.2967	0.2990	539.1
0.3473	0.3500	621.0
0.4194	0.4210	730.8
0.1025	0.0341	188.1
0.2036	0.0678	352.7
0.3029	0.1010	493.8
0.4111	0.1370	587.3
0.5212	0.1737	657.0
0.6305	0.2101	652.8
0.0345	0.1028	71.4
0.0710	0.2120	142.6
0.1045	0.3121	234.1
0.1357	0.4051	313.4
0.1755	0.5241	451.1
0.2122	0.6337	525.9

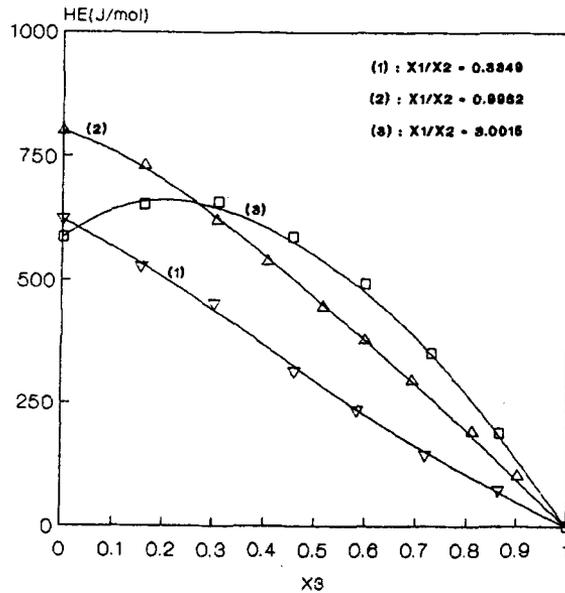


Fig 4 Cyclohexane (1) + benzène (2) + 1-chlorobutane (3) à 298.15 K. — Calculs; □ Valeurs mesurées; Δ Valeurs mesurées; ▽ Valeurs mesurées

$$\sigma = \left\{ \left(\sum_i (H_{i \text{ exp.}}^E - H_{i \text{ cal.}}^E)^2 \right) / (N - P) \right\}^{1/2} \quad (2)$$

où N est le nombre de points expérimentaux et P le nombre de paramètres de l'équation de lissage (1).

Résultats expérimentaux du ternaire

Les résultats expérimentaux du système ternaire cyclohexane (1) + benzène (2) + 1-chlorobutane (3) sont consignés dans le tableau (5). Les chaleurs des mélanges ternaires ont été déterminées à $x_1/x_2=0.3349$, à $x_1/x_2=0.9962$ ainsi qu'à $x_1/x_2=3.0015$. Tous les mélanges ternaires présentent des effets endothermiques.

Calculs des chaleurs de mélange du ternaire:

Pour prévoir les chaleurs de mélange du système ternaire cyclohexane (1) + benzène (2) + 1-chlorobutane (3), nous avons utilisé la relation suivante:

$$H_{123}^E = H_{12}^E + H_{13}^E + H_{23}^E \quad (3)$$

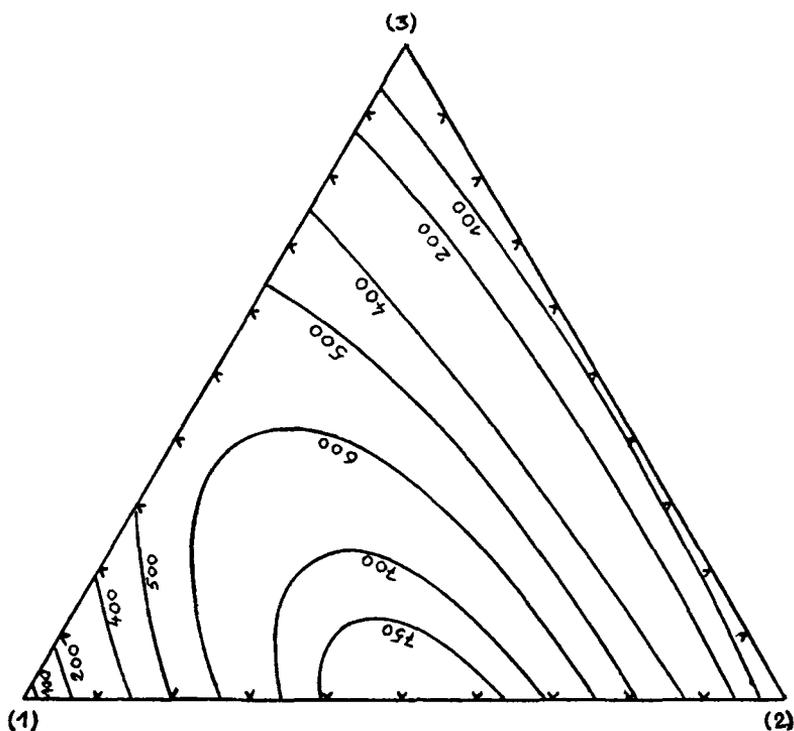


Fig. 5 Chaleurs de mélange à 298.15 K du système ternaire cyclohexane (1) + benzène (2) + 1-chlorobutane (3): Courbes isenthalpiques

Tableau 6 Déviations standards pour le calcul des chaleurs de mélange du système ternaire étudié

	Equation (3)	Equation (4)
c_0	-	-421.5
$\sigma / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	12.2	7.8

En ajoutant un terme ternaire de type $c_{123} = (c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + \dots)x_1x_2x_3$ à l'équation (3), nous avons corréler les valeurs expérimentales du système ternaire étudié. La meilleure corrélation que nous avons obtenue est celle correspondant à $c_{123} = c_0x_1x_2x_3$. Le coefficient c_0 a été obtenu en lissant les résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés sur l'équation:

$$H_{123}^E = H_{12}^E + H_{13}^E + H_{23}^E + c_0x_1x_2x_3 \quad (4)$$

Les résultats du lissage sont reportés dans le tableau (6). L'équation (3) permet de corrélérer de manière satisfaisante les résultats expérimentaux du système ternaire étudié. L'équation (4) corrèle mieux que l'équation (3) les résultats expérimentaux (Fig. 4). Les lignes isenthalpiques du système ternaire cyclohexane (1)+benzène (2)+1-chlorobutane (3) (Fig. 5) ont été calculées en utilisant l'équation (4).

Références

- 1 K. N. Marsh, *Int. DATA Series, Selected Data on Mixtures. Ser., A.* 1973, N° 1.
- 2 M. C. Lopez, F. M. Royo, M. Gracia et C. Gutierrez Losa, *J. Chem. Thermodynamics*, 15 (1983) 517.
- 3 N. Garcia-Lisbona, I. Garcia Vicente, J. Munoz Embid, I. Velasco et S. Otin, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.* 1989 (1), 69.
- 4 O. Redlich et A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 341.

Zusammenfassung — Für das ternäre Flüssigkeitsgemisch Cyclohexan (1)+Benzol (2)+1-Chlorbutan (3) wurden die Mischwärmen H^E bei 298.15 K und 1 atm beschrieben. Zur Darstellung und Korrelation der Ergebnisse wurde eine Gleichung nach Redlich-Kister verwendet.