

CHALEURS DE MELANGES A 303,15 K DES SYSTEMES TERNAIRES : Piperidine(1) + benzène(2) + cyclohexane(3) et piperidine(1) + benzène(2) + *n*-octane(3)

*H. Sifaoui*¹, *A. Ait-kaci*² et *H. Benmakhlouf*²

¹Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur Département de Chimie, Université A. Mira
Rue Tharga-ouzemour, 6000 Béjaïa

²Laboratoire de Thermodynamique des Mélanges Organiques, Institut de Chimie, Université des
Sciences et de la Technologie Houari Boumediène BP 32, El-Alia, Bab Ezzouar, Alger, Algérie

(Reçu le 6 Juin, 1999)

Abstract

Heats of mixing H^E at 303.15 K and 1 atm are reported for two ternary liquid mixtures piperidine(1)+benzene(2)+cyclohexane(3) and piperidine(1)+benzene(2)+*n*-octane(3). A Redlich-Kister type smoothing equation was used to represent and correlate the results.

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

Partie expérimentale

Les chaleurs de mélange des systèmes binaires benzène(1) + cyclohexane(2), piperidine(1) + benzène(2), piperidine(1) + cyclohexane(2) et benzène(1) + *n*-octane(2) ont été déterminées par d'autres auteurs [1–5], elles peuvent servir de valeurs de référence. Nous les avons remesurées à $T=303.15$ K pour comparer nos résultats et nous assurer de la fiabilité de l'appareil utilisé. Les chaleurs de mélange pour le système binaire piperidine(1) + *n*-octane(2) ont été mesurées pour la première fois.

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 identique à la seconde qui 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 mélanges liquides ternaires, nous avons procédé de la façon suivante : Un mélange binaire de composition connue est introduit dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure. Ce compartiment est ensuite fermé par l'opercule sur lequel on ajoute quelques gouttes de mercure. Le troisième constituant est

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 systèmes ternaires ont été mesurés suivant des lignes de dilution telles que le rapport x_1/x_2 soit constant. Ces lignes partent d'un sommet du triangle des compositions vers le côté opposé à ce sommet.

Les produits faisant l'objet de notre étude ont été utilisés sans purification supplémentaire. La piperidine, le benzène, le cyclohexane et le *n*-octane sont d'origine Riedel de Haenag de pureté 99%.

Résultats expérimentaux des mélanges binaires

Les résultats expérimentaux des cinq systèmes binaires sont reportés dans les Tableaux 1–5 et représentés sur les Figs 1–5. Tous ces mélanges binaires présentent des effets endothermiques.

Tableau 1 Enthalpie d'excès du système binaire benzène(1) + cyclohexane(2) à $T = 303,15$ K

x_1	$H^E/\text{J mol}^{-1}$
0,1014	278,9
0,1997	489,3
0,3000	655,0
0,3990	750,6
0,4440	778,6
0,4923	793,6
0,5493	779,4
0,5953	777,2
0,7005	673,9
0,8005	539,3
0,9005	313,1

Les résultats expérimentaux de ces systèmes binaires sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [1–5].

Les valeurs expérimentales de chaque système binaire ont été lissées par la méthode des moindres carrés avec l'équation de Redlich-Kister [6] sous la forme suivante :

$$H^E = x_1 x_2 \sum_{\text{H}} A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (1)$$

Les coefficients de lissage A_i de chaque système binaire et les déviations standards σ correspondantes sont donnés dans le Tableau 6. La déviation standard σ est définie par l'expression suivante :

$$\sigma = \left[\frac{\sum_i (H_i^E(\text{exp}) - H_i^E(\text{cal}))^2}{(N - P)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

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

Tableau 2 Enthalpie d'excès du système binaire benzène(1) + n -octane(2) à $T = 313,15$ K

x_1	$H^E/\text{J mol}^{-1}$
0,1056	275,1
0,2002	517,4
0,2999	729,5
0,4089	888,7
0,5035	959,2
0,5462	970,1
0,6292	953,7
0,6566	936,8
0,7999	740,7
0,8934	484,2
0,9504	256,3

Tableau 3 Enthalpie d'excès du système binaire piperidine(1) + n -octane(2) à $T=303,15$ K

x_1	$H^E/\text{J mol}^{-1}$
0,0999	493,4
0,2019	841,1
0,3006	1079,3
0,4005	1182,6
0,4489	1208,6
0,5000	1231,4
0,5472	1218,3
0,5926	1168,1
0,6050	1157,3
0,6181	1143,4
0,6593	1099,8
0,7016	1019,1
0,8004	767,7
0,8024	763,3
0,8989	447,0

Tableau 4 Enthalpie d'excès du système binaire piperidine(1) + cyclohexane(2) à $T=303,15$ K

x_1	$H^E/\text{J mol}^{-1}$
0,1012	435,1
0,2030	722,8
0,2998	851,0
0,3983	882,4
0,4985	886,5
0,6003	810,1
0,7095	693,0
0,7968	529,7
0,9006	254,8

Tableau 5 Enthalpie d'excès du système binaire piperidine(1) + benzène(2) à $T=303,15$ K

x_1	$H^E/\text{J mol}^{-1}$
0,0995	208,9
0,1992	353,2
0,2998	461,3
0,3500	470,1
0,4015	512,4
0,4458	507,8
0,5008	517,9
0,5516	502,7
0,6614	462,9
0,7018	428,6
0,7992	334,1
0,9050	184,0

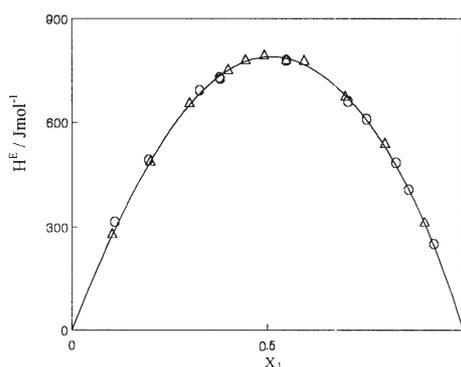


Fig. 1 Enthalpie d'excès du système benzène(1) + cyclohexane(2) en fonction de la fraction molaire x_1 à $T=303,15$ K; Δ – Nos résultats; \circ – Littérature [1]; – – Courbe de lissage avec l'équation (1) et les coefficients du Tableau 6

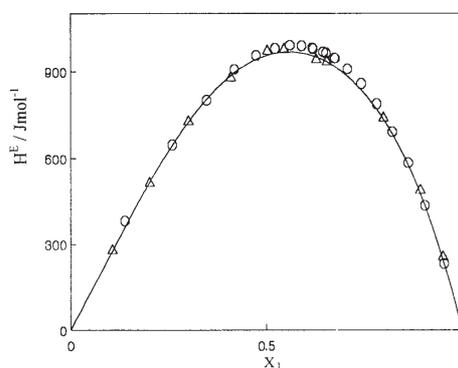


Fig. 2 Enthalpie d'excès du système benzène(1) + *n*-octane(2) en fonction de la fraction molaire x_1 à $T=303,15$ K; Δ – Nos résultats; \circ – Littérature à 298,15 K [2]; – – Courbe de lissage avec l'équation (1) et les coefficients du Tableau 6

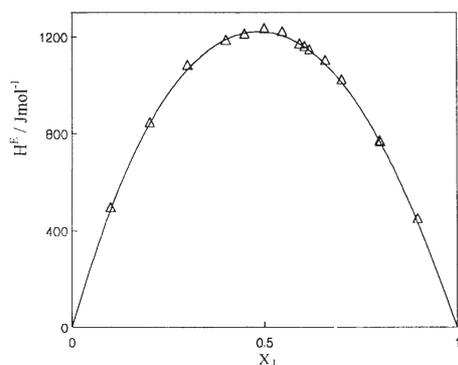


Fig. 3 Enthalpie d'excès du système piperidine(1) + *n*-octane(2) en fonction de la fraction molaire x_1 à $T=303,15$ K; Δ – Nos résultats; – – Courbe de lissage avec l'équation (1) et les coefficients du Tableau 6

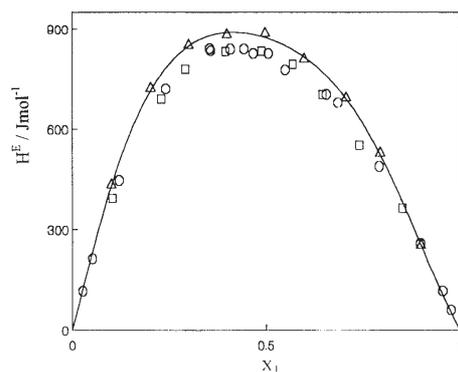


Fig. 4 Enthalpie d'excès du système piperidine(1) + cyclohexane(2) en fonction de la fraction molaire x_1 à $T=303,15$ K; Δ – Nos résultats; \circ – Littérature à 298,15 K [3]; \square – Littérature à 298,15 K [4]; – – Courbe de lissage avec l'équation (1) et les coefficients du Tableau 6

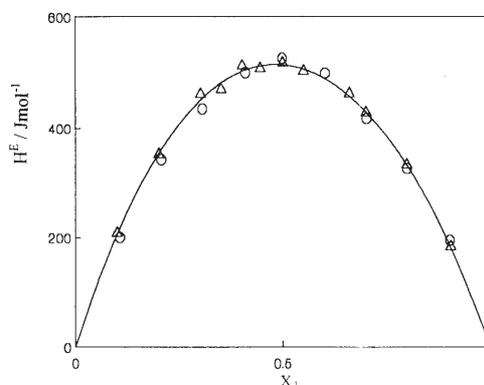


Fig. 5 Enthalpie d'excès du système piperidine(1) + benzène(2) en fonction de la fraction molaire x_1 à $T=303,15$ K; Δ – Nos résultats, \circ – Littérature à 298,15 K [5]; – – Courbe de lissage avec l'équation (1) et les coefficients du Tableau 6

Tableau 6 Coefficients de lissage de l'éq. (1) et déviations standard pour les mélanges binaires

Coeff.	Système				
	Benzène(1) + cyclohexane(2)	Benzène(1) + <i>n</i> -octane(2)	Piperidine(1) + benzène(2)	Piperidine(1) + cyclohexane(2)	Piperidine(1) + <i>n</i> -octane(2)
A1	3164,93	3830,70	2059,53	3496,43	4895,97
A2	126,83	868,10	-121,03	-736,59	-244,81
A3	35,35	274,00	272,25	1604,70	421,32
A4	263,200	823,70	–	-749,10	-248,17
A5	235,95	–	–	-1684,48	–
$\sigma/J\ mol^{-1}$	5,03	6,96	5,83	6,23	7,54

Résultats expérimentaux des mélanges ternaires

Les résultats expérimentaux pour les deux systèmes ternaires, piperidine(1) + benzène(2) + cyclohexane(3) et piperidine(1) + benzène(2) + *n*-octane(3) sont reportés dans les Tableaux 7 et 8 et représentés sur les Figs 6 et 7. Ils présentent tous des effet endothermique.

Ternaire 1 : piperidine(1) + benzène(2) + cyclohexane(3)

Les chaleurs de mélange de ce ternaire ont été déterminées à $x_1/x_2=0.2498$, $x_1/x_2=1$ et $x_1/x_2=4.005$.

Tableau 7 Enthalpie d'excès du système ternaire piperidide(1) + benzène(2) + cyclohexane(3)

x_1	x_2	$H^E/\text{J mol}^{-1}$
0,1999	0,8001	356,7
0,1703	0,6846	657,0
0,1403	0,5616	805,0
0,1198	0,4794	860,2
0,0782	0,3130	798,2
0,0690	0,2762	734,3
0,0601	0,2405	677,2
0,0301	0,1203	424,4
0,5000	0,5000	514,9
0,4251	0,4251	735,3
0,3492	0,3492	860,9
0,2976	0,2976	873,4
0,2450	0,2450	878,2
0,1981	0,1981	808,1
0,1537	0,1537	732,0
0,0746	0,0746	465,0
0,8002	0,1998	333,4
0,6779	0,1692	602,4
0,5609	0,1400	785,2
0,4806	0,1200	832,6
0,3987	0,0995	869,8
0,3202	0,0800	833,4
0,2416	0,0603	788,0
0,2240	0,0559	762,3
0,1210	0,0302	530,0

Ternaire 2 : piperidine(1) + benzène(2) + n-octane(3)

Les chaleurs de mélange de ce ternaire ont été déterminées à $x_1/x_2=0.25$, $x_1/x_2=1$ et $x_1/x_2=4.0075$.

Calcul des chaleurs de mélange du ternaire

Pour représenter les résultats expérimentaux de deux systèmes ternaires, nous avons utilisé une relation dans laquelle figure les enthalpies d'excès des systèmes binaires

et un terme croisé C_{123} . La meilleure représentation obtenue en utilisant la méthode des moindres carrés est celle correspondant à $C_{123}=(c_0+c_1x_1+c_2x_2)x_1x_2x_3$ et à l'équation ci-dessous (3). Les valeurs des paramètres retenus sont données dans le Tableau 9.

$$H_{123}^E = H_{12}^E + H_{13}^E + H_{23}^E + (c_0 + c_1x_1 + c_2x_2)x_1x_2x_3 \quad (3)$$

Tableau 8 Enthalpie d'excès du système ternaire piperidine(1) + benzène(2) + *n*-octane(3)

x_1	x_2	$H^E/\text{J mol}^{-1}$
0,2000	0,8000	356,8
0,1800	0,7201	706,5
0,1599	0,6397	938,3
0,1398	0,5590	1030,2
0,1200	0,4799	1068,2
0,0996	0,3986	1040,3
0,0804	0,3217	972,7
0,0593	0,2374	790,6
0,0400	0,1600	571,9
0,0202	0,0804	305,0
0,5000	0,5000	514,9
0,4500	0,4500	824,7
0,3993	0,3993	1027,3
0,3493	0,3493	1130,9
0,2986	0,2986	1183,3
0,2523	0,2523	1152,3
0,2059	0,2059	1043,1
0,1608	0,1608	927,5
0,1002	0,1002	649,4
0,0515	0,0515	374,1
0,8003	0,1997	333,2
0,7199	0,1796	693,0
0,6387	0,1593	935,0
0,5850	0,1460	1058,3
0,4730	0,1180	1185,8
0,3915	0,0977	1208,7
0,2767	0,0691	1058,1
0,2386	0,0596	971,3
0,1607	0,0401	752,6
0,0800	0,0200	432,7

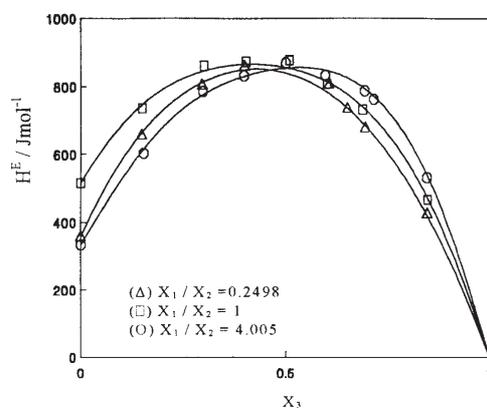


Fig. 6 Enthalpie d'excès du système piperidine(1) + benzène(2) + cyclohexane(3) en fonction de la fraction molaire x_3 à $T=303,15$ K; Δ , \square , \circ – Nos résultats; – – Courbe de lissage avec l'équation (3) et les coefficients du Tableau 9

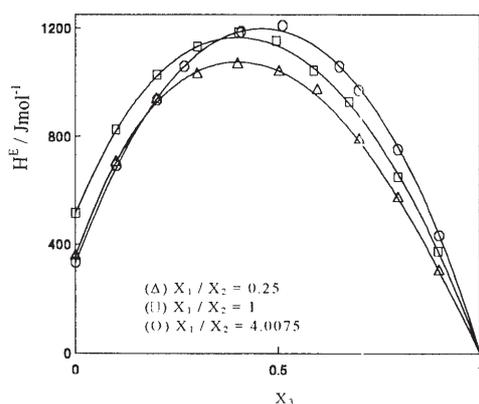


Fig. 7 Enthalpie d'excès du système piperidine(1) + benzène(2) + *n*-octane(3) en fonction de la fraction molaire x_3 à $T=303,15$ K; Δ , \square , \circ – Nos résultats, – – Courbe de lissage avec l'équation (3) et les coefficients du Tableau 9

Tableau 9 Paramètres de lissage de l'équation (3) et déviations standard correspondantes

Paramètres	Système	
	Piperidine(1) + benzène(2) + cyclohexane(3)	Piperidine(1) + benzène(2) + <i>n</i> -octane(3)
c_0	-8212,75	-5043,40
c_1	5813,98	5397,63
c_2	9790,91	5989,04
$\sigma/J \text{ mol}^{-1}$	10,76	9,28

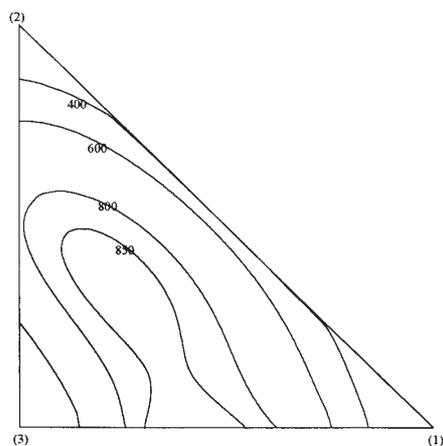


Fig. 8 Diagramme des lignes isenthalpiques calculées par l'équation (3) du système : piperidine(1) + benzène(2) + cyclohexane(3) à $T=303,15$ K

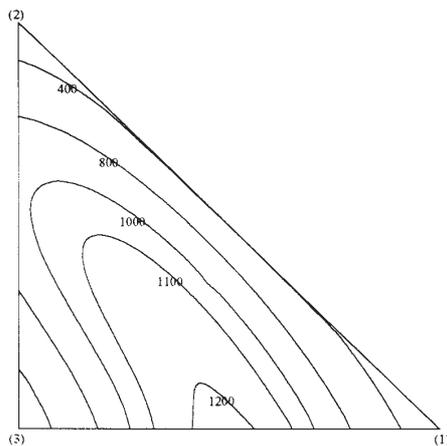


Fig. 9 Diagramme des lignes isenthalpiques calculées par l'équation (3) du système : piperidine(1) + benzène(2) + cyclohexane(3) à $T=303,15$ K

Les diagrammes des lignes isenthalpiques calculées par l'équation (3) de ces deux mélanges ternaires sont représentés sur les Figs 8 et 9.

Références

- 1 M. Karvo, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 635.
- 2 C. Menduina et M. Diaz Pena, *Int. Data Ser. Selec. Data Mixtures, Ser. A1*, (1976) 55.
- 3 S. Cabani et N. Ceccanti, *J. Chem. Thermodyn.*, 5 (1973) 9.
- 4 W. Woycicky et K. W. Sadowska, *Bull. Acad. Pol. Sci. Chim.*, 16 (1968) 365.
- 5 W. Woycicky et K. W. Sadowska, *Int. Data Ser. Sel. Data Mixtures, Ser. A1*, (1975) 33.
- 6 O. Redlich et A. J. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 341.