

ENTHALPIES MOLAIRES DE MELANGE A $T=303,15$ K DES SYSTEMES BINAIRES LIQUIDES DE CYCLOHEXANONE AVEC CHLOROETHANES

O. Tafat-Igoudjilene, A. Ait Kaci et M. Rogalski

Laboratoire de Thermodynamique des mélanges organiques, Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, B.P. 32, El Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algérie

(Reçu le 29 juin, 2001; corrigé le 9 novembre, 2001)

Abstract

Experimental heats of mixing $\Delta_{\text{mix}}H$ at 303.15 K and normal atmospheric pressure were obtained for the binary mixtures cyclohexanone+(1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane or pentachloroethane), using a Calvet microcalorimeter. The $\Delta_{\text{mix}}H$ values for all the mixtures were negative, indicated that important interaction occur between the ketoxy group and chloroalcane.

Keywords: chloroethanes, cyclohexanone, excess molar enthalpies

Introduction

Notre étude s'insère dans l'étude de classes de mélanges de composés organiques contenant des cétones et chloroalcane. Nous nous proposons dans le présent travail d'étudier les systèmes binaires contenant la cyclohexanone+(1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2,2-tétrachloroethane et pentachloroethane).

Le but de ce travail est de mettre en évidence les fortes interactions entre le groupement carbonyle de la cyclohexanone et le chloroethane, ainsi que la variation d'enthalpie molaire de mélange, en fonction du nombre de chlores et de l'emplacement de ces derniers sur chacun des deux atomes de carbone du chloroethane.

Partie expérimentale

Les enthalpies molaires de mélange $\Delta_{\text{mix}}H$ des systèmes binaires cyclohexanone +(1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2,2-tétrachloroethane et pentachloroethane) ont été mesurées à pression atmosphérique à 303,15 K au moyen d'un microcalorimètre à flux modèle C80 (Setaram, Lyon France).

La température de travail étant maintenue constante à $\pm 0,02$ K, nous avons vérifié la précision donnée par cet appareillage sur le système benzène+cyclohexane. L'écart entre nos valeurs expérimentales et celles publiées par Marsh [1] n'excède pas 3%.

Le principe de fonctionnement de l'appareil a été décrit déjà par Calvet [2]. Il est constitué essentiellement:

– d'un bloc calorimétrique comportant deux puits identiques où l'on introduit les deux cellules (référence et mesure) en acier inoxydable, composées chacune de deux compartiments, contenant une quantité donnée de liquide. Les effets thermiques lors du mélange sont transmis par des thermocouples disposés en série entre les parois internes des puits et la paroi externe du bloc. Les liquides (1) et (2) dans la cellule de mesure peuvent être mélangés grâce à un dispositif à retournement.

– d'une armoire électronique contenant nanovoltmètre, intégrateur ITC associé à des compteurs et imprimantes adaptés ; il assure l'enregistrement numérique des données expérimentales. Pour cela l'aire est traduite en nombre de points sur l'imprimante.

L'enthalpie molaire de mélange ou $\Delta_{\text{mix}}H$ d'un échantillon est donnée par la relation :

$$\Delta_{\text{mix}}H = K \frac{M}{m}$$

où K est la constante d'étalonnage déterminée par effet Joule, M est le nombre de points donnés par l'imprimante, m est le nombre de moles total dans le mélange.

Les enthalpies molaires de mélange $\Delta_{\text{mix}}H$ expérimentales des systèmes binaires étudiés, reportées sur les tableaux de 1 à 5 peuvent être décrites par un développement de Redlich-Kister [3].

$$\Delta_{\text{mix}}H/\text{J mol}^{-1} = X_1X_2 \sum_{i=0}^{\infty} L^{(i)}(X_1 - X_2)^i \quad (1)$$

dans lequel X_1 représente la fraction molaire de la cyclohexanone. Les valeurs des paramètres $L^{(i)}$, sont réunies dans le tableau 6.

Tous les produits chimiques utilisés (à l'exception de la cyclohexanone) ont été purifiés par distillation fractionnée.

Constituants	Origine	Pureté
Cyclohexanone	Merck	99%
1,2-dichloroethane	Prolabo	99,8%
1,1,1-trichloroethane	Fluka	"
1,1,2-trichloroethane	Fluka	"
1,1,2,2-tétrachloroethane	Aldrich	"
Pentachloroethane	Fluka	"

Tableau 1 Enthalpies molaires de mélange $\Delta_{\text{mix}}H$ à $T=303,15$ K du système binaire cyclohexanone(1)+1,2-dichloroethane(2)

X_1	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp}}/\text{J mol}^{-1}$
0.1005	-183
0.1950	-353
0.2499	-433
0.3036	-522
0.3956	-654
0.4860	-716
0.5493	-750
0.5890	-760
0.6478	-728
0.7103	-610
0.7998	-426
0.8601	-300
0.8994	-201

Tableau 2 Enthalpies molaires de mélange $\Delta_{\text{mix}}H$ à $T=303,15$ K du système binaire cyclohexanone(1)+1,1,1-trichloroethane(2)

X_1	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp}}/\text{J mol}^{-1}$
0.0991	-53
0.1520	-119
0.1880	-164
0.2490	-247
0.3019	-308
0.4050	-365
0.4950	-379
0.5280	-385
0.6012	-330
0.6510	-294
0.7098	-240
0.8512	-110
0.9100	-61

Tableau 3 Enthalpies molaires de mélange $\Delta_{\text{mix}}H$ à $T=303,15$ K du système cyclohexanone(1)+1,1,2-trichloroethane(2)

X_1	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp}}/\text{J mol}^{-1}$
0.1017	-520
0.1378	-620
0.2211	-841
0.3015	-1012
0.4496	-1215
0.5890	-1262
0.7046	-1130
0.8037	-882
0.8503	-698
0.8982	-478

Tableau 4 Enthalpies molaires de mélange $\Delta_{\text{mix}}H$ à $T=303,15$ K du système cyclohexanone(1)+1,1,2,2-tétrachloroethane(2)

X_1	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp}}/\text{J mol}^{-1}$
0.1500	-400
0.2020	-935
0.2492	-1449
0.2880	-1803
0.4000	-2800
0.5125	-2954
0.5920	-2759
0.7036	-2111
0.7736	-1650
0.8552	-1140

Tableau 5 Enthalpies molaires de mélange $\Delta_{\text{mix}}H$ à $T=303,15$ K du système cyclohexanone(1)+pentachloroethane(2)

X_1	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp}}/\text{J mol}^{-1}$
0.1045	-360
0.1605	-801
0.1974	-1051
0.2510	-1448
0.2960	-1758
0.4055	-2150
0.4990	-2216

Table 5 Continued

X_1	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp}}/\text{J mol}^{-1}$
0.5918	-2131
0.6840	-1770
0.7922	-1371
0.8472	-985
0.8984	-671

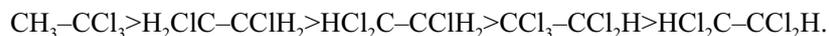
Tableau 6 Paramètres $L^{(i)}$ de l'équation de lissage (1)

Système	$L^{(0)}$	$L^{(1)}$	$L^{(2)}$	$L^{(3)}$	$L^{(5)}$
Cyclohexanone+					
1,2-dichloroethane	-2964,93	-975,05	1335,33	1448,93	
1,1,1-trichloroethane	-1523,44	434,51	1302,60	-827,77	
1,1,2-trichloroethane	-5006,06	-1179,46	-694,27	2079,17	
1,1,2,2-tétrachloroethane	-11977,36	714,86	14804,40	-10330,45	-6084,14
pentachloroethane	-8904,01	804,02	2685,76	-4932,61	4056,30

Discussion, conclusion

Tous les mélanges sont exothermiques, résultat dû surtout à la présence de liaisons hydrogènes présentes dans la plupart des mélanges.

Les valeurs des enthalpies molaires de mélange décroissent suivant la séquence suivante:



La plus faible valeur de $\Delta_{\text{mix}}H$ constaté dans le cas de cyclohexanone+1,1,2,2-tétrachloroethane s'explique par la présence de deux atomes d'hydrogène H fortement acide dans le groupement $\text{HCl}_2\text{C}-$.

La plus grande valeur de $\Delta_{\text{mix}}H$ est observée dans le système cyclohexanone+1,1,1-trichloroethane où la liaison hydrogène est pratiquement absente.

L'hydrogène présent dans le groupement $\text{HCl}_2\text{C}-$ dans le pentachloroethane est plus mobile comparé à celui du même groupement dans le 1,1,2-trichloroethane, en raison d'un groupement $-\text{CCl}_3$ fortement attracteur dans le pentachloroethane.

* * *

N.B. Ce travail a été réalisé dans le cadre de la coopération Algéro-française.

Références

- 1 K. N. Marsh, Int. Data Ser., Ser.A, Sel. Data Mixtures, 1 (1973) 1.
- 2 E. Calvet et M. Prat, Récents progrès en microcalorimétrie Dunod, 1968.

- 3 O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 345.
- 4 O. Dahmani and A. Ait Kaci, *J. Thermal Anal.*, 42 (1994) 963.
- 5 J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data*, 38 (1993) 143.
- 6 O. Igoudjilene, A. Ait Kaci and J. Jose, *J. Phys.-Chem. Data*, 5 (1999) 135.
- 7 O. Igoudjilene, A. Ait Kaci and J. Jose, *J. Phys.-Chem. Data*, 5 (1999) 165.
- 8 R. Kechavarz, J.-P. Dubes and H. Tachoire, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 18 (1990) 120.
- 9 K. N. Marsh, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 1 (1973) 1.
- 10 O. Igoudjilene and A. Ait Kaci, *J. Phys.-Chem. Data*, 5 (1999) 173.
- 11 J. Nath, Rashmi and R. Saini, *Fluid Phase Equilib.*, 68 (1991) 281.
- 12 J. Nath, Rashmi and R. Saini, *Fluid Phase Equilib.*, 73 (1992) 185.
- 13 B. Marongiu, S. Dernini and A. M. Polcaro, *J. Chem. Eng. Data*, 31 (1986) 185.
- 14 K. P. C. Rao, K. S. Reddy and M. Ramakrishna, *Fluid Phase Equilib.*, 41 (1988) 303.