

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES DE MÉLANGE DE NON-ÉLECTROLYTES À L'AIDE DU MICROCALORIMÈTRE PICKER À ÉCOULEMENT CONTINU

JEAN-PIERRE E. GROLIER*

*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.,
26 rue du 141^e R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 3 novembre 1975)

ABSTRACT

The performance of the Picker dynamic-flow microcalorimeter, which is able to scan and record (in 20 min) the enthalpy of mixing directly as a function of concentration, has been investigated at 298.15 K by measuring the three standard systems: cyclohexane + *n*-hexane, benzene + cyclohexane and carbon tetrachloride + benzene. Results agree to within better than 1%, in a large central range of concentration with the most reliable published data.

RÉSUMÉ

Le microcalorimètre Picker à écoulement, permettant d'enregistrer directement, en 20 min, la courbe d'enthalpie de mélange en fonction de la composition, a été testé à 298,15 K avec les mélanges cyclohexane + hexane *n*, benzène + cyclohexane et tétrachlorure de carbone + benzène. Les résultats sont en accord, dans un large domaine de fraction molaire, à mieux que 1 % avec les meilleures données de la littérature.

INTRODUCTION

Les calorimètres à dilution permettent actuellement de déterminer les enthalpies d'excès des mélanges binaires de non-électrolytes avec la plus grande précision et la meilleure reproductibilité¹. Cependant, l'évolution récente des techniques calorimétriques donne la possibilité de mesurer, avec une précision comparable et beaucoup plus rapidement, les chaleurs de mélange à l'aide de microcalorimètres à écoulement. Dans ces appareils, un système d'injection approprié amène en présence de petites quantités de chacun des deux liquides et, par un système de détection très sensible, on peut mesurer les faibles effets thermiques mis en jeu. Parmi les calorimètres fonctionnant sur ce principe²⁻⁴, celui dû à Monk et Wadsö² est le plus utilisé.

*Affecté au C.R.M.T. à Marseille pendant l'année 1974-1975. Adresse permanente : Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimique, Université de Clermont, 63170 Aubière, France.

Récemment Benson et coll.⁵ ont établi que la version commerciale (LKB 10700-1) de cet appareil permet, suivant certaines modifications concernant surtout le système d'injection, de mesurer les enthalpies d'excès avec une précision égale à celle des meilleurs calorimètres à dilution. Cependant la thermopile qui sert de détection a un temps de réponse relativement long et la courbe d'enthalpie de mélange ne peut être obtenue que point par point.

Afin de pouvoir tracer en continu la courbe d'enthalpie de mélange, on doit disposer d'un calorimètre ayant un temps de réponse très faible. C'est ce qui a conduit Picker⁶⁻⁸ à imaginer un nouveau type de microcalorimètre à écoulement disposant d'une détection thermique « active » par comparaison à la détection « passive » des thermopiles généralement utilisées jusqu'à présent^{2,3}. Une étude antérieure⁹ menée avec un prototype du microcalorimètre Picker à écoulement a montré la possibilité de déterminer, avec une précision acceptable et en une vingtaine de minutes, la courbe d'enthalpie de mélange d'un système donné. Au cours de cette première étude, le seul système de référence étudié à été le mélange cyclohexane + hexane *n*. Nous avons étudié également le mélange tétrachlorure de carbone + hexane *n*¹⁰ et différents mélanges de cétones avec des hydrocarbures et avec le tétrachlorure de carbone¹¹. Cependant, cyclohexane et hexane *n* se mélangent très facilement avec une faible enthalpie de mélange positive. De ce fait, ce système n'est pas suffisant pour apprécier l'efficacité d'un calorimètre surtout du type à écoulement. Deux autres systèmes (benzène + cyclohexane et tétrachlorure de carbone + benzène) sont largement utilisés comme systèmes de référence; le premier pour sa grande enthalpie de mélange, l'autre pour la différence assez grande de densité et de viscosité des deux liquides. Lors de l'étude faite avec le prototype, les résultats obtenus pour ces deux systèmes n'étaient pas satisfaisants.

La version commerciale ayant une chambre de mélange rendue plus efficace nous l'avons vérifiée, à 298,15 K, pour l'étude des phénomènes endothermiques. Pour cela, nous avons repris l'étude complète des trois systèmes cyclohexane + hexane *n*, benzène + cyclohexane et tétrachlorure de carbone + benzène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Microcalorimètre Picker à écoulement continu

L'appareil que nous avons utilisé est la version commerciale fabriquée par Setaram (Lyon, France) du microcalorimètre élaboré par Picker⁷ à l'Université de Sherbrooke, Canada.

Les principales caractéristiques et le principe de fonctionnement peuvent être résumés de la façon suivante. Les liquides à mélanger, les liquides « réactifs », sont amenés dans la cellule de mélange avec un écoulement continu dont le débit variable est contrôlé à l'aide de pompes à très faible débit. La détection thermique se fait grâce à l'utilisation, en différentiel, de deux échangeurs thermiques à contre-courant; l'énergie thermique mise en jeu par les liquides « réactifs » dans la cellule de mélange, est transférée à un liquide échangeur (en général de l'eau) qui circule à contre courant

et dont les variations de température sont mesurées par rapport à celles du même liquide échangeur circulant dans le bras de référence. Suivant les débits, en terme de capacité calorifique, des liquides « réactifs » d'une part et du liquide échangeur d'autre part, on peut avoir un mode de détection isotherme ou adiabatique. Dans le mode isotherme, quand le débit du liquide échangeur est plus grand que celui des liquides « réactifs », la totalité de la chaleur mise en jeu par ces derniers est transférée au liquide échangeur. Dans le mode adiabatique, quand le débit des liquides « réactifs » est plus grand que celui du liquide échangeur, la température de ce dernier devient identique à celle du mélange des deux liquides « réactifs » et l'on mesure directement l'incrément de température ΔT dû au mélange.

Il est plus commode d'opérer suivant le mode isotherme car, dans ce cas, pour un débit constant du liquide échangeur, la différence de température mesurée est directement proportionnelle au flux d'énergie se produisant au niveau de la cellule de mélange; de plus, cette différence de température est indépendante de la capacité calorifique du mélange. La constante de proportionnalité est déterminée par un étalonnage électrique par effet Joule. Cependant, pour des chaleurs de mélange faibles le mode adiabatique est plus approprié puisque l'incrément de température serait plus grand mais un étalonnage est alors nécessaire pour chaque mélange.

Une seule thermistance permet de mesurer les variations de température du liquide échangeur. Pour cela, le circuit principal du liquide échangeur est divisé en deux parties, l'une correspondant à l'échangeur thermique de la cellule de mélange, l'autre à l'échangeur thermique de la cellule de référence. Une valve commandée par un modulateur de fréquence variable permet de faire circuler alternativement le liquide échangeur dans l'un ou l'autre bras (échangeurs). Ensuite les deux jets de liquide échangeur entrent tour à tour en contact avec la thermistance qui détecte les oscillations de température de l'un par rapport à l'autre. Le signal électrique de cette thermistance est alors amplifié de façon sélective.

Une telle détection « active » a un temps de réponse faible (de l'ordre de quelques secondes) et permet de mesurer en continu, donc d'enregistrer, l'énergie thermique mise en jeu par le mélange de deux liquides dont on fait varier les concentrations (c'est-à-dire les débits) respectives. Pour cela on utilise une paire de pompes dont les débits variables peuvent être commandés de telle façon que le débit de l'un des liquides augmente pendant que le débit de l'autre diminue, le débit volumique total restant constant. La commande de ces pompes se fait mécaniquement à l'aide du bras d'un enregistreur X-Y. La base de temps X sert à programmer la concentration du mélange et la base Y enregistre simultanément le signal électrique provenant du circuit de détection thermique. On trace donc graphiquement une courbe représentant la variation de l'énergie thermique, due au mélange, en fonction de la composition exprimée en fraction volumique.

Par rapport au prototype, deux modifications importantes ont été apportées. Le système de programmation des débits a été rendu plus fiable en solidarissant le bâti des pompes d'injection avec le bâti de l'enregistreur, la commande des pompes par le bras de l'enregistreur se faisant à l'aide d'un câble d'acier tendu. D'autre part,

la géométrie de la chambre de mélange a été légèrement modifiée de façon à obtenir une meilleure mise en contact des liquides, assurant, de ce fait, plus efficacement leur mélange.

Mode opératoire

La technique opératoire suivie au cours de cette étude a été identique à celle décrite par ailleurs⁹ et, comme précédemment, nous avons travaillé suivant le mode de détection isotherme. Les solvants ont été soigneusement dégazés sous pression réduite, directement dans les flacons réservoirs placés avant les pompes. D'autre part ces flacons réservoirs étaient eux-mêmes placés dans un petit thermostat permettant de maintenir les solvants à une température suffisamment basse afin qu'il n'y ait pas de formation de bulles lors du passage des liquides dans les pompes⁹.

Faute de mieux, nous avons encore utilisé une extrapolation graphique⁹ afin de déterminer les deux extrémités des courbes expérimentales. Les valeurs expérimentales, à différentes concentrations, de l'enthalpie d'excès par unité de volume des produits « réactifs » non mélangés, \mathcal{H}^E , ont été obtenues à partir de l'étalonnage électrique. Pour une concentration donnée, l'abscisse a (cm) de chaque point de la courbe expérimentale enregistrée représente la fraction volumique φ_i et l'ordonnée correspondante, L (cm), l'enthalpie $\mathcal{H}_{\text{exp}}^E$ (J cm^{-3}) qui est donnée par la relation :

$$\mathcal{H}_{\text{exp}}^E = \frac{PL}{Dl} \quad (1)$$

où $P(W)$, correspondant à la déviation l (cm) obtenue lors de l'étalonnage, est la puissance dissipée par effet Joule;

D ($\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$) est le débit total des liquides « réactifs » non mélangés.

L'enthalpie d'excès molaire, H^E (J mol^{-1}), est calculée à l'aide de l'équation :

$$H_{\text{exp}}^E = \mathcal{H}_{\text{exp}}^E (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (2)$$

où v_1 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) et v_2 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) sont les volumes molaires des liquides 1 et 2.

Produits utilisés

Les produits étaient tous des produits Fluka (Fluka, A.G., Buchs, Suisse); ils ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les spécifications sont celles indiquées par le fabricant; les densités, ρ , à 298,15 K, ont été prises dans la littérature¹².

Produits	Analyse	Pureté (mol %)	ρ (298,15 K) ¹² (g cm ⁻³)
hexane <i>n</i> puriss	150504 102	≥ 99,96	0,65481
cyclohexane pour spectro U.V. avec garantie Fluka sans benzène	176373 114	—	0,77389
benzène puriss sans thiophène	171605 4	≥ 99,5	0,87370
tétrachlorure de carbone puriss	21297 4	≥ 99,5	1,58439

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les enthalpies, $\mathcal{H}_{\text{exp}}^E$, par unité de volume, que nous avons obtenues pour les trois systèmes étudiés sont indiquées dans le Tableau 1, en fonction de la fraction volumique, φ_1 , du composé 1.

Pour faciliter la comparaison avec les valeurs de la littérature, nous avons calculé des enthalpies molaires d'excès, H_{exp}^E , correspondantes; elles sont également indiquées dans le Tableau 1, en fonction de la fraction molaire x_1 .

TABLEAU 1
ENTHALPIES D'EXCÈS À 298.15 K

φ_1	\mathcal{H}^E ($J\text{ cm}^{-3}$)	x_1	H^E ($J\text{ mol}^{-1}$)
<i>Cyclohexane (1)–hexane n (2)</i>			
0,1329	0,7699	0,1565	98,6
0,1661	0,9337	0,1942	118,7
0,1993	1,0878	0,2315	137,4
0,2160	1,1583	0,2500	145,8
0,2326	1,2297	0,2683	154,3
0,2492	1,2949	0,2865	161,9
0,2658	1,3583	0,3046	169,3
0,2824	1,4138	0,3226	175,6
0,2990	1,4702	0,3405	182,1
0,3156	1,5186	0,3582	187,4
0,3322	1,5627	0,3758	192,2
0,3488	1,6076	0,3933	197,1
0,3655	1,6490	0,4107	201,5
0,3820	1,6860	0,4280	205,4
0,3987	1,7186	0,4452	208,7
0,4153	1,7512	0,4622	212,0
0,4319	1,7767	0,4792	214,4
0,4485	1,8049	0,4960	217,9
0,4651	1,8216	0,5128	218,4
0,4817	1,8375	0,5294	219,6
0,4983	1,8498	0,5459	220,4
0,5150	1,8604	0,5623	220,9
0,5316	1,8648	0,5786	220,8
0,5482	1,8648	0,5949	220,1
0,5648	1,8639	0,6110	219,3
0,5814	1,8551	0,6270	217,6
0,5980	1,8445	0,6429	215,7
0,6146	1,8322	0,6587	213,6
0,6312	1,8128	0,6744	210,6
0,6478	1,7943	0,6900	207,9
0,6645	1,7653	0,7056	203,9
0,6811	1,7318	0,7210	199,4
0,6977	1,6948	0,7363	194,5
0,7143	1,6516	0,7516	189,0
0,7309	1,6041	0,7667	183,0

(Suite du tableau en p. 32)

TABLEAU I (suite)

τ_1	χ^E ($J\text{ cm}^{-3}$)	x_1	H^E ($J\text{ mol}^{-1}$)
<i>Cyclohexane (1)-hexane n (2)</i>			
0,7641	1,5036	0,7968	170,5
0,7973	1,3786	0,8264	155,4
0,8306	1,2244	0,8558	137,2
0,8638	1,0403	0,8847	115,9
<i>Benzène (1)-cyclohexane (2)</i>			
0,1429	4,145	0,1686	437,3
0,1786	4,988	0,2091	522,2
0,2143	5,723	0,2491	594,8
0,2500	6,340	0,2885	654,1
0,2679	6,613	0,3080	679,8
0,2857	6,853	0,3273	701,9
0,3036	7,075	0,3465	722,0
0,3214	7,286	0,3656	740,8
0,3393	7,445	0,3845	754,2
0,3571	7,592	0,4033	766,5
0,3750	7,744	0,4219	779,0
0,3929	7,847	0,4404	786,6
0,4107	7,932	0,4588	792,3
0,4286	7,999	0,4771	796,1
0,4464	8,073	0,4952	800,6
0,4643	8,099	0,5132	800,3
0,4821	8,110	0,5311	798,6
0,5000	8,106	0,5488	795,5
0,5179	8,080	0,5664	790,2
0,5357	8,036	0,5839	783,1
0,5536	7,977	0,6013	774,7
0,5714	7,895	0,6186	764,2
0,5893	7,807	0,6357	753,0
0,6071	7,677	0,6528	738,0
0,6250	7,567	0,6697	724,9
0,6429	7,408	0,6865	707,2
0,6607	7,231	0,7032	688,0
0,6786	7,046	0,7197	668,1
0,6964	6,842	0,7362	646,7
0,7143	6,613	0,7525	622,9
0,7500	6,063	0,7849	567,3
0,7857	5,413	0,8169	503,1
<i>Tétrachlorure de carbone (1)-benzène (2)</i>			
0,1430	0,6340	0,1332	57,3
0,1787	0,7536	0,1669	68,3
0,2144	0,8631	0,2009	78,5
0,2502	0,9598	0,2350	87,5
0,2859	1,0313	0,2694	94,3
0,3217	1,0944	0,3040	100,4
0,3574	1,1469	0,3387	105,5
0,3931	1,1883	0,3737	109,7
0,4289	1,2151	0,4088	112,5
0,4646	1,2302	0,4442	114,2
0,5004	1,2397	0,4798	115,4

TABLEAU I (suite)

φ_1	χ^E (Jcm ⁻³)	x_1	H^E (J mol ⁻¹)
<i>Tétrachlorure de carbone (1)-benzène(2)</i>			
0,5361	1,2318	0,5156	115,0
0,5718	1,2156	0,5516	113,8
0,6076	1,1843	0,5878	111,2
0,6433	1,1458	0,6242	107,9
0,6791	1,0944	0,6608	103,4
0,7148	1,0324	0,6977	97,8
0,7505	0,9559	0,7348	90,9
0,7863	0,8570	0,7721	81,7
0,8220	0,7536	0,8096	72,1
0,8578	0,6246	0,8474	59,9

Nous estimons que l'erreur principale sur H^E provient essentiellement de l'erreur de lecture des coordonnées des points de la courbe expérimentale. Afin de tenir compte que cette erreur est relativement plus grande aux deux extrémités de la courbe, nous avons, lors du lissage des valeurs de H^E , attribué à chaque point un poids statistique, w , plus grand dans la région centrale de concentration.

L'équation de lissage a été de la forme :

$$H_{\text{calc}}^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^{n-1} A_i(2x-1)^i \quad (3)$$

Le choix du nombre n de coefficients A_i a été fait de façon à minimiser la *somme pondérée* des carrés des écarts

$$F_j = H_{\text{exp},j}^E - H_{\text{calc},j}^E \quad (4)$$

$$S = \sum_{j=1}^N w_j F_j^2 \quad (5)$$

La sommation de l'éqn (5) est faite pour les N valeurs expérimentales auxquelles on affecte les poids statistiques w_j ; les grandeurs F_j étant fonctions des coordonnées a et L .

Par définition les poids statistiques sont inversement proportionnels à la variance de la fonction F_j

$$\text{soit } w_j = \frac{\sigma_0^2}{\sigma_j^2} \quad (6)$$

avec, dans ce cas

$$\sigma_j^2 = \left(\frac{\partial F_j}{\partial a} \right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial F_j}{\partial L} \right)^2 \sigma_L^2 \quad (7)$$

où σ_a et σ_L sont respectivement les erreurs absolues avec lesquelles sont mesurées a et L .

Si l'on suppose que $\sigma_a = \sigma_L = \varepsilon$

$$\sigma_j^2 = \left[\left(\frac{\partial F_j}{\partial a} \right)^2 + \left(\frac{\partial F_j}{\partial L} \right)^2 \right] \varepsilon^2 \quad (8)$$

d'où

$$w_j = \frac{\sigma_0^2}{\varepsilon^2} \left[\frac{1}{\left(\frac{\partial F_j}{\partial a} \right)^2 + \left(\frac{\partial F_j}{\partial L} \right)^2} \right] \quad (9)$$

Afin d'expliciter le facteur* de proportionnalité σ_0^2 , nous avons *normalisé* les poids w_j en écrivant que leur somme est égale au nombre de points N ,

$$\text{soit } \sum_j w_j = N \quad (10)$$

$$\text{et } \sigma_0^2 = \varepsilon^2 N \left[\sum \frac{1}{\left(\frac{\partial F_j}{\partial a} \right)^2 + \left(\frac{\partial F_j}{\partial L} \right)^2} \right] \quad (11)$$

Les dérivées s'explicitent de la façon suivante en tenant compte des eqns (1) et (2) :

$$\frac{\partial F_j}{\partial L} = \frac{\partial H_{\text{exp},j}^E}{\partial L} - \frac{\partial H_{\text{calc},j}^E}{\partial L} = \frac{\partial H_{\text{exp},j}^E}{\partial L} = \frac{P}{Dl} (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (12)$$

$$\frac{\partial F_j}{\partial a} = \left(\frac{\partial H_{\text{exp},j}^E}{\partial x_1} - \frac{\partial H_{\text{calc},j}^E}{\partial x_1} \right) \frac{\partial x_1}{\partial a} \quad (13)$$

$$= \left[\frac{PL}{Dl} (v_1 - v_2) - \frac{\partial H_{\text{calc},j}^E}{\partial x_1} \right] \frac{\partial x_1}{\partial a} \quad (14)$$

La dérivée $\partial H_{\text{calc},j}^E / \partial x_1$ a été estimée par itérations successives en partant d'un lissage initial de H^E , non pondéré.

Dans la présente étude, les coordonnées de chaque point de la courbe étant mesurées avec une incertitude de 0,5 mm, on a posé :

$$\sigma_a = \sigma_L = \varepsilon = 1 \text{ mm} .$$

Pour chaque système les coefficients A_i sont regroupés dans le Tableau 2. Les erreurs sur les coefficients, consécutives au lissage et à la pondération utilisée, sont également indiquées, de même que l'écart standard défini par :

$$\sigma_d = \left[\frac{\sum_j w_j (H_{\text{exp},j}^E - H_{\text{calc},j}^E)^2}{N - n} \right]^{1/2} \quad (15)$$

*Le facteur de proportionnalité σ_0^2 est arbitraire; il représente en fait la variance de la fonction quand on considère des poids unitaires. Pour plus de détails sur le calcul d'erreur, on peut se reporter, par exemple, à la réf. 13.

TABLEAU 2

VALEURS DES COEFFICIENTS A_i ($J \text{ mol}^{-1}$) DE L'ÉQN (3), AVEC LEURS ERREURS, ET DE L'ÉCART STANDARD σ_d

Mélanges		A_0	A_1	A_2	A_3	σ_d
cyclohexane (1) + hexane <i>n</i> (2)		868,3 ±0,2	212,9 ±1,2	111,8 ±2,0	85,6 ±5,4	0,25
benzène (1) + cyclohexane (2)		3201 ±1	99 ±8	213 ±15	230 ±42	1,42
tétrachlorure de carbone (1) + benzène (2)	<i>i</i> ^a	461,1 ±0,3	-14,4 ±1,7	46,7 ±2,6	-11,3 ±6,7	0,25
	<i>ii</i>	460,7 ±0,2	-15,9 ±1,0	53,5 ±1,9	-5,2 ±5,0	0,20
	<i>iii</i>	459,4 ±0,3	-10,5 ±1,6	50,7 ±2,6	-12,1 ±6,6	0,25

^a Les trois séries de coefficients correspondent aux trois courbes obtenues avec le mélange CCl_4 (1) + C_6H_6 (2). La série *i* a servi de référence (H_{calc}^E) dans la représentation de la Fig. 3; les séries *ii* et *iii* correspondent respectivement aux courbes 4 et 5 de la Fig. 3.

Les Figs. 1-3 permettent de comparer nos résultats, H_{calc}^E , représentés par l'éqn (3) avec les meilleures données de la littérature. Pour cela, nous avons considéré l'écart $\delta H^E = H_{\text{calc}}^E - H_{\text{lit}}^E$ où les valeurs H_{lit}^E de différents auteurs sont représentées par la même eqn (3). Sur les Figs. 1-3 les points représentent l'écart de nos valeurs expérimentales, H_{exp}^E , par rapport aux valeurs lissées, H_{calc}^E . Les courbes en tirés correspondent à une déviation de $\pm 1\%$.

Cyclohexane (1) + hexane *n* (2)

Nous avons comparé (Fig. 1) les résultats obtenus au cours de ce travail avec les valeurs moyennes proposées par McGlashan et Stoeckli⁴ et avec les valeurs obtenues très récemment par Benson et coll.⁵ à l'aide d'un calorimètre LKB à

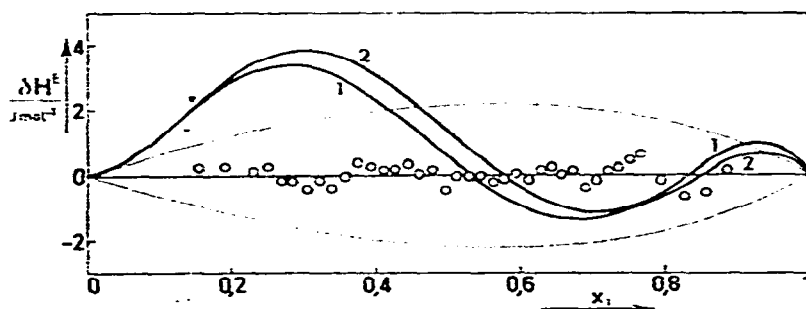


Fig. 1. Comparaison des enthalpies d'excès pour le mélange cyclohexane (1) + hexane *n* (2) à 298,15 K. $\delta H^E = H_{\text{calc}}^E - H_{\text{lit}}^E$ où H_{calc}^E représente nos valeurs lissées et H_{lit}^E représente: pour la courbe 1, les valeurs de McGlashan et Stoeckli⁴; pour la courbe 2, les valeurs de Benson et coll.⁵. Les points, O, représentent les écarts de nos valeurs expérimentales par rapport aux valeurs lissées H_{calc}^E . La courbe en tirets représente une déviation de $\pm 1\%$.

écoulement. Comme nous l'avons constaté précédemment⁹, l'accord avec les valeurs de la littérature est satisfaisant; ici, il est meilleur que 1% surtout pour des fractions molaires x_1 supérieures à 0,4. Aux deux extrémités de l'échelle de concentration, nos valeurs ont tendance à être plus grandes, spécialement dans le domaine riche en hexane n .

Benzène (1) + cyclohexane (2)

Nous avons comparé (Fig. 2) nos résultats avec ceux obtenus, avec un calorimètre à dilution, par Marsh¹⁴ et, récemment, par Benson et coll.⁵ à l'aide d'un calorimètre LKB à écoulement. On voit que, dans un large domaine de concentration, l'accord est meilleur que 1% surtout avec les valeurs de Benson et coll. On constate encore qu'aux extrémités de l'échelle de concentration nos valeurs ont tendance à être plus élevées, plus spécialement, dans ce cas, pour des milieux riches en benzène.

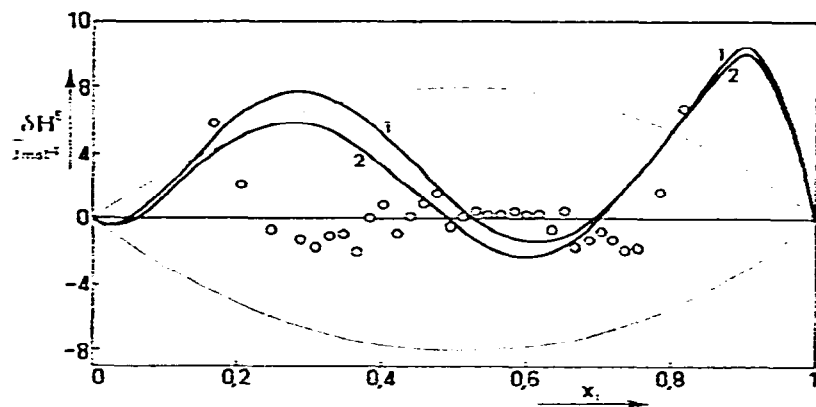


Fig. 2. Comparaison des enthalpies d'excès pour le mélange benzène (1) + cyclohexane (2) à 298,15 K. $\Delta H^E = H_{\text{calc}}^E - H_{\text{lit}}^E$ où H_{calc}^E représente nos valeurs lissées et H_{lit}^E représente : pour la courbe 1, les valeurs de Marsh¹⁴; pour la courbe 2, les valeurs de Benson et coll.⁵. Les points, O, représentent les écarts de nos valeurs expérimentales par rapport aux valeurs lissées H_{calc}^E . La courbe en tirets représente une déviation de $\pm 1\%$.

Tétrachlorure de carbone (1) + benzène (2)

Comme on le sait, bien que le système cyclohexane + hexane n soit recommandé¹⁵ pour vérifier l'efficacité des calorimètres pour chaleurs de mélange, le système tétrachlorure de carbone + benzène est très utile pour tester ce type de calorimètre étant donné la grande différence de densité de ces deux solvants. Nous pensons même que ce mélange est mieux approprié pour contrôler un calorimètre à écoulement où le mélange des deux liquides se fait par suite de leur seul débit, suivant la géométrie de la cellule de mélange et sans agitation. L'étude que nous avons faite avec ce système montre que la reproductibilité est bien meilleure que 1% ($\approx 0,5\%$) dans pratiquement tout le domaine de concentration (courbes 4 et 5, Fig. 3).

D'autre part, nous avons comparé (Fig. 3) nos résultats avec ceux obtenus, avec un calorimètre à dilution, par Marsh¹⁶ et avec ceux obtenus plus récemment par

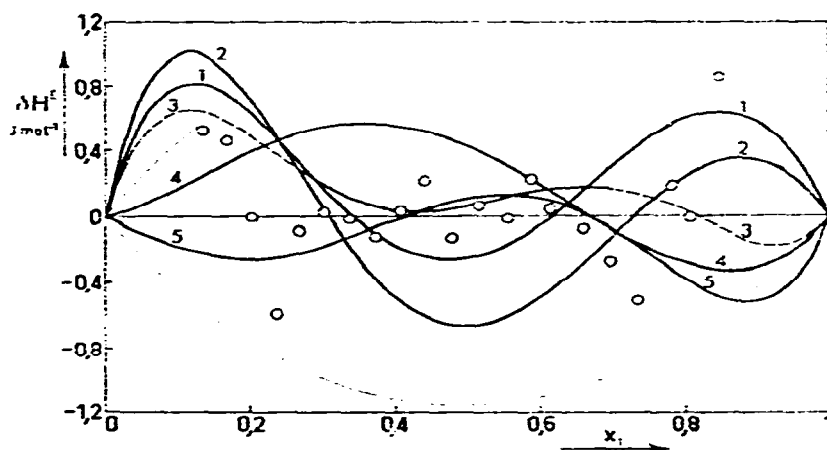


Fig. 3. Comparaison des enthalpies d'excès pour le mélange tétrachlorure de carbone (1) + benzène (2) à 298.15 K. $\delta H^E = H_{\text{calc}}^E - H_{\text{lit}}^E$ où H_{calc}^E représente nos valeurs lissées (série *i* de coefficients du Tableau 2) et H_{lit}^E représente : pour la courbe 1, les valeurs de Marsh¹⁶; pour la courbe 2, les valeurs de Benson et coll.⁵; pour la courbe 3, les valeurs de Joly et Philippe¹⁷; pour les courbes 4 et 5 nos valeurs (séries de coefficients *ii* et *iii* du Tableau 2) obtenues au cours de cette étude avec différents mélanges. Les points, \circ , représentent les écarts de nos valeurs expérimentales par rapport aux valeurs lissées H_{calc}^E . La courbe en tirés représente une déviation de $\pm 1\%$.

Benson et coll.⁵ d'une part et par Joly et Philippe¹⁷ d'autre part, à l'aide d'un calorimètre LKB à écoulement. On voit que l'accord, avec ces différentes séries de mesures, est meilleur que 1% dans la plus grande partie du domaine de concentration, surtout avec les valeurs obtenues avec un calorimètre à écoulement.

On constate encore qu'aux extrémités de l'échelle de concentration nos valeurs ont tendance à être plus élevées, plus spécialement, dans ce cas, pour des milieux riches en benzène.

CONCLUSION

L'étude ainsi faite avec trois « systèmes test » nous amène à certaines remarques et constatations quant à l'utilisation et à l'efficacité du microcalorimètre Picker à écoulement pour tracer en continu la courbe d'enthalpie de mélange en fonction de la composition.

(1) Le mélange de deux liquides, même de densités assez différentes, se fait correctement.

(2) La reproductibilité de la mesure des H^E est de l'ordre de 0,5%.

(3) L'accord avec les meilleures valeurs, obtenues avec d'autres calorimètres ou avec des appareils du même type, est de l'ordre de 1% dans un assez grand domaine de concentration de part et d'autre du maximum de la courbe de H^E .

Ces trois points ont d'autant plus d'importance que toutes les courbes sont obtenues en une vingtaine de minutes en utilisant environ 10 cm³ de chaque produit. On peut donc considérer un tel calorimètre comme un très bon appareil pour obtenir

rapidement et avec une précision acceptable les enthalpies d'excès d'un grand nombre de mélanges binaires.

(4) Nous pensons, et une étude en cours devrait le montrer, qu'une meilleure détermination des enthalpies d'excès dans le domaine des solutions diluées sera obtenue en travaillant à des concentrations fixes bien définies. Il est, en effet, caractéristique que les enthalpies d'excès correspondant au voisinage du maximum des courbes \mathcal{H}^E , là où $\partial\mathcal{H}^E/\partial\varphi_i \simeq 0$, sont obtenues avec une excellente précision (meilleure que 0,5%) alors que dans les domaines où les $\partial\mathcal{H}^E/\partial\varphi_i$ sont grandes, les erreurs sur les valeurs de \mathcal{H}^E sont en général plus grandes.

De plus, on constate que les écarts sont d'autant plus grands qu'il semble s'y ajouter un faible effet de diffusion⁹. Cet effet est plus important au début du tracé de la courbe de \mathcal{H}^E ; c'est ce qui apparaît pour les trois systèmes que nous avons étudiés et qui expliquerait les déviations plus grandes dans les milieux riches en benzène pour les mélanges benzène+cyclohexane et tétrachlorure de carbone+benzène et dans les milieux riches en hexane *n* pour le mélange cyclohexane+hexane *n*.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Laffitte qui a bien voulu nous accueillir au Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.

Nous tenons aussi à exprimer notre reconnaissance aux Drs. G. C. Benson et J. L. Fortier (Conseil National des Recherches du Canada, Ottawa) qui ont bien voulu lire le manuscrit et nous faire part de leurs commentaires.

D'autre part nous voulons exprimer notre gratitude à Messieurs Mercier et Lambomez de la Société Setaram pour l'aide et le concours qu'ils nous ont apportés au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. B. Ewing, K. N. Marsh, R. H. Stokes et C. W. Tuxford, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 751.
- 2 P. Monk et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1842.
- 3 J. M. Sturtevant et P. A. Lyons, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 201.
- 4 M. L. McGlashan et H. F. Stoeckli, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 589.
- 5 R. Tanaka, P. J. D'Arcy et G. C. Benson, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 163.
- 6 P. Picker, C. Jolicœur et J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 469.
- 7 P. Picker, *Can. Res. Devel.* 7 (1974) 11.
- 8 P. Picker, *3rd Int. Conf. Chem. Thermodyn.*, 3-7 Sept. 1973, Baden, Autriche.
- 9 J.-P. E. Grolier, G. C. Benson et P. Picker, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 89.
- 10 J.-P. E. Grolier, G. C. Benson et P. Picker, *Int. Data Series (A)*, (1975) 1.
- 11 J.-P. E. Grolier, G. C. Benson et P. Picker, résultats non encore publiés.
- 12 J. A. Riddick et W. B. Bunger, dans A. Weissberger (Ed.), *Organic solvents*, Vol. II de *Techniques of Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 1970.
- 13 W. E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*, Dover Publ., New York, (1964).
- 14 K. N. Marsh, *Int. Data Series (A)*, (1973) 2.
- 15 I.U.P.A.C. Commission on Thermodynamics and Thermochemistry, *Bull. Thermodyn. Thermochem.*, 13 (1970) 507.
- 16 K. N. Marsh, *Int. Data Series (A)*, (1973) 3.
- 17 R. D. Joly et R. Philippe, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 783.