

ETABLISSEMENT DE RELATIONS ANALYTIQUES REPRESENTANT LES ENTHALPIES DES BINAIRES ORGANIQUES A PARTIR DES DIAGRAMMES D'INJECTION LINEAIRE PAR CALORIMETRIE DE FLUX

PIERRE LEYDET

*Thermodynamique des Systèmes Métalliques, Université de Provence, 13331 Marseille Cédex 3
(France)*

(Reçu le 19 novembre 1981)

ABSTRACT

In this paper, we study the representation of enthalpies of binary mixtures from the partial molar enthalpy of one of the constituents in terms of their molar ratio. The formula presented in this study leads to two analytical relations capable of representing the thermodynamic functions of binary systems. A smoothing study using literature data has been carried out only for the second of these relations.

RESUME

Dans cet article nous étudions la représentation des enthalpies de mélange binaire à partir de l'enthalpie molaire partielle de l'un des constituants en fonction de leur rapport molaire. La formulation présentée conduit à deux relations analytiques susceptibles de représenter les fonctions thermodynamiques des systèmes binaires. Seule la seconde de ces relations fait ici l'objet d'une étude de lissage à partir de valeurs puisées dans la littérature.

INTRODUCTION

Le présent article expose une méthode de représentation des enthalpies de mélange des systèmes binaires à partir des courbes d'enthalpie partielle de mélange $\Delta \bar{H}_i^M$ en fonction du rapport molaire. Dans ces conditions, ces courbes correspondent aux fonctions obtenues par injection linéaire en calorimétrie de flux. Les considérations qui vont suivre permettent de déterminer des relations analytiques exprimées en fonction des rapports molaires. Ces relations ont été ensuite converties dans la représentation de Gibbs ($x_1, x_2, \Delta H^M$).

FORMULES DE CONVERSION

Nous avons montré dans les articles précédents [1,2] comment les courbes d'injection en calorimétrie de flux pouvaient être transformées en courbes d'enthalpie de mélange binaire. Soit D le nombre de moles n_2 du liquide 2 injecté dans n_1 moles de 1 par unité de temps et Φ le flux thermique enregistré

$$D = \frac{\partial n_2}{\partial t}, \quad \Phi = \frac{\partial Q}{\partial t}$$

au bout d'un temps t , l'enthalpie molaire de mélange ΔH^M est

$$\Delta H^M = \frac{Q}{n_1 + n_2} = \frac{\int_0^t \Phi dt}{n_1 + Dt} \quad (1)$$

Soit X_2 le rapport du nombre de moles injectées n_2 au nombre de moles n_1 et x_2 la fraction molaire de la solution en constituant 2

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{X_2}{1 + X_2} \quad (2)$$

Si nous appelons $f_2(X_2)$ la fonction qui représente $\Delta \bar{H}_2^M$ sur le diagramme enregistré au cours de l'injection, nous voyons que l'on a dans le cas du binaire 1, 2

$$\Delta H^M = \frac{\int_0^{X_2} f_2(X_2) dX_2}{1 + X_2} \quad (3)$$

relation qu'il est facile d'exprimer en fonction de la fraction molaire x_2 .

DEFINITION DE LA "PARITE"

Si nous avons pour représentation de la chaleur d'injection de 2 dans 1 une fonction $f_2(X_2)$, il est aisé de déterminer la fonction $f_1(X_1)$ représentant l'injection de 1 dans 2 en appliquant la relation

$$\Delta H^M = x_1 \bar{\Delta}_1^M + x_2 \Delta \bar{H}_2^M \quad (4)$$

si nous remplaçons les valeurs de ΔH^M par leurs valeurs exprimées en fonction de X_2 la relation devient

$$\int_0^{X_2} f_2(X_2) dX_2 - X_2 f_2(X_2) = f_1\left(\frac{1}{X_2}\right) = f_1(X_1) \quad (5)$$

avec $X_1 = 1/X_2$.

Parité

Nous appellerons "parité" le cas où, à une fonction $f_2(X_2)$ d'injection de 2 dans 1 correspond une fonction $f_1(X_1)$ qui a la même écriture algébrique que $f_2(X_2)$, ne différant de la précédente que par la valeur de ses coefficients. Cette notion de parité est équivalente à la symétrie entre x_1 et x_2 dans la représentation en fonction des fractions molaires.

Pratiquement pour vérifier si une relation analytique $f_2(X_2)$ proposée pour rendre compte d'un mélange répond à cette notion de parité, il est plus facile d'utiliser la relation (5) sous sa forme différentielle

$$X_2^3 f_2'(X_2) = f_1' \left(\frac{1}{X_2} \right) = f_1'(X_1) \quad (6)$$

Dans la suite de l'exposé, nous appellerons "courbe paritaire" toute fonction $f_2(X_2)$ qui vérifie la notion de parité définie ci-dessus et "fonction quelconque" celle qui ne la vérifie pas.

ECRITURE DE QUELQUES RELATIONS ANALYTIQUES DE MELANGE DANS LA REPRESENTATION $f(X)$

Nous transposons ici quelques relations d'enthalpie molaire de mélange dans la représentation que nous venons d'exposer.

Cas de la solution régulière

La représentation en fonction des fractions molaires s'écrit

$$\Delta H^M = ax_1x_2 = ax(1-x) \quad (7)$$

en utilisant la relation (3), on peut déterminer la fonction $f(X)$ qui s'écrit dans ce cas

$$f(X) = \frac{a}{(1+X)^2} \quad (8)$$

Cas de la relation de Van Laar

Si nous faisons une réduction d'abscisse de rapport b sur la relation (8), on obtient une nouvelle fonction de la variable X qui s'écrit

$$f(X) = \frac{a}{(1+bX)^2} \quad (9)$$

Cette relation écrite en fonction des fractions molaires à l'aide de la relation (3) prend la forme

$$\Delta H^M = \frac{ax(1-x)}{1-x+bx} \quad (10)$$

On obtient ainsi la relation de Van Laar [3].

Application à d'autres relations analytiques

La transformation précédente peut s'appliquer à de nombreuses relations analytiques d'enthalpie de mélange. Ainsi la relation de Margules [4]

$$\Delta H^M = x_1 x_2 (ax_1 + cx_2)$$

devient après transformation dans la représentation en fonction de X

$$f(X) = \frac{2aX + c - cX}{(1+X)^3}$$

Une réduction d'abscisse de rapport b donne la nouvelle relation

$$f(X) = \frac{2abX + c - bcX}{(1+bX)^3}$$

Après transformation dans la représentation en fonction des fractions molaires, l'équation prend la forme

$$\Delta H^M = \frac{x_1 x_2 (Px_1 + Qx_2)}{(x_1 + bx_2)^2} \quad (11)$$

dans cette relation les paramètres P et Q sont dépendants des paramètres initiaux a , b et c . Seul le coefficient b se conserve sans transformation. Des études de lissage de courbes ont été faites sur des valeurs de la littérature, mais les résultats ne nous ont pas paru aussi intéressants que ceux obtenus à l'aide de la relation que nous allons proposer.

SOMME PARITAIRE DE FONCTIONS QUELCONQUES

Supposons que l'on représente le début d'une courbe d'injection du corps 2 dans le corps 1 par une fonction quelconque $f_2(X_2)$. Si cette fonction ne vérifie pas la relation (6), elle n'est pas paritaire et la fonction $f_1(X_1)$ [éqn. (5)] représentant l'injection de 1 dans 2 aura une forme analytique différente de $f_2(X_2)$. Toutefois, si l'on adopte pour représentation de l'enthalpie molaire partielle de mélange $\Delta \bar{H}_2^M$ une expression analytique du type $F_2(X_2) = f_2(X_2) + f_1(X_1)$, on obtient une fonction paritaire. En effet les rôles de $f_2(X_2)$ et $f_1(X_1)$ seront permutés dans la transformation de la courbe par la relation (5). Cette nouvelle fonction vérifie également la relation (6) et nous l'appellerons $F_2(X_2)$. On peut établir des relations de ce type avec un grand nombre de fonctions algébriques quelconques.

Dans l'étude qui va suivre, nous nous sommes attaché au cas où $f_2(X_2)$ est

une fonction exponentielle. En effet, diverses observations de diagrammes d'injection ont montré que l'on pouvait représenter le début de cette courbe par la fonction

$$f_2(X_2) = a_2 \exp(-b_2 X_2) + c \quad (12)$$

La courbe $f_1(X_1)$ déterminée en appliquant l'éqn. (5) s'écrit

$$f_1(X_1) = \frac{a_2}{b_2} - \frac{a_2}{b_2} \exp\left(-\frac{b_2}{X_2}\right) - \frac{a_2}{X_2} \exp\left(-\frac{b_2}{X_2}\right) \quad (13)$$

Pour écrire la somme paritaire $F_2(X_2)$, il suffit d'ajouter à la fonction $f_2(X_2)$ [éqn. (12)], une expression analytique semblable à celle donnée par l'éqn. (13). En tenant compte des conditions aux limites [$F_2(X_2) = 0$ pour $X_2 \rightarrow \infty$], on obtient

$$F_2(X_2) = a_2 \exp(-b_2 X_2) + \frac{a_1}{b_1} - \frac{a_1}{b_1} \exp\left(-\frac{b_1}{X_2}\right) - \frac{a_1}{X_2} \exp\left(-\frac{b_1}{X_2}\right) \quad (14)$$

La relation (14) constitue une représentation possible et paritaire pour un diagramme d'injection. L'intégration de cette formule à l'aide de la formule (3) de notre exposé conduit à la relation exprimée en fonction des fractions molaires suivante

$$\Delta H^M = \frac{a_1}{b_1} x_2 - \frac{a_1}{b_1} x_2 \exp\left(-\frac{b_1 x_1}{x_2}\right) + \frac{a_2}{b_2} x_1 - \frac{a_2}{b_2} x_1 \exp\left(-\frac{b_2 x_2}{x_1}\right) \quad (15)$$

De même, il est aisé de déterminer la fonction qui représente l'enthalpie partielle de mélange en remplaçant X_2 et $1/X_2$ par leurs valeurs exprimées en fonction de x_1 et x_2 dans la relation (14), on peut alors écrire

$$\Delta \bar{H}_2^M = a_2 \exp\left(-\frac{b_2 x_2}{x_1}\right) + \frac{a_1}{b_1} - \frac{a_1}{b_1} \exp\left(-\frac{b_1 x_1}{x_2}\right) - a_1 \frac{x_1}{x_2} \exp\left(-\frac{b_1 x_1}{x_2}\right) \quad (16)$$

DISCUSSION

La relation (15) représente la somme de deux fonctions d'exponentielle et nous l'avons représentée graphiquement sur la Fig. 1. Les deux courbes I et II représentent ces deux fonctions et leur somme algébrique III représente l'enthalpie intégrale de mélange. Comme nous le verrons ci-après, il existe des cas où l'un des paramètres a_1 ou a_2 est nul; dans ces conditions la représentation du binaire se réduit à une seule fonction d'exponentielle et la courbe peut se représenter avec seulement deux coefficients.

Comme nous l'avons dit précédemment, il existe une infinité de fonctions susceptibles de donner une somme paritaire. Pratiquement, toute fonction de X qui a une valeur finie pour $X = 0$ et dont l'intégrale entre zéro et l'infini a

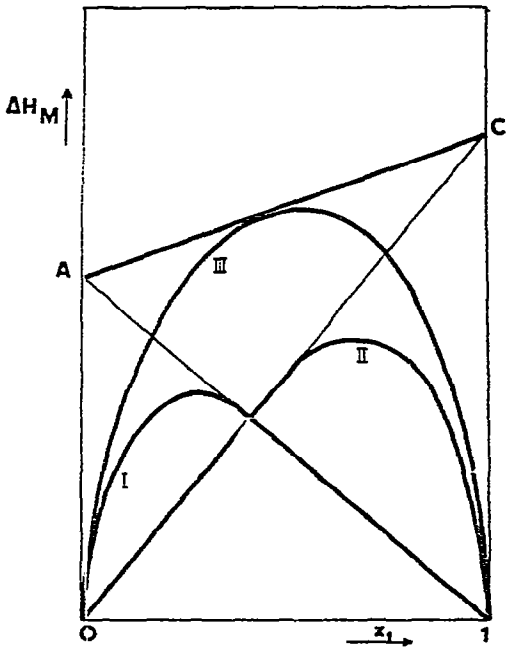


Fig. 1. Décomposition d'une courbe d'enthalpie de mélange en deux fonctions d'exponentielle.

également une valeur finie peut convenir. Dans le cas choisi ici, ce sont respectivement a_2/b_2 et a_1/b_1 qui correspondent à ces valeurs intégrales, valeurs représentées respectivement par les ordonnées du point A et du point C sur la Fig. 1.

RESULTATS

La relation (15) a été lissée sur des valeurs expérimentales en utilisant la méthode des moindres carrés pondérés. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme de régression non linéaire du Centre de Calcul de l'Université de Provence, programme exposé en détail dans le mémoire cité en réf. 5. Les valeurs expérimentales sont toutes extraites de réfs. 6-17.

Nous donnons dans le Tableau I des résultats obtenus avec les valeurs des différents paramètres et l'écart type sur les résidus. La colonne qui suit l'écart type σ_c indique l'écart type σ_r correspondant au lissage par la relation de Redlich-Kister. Enfin l'avant dernière colonne du Tableau I indique le nombre de paramètres utilisés avec cette relation et la dernière colonne renvoie à la référence bibliographique.

TABLEAU I

a_2	b_2	a_1	b_1	a_e	σ_r	N
Système I — constituant 1: eau; constituant 2: tétrahydrofurane - 14187	+ 12,513	+ 6226,1	+ 8,5571	8,5	0,66	7 [6]
Système II — constituant 1: benzène; constituant 2: cyclohexane + 2573,0	+ 3,3451	+ 2344,6	+ 2,5129	0,26	0,19	4 [7]
Système III — constituant 1: oxane; constituant 2: benzène - 834,05	+ 2,7200	- 651,15	+ 2,7782	2,3	2,3	4 [8]
Système IV — constituant 1: furane; constituant 2: benzène + 263,69	+ 6,3755	+ 244,39	+ 1,6953	0,46	0,50	5 [9]
Système V — constituant 1: dioxane; constituant 2: cyclohexane + 4942,3	+ 2,7647	+ 5675,8	+ 3,6305	9,3	7,7	5 [10]
Système VI — constituant 1: pipéridine; constituant 2: benzène + 1481,5	+ 10,728	+ 1844,8	+ 1,6502	7,7	9,0	4 [11]
Système VII — constituant 1: 1-butanol; constituant 2: méthanol + 333,64	+ 0,80031	+ 588,02	+ 10,565	0,42	0,31	5 [12]
Système VIII — constituant 1: tétraline; constituant 2: <i>n</i> -hexadécane + 2852,8	+ 7,8624	+ 1590,5	+ 1,1371	1,40	2,60	4 [13]
Système IX — constituant 1: trichlorométhane; constituant 2: diéthyléther - 3364,8	+ 2,1918	- 7299,9	+ 1,4139	18,5	15,1	5 [14]
Systèmes à deux coefficients						
Système X — constituant 1: tri- <i>n</i> -dodécylamine; constituant 2: chlorobenzène 0,0000	Indéterminé	+ 6997,2	+ 4,5430	20,0	14,0	4 [15]
Système XI — constituant 1: butanal; constituant 2: cyclohexane 0,0000	Indéterminé	+ 5840,7	+ 2,7007	16,0	7,0	3 [16]
Système XII — constituant 1: tri- <i>n</i> -dodécylamine; constituant 2: benzène + 2638,9	+ 0,26556	0,0000	Indéterminé	37,0	13,0	4 [17]

CONCLUSION

Les résultats du lissage consignés dans le Tableau I semblent intéressants. Il est aisé de constater que les écarts type sur les résidus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus à l'aide de la relation de Redlich-Kister [6] habituellement utilisée. De plus, bien qu'elle paraisse d'un maniement moins commode que la relation précitée, l'approche des différents paramètres est plus aisée et peut se faire par une méthode graphique à partir des diagrammes d'enthalpie de mélange. Une étude plus approfondie qui n'a pas été exposée dans cet article montre que seuls les systèmes très associés comme les alcools normaux avec l'eau donnent des résultats inexacts aux deux extrémités du diagramme—c'est le cas par exemple du *n*-propanol dans l'eau. Toutefois une relation plus complète utilisant quatre fonctions d'exponentielle, soit huit coefficients, peut permettre de représenter les différences qui se manifestent aux extrémités de ces diagrammes binaires.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Mademoiselle E. Neau, de l'Université d'Aix-Marseille II, pour les conseils judicieux qu'elle nous a prodigués lors de la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Leydet, *Thermochim. Acta*, 47 (1981) 141.
- 2 P. Leydet, *C.R. Acad. Sci. Fr., Ser. C*, 265 (1967) 10.
- 3 J.J. Van Laar, *Z. Phys. Chem.*, 72 (1910) 723.
- 4 M. Margules, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. II*, 104.
- 5 R. Romanetti, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Marseille, 1974.
- 6 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1978).
- 7 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1973) 2.
- 8 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1973) 53.
- 9 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1973) 54.
- 10 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1973) 56.
- 11 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1975) 35.
- 12 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1973) 7.
- 13 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1975) 49.
- 14 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1973) 13.
- 15 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1974) 153.
- 16 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1974) 61.
- 17 *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures, Ser. A*, (1974) 152.