

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

**Influence de la température sur les chaleurs
de formation des mélanges binaires ayant pour
constituants le benzène, le cyclohexane
et le tetrachlorure de carbone**

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

RENÉ M. A. NOORDTJIJ

Ingénieur-chimiste diplômé E. I. L.

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1956

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

**Influence de la température sur les chaleurs
de formation des mélanges binaires ayant pour
constituants le benzène, le cyclohexane
et le tetrachlorure de carbone**

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

RENÉ M. A. NOORDTIJ

Ingénieur-chimiste diplômé E.I.L.

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1956

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs Ch. G. Boissonnas, A. Perret et J. Rossel, autorise l'impression de la présente thèse, intitulée «Influence de la température sur les chaleurs de formation des mélanges binaires ayant pour constituants le benzène, le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone», sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 13 juin 1950.

Le Doyen :

D^r *F. Fiala*

Le présent travail a été effectué de janvier 1947 à septembre 1949 au laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur Ch. G. Boissonnas.

Que M. le professeur Ch. G. Boissonnas veuille trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour ses précieux conseils et pour la grande bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner au cours de ce travail.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel.

Tirage à part des Helvetica chimica Acta, Volume XXXVII, fascicule IV, 1954,
et Volume XXXIX, fascicule II, 1956.

Influence de la température sur les chaleurs de formation des mélanges binaires ayant pour constituants le benzène, le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone

Scatchard et coll.¹⁾ ont déterminé avec précision la courbe pression de vapeur – composition pour les systèmes benzène-tétrachlorure de carbone, cyclohexane-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane. De ces mesures, effectuées à 40° et 70°, ils ont déduit la chaleur moyenne de formation des mélanges entre ces deux températures. Plus récemment²⁾ ils ont mesuré calorimétriquement les chaleurs de formation des mêmes mélanges à 20°. D'autre part, plusieurs auteurs ont mesuré par calorimétrie la chaleur de formation d'un ou plusieurs de ces mélanges: *Baud*³⁾ celle des mélanges benzène-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane à 15–20°; *Pahlke*⁴⁾ et *Frahm*⁵⁾ celle du mélange benzène-cyclohexane à 20° et 40°; *Lacher* et coll.⁶⁾ celle des mélanges benzène-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane à 30°; *Boissonnas & Cruchaud*⁷⁾ celle du mélange benzène-tétrachlorure de carbone à 10°, 20°, 30° et 40°; *Kuhn & Massini*⁸⁾ celle du système benzène-cyclohexane à 30°.

Dans leur travail précité, *Boissonnas & Cruchaud*⁷⁾ ont montré que, pour le système benzène-tétrachlorure de carbone, les chaleurs de mélange varient beaucoup avec la température. Nous nous sommes proposé de mesurer, dans le même laboratoire et avec un appareil plus perfectionné, les chaleurs de mélange des systèmes cyclohexane-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane. Comme précédemment⁷⁾, la méthode utilisée consiste à mesurer les chaleurs de dilution des solutions dans l'un ou l'autre des composants purs et à en déduire les chaleurs de formation des mélanges. Les chaleurs de dilution sont, en effet, plus faciles à mesurer que les chaleurs de formation, et sont liées par les équations:

$$\Delta H = N_1 \delta H_1^0 - \delta H_1 = N_2 \delta H_2^0 - \delta H_2 \quad (1)$$

¹⁾ *G. Scatchard, S. E. Wood & J. M. Mochel*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3206 (1939); **62**, 712 (1940); J. phys. Chemistry **43**, 119 (1939).

²⁾ *G. Scatchard, L. B. Ticknor, J. R. Goutas & E. R. McCartney*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3721 (1952).

³⁾ *M. E. Baud*, Bull. Soc. chim. France **17**, 329 (1915).

⁴⁾ *H. Pahlke*, Dissertation, Kiel 1935.

⁵⁾ *H. Frahm*, Dissertation, Würzburg, 1938.

⁶⁾ *J. R. Lacher, W. B. Buck & W. H. Parry*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1752 (1941).

⁷⁾ *Ch. G. Boissonnas & M. Cruchaud*, Helv. **27**, 944 (1944).

⁸⁾ *W. Kuhn & P. Massini*, Helv. **33**, 737 (1950).

où N_1 et N_2 désignent les fractions molaires, δH_1 la chaleur de dilution d'une mole de solution dans une quantité infinie de composant 2 pur, δH_1^0 la chaleur de dilution du composant 1 pur dans le composant 2 pur, δH_2 et δH_2^0 les chaleurs correspondant aux dilutions dans le composant 1, et ΔH la chaleur de formation d'une mole de solution à partir des composants 1 et 2 purs.

Suivant l'équation (1), la chaleur de formation peut être obtenue par deux groupes de mesures indépendantes, portant l'une sur des dilutions dans le composant 1, l'autre sur des dilutions dans le composant 2. La correspondance entre les deux groupes de mesures est un critère de la bonne marche de l'appareil.

Comme précédemment⁷⁾, le calorimètre consiste en deux récipients cylindriques identiques contenant tous deux le solvant (ici 14 cm³). Un fil de constantan relie les deux récipients, ce qui permet la mesure de la différence de température au moyen d'un galvanomètre *Kipp & Zonen* Zo. Le mélange s'effectue dans un des deux récipients par bris d'une petite ampoule de verre contenant 0,1 à 0,7 g de la solution à diluer.

L'agitateur, formé d'un disque de mica monté sur la tige en acier inoxydable qui porte l'ampoule ainsi qu'un corps de chauffe d'étalonnage, a un mouvement de va et vient dont l'amplitude peut être réglée par le jeu de butées placées à l'extérieur du calorimètre. La butée limitant la course vers le bas est montée sur un ressort à boudin, ce qui a pour effet d'améliorer l'agitation.

Le calorimètre est placé dans une boîte cylindrique en laiton, fermée hermétiquement et immergée entièrement dans l'eau d'un thermostat.

Substances utilisées: Cyclohexane technique et cyclohexane pur «*Kahlbaum*», purifiés par cristallisations répétées. Les F. des fractions utilisées sont compris entre 5,9° et 6,3°.

Benzène «*Merck puriss.*» et «*Bakers analysed.*».

Tétrachlorure de carbone «*Siegfried pur.*», chloré à la lumière, neutralisé avec de la soude caustique, lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et fractionné deux fois. Eb. 75,3°/723 mm.

Nous avons comparé les chaleurs de dilution obtenues avec ces produits, avec celles que l'on obtient avec des substances pures de provenance ou de fractions différentes, sans observer d'écarts appréciables sur les résultats.

Résultats.

La reproductibilité des mesures de chaleur de dilution a été évaluée par répétition (5 à 7 fois) de la dilution des composants purs. L'écart quadratique moyen a une valeur relative comprise entre 1 et 2% (voir tableau 1), ce qui conduit à des écarts probables sur les valeurs individuelles de la chaleur de formation ΔH , de l'ordre de 2 à 5% pour les compositions médianes.

Tableau 1.

Chaleurs de dilution des composants purs, corrigées à dilution infinie.

	t °C	δH_1^0	δH_2^0
Benzène (1) - tétrachlorure de carbone (2) . .	30	121,8 ± 0,7	123 ± 2,5
Cyclohexane (1) - tétrachlorure de carbone (2)	15	172,3 ± 0,5	153,3 ± 1,8
	30	174,2 ± 1,2	156,1 ± 1,4
	50	191,1 ± 0,6	190,4 ± 1,3
Benzène (1) - Cyclohexane (2)	15	757 ± 4	847 ± 6
	30	708 ± 5	795 ± 5
	50	678 ± 5	771 ± 5

Nos résultats sont suffisamment précis pour qu'il soit nécessaire d'appliquer une correction tenant compte du fait que la dilution a

lieu dans une quantité finie de solvant. Il a été montré précédemment⁹⁾ que, dans le cas où les chaleurs de dilution des composants purs δH_1^0 et δH_2^0 ne sont pas très différentes l'une de l'autre, il existe entre elles et la chaleur de formation ΔH une relation

$$\Delta H = N_1 N_2 (N_1 \delta H_2^0 + N_2 \delta H_1^0). \quad (2)$$

De (1) et (2) on tire

$$\delta H_2 = N_2 \delta H_2^0 - N_1 N_2 (N_1 \delta H_2^0 + N_2 \delta H_1^0). \quad (3)$$

Remplaçant N_1 par $(1 - N_2)$, on obtient finalement

$$\begin{aligned} \delta H_2 &= N_2^2 (2 \delta H_2^0 - \delta H_1^0) + N_2^3 (\delta H_1^0 - \delta H_2^0) \\ \text{et } \delta H_1 &= N_1^2 (2 \delta H_1^0 - \delta H_2^0) + N_1^3 (\delta H_2^0 - \delta H_1^0). \end{aligned} \quad (4)$$

Pour une solution suffisamment diluée, le dernier terme des équations (4) peut être négligé. Introduisant dans ces dernières équations la valeur non corrigée des chaleurs de dilution des composants purs, δH_1^0 et δH_2^0 , ainsi que la composition de la solution diluée, on obtient la chaleur de dilution d'une mole de solution diluée dans une quantité infinie de solvant. La correction pour une dilution infinie s'obtient alors en multipliant cette dernière valeur par le quotient du nombre de moles de solution diluée et du nombre de moles de solution contenue dans l'ampoule avant dilution. Pour les dilutions correspondant à nos mesures (0,1 à 0,7 g de solution dans 14 cm³ de solvant) la correction peut atteindre 4% de la valeur de la chaleur de dilution.

Voici un exemple de calcul pour le système benzène-cyclohexane à 30°. L'ampoule contient 0,315 g, soit $37,4 \cdot 10^{-4}$ moles de cyclohexane et 0,038 g, soit $4,9 \cdot 10^{-4}$ moles de benzène, soit en tout $42,3 \cdot 10^{-4}$ moles, en une solution de composition $N_2 = 0,885$, où l'indice 2 désigne le cyclohexane. La dilution dans 12,2 g soit $1562 \cdot 10^{-4}$ moles de benzène est accompagnée de l'absorption de 2,62 cal. La chaleur de dilution est donc de $\delta H_2 = 2,62/42,3 \cdot 10^{-4} = 618$ cal/mole de solution. La composition de la solution diluée est caractérisée par $N_2' = 37,4/(4,9 + 1562) = 0,0238$. D'autre part, la moyenne d'une série de mesures de dilution des composants purs a donné $\delta H_1^0 = 698$ cal/mole et $\delta H_2^0 = 786$ cal/mole. Introduisant ces valeurs dans l'équation (4) on trouve $\delta H_2 = 0,47$ cal/mole, chaleur de dilution d'une mole de la solution diluée dans une quantité infinie de ben-

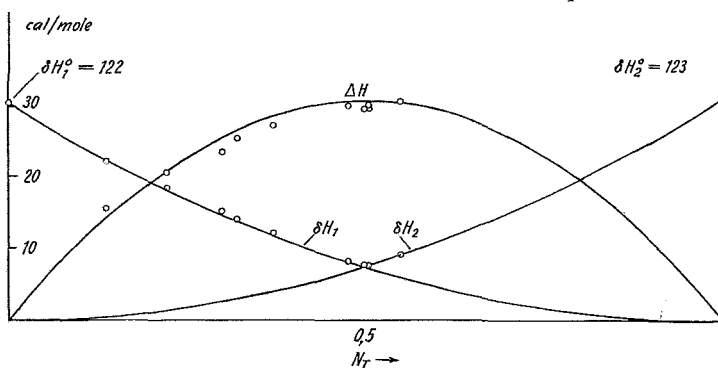


Fig. 1. Système benzène-tétrachlorure de carbone ($B_1 - T_2$).
Chaleur de mélange et chaleurs de dilution à 30°.

⁹⁾ Ch. G. Boissonnas & R. M. A. Noordtzi, Helv. 37, 1060 (1954).

zène pur. Or la dilution d'une mole de la solution contenue dans l'ampoule aurait conduit à $(1562 + 42,3)/42,3 = 37,9$ moles de solution diluée. Ainsi, si la dilution avait pu être conduite « à l'infini », la chaleur absorbée aurait été égale à $\delta H_2 = 618 + 0,47 \cdot 37,9 = 636$ cal/mole, valeur « corrigée pour la dilution infinie ».

Les résultats de nos mesures sont contenus dans les figures 1, 2 et 3, dans lesquelles les chaleurs de mélange (il s'agit d'absorption de chaleur) sont portées en fonction de la fraction molaire du composant 2. Elles contiennent aussi les chaleurs de dilution à 30°, portées à une échelle quatre fois plus petite. Les courbes ont été calculées à partir des équations d'interpolation (2) et (4), dans lesquelles δH_1^0 et δH_2^0 sont remplacés par les valeurs expérimentales contenues dans le tableau 1.

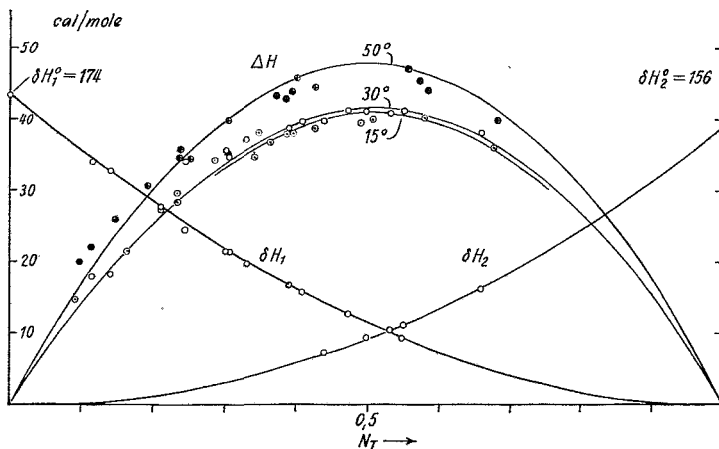


Fig. 2. Système cyclohexane-tétrachlorure de carbone ($C_1 - T_2$).

○ Chaleurs de mélange à 15°, ○ 30° et ⊕ 50° et chaleurs de dilution à 30°.

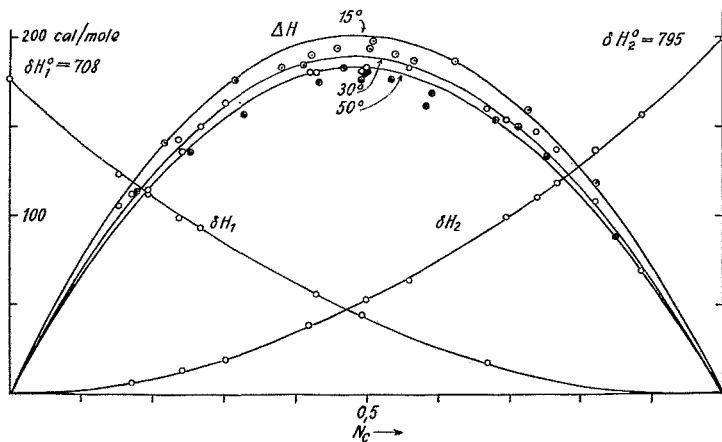


Fig. 3. Système benzène-cyclohexane ($B_1 - C_2$).

○ Chaleurs de mélange à 15°, ○ 30° et ⊕ 50° et chaleurs de dilution à 30°.

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau 2 les données complètes relatives au système benzène (1)-cyclohexane (2) à 30°.

Tableau 2.

Systeme: Benzène (1) - Cyclohexane (2). Mesures à 30°.

Dilution	g_2	g_1	N_2	cal.	corr.	resp. δH_1 et δH_2	ΔH
dans 10,8 g de cyclo- hexane (2)	0	0,262	0	2,34	16	δH_1 : 713	0
	0	0,208	0	1,84	13	703	0
	0	0,131	0	1,18	8	708	0
	0	0,158	0	1,42	9	712	0
	0	0,102	0	0,91	6	703	0
						moy.: 708 \pm 5	
	0,072	0,374	0,151	2,69	19	494	106
	0,100	0,393	0,192	2,75	18	460	112
	0,114	0,341	0,236	2,19	15	397	143
	0,085	0,216	0,267	1,36	9	368	150
	0,260	0,322	0,428	1,54	11	224	180
	0,183	0,175	0,493	0,76	5	177	181
	0,265	0,122	0,668	0,35	2	75	160
dans 12,2 g de benzène (1)	0,127	0,574	0,170	0,190	1,3	δH_2 : 22,8	112
	0,121	0,347	0,243	0,32	1,8	55,6	137
	0,141	0,301	0,303	0,42	2,9	78,2	163
	0,111	0,142	0,420	0,48	3	154	180
	0,243	0,228	0,498	1,20	7	213	183
	0,189	0,139	0,558	1,03	6	261	183
	0,244	0,099	0,695	1,62	10	398	154
	0,310	0,103	0,736	2,13	14	439	147
	0,187	0,053	0,766	1,35	9	472	137
	0,364	0,074	0,821	2,78	19	545	108
	0,315	0,038	0,885	2,62	18	636	68
	0,119	0	1	1,11	8	793	0
	0,063	0	1	0,60	4	798	0
	0,156	0	1	1,46	10	796	0
	0,204	0	1	1,88	12	787	0
0,208	0	1	1,94	13	797	0	
0,175	0	1	1,64	11	799	0	
					moy.: 795 \pm 5		

Les colonnes 1 et 2 donnent, en g, la masse de chacun des deux composants contenus dans l'ampoule, la colonne 3 la fraction molaire correspondante, la colonne 4 le nombre de calories absorbées lors de la rupture de l'ampoule, la colonne 5 la correction de «dilution infinie» en cal/mole, la colonne 6 la chaleur de dilution δH d'une mole de solution corrigée à dilution infinie. Enfin la dernière colonne donne les valeurs de la chaleur de formation ΔH d'une mole de mélange à partir des composants purs, valeurs déduites de la relation (1). La partie supérieure du tableau se rapporte aux dilutions dans le composant 2 pur, la partie inférieure aux dilutions dans le composant 1 pur.

On remarque sur les figures que, par rapport aux courbes d'interpolation, les valeurs expérimentales de la chaleur de formation ΔH paraissent être systématiquement un peu trop faibles pour les compositions médianes et un peu trop élevées aux concentrations extrêmes. Pour le système cyclohexane-tétrachlorure de carbone, certains points se placent même au-dessus de la valeur limite représentée par la tangente à l'origine. Il se pourrait que ceci fût dû au fait que le mélange des deux liquides purs s'effectuerait plus lentement que le mélange d'une solution avec un des composants purs, ce qui aurait pour conséquence des valeurs trop faibles pour δH_1^0 et δH_2^0 . En effet, si les valeurs de δH_1^0 et δH_2^0 contenues dans le tableau 1 sont augmentées de 1% (ce qui élève de 1% la hauteur du maximum de la courbe d'interpolation de ΔH), les points correspondant aux mesures de ΔH se répartissent également de chaque côté des nouvelles courbes d'interpolation.

Discussion des résultats.

Nos résultats sont en général en accord avec ceux qui ont été obtenus, pour des températures voisines, par d'autres auteurs. Nous comparerons ici les valeurs obtenues pour la *chaleur de formation du mélange équimoléculaire*:

Benzène-tétrachlorure de carbone. Les valeurs obtenues par *Scatchard* et coll.²⁾, 28,9 cal/mole à 20° et *Lacher* et coll.⁶⁾, 29 cal/mole à 30°, se rapprochent de la valeur que nous obtenons à 30°, soit 31 cal/mole. En revanche la valeur donnée à cette même température par *Boissonnas & Cruchaud*⁷⁾ soit 27,8 cal/mole semble trop faible, ce qui nous paraît dû à un dispositif d'agitation insuffisant, ainsi qu'à l'absence d'une correction de «dilution infinie».

Cyclohexane-tétrachlorure de carbone. Nos valeurs à 15–30° soit 41 cal/mole sont voisines de celle de *Scatchard* et coll.²⁾ (37,9 cal/mole à 20°). En revanche, notre valeur à 50° soit 48 cal/mole est en désaccord avec les valeurs calculées par *Wood & Gray*¹⁰⁾ à partir des expériences de *Scatchard* et coll.¹⁾, soit à 25°, 40° et 70°, respectivement 38,4, 36,3 et 31,9 cal/mole.

Benzène-cyclohexane. Les valeurs que nous obtenons à 15°, 30° et 50°, soit respectivement 200, 190 et 183 cal/mole, ne sont pas très éloignées de celles de *Baud*³⁾ (188 à 15–20°), *Pahlke*⁴⁾ (192,5 à 20°), *Scatchard* et coll.¹⁾ (198 à 30°), *Lacher* et coll.⁶⁾ (183 à 30°), *Kuhn & Massini*⁸⁾ (198 à 30°) et *Frahm*⁵⁾ (179,5 à 30°). Elles ne contredisent pas les valeurs calculées par *Wood & Austin*¹¹⁾ à partir des mesures de *Scatchard* et coll.¹⁾ (à 30°, 40° et 70°, respectivement 198, 189 et 161 cal/mole).

¹⁰⁾ S. E. Wood & J. A. Gray, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3729 (1952).

¹¹⁾ S. E. Wood & A. E. Austin, J. Amer. chem. Soc. **67**, 480 (1943).

Capacités calorifiques de formation. Les capacités calorifiques de mélange (différence entre la capacité calorifique de la solution et celle des composants purs) peuvent être déduites, pour une température moyenne, des chaleurs de formation par l'équation (2). Le résultat de ce calcul est donné dans la figure 4 pour les mélanges cyclohexane-tétrachlorure de carbone et benzène-cyclohexane. Nous avons porté en abscisse la fraction molaire en cyclohexane et en ordonnée la capacité calorifique de mélange.

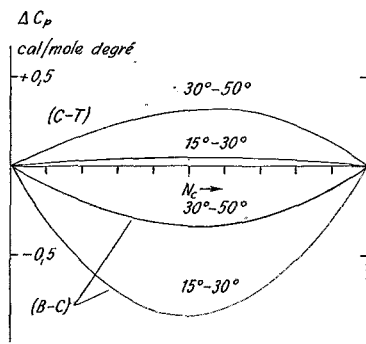


Fig. 4.

Capacité calorifique moyenne de mélange pour les systèmes: cyclohexane-tétrachlorure de carbone (C—T) et benzène-cyclohexane (B—C).

La capacité calorifique de mélange n'avait pas été déterminée jusqu'ici pour le système cyclohexane-tétrachlorure de carbone. Les valeurs que nous obtenons pour le système benzène-cyclohexane sont en accord avec celles qui peuvent être déduites pour une température moyenne entre 20° et 40° des mesures de chaleurs de formation de *Frahm*⁵).

SUMMARY.

The heat of mixing for the three binary systems built up out of Benzene, Cyclohexane and Carbon tetrachloride has been calculated from the heat of solution measured calorimetrically and corrected for "infinite dilution".

The relation established by *Boissonas & Noordtzijs*⁹) for the heat of mixing of liquids consisting of non polar and nearly spherical molecules can be used for the three systems mentioned and gives good values over the whole range of concentrations.

From the heat of mixing obtained at 15°, 30° et 50° C for the two systems Benzene-Cyclohexane and Cyclohexane-Carbon tetrachloride the heat capacity of mixing at 22,5° and 40° C is calculated.

Relation entre la chaleur de formation et la composition des mélanges binaires

La courbe obtenue en portant la chaleur de formation d'une mole d'un mélange binaire en fonction de la composition moléculaire, est parfois symétrique par rapport à la composition équimoléculaire. C'est le cas, par exemple, pour le mélange benzène-bromure d'éthylène (Fig. 1). *Baud*¹⁾ a proposé de représenter les courbes de ce type par l'équation $\Delta H = kN_1N_2$, où k est une constante caractéristique du mélange et où N_1 et N_2 sont les fractions molaires de chacun des deux composants. Une forme équivalente, proposée par *van Laar*, revient à poser que la chaleur de dilution de l'un des composants purs dans la solution est proportionnelle au carré de la fraction molaire de l'autre composant, soit $\bar{H}_1 - H_1^0 = kN_2^2$ et $\bar{H}_2 - H_2^0 = kN_1^2$. Le raisonnement statistique conduit nécessairement à la relation de *Baud* lorsque les deux composants sont distribués «au hasard»²⁾. Toutefois, le plus souvent, les chaleurs de mélange n'obéissent pas à l'équation de *Baud*, les courbes s'écartant de la condition de symétrie. Nous avons constaté³⁾, en revanche, que l'équation

$$\Delta H = N_1N_2(N_1 \delta H_1^0 + N_2 \delta H_2^0) \quad (1)$$

où δH_1^0 est la chaleur de dilution d'une mole du composant 1 dans une quantité infinie du composant 2 pur, et où δH_2^0 correspond à la dilution du composant 2, semble être vérifiée⁴⁾ pour un grand nombre de mélanges binaires. Nous allons montrer ici que cette expression peut être justifiée statistiquement au moyen d'une hypothèse simple sur l'arrangement des molécules des deux espèces dans le mélange.

Soit une mole d'un mélange binaire contenant N_1 moles du composant 1 et N_2 moles du composant 2. La probabilité pour qu'une molécule d'espèce 1 ait un voisin d'espèce 2 est proportionnelle à N_2 . Le nombre de voisinages d'espèce 1-2 est donc proportionnel à $N_A N_1 N_2$, où N_A est le nombre d'*Avogadro*. De même, le nombre de voisinages 1-1 et 2-2 sera proportionnel, respectivement, à $N_1^2 N_A$ et $N_2^2 N_A$. Soient z_{11} et z_{22} le nombre moyen de voisins de chaque molécule dans les composants purs, z_{12} le nombre moyen de voisins d'une

¹⁾ *E. Baud*, *Bl. 17*, 329 (1915).

²⁾ Voir, par exemple, *J. Frenkel*, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford 1946, p. 347.

³⁾ *Ch. G. Boissonnas*, courte note dans *Chimia* **7**, 232 (1953).

⁴⁾ Il semble que l'équation (1) soit obéie pour autant que la valeur absolue de la différence des chaleurs de dilution des substances pures l'une dans l'autre ne soit pas trop grande.

molécule d'espèce 2 placée dans le composant 1 pur (solution infiniment diluée de 2 dans 1), et z_{21} le nombre moyen de voisins d'une molécule d'espèce 1 placée dans 2 pur. D'une manière générale z_{12} et z_{21} seront différents.

Nous supposons que z_{11} et z_{22} représentent, dans le mélange, la probabilité *a priori* de formation de voisinages de types 1-1 et 2-2. Nous supposons d'autre part que la probabilité *a priori* de formation de voisinages de type 1-2 résulte d'une combinaison de z_{21} et z_{12} , telle que celle-ci tende vers z_{21} (molécule 1 entièrement entourée de molécules 2) lorsque N_1 tend vers zéro, et vers z_{12} lorsque N_2 tend vers zéro. La forme la plus simple que l'on puisse adopter est la combinaison linéaire $N_1 z_{12} + N_2 z_{21}$. Dans ces conditions, le nombre de voisinages de type 1-2 est égal à $N_A N_1 N_2 (N_1 z_{12} + N_2 z_{21})$ et les nombres de voisinages 1-1 et 2-2 sont, respectivement, $(\frac{1}{2}) N_A N_1^2 z_{11}$ et $(\frac{1}{2}) N_A N_2^2 z_{22}$.

Désignons par $-\epsilon_{11}$ et $-\epsilon_{22}$ les énergies de formation d'une interaction entre deux molécules dans les substances pures, et par $-\epsilon_{12}$ l'énergie d'interaction entre deux molécules d'espèce différente. On trouve alors pour l'énergie de formation d'une mole de mélange à partir des composants purs

$$\Delta H = -N_A [N_1 N_2 (N_1 z_{12} + N_2 z_{21}) \epsilon_{12} + (\frac{1}{2}) N_1^2 z_{11} \epsilon_{11} + (\frac{1}{2}) N_2^2 z_{22} \epsilon_{22} - (\frac{1}{2}) N_1 z_{11} \epsilon_{11} - (\frac{1}{2}) N_2 z_{22} \epsilon_{22}]$$

ou, remarquant que $N_1 + N_2 = 1$ et que $N_1 N_2 = N_1 - N_1^2 \approx N_2 - N_2^2$,

$$\Delta H = -N_A N_1 N_2 [(N_1 z_{12} + N_2 z_{21}) \epsilon_{12} - (\frac{1}{2}) z_{11} \epsilon_{11} - (\frac{1}{2}) z_{22} \epsilon_{22}]. \quad (2)$$

La chaleur de dilution d'une mole de composant 2 dans une quantité infinie de composant 1 s'obtient en dérivant ΔH par rapport à N_2 et faisant tendre N_2 vers zéro, soit

$$(d\Delta H/dN_2)_{N_2 \rightarrow 0} = -N_A [z_{12} \epsilon_{12} - (\frac{1}{2}) z_{11} \epsilon_{11} - (\frac{1}{2}) z_{22} \epsilon_{22}] = \delta H_2^0. \quad (3)$$

δH_1^0 est obtenu de la même manière. Des équations (2) et (3) on tire l'équation (1).

En établissant l'équation (2), nous avons supposé implicitement qu'il soit possible de considérer l'énergie d'interaction entre une molécule et l'ensemble de ses voisins comme la somme des interactions entre cette molécule et chacun de ses voisins. Il paraît peu probable que ce cas limite soit jamais entièrement réalisé. En particulier, si on applique au problème qui nous intéresse ici l'hypothèse proposée par Gurney¹⁾ suivant laquelle la fonction de partition d'une molécule entourée de z voisins de l'autre espèce est égale à α^z fois la fonction de partition de cette molécule lorsqu'elle est entourée de voisins de même espèce, on obtient une expression différente de l'équation (2). Cependant si les interactions de type 1-2 dérivent de forces de *van der Waals* exercées également en toutes directions, nous sommes autori-

¹⁾ R. W. Gurney, Introduction to Statistical Mechanics, McGraw-Hill, 1949, p. 136.

sés, à titre provisoire, à supposer que l'énergie d'interaction entre deux voisins ne dépende que de la nature de ces voisins. Une telle supposition est à la base de l'évaluation de l'énergie de formation d'une lacune dans un cristal ou des relations entre énergie de surface et énergie de vaporisation. Pour autant que cette condition soit réalisée, les dissymétries dans les courbes des chaleurs de mélange sont attribuables à des différences entre les nombres de coordination z_{12} et z_{21} . En revanche, d'autres règles devraient être appliquées aux mélanges qui s'écartent beaucoup de cette condition comme, dans un cas extrême, le mélange eau-éthanol.

A titre d'exemple nous choisissons les chaleurs de formation des mélanges de bromure d'éthylène et de diverses substances, mesurées par *Baud*¹⁾ et que nous avons reportées sur la figure 1. Les cercles désignent les valeurs expérimentales de *Baud*. Les courbes en traits pleins ont été obtenues par l'équation (1), en prenant pour les chaleurs de dilution δH_1^0 et δH_2^0 des substances pures l'une dans l'autre

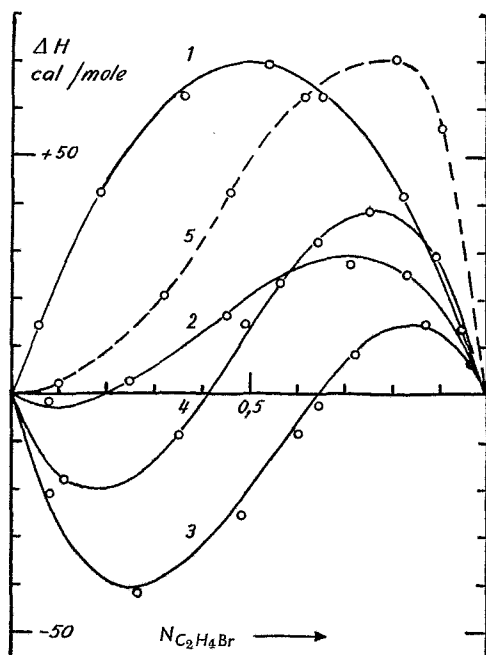


Fig. 1.

1. Benzène-Bromure d'éthylène
2. Toluène-Bromure d'éthylène
3. p-Xylène-Bromure d'éthylène
4. Mésitylène-Bromure d'éthylène
5. p-Cymène-Bromure d'éthylène

¹⁾ *E. Baud*, Bl. 17, 329 (1915).

les valeurs portées dans la table 1. Les chaleurs absorbées (exprimées en calories par mole) sont comptées positivement. Pour les mélanges 1 à 4, l'interpolation peut être considérée comme satisfaisante. En revanche, les valeurs expérimentales obtenues avec le p-cymène ne correspondent pas à l'équation (1). (Sur la figure, la courbe en traits interrompus a été, pour ce système, tracée au jugé; les chiffres 800 et zéro de la table 1 sont les tangentes aux origines de cette courbe.)

Table 1.

(1)	(2)	δH_1^0	δH_2^0	$\delta H_1^0 - \delta H_2^0$	$\frac{z_{12}}{z_{21}}$
1. Benzène - Bromure d'éthylène . .		+280	+280	0	1,000
2. Toluène - Bromure d'éthylène . .		+225	- 55	+280	1,015
3. p-Xylène - Bromure d'éthylène . .		+200	-355	+555	1,030
4. Mésitylène - Bromure d'éthylène . .		+360	-245	+605	1,035
5. p-Cymène - Bromure d'éthylène . .		(+800	0	+800	—)

Ainsi, suivant la discussion qui précède, les systèmes 1 à 4 peuvent être considérés, en première approximation, comme «thermiquement normaux» c'est-à-dire formés de molécules assez peu polaires et assez symétriques pour que leur mélange obéisse à la règle de mélange contenue dans l'équation (2). On peut alors tenter de traduire leur comportement par une différence entre les nombres de coordination z_{12} et z_{21} . Soustrayant l'une de l'autre les deux équations (3) on a

$$\delta H_1^0 - \delta H_2^0 = (z_{12} - z_{21}) N_A \epsilon_{12}.$$

Pour le premier mélange de la figure 1 cette différence est nulle, d'où $z_{12} = z_{21}$. Ce mélange a lieu «au hasard», du point de vue de la configuration. Pour les mélanges suivants, cette différence est positive et, comme les énergies de formation des liaisons sont négatives (dégagement de chaleur), on a $z_{12} > z_{21}$. Divisant maintenant l'une par l'autre les deux équations (3), et remarquant que $(\frac{1}{2})z_{11}\epsilon_{11}$ et $(\frac{1}{2})z_{22}\epsilon_{22}$ représentent les énergies de vaporisation d'une molécule de 1 et de 2 purs (de l'ordre de 9000 calories par mole), on obtient le quotient z_{12}/z_{21} porté dans la dernière colonne de la table 1. Ainsi, le nombre de voisins d'une molécule de bromure d'éthylène placé dans du mésitylène pur serait égal au nombre de voisins d'une molécule de mésitylène placé dans du bromure d'éthylène, multiplié par 1,035.

RÉSUMÉ.

La chaleur de mélange d'une solution binaire peut être représentée en fonction de la composition par une expression simple, lorsque les composants du mélange ne sont ni très polaires, ni fortement asymétriques. On montre que cette expression peut être déduite d'une discussion relative au nombre de voisins de chaque molécule dans le mélange.