

164. Thermodynamique des mélanges liquides binaires Chaleurs de mélange des cycloalcanes

par M. Dias d'Almeida, J. G. Fernandez-Garcia et Ch. G. Boissonnas

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel

(26 VI 70)

Summary. Heats of mixing were measured between 10° and 80° C for all binary systems formed with cycloalcanes C_nH_{2n} , $n = 5, 6, 7, 8$.

Les paraffines saturées et leurs mélanges peuvent être traités comme des mélanges de deux liquides théoriques «CH₂» et «CH₃» [1]. Les cycloalcanes ne seraient de ce point de vue qu'un mélange de «CH₂». Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude systématique sur les chaleurs de formation des mélanges de cycloalcanes liquides entre 10° et 80° C. Cette publication sera complétée prochainement par une deuxième, concernant nos mesures des volumes de mélange et des pressions de vapeur. A notre connaissance, trois mesures de la chaleur de mélange du système cyclohexane-cyclopentane à 25° ont été publiées [2], ainsi qu'une étude sur les chaleurs de mélange du système cyclooctane-cyclopentane à 25° [3]. D'autre part, quelques mesures préliminaires sur les cycloalcanes ont été effectuées dans notre laboratoire [4].

Les systèmes que nous avons étudiés sont les suivants: cyclooctane-cycloheptane à 10°, 20°, 30°, 40°, 60° et 80°, cyclooctane-cyclohexane et cyclooctane-cyclopentane à 10°, 20°, 30° et 40°, et enfin, à 20° seulement, les trois systèmes cycloheptane-cyclohexane, cycloheptane-cyclopentane et cyclohexane-cyclopentane.

Calorimètre. L'appareil conçu par Fernandez-Garcia [5], a subi les modifications suivantes (v. Fig. 1). Son volume a été réduit, les deux liquides totalisant 2 ml. La thermistance est placée dans une cavité repoussée dans la paroi en Pyrex du calorimètre et la résistance de chauffe n'est plus protégée avec de l'Araldite, mais avec un tube de verre très mince, en forme d'hélice, dont les extrémités sont soudées à l'intérieur du calorimètre. Ainsi, le mercure et les cycloalcanes ne sont en contact qu'avec du verre.

Les calorimètres, placés chacun dans un vase Dewar muni d'un dispositif de retournement, sont au nombre de quatre. Le thermostat à eau¹⁾ est réglé à $\pm 0,01^\circ$. Le courant passant dans les thermistances est amplifié dans un amplificateur potentiométrique et enregistré sur une bande de papier de 250 mm de largeur²⁾. L'appareil est réglé sur une sensibilité de 1 nA par mm.

Le calorimètre est rempli de mercure, puis les deux liquides sont introduits au moyen de seringues médicales munies de longues aiguilles recourbées. La masse est déterminée par pesée.

Après un séjour de quelques heures dans le thermostat, l'indication de l'enregistreur étant constante, on mélange les deux liquides par retournement. Cinq retournements assurent un mélange suffisamment homogène.

Afin de déduire l'énergie dégagée par l'agitation, nous laissons la température se stabiliser ($\frac{1}{2}$ heure environ) puis effectuons cinq retournements identiques aux précédents. Après une nouvelle stabilisation, on étalonne le calorimètre en introduisant dans la résistance de chauffe une énergie approximativement égale à la chaleur dégagée lors du mélange. Au cas où le mélange donne une absorption de chaleur, l'étalonnage et le retournement sont faits simultanément afin que le déplacement enregistré soit, autant que possible, nul.

¹⁾ Thermostat type GP-S 15/22 et Relais-Box R10 Electronique de MGW LAUDA.

²⁾ Enregistreur Servotrace et amplificateur Amplisplot AGC de SEFRAM S.A., Paris.

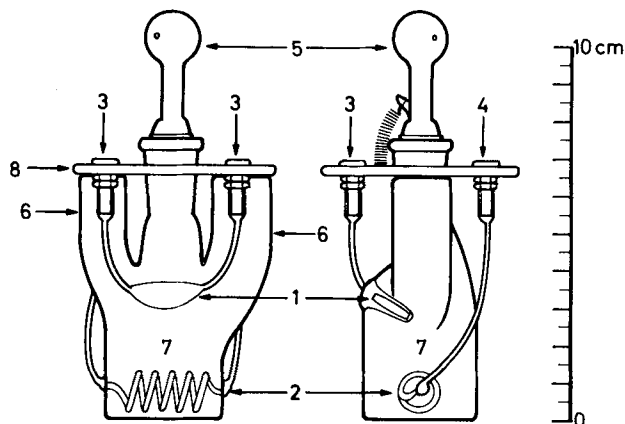


Fig. 1. Calorimètre

1. Thermistance. 2. Résistance de chauffe. 3. Douilles de contact de la thermistance. 4. Douilles de contact de la résistance de chauffe. 5. Bouchon avec chambre de détente. 6. Tubes latéraux dans la partie supérieure desquels sont introduits les deux liquides à mélanger. 7. Corps central. 8. Plaque isolante.

Nous avons vérifié nos calorimètres avec le système souvent étudié hexane-cyclohexane à 25°, en utilisant des produits *Fluka S.A.* «*puriss.*» et la qualité appelée «*substance de référence pour chromatographie en phase gazeuse*» de *Merck S.A.* Le tableau I permet de comparer nos résultats avec ceux de deux autres auteurs. On constate que nos valeurs sont légèrement inférieures (5% environ).

Tableau I. Système hexane-cyclohexane à 25°

x est la fraction molaire du cyclohexane et les ΔH sont donnés en joules/mole

x	$\Delta H^a)$	$\Delta H^b)$	$\Delta H^c)$	x	$\Delta H^a)$	$\Delta H^b)$	$\Delta H^c)$
0,492	202,1 ^{d)}	215,5	215,2	0,501	199,4 ^{e)}	216,6	216,3
0,496	210,4 ^{e)}	216,0	215,6	0,507	200,4 ^{d)}	217,3	217,0
0,499	206,3 ^{d)}	216,4	216,0	0,509	209,2 ^{d)}	217,6	217,3
0,500	200,3 ^{e)}	216,5	216,2	0,513	211,9 ^{d)}	218,0	217,6
0,500	199,2 ^{e)}	216,6	216,2	0,543	217,8 ^{d)}	220,4	220,1

a) Nos valeurs expérimentales.

b) Valeurs interpolées de *McGlashan & Stoekli* [6].

c) Valeurs interpolées de *Marsh & Stokes* [7].

d) *Fluka*.

e) *Merck*.

Résultats. Toutes nos mesures ont été faites avec des produits *Fluka* «*purum*», d'une pureté supérieure à 99%.

Nous avons appliqué la méthode des moindres carrés à l'équation empirique $\Delta H = x_1 x_2 [A + B(x_2 - x_1) + C(x_2 - x_1)^2 + \dots]$, en utilisant deux et trois constantes. Les résultats de cette interpolation sont peu satisfaisants, le nombre de mesures n'étant pas suffisant pour l'application de cette méthode.

Nous avons alors procédé par approximations successives jusqu'à trouver la meilleure courbe passant par les points expérimentaux. D'où les valeurs des constantes

Tableau II. *Système cyclooctane-cycloheptane*
x: fraction molaire en cyclooctane; ΔH : en joules/mole

10°		20°		30°		40°		60°		80°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,263	-4,6	0,229	-3,9	0,350	-5,4	0,306	+0,5	0,472	0	0,473	+3,0
0,310	-8,8	0,236	-2,1	0,426	-0,6	0,355	0	0,476	0	0,474	+4,7
0,332	-4,1	0,274	-3,4	0,439	-5,6	0,419	-3,1			0,475	+3,4
0,361	-8,5	0,281	-4,4	0,478	0	0,445	-1,6				
0,406	-6,0	0,328	-2,4	0,501	-2,9	0,475	-3,1				
0,447	-5,7	0,373	-5,3	0,527	-1,3	0,499	0				
0,484	-11,8	0,377	-5,9	0,539	-6,6	0,526	-1,9				
0,510	-7,0	0,418	-3,1	0,577	-1,5	0,629	-0,3				
0,565	-6,3	0,445	-6,2								
0,611	-3,5	0,475	-4,6								
		0,527	-3,5								
		0,577	-4,5								
		0,684	-3,1								
		0,732	-2,1								
		0,783	-2,0								

Tableau III. *Système cyclooctane-cyclohexane*
x: fraction molaire en cyclooctane; ΔH : en joules/mole

10°		20°		30°		40°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,241	-16,3	0,253	-9,4	0,170	-4,3	0,170	-1,0
0,285	-17,7	0,303	-9,6	0,212	-3,4	0,258	-1,1
0,380	-19,4	0,346	-6,3	0,297	-0,9	0,303	-0,9
0,509	-11,6	0,396	-5,0	0,347	-0,7	0,393	+7,4
0,448	-14,2	0,449	-3,6	0,391	-0,7	0,442	+12,7
0,481	-10,7	0,498	-1,4	0,432	+4,0	0,446	+7,1
0,496	-12,3	0,545	-2,4	0,500	+8,3	0,487	+15,8
0,545	-3,7	0,599	+3,1	0,541	+9,6	0,549	+19,3
0,599	-3,5	0,655	+8,5	0,602	+9,6	0,599	+15,5
0,696	0	0,711	+7,7	0,650	+11,4	0,709	+17,7
0,750	+3,3	0,762	+7,6	0,742	+14,3		
		0,820	+6,8	0,824	+13,4		

Tableau IV. *Système cyclooctane-cyclopentane*
x: fraction molaire en cyclooctane; ΔH : en joules/mole

10°		20°		30°		40°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,230	-24,5	0,193	-23,6	0,144	-25,1	0,364	-56,6
0,321	-25,1	0,234	-25,9	0,212	-34,6	0,412	-53,2
0,363	-26,0	0,273	-29,9	0,241	-35,9	0,465	-54,4
0,408	-27,3	0,320	-33,5	0,345	-43,6	0,492	-52,4
0,416	-27,8	0,374	-40,3	0,388	-45,6	0,492	-51,1
0,438	-27,7	0,415	-36,1	0,466	-43,2	0,512	-48,9
0,462	-26,2	0,463	-32,8	0,491	-43,3	0,566	-41,8
0,492	-25,0	0,515	-34,0	0,514	-41,6	0,622	-32,9
0,512	-22,9	0,569	-25,4	0,543	-40,9		
0,545	-22,0	0,621	-25,7	0,572	-37,3		
0,620	-16,9	0,679	-21,2	0,591	-32,7		
0,689	-15,7	0,749	-16,6				

Tableau V.
x: fraction molaire; ΔH : en joules/mole

<i>Cycloheptane-cyclohexane</i> <i>x</i> : en cycloheptane 20°		<i>Cycloheptane-cyclopentane</i> <i>x</i> : en cycloheptane 20°		<i>Cyclohexane-cyclopentane</i> <i>x</i> : en cyclohexane 20°	
<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH	<i>x</i>	ΔH
0,193	+1,4	0,484	-2,7	0,162	+ 7,8
0,238	+1,4	0,496	-1,1	0,204	+14,5
0,481	+6,5	0,497	0	0,487	+24,4
0,483	+6,6	0,498	-1,2	0,496	+24,7
0,485	+7,3			0,498	+27,4
0,487	+6,1			0,503	+26,3
0,744	+8,1			0,712	+28,3
0,801	+9,1			0,768	+23,3

Tableau VI. Valeurs des constantes *A*, *B*, *C*

	<i>C</i> ₈ - <i>C</i> ₇			<i>C</i> ₈ - <i>C</i> ₆			<i>C</i> ₈ - <i>C</i> ₅		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
10°	-26	-24	+40	-43	-116	+21	-100	-90	-50
20°	-18	-17	+31	-6	-86	+5	-132	-85	+74
30°	-12	-10	+22	+27	-93	-2	-169	-122	+81
40°	-7	-5	+13	+59	-101	-10	-204	-157	+88
60°	+2	+5	+1						
80°	+14	+16	-15						

	<i>C</i> ₇ - <i>C</i> ₆			<i>C</i> ₇ - <i>C</i> ₅			<i>C</i> ₆ - <i>C</i> ₅		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
20°	+28	-42	+10	-6	-10	+10	+104	-57	+10

A, *B* et *C* de l'équation $\Delta H = x_1 x_2 [A + B(x_2 - x_1) + C(x_2 - x_1)^2]$. Ces valeurs sont portées sur le tableau VI.

Les courbes correspondantes, ainsi que les points expérimentaux, sont représentés sur les figures 2 à 5.

Pour les *n*-alcane [8] et alcane ramifiés [9], la chaleur de mélange diminue lorsque la température augmente. Pour les cycloalcane, la chaleur de mélange diminue avec l'élévation de la température pour le système *C*₈-*C*₅, mais elle augmente pour les systèmes *C*₈-*C*₆ et *C*₈-*C*₇. Les énergies internes étant souvent très différentes des enthalpies de mélange, il sera nécessaire d'utiliser les volumes de mélange avant de pouvoir tirer des conclusions de ces résultats.

Dans une publication précédente [9], il avait été montré que les chaleurs de mélange sont, pour toute composition, linéaires en fonction du logarithme de la pression de vapeur du composant le plus volatil. La même corrélation est constatée pour les cycloalcane, ce qui permet d'obtenir les valeurs des constantes *A*, *B* et *C*, donc des chaleurs de mélange, pour toute température.

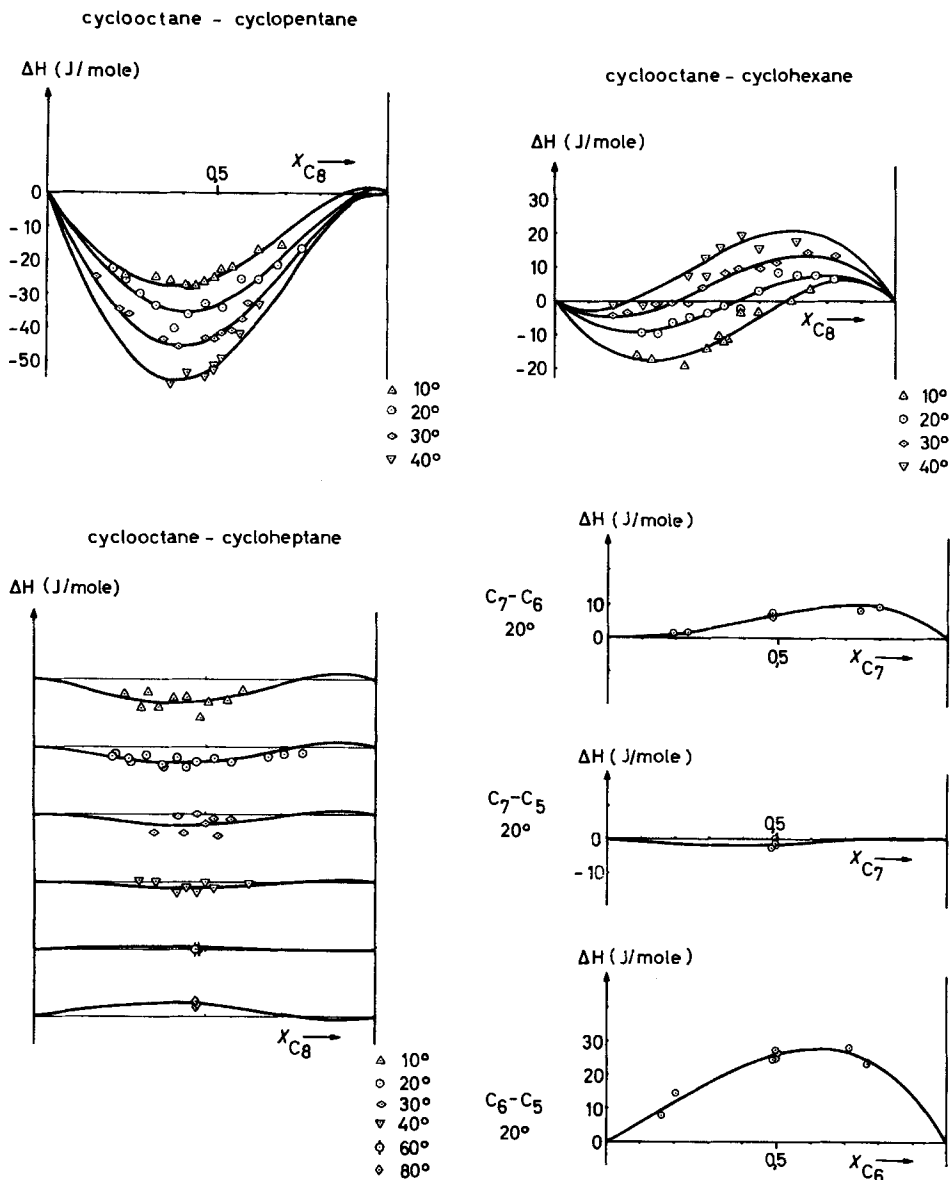


Fig. 2 à 5. Meilleures courbes passant par les points expérimentaux

Le cyclooctane fond à 13,5°. Comme il persiste à l'état liquide à 10°, en surfusion, nous avons mesuré aussi, à cette température, ses chaleurs de mélange avec les trois autres cycloalcanes. Nous avons constaté que les valeurs obtenues s'écartent un peu de celles qui résultent de l'extrapolation à 10°. Nous attribuons cette déviation au fait que le cyclooctane était en surfusion. Les produits saturés d'air ou dégazéifiés donnent les mêmes valeurs des chaleurs de mélange.

Par un calcul de propagation des erreurs, nous évaluons l'écart sur la fraction molaire à $\pm 0,003$ et l'écart sur la chaleur de formation du mélange à $\pm 2,5$ joules/mole.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *H. F. Stoeckli, J. G. Fernandez-Garcia & Ch. G. Boissonnas*, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 3044 (1966); *J. G. Fernandez-Garcia, F. Stoeckli & Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **49**, 1983 (1966); *J. N. Bronsted & J. Koefoed*, *Kgl. danske Vidensk. Selsk.* **22** (n° 17) (1946).
- [2] *Englert-Chwoles* (1955), cité par *J. Timmermans*, «The Physico-Chemical Constants of Binary Systems», Vol. I, p. 101, Interscience 1959.
- [3] *R. H. Stokes, K. N. Marsh & R. P. Tomlins*, *J. chem. Thermodynamics* **1**, 377 (1969).
- [4] *J.-J. Miserez*, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel 1968.
- [5] *J. G. Fernandez-Garcia & Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **49**, 854 (1966).
- [6] *M. L. McGlashan & H. F. Stoeckli*, *J. chem. Thermodynamics* **1**, 589 (1969).
- [7] *K. N. Marsh & R. H. Stokes*, *J. chem. Thermodynamics* **1**, 223 (1969).
- [8] *J. A. Friend, J. A. Larkin, A. Maroudas & M. L. McGlashan*, *Nature* **198**, 683 (1963); *Th. Hollerman*, *Physica* **31**, 49 (1965).
- [9] *J. G. Fernandez-Garcia & Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **50**, 1059 (1967).

165. Applications of "Artificial Intelligence" for Chemical Inference, VI¹⁾

Approach to a General Method of Interpreting Low Resolution Mass Spectra with a Computer

by **Armand Buchs²⁾**, **Allan B. Delfino³⁾**, **A. M. Duffield**, **Carl Djerassi**,
B. G. Buchanan, **E. A. Feigenbaum** and **J. Lederberg**

Contribution from the Departments of Chemistry, Computer Science and Genetics,
Stanford University, Stanford, California 94305, USA

(15. VI. 70)

Résumé. Le programme connu sous le nom de «Heuristic DENDRAL» est maintenant capable d'interpréter d'une manière absolument automatique les spectres de masse à basse résolution de n'importe quel composé de formule élémentaire $C_n H_{2n+v} X$ ($X = O, S$ ou N , $v =$ valence de X). La possibilité de faire usage de spectres de RMN. pour faciliter l'interprétation a été retenue. Il n'est plus nécessaire de fournir au programme la formule élémentaire du composé dont on veut déterminer la structure. Les données théoriques concernant la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire sont créées par le programme lui-même. A aucun moment le chimiste n'a besoin de fournir d'autres données que le spectre de masse et, s'il le désire, le spectre de RMN. L'efficacité du programme a été mise à l'épreuve avec 210 spectres de masse. La structure correcte apparaît toujours dans la réponse. Les résultats reportés dans les tableaux 2, 3 et 4 montrent que le nombre d'isomères qui sont compatibles avec la réponse donnée par le programme représente une très importante réduction du nombre total d'isomères qui sont *a priori* des candidats possibles.

Previous publications have described the results of heuristic computer programming for the interpretation of low resolution mass spectra of ethers [2] and amines [3]. These two classes of compounds are part of the general heteroatomic class $C_n H_{2n+v} X$

¹⁾ For Part V see reference [1].

²⁾ On leave of absence from the University of Geneva, Switzerland.

³⁾ Present address: *Allen-Babcock Computing*, Palo Alto, California 94303.