

ESTIMATION DES ENTHALPIES DE VAPORISATION DES COMPOSES ORGANIQUES LIQUIDES. PARTIE 1. APPLICATIONS AUX ALCANES, CYCLOALCANES, ALCENES, HYDROCARBURES BENZENIQUES, ALCOOLS, ALCANES THIOLS, CHLORO ET BROMOALCANES, NITRILES, ESTERS, ACIDES ET ALDEHYDES

M. DUCROS, J.F. GRUSON et H. SANNIER

Groupe de Recherche en Combustion et Thermochimie, Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées. Centre de l'Yvette — Chemin de la Humière. 91120 Palaiseau (France)

(Reçu le 26 juin 1979)

ABSTRACT

Development of the method used by Benson's group for estimating enthalpies of vaporization permits calculation of the enthalpies of formation of the following classes of organic compound in the liquid phase: alkanes, cycloalkanes, alkenes, chloro- and bromoalkanes, alcohols, acids, aldehydes, esters, nitriles, aromatic hydrocarbons, and mercaptans. For high polarity molecules, some correction terms must be introduced into the calculation.

RESUME

L'extension de la méthode des groupes de Benson à l'estimation des enthalpies de vaporisation permet de calculer les enthalpies de formation en phase liquide des composés organiques. Certains termes correctifs doivent être introduits dans le cas où les calculs sont appliqués à des molécules présentant une polarité élevée.

INTRODUCTION

En considérant que la chimie organique représente plusieurs millions de composés et que les données thermodynamiques connues concernent seulement quelques milliers d'entre-eux, on comprend l'effort tenté depuis de nombreuses années pour la mise au point de méthodes d'estimation des grandeurs thermodynamiques.

En 1932, Parks et Huffman [1] ont montré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir des paramètres liés aux structures moléculaires. Depuis divers auteurs [2–4] ont proposé plusieurs méthodes d'estimation le plus souvent appliquées au calcul des propriétés thermochimiques en phase gazeuse, telles que les enthalpies de formation [$\Delta H_f^0(g)$], les capacités calorifiques [$C_p^0(g)$] et les entropies [$\Delta S^0(g)$], ainsi, un programme de calcul sur ordinateur a été réalisé pour l'utilisation de la méthode des contributions de groupe de Benson [3,5].

En vue de compléter ce programme de calcul nous avons envisagé de définir les valeurs numériques des groupes de Benson permettant une estimation des enthalpies de vaporisation des molécules liquides organiques. La première partie de cette étude concerne essentiellement les composés organiques aliphatiques à l'exception de quelques cyclanes et hydrocarbures benzéniques.

METHODES D'ESTIMATION

La plus simple de ces méthodes est représentée par la règle de Trouton qui résulte de l'observation que le quotient de l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition ($\Delta H_{v, T_{eb}}$) par la température d'ébullition (T_{eb}) elle-même, est constant. On en déduit alors

$$\Delta H_{v, T_{eb}} = 0,021 \times T_{eb} \quad (1)$$

(enthalpie de vaporisation étant exprimée en kcal mole⁻¹)

Cette relation se trouve fréquemment mise en défaut, particulièrement dans le cas des liquides associés et ceux possédant une température d'ébullition élevée. L'équation de Trouton fut modifiée par Klages [32], puis par Fishtine [6] et plus récemment par Wadsö [7]; ces auteurs proposèrent des formules plus évoluées, mais là encore difficilement généralisables.

Lorsque la pression critique (P_c), la température critique (T_c) et la température d'ébullition (T_{eb}) sont connues, l'enthalpie de vaporisation ($\Delta H_{v, T_{eb}}$) peut être calculée à partir des équations de Gliacalone ou de Klein—Fishtine ou de Riedel—Plank—Miller; les résultats sont au mieux à 1,7%. Si les températures critiques ne sont pas disponibles, elles peuvent être estimées à partir des relations établies par Ambrose [8].

Les deux types de méthodes mentionnées précédemment présentent l'inconvénient de fournir l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition du composé étudié. Pour obtenir cette grandeur à 298,15 K il convient d'appliquer la relation

$$\Delta H_v^0 = \Delta H_{v, T_{eb}}^0 + \int_{T_{eb}}^{298,15} [C_p^0(g) - C_p^0(l)] dt \quad (2)$$

Si, dans le domaine de température de 298,15 K à T_{eb} , le terme $C_p^0(g) - C_p^0(l)$ reste constant, l'expression (2) peut s'écrire sous la forme

$$\Delta H_v^0 = \Delta H_{v, T_{eb}}^0 + (298,15 - T_{eb})[C_p^0(g) - C_p^0(l)] \quad (3)$$

Un dernier type de méthode d'estimation des enthalpies de vaporisation utilise des paramètres structuraux moléculaires.

L'étude des données expérimentales montre que l'enthalpie de vaporisation varie linéairement avec le nombre d'atomes de carbone d'une série homologue de composés. L'incrément du groupe méthylène prend une valeur comprise entre 1,15 et 1,20 kcal comme nous avons pu le vérifier dans les cas des alcanes linéaires et des alcanes linéaires monosubstitués du type RCH_2X , dans lesquels $X = OH, Cl, Br, CO_2CH_3, OH, SH$. Ce type de variations n'est valable qu'à partir d'une structure hydrocarbonée minimale, 3 à 4 atomes

de carbone en général, et il apparaît que ce seuil croît avec la polarité du groupement fonctionnel. Les données expérimentales exactes sont encore en nombre insuffisant pour vérifier ce fait sur tous les types de molécules.

En ce qui concerne les composés contenant une chaîne hydrocarbonée ramifiée, une estimation de l'enthalpie de vaporisation peut être obtenue à partir de l'équation de Greenshields et Rossini [9] qui résulte des corrélations établies par Wiener [10] et Platt [11].

Le premier schéma utilisant les termes d'énergie de liaison pour l'estimation des enthalpies de vaporisation a été proposé par Laidler, Lovering et coll. [2,12,13]. Les résultats obtenus apparaissent satisfaisants pour les hydrocarbures, mais des écarts importants sont observés lors de son application à d'autres groupements fonctionnels de la chimie organique. Cependant, Cox et Pilcher [14] font remarquer qu'à la lumière des récentes données expérimentales, la révision de quelques paramètres pourrait améliorer la méthode.

Les auteurs cités précédemment ont montré, dans leur ouvrage, l'identité entre les groupes de Benson et les paramètres de Laidler; par ailleurs nous disposons sur ordinateur d'un programme de calcul (programme CHETAH) basé sur la méthode de groupes. Ces deux faits nous ont incités à développer cette dernière méthode pour l'estimation des enthalpies de vaporisation. Il devenait alors possible de compléter le programme de calcul et d'accéder ainsi aux enthalpies de formation des composés organiques liquides, données importantes en thermodynamique et en cinétique chimique.

La méthode de groupe de Benson a déjà été appliquée avec succès par Shaw [15] et Benson lui-même [16] au calcul des chaleurs spécifiques molaires des composés organiques liquides.

Tous les résultats numériques sont calculés en utilisant le tableau des poids atomiques de 1975 [33] en prenant: $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4,1840 \text{ J}$.

RESULTATS

Alcanes et alcènes

Les données utilisées pour les calculs des paramètres de groupes relatifs aux alcanes et aux alcènes sont toutes issues de l'ouvrage de Cox et Pilcher [14] à l'exception de six d'entre elles qui correspondent à la publication de Morawetz [18].

Un calcul préliminaire montre que la valeur du terme $\text{C}-(\text{C})_4$ est voisine de zéro (environ: 0,06) et que la moyenne des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées se trouve supérieure à la valeur de ce groupe. En conséquence en prendra $\text{C}-(\text{C})_4 = 0,00$ ce qui rejoint la proposition faite par Laidler, Lovering and coll. [2,12,13], lesquels établissaient que la contribution d'une liaison C—C est nulle dans le calcul de l'enthalpie de vaporisation.

Les valeurs de groupe ci-dessous résultent d'une optimisation sur ordinateur à partir de la méthode des moindres carrés: $\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3 = 1,35$; $\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2 = 1,19$; $\text{C}-(\text{C})_3(\text{H}) = 0,72$.

L'application des données ci-dessus aux alcanes cycliques permet de défi-

TABLEAU 1
Enthalpies de vaporisation des alcanes

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%$ ^c
	Litt. ^a	Calc.		
C-C-C-C	$5,02 \pm 0,02$	5,08	-0,6	1,2
$\begin{array}{c} \text{C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$4,61 \pm 0,02$	4,77	-0,16	3,4
C-(C) ₃ -C	$6,39 \pm 0,05$	6,27	0,12	1,9
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$6,03 \pm 0,05$	5,96	0,07	1,2
C-(C) ₄ -C	$7,54 \pm 0,01$	7,46	0,08	1,1
$\begin{array}{c} \text{C-C-(C)}_2\text{-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$7,14 \pm 0,01$	7,15	-0,01	0,1
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$7,24 \pm 0,01$	7,15	0,13	1,8
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$6,96 \pm 0,01$	6,84	0,12	1,8
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$6,62 \pm 0,01$	6,59	0,03	0,5
C-(C) ₅ -C	$8,74 \pm 0,01$	8,65	0,09	1,0
$\begin{array}{c} \text{C-C-(C)}_3\text{-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,33 \pm 0,05$	8,34	-0,01	0,1
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-(C)}_2\text{-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,39 \pm 0,05$	8,34	0,05	0,6
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,42 \pm 0,01$	8,34	0,08	1,0
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$7,75 \pm 0,01$	7,78	-0,03	0,3
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$8,18 \pm 0,01$	8,03	0,15	1,9
$\begin{array}{c} \text{C-C-C-C-C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	$7,86 \pm 0,01$	8,03	-0,17	2,1
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-C-C-C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$7,89 \pm 0,01$	7,78	0,11	1,4

TABLEAU 1 (suite)

Composés	ΔH_V^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$7,66 \pm 0,01$	7,47	0,19	2,5
$\text{C}-(\text{C})_6-\text{C}$	$9,92 \pm 0,01$	9,84	0,08	0,8
$\begin{array}{c} \text{C}-(\text{C})_4-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$9,48 \pm 0,01$	9,53	-0,05	0,5
$\begin{array}{c} \text{C}-(\text{C})_3-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$9,52 \pm 0,01$	9,53	-0,01	0,1
$\begin{array}{c} \text{C}-(\text{C})_2-\text{C}-(\text{C})_2-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$9,48 \pm 0,01$	9,53	-0,05	0,5
$\begin{array}{c} \text{C}-(\text{C})_2-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$9,48 \pm 0,01$	9,53	-0,05	0,5
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-(\text{C})_3-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,91 \pm 0,01$	8,97	-0,06	0,7
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{C})_2-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$9,27 \pm 0,01$	9,22	0,05	0,5
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$9,03 \pm 0,01$	9,22	-0,19	2,1
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-(\text{C})_2-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$9,05 \pm 0,01$	9,22	-0,17	1,8
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$9,32 \pm 0,01$	9,22	0,10	1,1
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$9,21 \pm 0,01$	9,22	-0,01	0,1
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{C})_2-\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,97 \pm 0,01$	8,97	0,0	0,0
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$9,08 \pm 0,01$	8,97	0,11	1,2

TABLEAU 1 (suite)

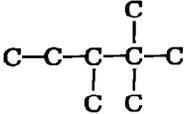
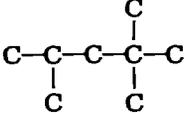
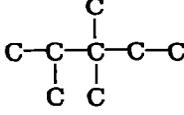
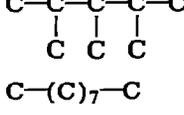
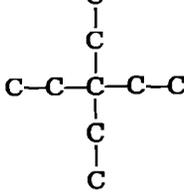
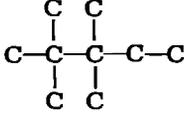
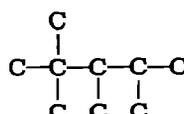
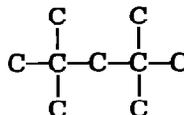
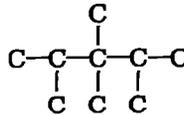
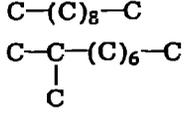
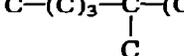
Composés	ΔH_V^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
	$8,82 \pm 0,01$	8,66	0,12	1,8
	$8,40 \pm 0,01$	8,66	-0,26	3,0
	$8,90 \pm 0,01$	8,66	0,24	2,8
	$9,01 \pm 0,01$	8,91	0,10	1,1
$C-(C)_7-C$	$11,10 \pm 0,01$	11,03	0,07	0,6
	$10,41 \pm 0,1 (E)$	10,16	0,25	2,5
	$9,84 \pm 0,1 (E)$	9,29	0,55	5,9
	$9,76 \pm 0,1 (E)$	9,54	0,22	2,3
	$9,12 \pm 0,1 (E)$	9,29	-0,17	1,8
	$10,00 \pm 0,1 (E)$	9,54	0,46	4,8
$C-(C)_8-C$	$12,28 \pm 0,01$	12,22	0,06	0,5
	$11,92 \pm 0,1 (E)$	11,91	0,01	0,1
	$11,78 \pm 0,1 (E)$	11,91	-0,13	1,1

TABLEAU 1 (suite)

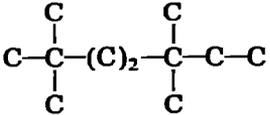
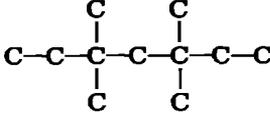
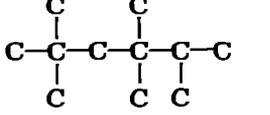
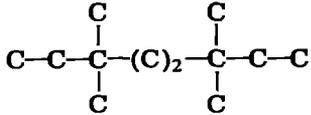
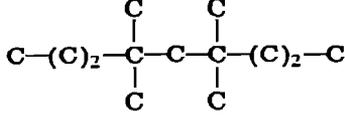
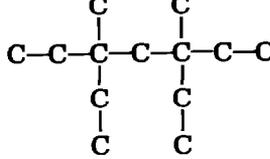
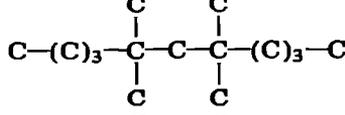
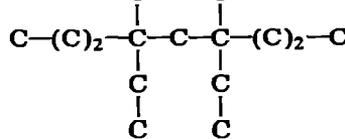
Composés	ΔH_f°		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
C-(C) ₉ -C	13,46 ± 0,05 (E)	13,41	0,05	0,4
	11,66 ± 0,15 (E)	11,67	-0,01	0,1
	11,71 ± 0,15 (E)	11,67	0,04	0,3
	11,48 ± 0,15 (E)	11,36	0,12	1,1
C-(C) ₁₀ -C	14,65 ± 0,06	14,60	0,05	0,3
	13,06 ± 0,15 (E)	12,86	0,2	1,6
C-(C) ₁₁ -C	15,86 ± 0,02 [18]	15,79	0,07	0,4
	13,82 ± 0,15 (E)	14,05	-0,23	1,6
	14,16 ± 0,15 (E)	14,05	0,11	0,8
C-(C) ₁₂ -C	16,99 ± 0,08 [18]	16,98	0,01	0,1
	15,98 ± 0,15 (E)	16,43	0,45	2,7
	16,15 ± 0,15 (E)	16,43	-0,27	1,7
C-(C) ₁₃ -C	18,21 ± 0,07 [18]	18,17	0,04	0,2
C-(C) ₁₄ -C	19,45 ± 0,08 [18]	19,36	0,09	0,5
C-(C) ₁₅ -C	20,56 ± 0,2 [18]	20,55	0,01	0,1

TABLEAU 1 (suite)

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
$\begin{array}{c} \text{C}-(\text{C})_3-\text{C}-(\text{C})_{16}-\text{C} \\ \\ (\text{C})_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	30,1 ± 0,2 (E)	30,95	-0,85	2,8
$\begin{array}{c} \text{C}-(\text{C})_9-\text{C}-(\text{C})_{10}-\text{C} \\ \\ (\text{C})_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	29,3 ± 0,2 (E)	30,95	-1,65	5,3
Cyclopentane	6,85 ± 0,01 [14]	6,61	0,24	3,6
CH ₃ -cyclopentane	7,58 ± 0,01 [14]	7,49	0,09	1,2
CH ₃ CH ₂ -cyclopentane	8,72 ± 0,05 [14]	8,68	0,04	0,5
CH ₃ (CH ₂) ₂ -cyclopentane	9,82 ± 0,01 [14]	9,87	-0,05	0,5
1, 2-diCH ₃ -cyclopentane	<i>cis</i> 8,55 ± 0,05 [14] <i>trans</i> 8,26 ± 0,05 [14]	8,37	-0,11	1,3
1, 3-diCH ₃ -cyclopentane	<i>cis</i> 8,18 ± 0,05 [14] <i>trans</i> 8,25 ± 0,05 [14]	8,37	-0,12	1,4
1, 1-diCH ₃ -cyclopentane	8,08 ± 0,05 [14]	8,12	-0,04	0,5
Cyclohexane	7,90 ± 0,01 [14]	7,59	0,31	4,1
CH ₃ -cyclohexane	8,45 ± 0,01 [14]	8,47	-0,02	0,2
CH ₃ CH ₂ -cyclohexane	9,67 ± 0,01 [14]	9,66	0,01	0,1
1, 1-diCH ₃ -cyclohexane	9,05 ± 0,05 [14]	9,10	-0,05	0,5
1, 2-diCH ₃ -cyclohexane	<i>cis</i> 9,49 ± 0,01 [14] <i>trans</i> 9,17 ± 0,01 [14]	9,35	-0,18	1,9
1, 3-diCH ₃ -cyclohexane	<i>cis</i> 9,14 ± 0,01 [14] <i>trans</i> 9,37 ± 0,01 [14]	9,35	0,02	0,2

^a (E) indique que la valeur a été estimée à l'aide d'une formule empirique (équations de Trouton, de Wadsö).

^b Δ représente la valeur expérimentale moins la valeur calculée.

^c $\Delta\% = 100|\Delta|/\text{valeur calculée}$.

nir un terme correctif dû à la non planarité de la molécule: correction pour le cycle cyclopentane = 0,66; correction pour le cycle cyclohexane = 0,45.

Par analogie avec l'hypothèse de Benson [17] on pose: $\text{C}-(\text{C}_d)(\text{H})_3 \equiv \text{C}-(\text{C})(\text{H})_3 = 1,35$ et comme précédemment on prend: $\text{C}-(\text{C}_d)(\text{C})_3 = 0$.

Un traitement identique appliqué aux alcènes conduit aux valeurs suivantes: $\text{C}_d-(\text{C}_d)(\text{H})_2 = 1,15$; $\text{C}_d-(\text{C}_d)(\text{C})(\text{H}) = 1,22$; $\text{C}_d-(\text{C}_d)(\text{C})_2 = 1,15$; $\text{C}_d-(\text{C}_d)_2(\text{H}) = 1,49$; $\text{C}_d-(\text{C}_d)_2(\text{C}) = 1,27$; $\text{C}-(\text{C}_d)(\text{C})_2(\text{H}) = 0,62$; $\text{C}_d-(\text{C}_d)_2 = 1,84$; $\text{C}-(\text{C}_d)(\text{C})(\text{H})_2 = 1,21$.

Dans les Tableaux 1 et 2 figurent respectivement les enthalpies de vaporisation des alcanes et des alcènes.

TABLEAU 2
Enthalpies de vaporisation des alcènes

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta \zeta^c$
	Litt. ^a	Calc.		
<chem>C=C=C-C</chem>	$5,56 \pm 0,01$	5,56	0	0
<chem>C=C-C=C</chem>	$5,27 \pm 0,01$	5,28	-0,01	0,2
<chem>C=C-C-C</chem>	$4,92 \pm 0,02$	4,93	-0,01	0,2
<chem>C-C=C-C</chem> <i>cis</i>	$5,40 \pm 0,02$			
<chem>C-C=C-C</chem> <i>trans</i>	$5,16 \pm 0,02$	5,14	0,02	0,4
<chem>C=C-C</chem> C	$4,92 \pm 0,03$	5,00	-0,08	1,6
<chem>C=C-C=C</chem> C	$6,40 \pm 0,06$	6,41	-0,01	0,2
<chem>C=C-C-C-C</chem>	$6,09 \pm 0,03$	6,12	-0,03	0,5
<chem>C-C=C-C-C</chem> <i>cis</i>	$6,41 \pm 0,03$			
<chem>C-C=C-C-C</chem> <i>trans</i>	$6,38 \pm 0,03$	6,35	0,02	0,5
<chem>C=C-C-C</chem> C	$6,18 \pm 0,01$	6,21	-0,03	0,5
<chem>C=C-C-C</chem> C	$5,70 \pm 0,03$	5,69	0,01	0,2
<chem>C-C=C-C</chem> C	$6,47 \pm 0,01$	6,42	0,05	0,8
<chem>C=C-C-C-C-C</chem>	$7,34 \pm 0,05$	7,31	0,03	0,4
<chem>C-C=C-C-C-C</chem> <i>cis</i>	$7,54 \pm 0,05$			
<chem>C-C=C-C-C-C</chem> <i>trans</i>	$7,56 \pm 0,05$	7,54	0,02	0,3
<chem>C-C-C=C-C-C</chem> <i>cis</i>	$7,49 \pm 0,05$			
<chem>C-C-C=C-C-C</chem> <i>trans</i>	$7,56 \pm 0,05$	7,56	0	0
<chem>C=C-C-C-C</chem> C	$7,31 \pm 0,05$	7,40	-0,09	1,2
<chem>C=C-C-C-C</chem> C	$6,85 \pm 0,05$	6,88	-0,03	0,4
<chem>C-C=C-C-C</chem> C	$7,57 \pm 0,05$	7,63	-0,06	0,8
<chem>C-C=C-C-C</chem> <i>cis</i>	$7,69 \pm 0,05$			
<chem>C-C=C-C-C</chem> <i>trans</i>	$7,51 \pm 0,05$	7,63	-0,12	1,6
<chem>C-C=C-C-C</chem> <i>cis</i>	$7,06 \pm 0,05$			
<chem>C-C=C-C-C</chem> <i>trans</i>	$7,18 \pm 0,05$	7,11	0,07	1,0
<chem>C=C-C-C</chem> C C	$7,43 \pm 0,05$	7,42	0,01	0,1
<chem>C=C-C-C</chem> C C	$6,99 \pm 0,05$	6,97	0,02	0,3

TABLEAU 2 (suite)

Composés	ΔH_f^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$6,38 \pm 0,04$	6,42	-0,04	0,6
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$7,80 \pm 0,01$	7,70	0,10	1,3
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-(\text{C})_3-\text{C} \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,52 \pm 0,04$ $8,20 \pm 0,2 \text{ (E)}$	8,50 8,19	0,2 0,01	0,2 0,1
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{cis} \\ \text{trans} \end{array}$	$8,73 \pm 0,05$ $8,58 \pm 0,05$	8,84	-0,26	2,9
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$7,93 \pm 0,05$	8,28	-0,35	4,2
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$7,47 \pm 0,05$	7,63	-0,16	2,1
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$8,22 \pm 0,05$	8,39	-0,17	2,0
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{cis} \\ \text{trans} \end{array}$	$7,81 \pm 0,05$ $7,87 \pm 0,05$	7,84	0,03	0,4
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,25 \pm 0,05$	8,18	0,07	0,9
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$7,70 \pm 0,05$	7,70	0	0
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-(\text{C})_4-\text{C}$	$9,70 \pm 0,05$	9,69	0,01	0,1
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{cis} \\ \text{trans} \end{array}$	$8,88 \pm 0,05$ $8,91 \pm 0,05$	9,05	-0,14	1,6
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$8,98 \pm 0,04$	9,35	-0,37	4,0

Tableau 2 (suite)

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^{c \text{ †}}$
	Litt. ^a	Calc.		
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$8,55 \pm 0,04$	8,91	-0,36	4,0
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$8,96 \pm 0,04$	9,12	-0,16	1,8

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

Hydrocarbures benzéniques

En ce qui concerne les hydrocarbures benzéniques on considèrera comme précédemment et par définition $\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3 \equiv \text{C}-(\text{C}_b)(\text{H})_3 = 1,35$ et $\text{C}-(\text{C}_b)(\text{C})_3 = 0,00$.

A partir de l'enthalpie de vaporisation du benzène on déduit que $\text{C}_b-(\text{C}_b)_2(\text{H}) = 1,35$.

Par ailleurs les hydrocarbures benzéniques substitués par une chaîne alkyls conduisent aux valeurs suivantes: $\text{C}_b-(\text{C}_b)_2(\text{C}) = 0,98$; $\text{C}-(\text{C}_b)(\text{C})(\text{H})_2 = 1,02$; $\text{C}-(\text{C}_b)(\text{C})_2(\text{H}) = 0,23$.

Par ailleurs lorsque deux substituants se trouvent en position *ortho* ou *méta* on appliquera respectivement une correction égale à 0,35 ou 0,12.

Le Tableau 3 rassemble les données de la littérature et les valeurs calculées pour l'enthalpie de vaporisation.

Alcools et glycols

On prendra par définition $\text{C}-(\text{O})(\text{H})_3 \equiv \text{C}-(\text{C})(\text{H})_3 = 1,35$, ce qui permet de calculer à partir de l'enthalpie de vaporisation du méthanol $\text{O}-(\text{C})(\text{H}) = 7,60$.

Les valeurs expérimentales des enthalpies de vaporisation des alcools primaires normaux de $\text{C} = 2$ à $\text{C} = 10$ ainsi que celles de $\text{C} = 12$ et $\text{C} = 14$ conduisent, en utilisant la valeur précédente, à $\text{C}-(\text{C})(\text{O})(\text{H})_2 = 1,10$.

En ce qui concerne les alcools secondaires, la valeur du groupe $\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})(\text{O})$ est déduite de celle obtenue à partir des données relatives au propanol-2 et au butanol-2, $\text{C}-(\text{C})_2(\text{O})(\text{H}) = 0,47$.

Le méthyl-2 propanol-2 est le seul alcool tertiaire pour lequel nous avons trouvé une valeur expérimentale par détermination directe de son enthalpie de vaporisation d'où $\text{C}-(\text{C})_3(\text{O}) = -0,43$.

L'application des valeurs de groupe ci-dessus au calcul des enthalpies de vaporisation des glycols conduit à des écarts importants par rapport aux données expérimentales. On remarque alors qu'il est possible de définir deux

TABLEAU 3

Enthalpies de vaporisation des hydrocarbures benzéniques

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%$ ^c
	Litt. [14] ^a	Calc.		
C_6H_6	$8,09 \pm 0,01$	8,09	0,00	0,0
$C_6H_5-CH_3$	$9,08 \pm 0,01$	9,08	0,00	0,0
$C_6H_5-CH_2-CH_3$	$10,10 \pm 0,01$	10,10	0,00	0,0
$C_6H_4, 1-CH_3, 2-CH_3$	$10,38 \pm 0,01$	10,41	-0,03	0,3
$C_6H_4, 1-CH_3, 3-CH_3$	$10,20 \pm 0,01$	10,18	0,02	0,2
$C_6H_4, 1-CH_3, 4-CH_3$	$10,13 \pm 0,01$	10,06	0,07	0,7
$C_6H_4, 1-CH_3, 2-C_2H_5$	$11,40 \pm 0,05$	11,43	-0,03	0,3
$C_6H_4, 1-CH_3, 3-C_2H_5$	$11,21 \pm 0,05$	11,20	0,01	0,1
$C_6H_4, 1-CH_3, 4-C_2H_5$	$11,14 \pm 0,05$	11,08	0,06	0,5
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$	$11,05 \pm 0,05$	11,29	-0,24	2,1
$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	$10,79 \pm 0,05$	10,66	0,13	1,2
$C_6H_3, 1-CH_3, 2-CH_3, 3-CH_3$	$11,73 \pm 0,01$	11,74	-0,01	0,1
$C_6H_3, 1-CH_3, 2-CH_3, 4-CH_3$	$11,46 \pm 0,01$	11,51	-0,05	0,4
$C_6H_3, 1-CH_3, 3-CH_3, 5-CH_3$	$11,35 \pm 0,01$	11,40	-0,05	0,4
$C_6H_5-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	$11,98 \pm 0,01$	12,48	0,5	4,0
$C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)_2$	$11,54 \pm 0,03$	12,17	0,63	5,2
$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	$11,72 \pm 0,05$	11,85	0,13	1,1
$C_6H_5-C(CH_3)_3$	$11,50 \pm 0,05$	11,78	0,28	2,4

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

valeurs du groupe O-(C)(H) selon que le carbone porteur du groupe hydroxyle est primaire ou secondaire. Des résultats satisfaisants sont obtenus pour les diols en prenant

$$O(C)_p(H) = 6,96$$

$$O(C)_s(H) = 5,31$$

Les indices p et s indiquent que les atomes de carbone porteur de la fonction hydroxyle sont respectivement primaires ou secondaires.

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 4.

Alcanes thiols

Pour ce type de composés la démarche utilisée pour le calcul des valeurs de groupe est identique à celle mise en oeuvre précédemment pour les alcools. Il vient tout calcul fait: C-(C)(H)₃ ≡ C-(S)(H)₃ = 1,35; S-(C)(H) = 4,34; C-(C)(S)(H)₂ = 0,57; C-(C)₂(S)(H) = -0,03; C-(C)₃(S) = -1,02. Les résultats figurent dans le Tableau 5.

Bromoalcanes

A partir de la série des bromoalcanes normaux on peut calculer pour chacun des termes la valeur du groupe C-(C)(Br)(H)₂. On remarque alors une décroissance hyperbolique en fonction de la chaîne carbonée de la molé-

TABLEAU 4

Enthalpies de vaporisation des alcools et des glycols aliphatiques

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
CH ₃ OH	8,95 ± 0,01 [19]	8,95	0	0
CH ₃ -CH ₂ OH	10,10 ± 0,01 [19]	10,05	0,05	0,5
C-C-CH ₂ OH	11,35 ± 0,01 [19]	11,24	0,11	1,0
C-CH-C OH	10,84 ± 0,01 [19]	10,77	0,07	0,6
C-(C) ₂ -CH ₂ OH	12,51 ± 0,01 [19]	12,43	0,08	0,6
C-C(C)-CH ₂ OH	12,14 ± 0,01 [19]	12,12	0,02	0,2
C-C-CH(OH)-C	11,89 ± 0,01 [19]	11,96	-0,07	0,6
C-C(C)(OH)-C	11,22 ± 0,01 [19]	11,22	0	0
C-(C) ₃ -CH ₂ OH	13,61 ± 0,04 [14]	13,62	-0,01	0,1
C-(C) ₂ -CH(OH)-C	12,56 ± 0,3 (E) [14]	13,15	-0,59	4,5
C-C-CH(OH)-C-C	12,36 ± 0,3 (E) [14]	13,15	-0,79	6,0
C-C-C(C)-CH ₂ OH	13,04 ± 0,3 (E) [14]	13,31	-0,27	2,0
C-C(C)-C-CH ₂ OH	13,15 ± 0,3 (E) [14]	13,31	-0,16	1,2
C-C-C(C)(OH)-C	11,63 ± 0,3 (E) [14]	12,41	-0,78	6,3
C-C(C)-CH(OH)-C	12,27 ± 0,3 (E) [14]	12,84	-0,57	4,4
C-(C) ₄ -CH ₂ OH	14,75 ± 0,05 [20]	14,81	-0,06	0,4
C-(C) ₅ -CH ₂ OH	15,97 ± 0,05 [20]	16,00	-0,03	0,2
C-(C) ₆ -CH ₂ OH	16,96 ± 0,1 [20]	17,19	-0,23	1,3
C-(C) ₇ -CH ₂ OH	18,37 ± 0,18 [20]	18,38	-0,01	0,05
C-(C) ₈ -CH ₂ OH	19,48 ± 0,18 [20]	19,57	-0,09	0,5
C C C-(C) ₃ -C-CH ₂ OH	16,12 ± 0,4 (E) [14]	16,88	-0,76	4,5
C-(C) ₁₀ -CH ₂ OH	21,98 ± 0,14 [20]	21,95	0,03	0,1
C-(C) ₁₂ -CH ₂ OH	24,43 ± 0,55 [20]	24,33	0,10	0,4
Cyclohexanol	14,82 ± 0,07 [14]	14,47	0,35	2,4
Méthyl-2 cyclohexanol	15,1 ± 0,5 [14]	15,35	-0,25	1,6
Méthyl-3 cyclohexanol	15,6 ± 0,5 [14]	15,35	0,25	1,6
Méthyl-4 cyclohexanol	15,8 ± 0,5 [14]	15,35	0,45	2,9
C(OH)-C(OH)	16,2 ± 0,5 [21]	16,12	0,08	0,5
C-C(OH)-C(OH)	15,4 ± 0,5 [21]	15,19	0,21	1,4
C(OH)-C-C(OH)	17,4 ± 0,5 [21]	17,31	0,09	0,5
C-C(OH)-C(OH)-C	14,16 ± 0,5 [14]	14,26	-0,10	0,7
C-C(OH)-C-C(OH)	16,2 ± 0,5 [22]	16,38	-0,18	1,1
C(OH)-C-C-C(OH)	18,3 ± 0,4 [21]	18,5	-0,2	1,1
C(OH)-(C) ₃ -C(OH)	19,7 ± 0,4 [21]	19,69	0,01	0,1
C(OH)-(C) ₄ -C(OH)	19,9 ± 0,4 [21]	20,88	-0,98	4,7
C(OH)-C(OH)-C(OH)	20,51 ± 0,5 [14]	21,90	1,39	6,3

a, b, c: cf. Tableau 1.

cule. Une variation de ce type avait été mentionnée par Stridh et al. [26] dans leur étude sur les enthalpies de vaporisation des alcanes nitriles. Les auteurs suggèrent que cette anomalie résulte du moment dipolaire élevé des nitriles. L'estimation de l'enthalpie de vaporisation en fonction du

TABLEAU 5

Enthalpies de vaporisation des alcanes thiols

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
CH ₃ SH	5,69 ± 0,02 [14]	5,69	0	0
C—CH ₂ —SH	6,53 ± 0,01 [20]	6,26	0,27	4,3
C—C—CH ₂ —SH	7,65 ± 0,02 [20]	7,45	0,20	2,7
C—CH(SH)—C	7,08 ± 0,02 [14]	7,01	0,06	0,8
C—(C) ₂ CH ₂ —SH	8,74 ± 0,02 [20]	8,64	0,10	1,2
C—CH(SH)—C—C	8,13 ± 0,01 [14]	8,20	-0,08	1
C—C(C)—CH ₂ —SH	8,30 ± 0,01 [14]	8,33	-0,03	0,4
(C) ₃ C—SH	7,39 ± 0,05 [14]	7,37	0,02	0,3
C—(C) ₃ —CH ₂ —SH	9,83 ± 0,02 [20]	9,83	0	0
C—C—C(C) ₂ SH	8,54 ± 0,01 [14]	8,56	-0,02	0,2
C—(C) ₄ —CH ₂ —SH	10,94 ± 0,05 [20]	11,02	-0,08	0,7
C—(C) ₅ —CH ₂ —SH	12,09 ± 0,05 [20]	12,21	-0,12	1
C—(C) ₈ —CH ₂ —SH	15,65 ± 0,10 [20]	15,78	-0,13	0,8

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

nombre d'atomes de carbone peut être représentée par une relation où figure un terme correctif lié au volume molaire. Une approche identique nous a permis de définir la valeur du groupe C—(C)(Br)(H)₂ qui peut être mise sous la forme

$$C-(C)(Br)(H)_2 = 4,62 + \gamma_1$$

où

$$\gamma_1 = 4652 \left[\frac{e^{-1,16+3,1/4,7+n}}{94,90 + 14,03n} \right]^2$$

équation dans laquelle n représente le nombre d'atomes de carbone de la molécule à l'exception de celui auquel est rattaché l'hétéroélément; ainsi, pour CH₃(CH₂)₄CH₂Br on prendra $n = 5$.

Le nombre de données expérimentales disponibles ne permet pas de calculer les coefficients γ_1' et γ_1'' se rapportant respectivement aux groupes C—(C)₂(Br)(H) et C—(C)₃(Br). Nous avons donc affecté à la valeur numérique de ces deux groupes le terme correctif γ_1 défini précédemment.

Il vient alors

$$C-(C)_2(Br)(H) = 3,93 + \gamma_1$$

$$C-(C)_3(Br) = 2,96 + \gamma_1$$

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 6.

Chloroalcanes

Une constatation analogue à celle mentionnée lors de l'étude des bromoalcanes conduit là encore à un terme correctif γ_2 lié au groupe C—(C)(Cl)(H)₂

TABLEAU 6
Enthalpies de vaporisation des bromoalcanes

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
C—CH ₂ Br	6,60 ± 0,3 (E) [14]	6,81	-0,21	3,1
C—C—CH ₂ Br	7,63 ± 0,01 [23]	7,72	-0,09	1,2
C—CH(Br)—C	7,21 ± 0,02 [14]	7,19	0,02	0,3
C—(C) ₂ —CH ₂ Br	8,75 ± 0,02 [23]	8,75	0	0
C—CH(Br)—C—C	8,21 ± 0,02 [14]	8,22	-0,01	0,1
(C) ₃ C—Br	7,41 ± 0,2 (E) [14]	7,41	0	0
C—(C) ₃ —CH ₂ Br	9,90 ± 0,01 [23]	9,84	0,06	0,6
C—(C) ₄ —CH ₂ Br	11,02 ± 0,02 [23]	10,97	0,05	0,5
C—(C) ₅ —CH ₂ Br	12,14 ± 0,02 [23]	12,11	0,03	0,2
C—(C) ₆ —CH ₂ Br	13,33 ± 0,06 [23]	13,26	0,07	0,5
C—(C) ₁₀ —CH ₂ Br	17,87 ± 0,09 [23]	17,95	-0,08	0,4
C—(C) ₁₄ —CH ₂ Br	22,56 ± 0,36 [23]	22,68	-0,12	0,5

a, b, c: cf. Tableau 1.

et les valeurs expérimentales de l'enthalpie de vaporisation de trois chloro-2 alcanes permettent alors d'attribuer un terme γ'_2 au groupe C—(C)₂(Cl)(H). Il vient alors

$$C-(C)(Cl)(H)_2 = 3,95 + \gamma_2$$

où

$$\gamma_2 = 2940 \left[\frac{e^{-0,16+0,29/4,5+n}}{50,50 + 14,03n} \right]^2$$

équation dans laquelle n représente le nombre d'atomes de carbone de la molécule à l'exception de celui auquel est rattaché l'hétéroélément, et

$$C-(C)_2(Cl)(H) = 3,00 + \gamma'_2$$

où

$$\gamma'_2 = 6166 \left[\frac{e^{-0,14+0,004/6,5+n}}{64,51 + 14,03n} \right]^2$$

équation dans laquelle n représente le nombre d'atomes de carbone de la molécule à l'exception de ceux du radical CH₃—CHCl—. Ainsi, on considèrera $n = 4$ dans la molécule de chloro-2 hexane de plus C—(C)₃(Cl) = 2,82.

Seules deux valeurs d'enthalpies de vaporisation sont disponibles pour déterminer le groupe C—(C)₃Cl, en conséquence, il est pour l'instant impossible de calculer un terme correctif correspondant.

TABLEAU 7
Enthalpies de vaporisation des chloroalcanes

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
C-CH ₂ Cl	5,91 ± 0,1 [14]	5,87	0,04	0,7
C-C-CH ₂ Cl	6,81 ± 0,05 [23]	6,86	-0,05	0,7
C-CH(Cl)-C	6,50 ± 0,2 [14]	6,46	0,04	0,6
C-(C) ₂ -CH ₂ Cl	8,03 ± 0,01 [23]	7,95	0,08	1,0
C-CH(Cl)-C-C	7,54 ± 0,02 [14]	7,43	0,11	1,5
(C) ₃ CCl	6,93 ± 0,02 [14]	6,87	0,06	0,9
C-(C) ₃ -CH ₂ Cl	9,14 ± 0,01 [23]	9,07	0,07	0,8
(C) ₂ C(Cl)-C-C	8,0 ± 0,2 (E) [14]	8,06	-0,06	0,7
C-C(C)-CH ₂ Cl	7,57 ± 0,02 [14]	7,64	-0,07	0,9
C-(C) ₄ -CH ₂ Cl	10,23 ± 0,01 [23]	10,22	0,01	0,1
C-C(C)-C-CH ₂ Cl	8,8 ± 0,3 (E) [14]	8,76	0,04	0,5
C-CH(Cl)-(C) ₃ -C	9,6 ± 0,3 (E) [14]	9,59	0,01	0,1
C-(C) ₅ -CH ₂ Cl	11,39 ± 0,02 [23]	11,37	0,02	0,2
C-(C) ₆ -CH ₂ Cl	12,53 ± 0,03 [23]	12,54	-0,01	0,1
C-(C) ₁₀ -CH ₂ Cl	17,19 ± 0,08 [23]	17,25	-0,06	0,3
C-(C) ₁₄ -CH ₂ Cl	21,94 ± 0,26 [23]	21,99	-0,05	0,2
C-(C) ₁₆ CH ₂ Cl	23,46 ± 0,22 [24]	24,37	-0,91	3,7

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

Les résultats obtenus pour les monochloroalcanes sont portés dans le Tableau 7.

Nitriles

La variation non linéaire de l'enthalpie de vaporisation des alcanes nitriles normaux en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne, conduit à affecter un terme correctif γ_3 au groupe C-(C)(H)₂(CN). Comme précédemment ce même terme correctif sera appliqué au groupe C-(C)₂(H)(CN) pour la définition duquel on ne possède seulement que deux données expérimentales, il vient donc

$$C-(C)(CN)(H)_2 = 6,00 + \gamma_3$$

$$\gamma_3 = 6060 \left[\frac{e^{-0,16 - 0,50/4,7 + n}}{41,00 + 14,03n} \right]^2$$

équation dans laquelle n représente le nombre d'atomes de carbone de la molécule, à l'exception de celui auquel est rattaché le groupement fonctionnel, pour CH₃-(CH₂)₃-CH₂CN on prendra $n = 4$.

TABLEAU 8

Enthalpies de vaporisation des alcanes nitriles

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
C—CH ₂ —CN	8,61 ± 0,01 [25]	8,57	0,04	0,5
C—C—CH ₂ —CN	9,40 ± 0,02 [25]	9,33	0,07	0,7
(C) ₂ CH—CN	8,87 ± 0,01 [25]	8,81	0,06	0,7
C—(C) ₂ —CH ₂ —CN	10,42 ± 0,02 [25]	10,29	0,13	1,3
(C) ₂ CH—CH ₂ —CN	9,95 ± 0,01 [25]	9,98	-0,03	0,3
C—(C) ₃ —CH ₂ —CN	11,45 ± 0,02 [25]	11,34	0,11	1,0
C—C—CH(C)—CN	9,70 ± 0,01 [25]	9,77	-0,07	0,7
(C) ₃ C—CN	8,93 ± 0,01 [25]	8,93	0	0
C—(C) ₅ —CH ₂ —CN	13,58 ± 0,06 [26]	13,56	0,02	0,1
C—(C) ₇ —CH ₂ —CN	15,98 ± 0,09 [26]	15,85	0,13	0,8
C—(C) ₈ —CH ₂ —CN	17,00 ± 0,03 [26]	17,02	0,02	0,1
C—(C) ₁₁ —CH ₂ —CN	20,38 ± 0,12 [26]	20,53	-0,15	0,7

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

Puis

$$C-(C)_2(CN)(H) = 5,32 + \gamma_3$$

$$C-(C)_3(CN) = 4,32 + \gamma_3$$

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 8.

Esters

Là encore le calcul des valeurs de groupe est identique à celui utilisé dans le cas des alcools. Cependant on ne peut déterminer qu'une valeur globale pour le terme CO—(C)(O) + O—(CO)(C) égale à 4,35. Nous avons donc assigné une valeur arbitraire à l'un d'eux.

Les résultats portés dans le Tableau 9 ont été obtenus à partir des valeurs ci-dessous; C—(C)(H)₃ ≡ C—(O)(H)₃ = 1,35; C—(C)(H)₃ ≡ C—(CO)(H)₃ = 1,35; C—(C)(CO)(H)₂ = 0,71; C—(C)₂(CO)(H) = 0,11; O—(CO)(C) = 2,00 (valeur assignée); CO—(C)(O) = 2,35.

Les termes C—(C)(O)(H)₂, C—(C)₂(O)(H) et C—(C)₃(O) sont ceux définis précédemment pour les alcools.

Acides

Les groupes C(CO)(H)₃; CO—(C)(O); C(C)(CO)(H)₂ et C(C)₂(CO)(H) ont été définis antérieurement à partir des esters. On remarquera que les valeurs des enthalpies de vaporisation données par Cox et Pilcher [14] et reprises par Pedley et Rylance [22] résultent d'estimations par la méthode de Wadsö [28] ou de mesures de pression de vapeur [34], en conséquence l'incertitude affectée aux données disponibles est le plus souvent supérieure à 0,3 kcal mole⁻¹.

TABLEAU 9

Enthalpies de vaporisation des esters

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
CH ₃ -CO ₂ -CH ₃	7,72 ± 0,02 [27]	7,05	0,67	9,5
CH ₃ -CO ₂ -CH ₂ -C	8,47 ± 0,02 [27]	8,15	0,32	3,9
CH ₃ -CO ₂ -CH ₂ -C-C	9,40 ± 0,02 [27]	9,34	0,06	0,6
C-CH ₂ CO ₂ CH ₂ -C	9,35 ± 0,02 [29]	8,86	-0,51	5,8
CH ₃ -CO ₂ -CH(C) ₂	8,89 ± 0,05 [7]	8,87	0,2	0,2
C-(C) ₂ -CH ₂ -CO ₂ CH ₃	10,30 ± 0,01 [7]	10,14	0,16	1,6
CH ₃ -CO ₂ -CH ₂ -(C) ₂ -C	10,42 ± 0,05 [7]	10,53	-0,11	1,0
C-C-CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C	10,04 ± 0,03 [7]	10,05	-0,01	0,1
(C) ₂ CH-CO ₂ -CH ₂ -C	9,52 ± 0,03 [7]	9,61	-0,09	0,9
C-C-CH(C)-CO ₂ -CH ₃	10,0 ± 0,3 (E) [14]	9,70	0,30	3,1
C-C(C)-CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	9,8 ± 0,3 (E) [14]	9,83	-0,03	0,3
CH ₃ -CO ₂ -C(C) ₃	9,09 ± 0,05 [7]	9,32	-0,23	2,5
C-(C) ₃ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	11,48 ± 0,03 [23]	11,33	0,15	1,3
C-C(C)-CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C	10,5 ± 0,3 (E) [14]	10,93	0,43	3,9
C-C-CH(C)-CO ₂ -CH ₂ -C	10,6 ± 0,3 (E) [14]	10,80	-0,20	1,9
C-(C) ₂ -CH ₂ CO ₂ -CH ₂ -C	11,0 ± 0,3 (E) [14]	11,24	-0,24	2,1
C-(C) ₄ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	12,34 ± 0,04 [23]	12,52	-0,18	1,4
C-(C) ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C-C	11,8 ± 0,3 (E) [14]	12,43	-0,63	5,1
C-(C) ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH(C) ₂	11,3 ± 0,3 (E) [14]	11,96	-0,66	5,5
C-(C) ₅ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	13,48 ± 0,12 [23]	13,71	-0,23	1,7
C-(C) ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -(C) ₂ -C	12,7 ± 0,3 (E) [14]	13,62	-0,92	6,7
(C) ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -C(C) ₂	12,3 ± 0,3 (E) [14]	13,31	-1,01	7,6
C-(C) ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH(C)-C-C	12,2 ± 0,3 (E) [14]	13,15	-0,95	7,2
C-(C) ₆ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	14,82 ± 0,1 [23]	14,90	-0,08	0,5
C-(C) ₇ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	15,95 ± 0,13 [23]	16,09	0,14	0,9
C-(C) ₈ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	17,06 ± 0,07 [23]	17,28	0,22	1,3
C-(C) ₉ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	18,44 ± 0,13 [23]	18,47	0,03	0,2
C-(C) ₁₀ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	19,76 ± 0,2 [23]	19,66	0,10	0,5
C-(C) ₁₁ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	20,79 ± 0,22 [23]	20,85	-0,06	0,3
C-(C) ₁₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₃	22,34 ± 0,22 [23]	22,04	0,30	1,4

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

Lorsque les données résultent de mesures de pression de vapeur, elles se rapportent le plus souvent à la transformation:

liquide → vapeur dimère

Nous n'avons fait aucune correction pour tenir compte du passage:

dimère → monomère

En effet, le terme correctif à apporter, se trouve être de l'ordre de grandeur de l'incertitude attachée à la valeur de l'enthalpie de vaporisation. De plus, les enthalpies correspondant à la dissociation dimère → monomère sont estimées à partir des données disponibles pour quelques molécules simples [35] et de ce fait entachées d'une erreur importante.

La valeur du groupe O-(CO)(H) résulte de la moyenne de la valeur cal-

TABLEAU 10
Enthalpies de vaporisation des acides

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
CH ₃ -COOH	12,49 ± 0,1 [14]	12,75	-0,26	2,0
C-CH ₂ -COOH	13,7 ± 0,5 (E) [14]	13,46	0,24	1,8
C-C-CH ₂ -COOH	15,2 ± 0,5 (E) [14]	14,65	0,55	3,7
C- $\underset{\text{C}}{\text{CH}}$ -COOH	12,8 ± 0,7 [34]	14,21	-1,41	9,9
C-(C) ₂ -CH ₂ -COOH	16,56 ± 0,4 (E) [14] 14,9 ± 0,7 [34]	15,84 15,84	0,7 -0,94	4,5 5,9
C-(C) ₃ -CH ₂ -COOH	17,00 ± 0,3 (E) [14] 17,5 ± 0,5 [34]	17,03 17,03	-0,03 0,47	0,2 2,8
C-(C) ₄ -CH ₂ -COOH	18,1 ± 0,3 (E) [14] 17,2 ± 0,4 [34]	18,22 18,22	-0,12 -1,02	0,7 5,6
C-(C) ₂ - $\underset{\text{C}}{\text{CH}}$ -COOH	18,07 ± 0,1 [30]	17,78	0,29	1,6
C-(C) ₅ -CH ₂ -COOH	19,2 ± 0,3 (E) [14] 19,8 ± 0,2 [34]	19,41 19,41	-0,21 0,39	1,1 2,0
C-(C) ₆ -CH ₂ -COOH	19,7 ± 0,1 (E) [14]	20,60	-0,9	4,4

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

culée pour les acides linéaires de C₂ à C₉, O-(CO)(H) = 9,05.

Le Tableau 10 rassemble les données de la littérature et les valeurs calculées pour l'enthalpie de vaporisation des acides.

TABLEAU 11
Enthalpies de vaporisation des aldéhydes aliphatiques

Composés	ΔH_v^0		Δ^b	$\Delta\%^c$
	Litt. ^a	Calc.		
CH ₃ -CHO	6,15 ± 0,13 [14]	6,07	0,8	1,3
C-CH ₂ -CHO	7,17 [31]	6,78	0,39	5,7
C-C-CH ₂ -CHO	8,03 [31]	7,97	+0,06	0,7
(C) ₂ - $\underset{\text{C}}{\text{CH}}$ -CHO	7,71 [31]	7,53	0,18	2,4
C-(C) ₄ -CH ₂ -CHO	11,4 ± 0,3 (E) [14]	11,54	-0,14	1,2
C-(C) ₃ - $\underset{\text{C}}{\text{CH}}$ -CHO	11,70 ± 0,3 (E) [14]	12,29	-0,59	4,8

^a, ^b, ^c: cf. Tableau 1.

TABLEAU 12

Valeurs de groupe pour l'estimation des enthalpies de vaporisation ^a

$C-(C)(H)_3 = 1,35$
$C-(C)_2(H)_2 = 1,19$
$C-(C)_3(H) = 0,72$
$C-(C)_4 = 0,00$
Correction de cycle:
cyclopentane = 0,66
cyclohexane = 0,45
$C-(C_d)(H)_3 = 1,35$
$C-(C_d)(C)(H)_2 = 1,21$
$C-(C_d)(C)_2(H) = 0,62$
$C-(C_d)(C)_3 = 0,00$
$C_d-(C_d)(H)_2 = 1,15$
$C_d-(C_d)(C)(H) = 1,22$
$C_d-(C_d)(C)_2 = 1,15$
$C_d-(C_d)_2(H) = 1,49$
$C_d-(C_d)_2(C) = 1,27$
$C_d-(C_d)_2 = 1,84$
$C-(C_b)(H)_3 = 1,35$
$C-(C_b)(C)(H)_2 = 1,02$
$C-(C_b)(C)_2(H) = 0,23$
$C-(C_b)(C)_3 = 0,00$
$C_b-(C_b)_2(H) = 1,35$
$C_b-(C_b)_2(C) = 0,98$
Correction <i>ortho</i>
substituants non polaires = 0,35
Correction <i>méta</i>
substituants non polaires = 0,12
$C-(O)(H)_3 = 1,35$
$C-(C)(O)(H)_2 = 1,10$
$C-(C)_2(O)(H) = 0,47$
$C-(C)_3(O) = -0,43$
$O-(C)(H) = 7,60$
$O-(C)_p(H) = 6,96$: glycols
$O-(C)_s(H) = 5,31$: glycols
$C-(CO)(H)_3 = 1,35$
$C-(C)(CO)(H)_2 = 0,71$
$C-(C)_2(CO)(H) = 0,11$
$CO-(C)(O) = 2,35$
$O-(C)(CO) = 2,00$
$O-(CO)(H) = 9,05$
$CO-(C)(H) = 4,72$
$C-(S)(H)_3 = 1,35$
$C-(C)(S)(H)_2 = 0,57$
$C-(C)_2(S)(H) = -0,03$
$C-(C)_3(S) = -1,02$
$S-(C)(H) = 4,34$
$C-(C)(Br)(H)_2 = 4,62 + \gamma_1$ ^b
$C-(C)_2(Br)(H) = 3,93 + \gamma_1$
$C-(C)_3(Br) = 2,96 + \gamma_1$
$C-(C)(Cl)(H)_2 = 3,95 + \gamma_2$ ^c
$C-(C)_2(Cl)(H) = 3,00 + \gamma_2'$ ^d
$C-(C)_3(Cl) = 2,82$

Tableau 12 (suite)

$$\text{C}-(\text{C})(\text{CN})(\text{H})_2 = 6,00 + \gamma_3^e$$

$$\text{C}-(\text{C})_2(\text{CN})(\text{H}) = 5,32 + \gamma_3$$

$$\text{C}-(\text{C})_3(\text{CN}) = 4,32$$

^a C_d représente un atome de carbone doublement lié et C_b un atome de carbone benzénique.

$$b \quad \gamma_1 = 4652 \left[\frac{e^{-0,16+3,1/4,7+n}}{94,90 + 14,03n} \right]^2$$

$$c \quad \gamma_2 = 2940 \left[\frac{e^{-0,16+0,29/4,5+n}}{50,50 + 14,03n} \right]^2$$

$$d \quad \gamma_2' = 6166 \left[\frac{e^{-0,14+0,004/6,5+n}}{64,51 + 14,03n} \right]^2$$

$$e \quad \gamma_3 = 6060 \left[\frac{e^{-0,16-0,50/4,7+n}}{41,00 + 14,03n} \right]^2$$

Aldéhydes aliphatiques

En ce qui concerne les aldéhydes, on peut définir la valeur du groupe CO—(C)(H) à partir des molécules pour lesquelles nous avons trouvé des valeurs des enthalpies de vaporisation dans la littérature, CO—(C)(H) = 4,72.

Il convient cependant de remarquer d'une part le petit nombre d'aldéhydes étudiés et d'autre part, qu'à l'exception de l'éthanal, les données résultent de mesures de pression de vapeur ou d'application de la formule empirique de Wadsö [28] il en résulte une incertitude élevée sur la valeur de l'enthalpie de vaporisation.

Dans le Tableau 11 figurent les valeurs des enthalpies calculées et celles de la littérature.

CONCLUSION

La méthode de groupe de Benson proposée à l'origine pour le calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse permet l'estimation des enthalpies de vaporisation d'un certain nombre de composés organiques. Cependant les molécules à moment dipolaire élevé tels que les nitriles et les halogénoalcane nécessitent l'introduction de termes correctifs que nous avons appliqués aux groupes caractérisant les groupements fonctionnels. Ces termes correctifs sont fonction du volume molaire de la molécule considérée et de ce fait, les équations utilisées présentent une certaine analogie avec la formule proposée par Stridh et al. [26] pour l'estimation des enthalpies de vaporisation des alcanenitriles. On trouvera l'ensemble des groupes dans le tableau 12.

Si on admet comme négligeable, une correction inférieure à 0,05 kcal mole⁻¹, on peut prendre alors:

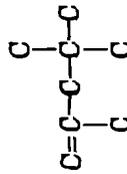
TABLEAU 13

Utilisation des enthalpies de formation en phase gazeuse et de vaporisation calculées pour l'estimation des enthalpies de formation en phase liquide

Composés	$-\Delta H_f^0(g)$		ΔH_v^0		$-\Delta H_f^0(l)$		Calc.	Calc.	Δ
	Litt.	Calc.	Litt.	Calc.	Litt.	Calc.			
<i>Alcane</i> C-C(C)-C	32,41 ± 0,13	32,50	4,61 ± 0,02	4,78	37,02 ± 0,13	37,38			-0,26
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	51,69 ± 0,38	52,53	8,90 ± 0,01	8,66	60,59 ± 0,38	61,19			-0,60
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	56,43 ± 0,45	58,10	10,0 ± 0,1	9,54	66,43 ± 0,42	67,64			-1,21
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	57,67 ± 0,42	58,73	9,84 ± 0,1	9,29	66,51 ± 0,39	68,02			-1,51
$\text{C}-(\text{C})_9-\text{C}-(\text{C})_{10}-\text{C}$ $\begin{array}{c} (\text{C})_3 \\ \\ \text{C} \end{array}$	141,8 ± 1,8	139,36	29,3 ± 0,2	30,95	171,1 ± 1,7	170,31			-0,79
<i>Cycloalcane</i> Cyclopentane	18,44 ± 0,2	18,35	6,85 ± 0,01	6,61	25,29 ± 0,19	24,96			0,33
1, 2-diCH ₃ -cyclopentane <i>trans</i>	32,66 ± 0,3	32,38	8,26 ± 0,05	8,37	40,92 ± 0,29	40,75			0,17
1, 3-diCH ₃ -cyclopentane <i>trans</i>	31,92 ± 0,36	32,38	8,25 ± 0,05	8,37	40,17 ± 0,35	40,75			-0,58
Cyclohexane	29,50 ± 0,15	29,58	7,90 ± 0,01	7,59	37,40 ± 0,15	37,17			0,23
1, 2-diCH ₃ -cyclohexane <i>trans</i>	42,99 ± 0,45	43,92	9,17 ± 0,01	9,35	52,16 ± 0,45	53,27			-1,11

Alcènes

$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	20,03 ± 0,35	19,86	7,93 ± 0,05	8,28	27,96 ± 0,34	28,14	-0,18
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	19,44 ± 0,5	20,01	7,47 ± 0,05	7,63	26,91 ± 0,5	27,64	-0,73
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	21,20 ± 0,3	21,85	8,22 ± 0,05	8,39	29,42 ± 0,28	30,24	-0,82
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	23,97 ± 0,34	24,54	8,98 ± 0,05	9,35	32,95 ± 0,33	33,89	-0,94



	26,37 ± 0,30	27,46	8,55 ± 0,04	8,91	34,92 ± 0,30	36,37	-1,45
--	--------------	-------	-------------	------	--------------	-------	-------

Hydrocarbures benzéniques

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{C})_2-\text{C}$	-1,89 ± 0,19	-2,02	11,05 ± 0,05	11,29	9,16 ± 0,19	9,27	-0,11
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{C})_2$	-0,96 ± 0,26	-0,63	10,79 ± 0,05	10,66	9,83 ± 0,26	10,03	-0,20
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{C})_3-\text{C}$	3,28 ± 0,30	2,91	11,98 ± 0,01	12,48	15,26 ± 0,30	15,39	-0,13
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}(\text{C})_2$	5,14 ± 0,33	5,15	11,54 ± 0,03	12,17	16,68 ± 0,32	17,32	-0,64
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{C})_3$	5,40 ± 0,31	4,92	11,50 ± 0,05	11,78	16,90 ± 0,30	16,70	0,20

Alcools

$\text{C}-\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}-\text{C}$	75,69 ± 0,22	75,14	12,36 ± 0,3	13,15	88,05 ± 0,17	88,29	-0,24
$\text{C}-\text{C}-\text{C}(\text{C})(\text{OH})-\text{C}$	79,07 ± 0,31	79,67	11,63 ± 0,3	12,41	90,70 ± 0,12	92,08	-1,38
$\text{C}-\text{C}(\text{C})_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	87,31 ± 0,56	88,02	16,12 ± 0,4	16,88	103,43 ± 0,4	104,90	-1,47



$\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{C})_4-\text{C}(\text{OH})$	116,31 ± 1,15	111,72	19,9 ± 0,4	20,9	136,21 ± 1,15	132,62	3,59
$\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})$	139,27 ± 0,55	137,04	20,51 ± 0,5	21,90	159,78 ± 0,24	158,94	0,84

TABLEAU 13 (suite)

Composés	$-\Delta H_f^0(g)$		$\Delta H_f^0(l)$		$-\Delta H_f^0(l)$		Calc.	Δ
	Litt.	Calc.	Litt.	Calc.	Litt.	Calc.		
<i>Alcane thiois</i>								
C-CH ₂ -SH	11,03 ± 0,16	11,23	6,53 ± 0,01	6,26	17,53 ± 0,14	17,49	0,04	0,04
C-C-CH ₂ -SH	16,19 ± 0,18	16,16	7,65 ± 0,02	7,45	23,84 ± 0,2	23,61	0,23	0,23
C-(C) ₂ -CH ₂ -SH	21,03 ± 0,31	21,09	8,74 ± 0,02	8,64	29,77 ± 0,33	29,73	0,04	0,04
C-CH(SH)-C-C	23,09 ± 0,2	23,35	8,13 ± 0,01	8,20	31,22 ± 0,2	31,55	-0,33	-0,33
C-(C) _s -CH ₂ -SH	35,79 ± 0,31	35,88	12,09 ± 0,05	12,21	47,88 ± 0,36	48,09	-0,21	-0,21
<i>Chloroalcanes</i>								
C-(C) ₂ -CH ₂ Cl	36,96 ± 0,27	36,56	8,03 ± 0,01	7,95	44,99 ± 0,27	44,51	0,48	0,48
C-CH(Cl)-C-C	38,6 ± 2,0	40,13	7,54 ± 0,02	7,43	46,1 ± 2,0	47,56	-1,46	-1,46
(C) ₃ CCl	43,4 ± 0,6	43,40	6,93 ± 0,02	6,87	50,3 ± 0,6	50,27	0,03	0,03
C-C(C)-CH ₂ Cl	38,1 ± 2,0	38,80	7,57 ± 0,02	7,64	45,7 ± 2,0	46,44	-0,74	-0,74
C-(C) ₁₆ CH ₂ Cl	106,61 ± 0,73	105,58	23,46 ± 0,22	24,37	130,07 ± 0,67	129,95	0,12	0,12
<i>Bromoalcanes</i>								
C-CH ₂ Br	15,20 ± 0,5	15,6	6,60 ± 0,3	6,81	21,8 ± 0,5	22,41	-0,61	-0,61
C-C-CH ₂ Br	20,5 ± 1,0	20,53	7,63 ± 0,01	7,72	28,1 ± 1,0	28,25	-0,15	-0,15
C-(C) ₃ -CH ₂ Br	30,78 ± 0,35	30,39	9,90 ± 0,01	9,84	40,68 ± 0,34	40,23	0,45	0,45
C-(C) ₆ -CH ₂ Br	45,24 ± 0,5	45,18	13,33 ± 0,06	13,26	58,57 ± 0,54	58,44	0,13	0,13
C-(C) ₁₄ -CH ₂ Br		84,62	22,56 ± 0,36	22,68		107,30		

<i>Nitriles</i>									
$(C)_2-CH-CN$	-5,40	8,87 ± 0,01	8,81	2,91 ± 0,2	3,41	-0,50			
$C-(C)_2-CH_2CN$	-2,14	10,42 ± 0,02	10,29	7,93 ± 0,4	7,85	0,08			
$C-(C)_3-CH_2CN$	2,49	11,45 ± 0,02	11,34		13,83				
$C-C-CH(C)-CN$	-0,47	9,70 ± 0,01	9,77		9,30				
$C-(C)_7-CH_2CN$	22,21	15,98 ± 0,09	15,85	37,86	38,06	-0,20			
<i>Esters</i>									
$CH_3-CO_2-CH_3$	97,99 ± 0,2	7,72 ± 0,02	7,05	106,55 ± 0,2	105,65	-0,90			
$C-CH_2-CO_2-CH_2-C$	110,80 ± 0,17	9,35 ± 0,02	8,86	120,15 ± 0,17	120,76	-0,61			
$C-(C)_2-CH_2-CO_2-CH_2-(C)_2-C$	133,9 ± 0,5	12,7 ± 0,3	13,62	146,6 ± 0,4	145,24	1,36			
$C-(C)_2-CH_2-CO_2-CH_2-C(C)_2$	135,9 ± 0,9	12,3 ± 0,3	13,31	148,2 ± 0,8	147,17	1,03			
$C-(C)_2-CH_2-CO_2-CH(C)-C-C$	137,0 ± 0,5	12,2 ± 0,3	13,15	149,2 ± 0,4	149,14	0,06			
<i>Acides</i>									
CH_3COOH	103,26 ± 0,12	12,49 ± 0,1	12,75	115,75 ± 0,07	116,15	-0,40			
$C-CH_2COOH$	108,4 ± 0,5	13,7 ± 0,5	13,46	122,07 ± 0,08	122,06	0,01			
$C-C-CH_2COOH$	112,4 ± 0,6	15,2 ± 0,5	14,65	127,59 ± 0,16	128,18	-0,59			
$C-(C)_2-CH_2COOH$	117,15 ± 0,45	16,56 ± 0,4	15,84	133,71 ± 0,18	134,30	-0,59			
$C-(C)_6-CH_2COOH$	137,98 ± 0,5	19,70 ± 0,1	20,60	157,68 ± 0,48	158,78	-1,10			
<i>Aldehydes</i>									
CH_3CHO	39,73 ± 0,12	6,15 ± 0,13	6,07	45,88 ± 0,13	45,37	0,51			
$C-CH_2-CHO$	45,37	7,17	6,78	52,64 ± 0,22	51,28	1,26			
$(C)_2CH-CHO$	51,20	7,71	7,53	52,79 ± 0,19	58,73	1,06			
$C-(C)_4-CH_2-CHO$	63,1 ± 1,0	11,4 ± 0,3	11,54	74,5 ± 0,9	75,76	-1,26			
$C-(C)_3-CH-CHO$	71,60 ± 0,46	11,70 ± 0,3	12,29	83,30 ± 0,38	83,21	0,09			

$$\begin{array}{l}
 \text{C—(C)(Br)(H)}_2 = 4,62 \\
 \text{C—(C)}_2\text{(Br)(H)} = 3,93 \\
 \text{C—(C)}_3\text{(Br)} = 2,96
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array}} \right\} \text{ pour } n > 15$$

$$\begin{array}{l}
 \text{C—(C)(Cl)(H)}_2 = 3,95 \\
 \text{C—(C)}_2\text{(Cl)(H)} = 3,00
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{pour } n > 12 \\ \text{pour } n > 17 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{C—(C)(CN)(H)}_2 = 6,00 \\
 \text{C—(C)}_2\text{(CN)(H)} = 5,32 \\
 \text{C—(C)}_3\text{(CN)} = 4,32
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array}} \right\} \text{ pour } n > 18$$

En ce qui concerne les aldéhydes et les acides, le petit nombre de données expérimentales disponibles présente un inconvénient majeur à la détermination des valeurs des groupes O—(CO)(H) et CO—(C)(H) avec une exactitude satisfaisante.

Dans le Tableau 13, nous avons considéré les cinq composés de chaque série conduisant au plus mauvais résultat sur ΔH_f^0 calculée. Nous avons déterminé $\Delta H_f^0(\text{g})$ (col. 2) par la méthode de groupe de Benson et déduit $\Delta H_f^0(\text{l})$ (col. 6).

Dans une étude sur les enthalpies de formation en phase gazeuse des dérivés benzéniques, Cox [36] considère comme acceptable un écart maximal de $2,4 \text{ kcal mole}^{-1}$ entre les valeurs expérimentales et estimées. La dernière colonne du Tableau 13 montre que les valeurs de $\Delta H_f^0(\text{l})$ calculées n'excèdent pas cette marge de tolérance généralement admise par les auteurs. Une exception cependant, l'hexane-1,6 diol qui présente un écart de $3,59 \text{ kcal mole}^{-1}$. On notera cependant, pour ce composé, une incertitude anormalement élevée attachée à la valeur expérimentale de l'enthalpie de formation en phase liquide et de plus, une différence importante entre les enthalpies de formation en phase gazeuse, expérimentale et calculée.

Efin, on remarquera que pour 20 composés sur les 60 figurant dans le Tableau 13, les écarts des enthalpies de formation en phase liquide expérimentales et calculées, sont inférieurs à l'incertitude donnée sur la valeur expérimentale elle-même.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur S.W. Benson pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et le Docteur J.D. Cox pour les conseils et les encouragements qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.S. Parks et H.M. Huffmann, *Free Energies of Some Organic Compounds*, American Chemical Society, monograph no. 60, The Chemical Catalog Co., New York, 1932.
- 2 K.J. Laidler, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 626.
- 3 S.W. Benson et J.H. Buss, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 546.
- 4 T.L. Allen, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1039.

- 5 S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, E.H. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw et R. Walsh, *Chem. Rev.*, 60 (1969) 279.
- 6 S.H. Fishtine, *Ind. Eng. Chem.*, 55 (1963) 20; 55 (1963) 49; 55 (1963) 47.
- 7 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 544.
- 8 D. Ambrose, *Correlation and Estimation of Vapour—Liquid Critical Properties: I. Critical Temperatures of Organic Compounds*, N.P.L. Report 92, Sept. 1978.
- 9 J.B. Greenshields et F.D. Rossini, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 271.
- 10 H. Wiener, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 766; *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2636; *J. Phys. Chem.*, 52 (1948) 1082.
- 11 J.R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 419; *J. Phys. Chem.*, 56 (1952) 328.
- 12 E.G. Lovering et K.J. Laidler, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 2367.
- 13 E.G. Lovering et O.M. Nor, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 199.
- 14 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 15 R. Shaw, *J. Chem. Eng. Data*, 14 (1969) 461.
- 16 S.W. Benson, *J. Chem. Eng. Data*, 22 (1977) 90.
- 17 S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd edn., Wiley, New York, 1976.
- 18 E. Morawetz, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 139, 145.
- 19 J. Polak et G.C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 235.
- 20 P. Sellers, G. Stridh et S. Sunner, *J. Chem. Eng. Data*, 23 (1978) 250.
- 21 P.J. Gardner et K.S. Hussain, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 819.
- 22 J.B. Pedley et J. Rylance, *Sussex-NPL, Computer-analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds*, Brighton, University of Sussex, U.K., 1977.
- 23 M. Månsson, P. Sellers, G. Stridh et S. Sunner, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 91.
- 24 G. Stridh et S. Sunner, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 161.
- 25 P.B. Howard et J. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 145.
- 26 G. Stridh, S. Sunner et Ch. Svensson, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 1005.
- 27 J.E. Connett, J.F. Counsell et D.A. Lee, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976) 1199.
- 28 J. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2061.
- 29 M. Månsson, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 865.
- 30 G. Stridh, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976) 193.
- 31 M.M. Brazhnikov, A.D. Peschenko et O.V. Ral'ko, *Zh. Prikl. Khim.*, 49 (1976) 1041.
- 32 F. Klages, *Chem. Ber.*, 82 (1949) 358.
- 33 Commission on Atomic Weights of I.U.P.A.C., *Pure Appl. Chem.*, 47 (1976) 80.
- 34 C.G. de Kruif et H.A.J. Oonk, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 287.
- 35 C.H.D. Calis-Van Ginkel, G.H.M. Calis, C.W.M. Timmermans, C.G. de Kruif et H.A.J. Oonk, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 1083.
- 36 J.D. Cox, *A method for estimating the enthalpies of formation of benzene derivatives in the gas state*, N.P.L. Report CHEM 83, July 1978.