

## PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES EN PHASE CONDENSÉE DES *ORTHO*, *MÉTA* ET *PARA* FLUOROTOLUÈNE, CRÉSOL ET TOLUIDINE

L. MBAZE MEVA'A et A. LICHANOT

*Laboratoire de Chimie Structurale, UA 474, Centre Universitaire de Recherche Scientifique,  
Avenue de l'Université, 64000 Pau (France)*

(Reçu le 25 juillet 1989)

### ABSTRACT

The fusion thermodynamic properties and condensed phase heat capacities for isomers of fluorotoluene, cresol and toluidine were determined using microcalorimetry. The lower melting points and enthalpies of fusion for the *meta* isomer are explained by the lower strength of intermolecular hydrogen bonds. The increase in heat capacity in the liquid state and greater significance of the fusion heat capacities for cresol and toluidine indicate molecular association in these compounds.

### RÉSUMÉ

Les grandeurs thermodynamiques de fusion et les capacités calorifiques en phase condensée des isomères des fluorotoluène, crésol et toluidine ont été déterminées par microcalorimétrie. Des liaisons hydrogènes intermoléculaires de moindre intensité dans les isomères *meta* sont à l'origine de leurs températures et enthalpies de fusion plus basses. Les incréments de capacité calorifique et les capacités calorifiques de fusion à l'état liquide nettement plus élevées des crésol et toluidine mettent en évidence leur association moléculaire.

### INTRODUCTION

Poursuivant les travaux précédemment entrepris [1] sur les dérivés du benzène disubstitué par les groupements CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH et F, nous avons étendu nos investigations au cas des fluorotoluène, crésol et toluidine composés formant une famille homogène isoélectronique dérivée du toluène.

La comparaison des propriétés thermodynamiques en phase condensée prend ainsi toute sa signification. Dans le cas du fluorotoluène, des calculs de chimie théorique du type AM1 effectués par ailleurs [2] et la connaissance des spectres de vibration à l'état gazeux permettent de mieux cerner l'origine des différences entre forces de cohésion intermoléculaires pour les trois isomères.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La technique expérimentale utilisée a déjà été décrite [1]: nous nous limiterons à signaler ici les quelques précisions nouvelles adoptées.

Les composés sont des produits Aldrich dont le degré de pureté est en général supérieur à 99%. Ils sont conservés à +10°C en présence de desséchant.

Compte tenu des températures de fusion relativement basses de composés comme le fluorotoluène, nous avons été amené à étendre le domaine d'expérimentation jusqu'à -100°C pour obtenir les capacités calorifiques à l'état solide. Il convient toutefois de signaler que leurs valeurs sont déterminées avec une précision moindre (5%) entre -100°C et -70°C. La dérive de la ligne de base limitée au maximum grâce à la réduction progressive du débit d'azote liquide est à l'origine en grande partie de cette perte de précision.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

*Fusion*

Les valeurs des températures, enthalpies et entropies standard de fusion rassemblées dans le Tableau 1 proviennent d'une moyenne de trois ou quatre mesures effectuées d'une part sur deux ou trois échantillons différents et d'autre part sur un même échantillon ayant déjà subi un premier chauffage:

TABLEAU 1

Températures de fusion, enthalpies et entropies de fusion

	$T_{\text{fus}}$ (°C)	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{fus}}S_m^\ominus$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Fluorotoluène			
<i>Ortho</i>	-62.5 ± 0.3	9.8 ± 0.1	46.0 (5)
<i>Méta</i>	-89.2 ± 0.4	8.3 ± 0.1	45
<i>Para</i>	-57.6 ± 0.2	8.8 ± 0.1	41
Crésol			
<i>Ortho</i>	30.9 ± 0.3	14.8 ± 0.1	49
<i>Méta</i>	7.6 ± 0.2	9.1 ± 0.2	32
<i>Para</i>	34.2 ± 0.1	11.8 ± 0.3	38
Toluidine			
<i>Ortho</i>	-23.6 ± 0.2	(8.1 ± 0.1)	32
<i>Méta</i>	-31.5 ± 0.3	(8.8 ± 0.1)	36
<i>Para</i>	43.4 ± 0.2	17.3 ± 0.1	55

cette dernière mesure permet de s'assurer de l'absence de décomposition ou de transformation de l'échantillon lors du précédent chauffage.

Les valeurs de ces grandeurs rapportées dans la littérature sont abondantes; aussi nous comparerons nos résultats seulement à ceux des tables de constantes (Beilstein–CRC Handbook of Chemistry and Physics) ou de publications récentes communes aux isomères d'un même composé.

En ce qui concerne le fluorotoluène, l'accord est satisfaisant avec les données des tables, les résultats de Potter et Saylor [3] et de Scott et al. [4]. Toutefois des différences notables sont à signaler par rapport aux données de Ahmed et Eades [5] en particulier la température de fusion de l'isomère *ortho* et les enthalpies de fusion des isomères *méta* et *para*. Les grandeurs associées aux *ortho*, *méta*, et *paracrésol* sont en excellent accord avec les résultats cités dans la littérature [6–10]: seule la température de fusion du *metacrésol* paraît trop faible par rapport aux valeurs citées et ce, malgré les tentatives de purification qu'a subies le produit. Enfin, les résultats du Tableau 1 relatifs aux toluidines confirment de façon satisfaisante les données des tables et de la littérature [7,11]. Néanmoins, les valeurs des enthalpies de fusion des *ortho* et *méta* toluidine rapportées dans le Tableau 1 doivent être pour le moment, considérées avec prudence car les pics de fusion sont dans les deux cas précédés d'un épaulement qui peut traduire soit l'existence d'une transformation allotropique juste avant fusion, soit la présence d'un eutectique. Cet épaulement, reproductible même si l'échantillon a subi un premier chauffage, demeure mais s'atténue lorsque le phénomène de fusion est étudié avec des vitesses de chauffage de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  et  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

L'examen du Tableau 1 met en évidence pour un composé donné, la séquence  $T_{\text{fus}}(\textit{m\acute{e}ta}) < T_{\text{fus}}(\textit{o}r\textit{t}h\textit{o}) < T_{\text{fus}}(\textit{p}a\textit{r}a)$ . Cette séquence se retrouve au niveau des  $\Delta_{\text{fus}}H^{-}$  avec toutefois des inversions possibles entre les isomères *ortho* et *para*. Ce résultat semble général tout au moins pour les benzènes disubstitués avec des groupements tels que  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{F}$ . A l'état solide l'isomère *méta* se distingue donc nettement des deux autres isomères par l'existence de forces de cohésion intermoléculaires (van der Waals et liaisons hydrogène) de moindre intensité. Afin d'élucider ce résultat, des calculs de fonction d'onde moléculaire ont été effectués sur le fluorotoluène. Parmi les méthodes semiempiriques, la méthode AM1 a été choisie car elle est réputée pour rendre compte au mieux de la description de la surface d'énergie potentielle au voisinage des points stationnaires stables et pour traduire assez correctement les interactions entre atomes non chimiquement liés. Les paramètres décrivant les géométries moléculaires optimisées ont déjà été reportés [2]; les résultats des calculs concernant les valeurs des moments dipolaires  $\mu$ , des charges nettes sur les atomes et des distances entre atomes non liés sont résumés dans le Tableau 2.

Sur la périphérie moléculaire, seul l'atome de fluor est chargé négativement. La charge portée par cet atome et les atomes d'hydrogène immédiate-

TABLEAU 2

Fluorotoluène: charges nettes portées par les atomes, distances entre atomes H---F non chimiquement liés et moments dipolaires

	Charge nette			Distance		$\mu$ (D)	Remarques
	H <sub>1</sub>	F	H <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> ---F (Å)	H <sub>2</sub> ---F (Å)		
<i>Ortho</i>	+0.093	-0.1076	+0.1472	2.600	2.621	1.405	H <sub>1</sub> appartient au groupe CH <sub>3</sub>
<i>Méta</i>	+0.1478	-0.1082	+0.1477	2.629	2.637	1.787	H <sub>1</sub> est situé entre le groupe CH <sub>3</sub> et F
<i>Para</i>	+0.1461	-0.1073	+0.1461	2.643	2.643	1.872	

ment voisins est plus importante pour l'isomère *méta* que pour les deux autres isomères. De plus, les distances entre atomes non liés F<sup>-</sup>---H<sup>+</sup> sont légèrement plus courtes pour ce même isomère que pour l'isomère *para*: la situation de l'*ortho* étant un peu différente compte tenu de l'interaction avec un hydrogène du groupe CH<sub>3</sub>. Ces résultats montrent clairement qu'il existe des liens hydrogènes F---H intramoléculaires plus importants dans l'isomère *méta* que dans les deux autres isomères. On conçoit ainsi aisément que l'intensité des liaisons hydrogènes intermoléculaires assurant en partie la cohésion cristalline soit moindre dans le *méta*fluorotoluène que dans les isomères *ortho* ou *para*. En l'absence de données cristallographiques, un tel résultat rejoignant les conclusions de Nonat [12] sur les dérivés halogénés de l'aniline constitue un argument mettant en évidence la moindre stabilité de l'isomère *méta*.

L'examen du Tableau 1 montre également que pour un isomère donné le composé fluoré possède une température et une enthalpie de fusion inférieures à celles des toluidine inférieures à leur tour à celles des crésol: une inversion intervient toutefois entre *paratoluidine* et *paracrésol*. Une telle séquence ne peut être expliquée simplement. Une étude théorique analogue à celle des fluorotoluène permettra à l'intérieur de la série de molécules de dégager le ou les paramètres physicochimiques à l'origine de cette séquence. Signalons que si les structures cristallographiques des crésols sont connues avec précision [13-15] et montrent clairement l'existence de liens H, celles des fluorotoluène, des *ortho* et *méta* toluidine ne sont pas connues tandis que celle de la *paratoluidine* est imprécise [16].

## CAPACITES CALORIFIQUES

### *Etat solide*

Nous avons souligné précédemment [1] que, compte tenu de l'imprécision des mesures légèrement inférieure à 2%, il n'était pas possible de différencier

TABLEAU 3

Coéfficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  du polynome  $C_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2 + dT^3$  ( $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{p,m}^{\ominus}$  en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

Produit	$a$	$b$	$c$	$d$	$R$
<i>Para</i> fluorotoluène(s)	Pas de sens: zone de température explorée trop étroite				
<i>Para</i> crésol(s) (37 points) [ $-100^{\circ}\text{C}$ , $+22^{\circ}\text{C}$ ]	145.401	0.616	$3.728 \times 10^{-3}$	$2.145 \times 10^{-5}$	0.96
<i>Para</i> toluidine(s) (32 points) [ $-100^{\circ}\text{C}$ , $+30^{\circ}\text{C}$ ]	147.505	0.604	$3.525 \times 10^{-3}$	$2.351 \times 10^{-5}$	0.99

les capacités calorifiques des trois isomères d'un même composé. Ce résultat a été confirmé par la détermination des capacités calorifiques des *ortho* et *para*fluorotoluène où les valeurs ne diffèrent pas plus de 1%. Par la suite, nous avons choisi de travailler sur l'isomère *para* de chaque composé car il possède de façon générale la température de fusion la plus élevée et permet de ce fait d'exploiter les résultats à l'état solide sur la plus grande échelle possible de température ( $-100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{fus}}$ ). Dans cet intervalle, les valeurs des capacités calorifiques ont été paramétrées en fonction de la température suivant l'expression

$$C_{p,m}^{\ominus}(s) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1)$$

où  $C_{p,m}^{\ominus}$  est en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $T$  est en  $^{\circ}\text{C}$ , et où les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  ont été calculés par une méthode de moindres carrés. Si la paramétration ne prend pas en considération les quelques valeurs avant la fusion qui justifient l'utilisation des termes  $cT^2 + dT^3$  dans l'expression précédente, il est possible de rendre compte de façon très satisfaisante d'une variation linéaire de  $C_{p,m}^{\ominus}$  avec la température

$$C_{p,m}^{\ominus}(s) = a1 + b1T \quad (2)$$

Les Tableaux 3 et 4 rassemblent respectivement les valeurs des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  et  $a1$  et  $b1$  de même que les coefficients de corrélation associés à ces deux types de paramétration.

La Fig. 1, quant à elle, reprend les valeurs expérimentales des  $C_{p,m}^{\ominus}$  pour l'isomère *para* de chaque composé.

Les données de la littérature relatives à ces composés sont très peu nombreuses: nous nous limiterons à citer les travaux de Dvorkin et al. [17] qui rapportent pour le *métacrésol* liquide la valeur de  $246.2 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  à  $360 \text{ K}$  en excellent accord avec nos résultats et ceux de Nichols et Wadso [18] qui citent pour le *paracrésol* liquide à  $298.15 \text{ K}$  la valeur de  $221.03 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  intervenant dans la discontinuité due à la fusion.

TABLEAU 4

Coéfficients  $a1$  et  $b1$  du polynome  $C_{p,m}^{\ominus} = a1 + b1T$  ( $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{p,m}^{\ominus}$  en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

Produit	$a1$	$b1$	$R$
Parafluorotoluène(s)	Pas de sens: zone de température explorée trop étroite		
Paracrésol(s) (36 points) [ $-100^{\circ}\text{C}$ , $+14^{\circ}\text{C}$ ]	144.137	0.449	0.96
Paratoluidine(s) (29 points) [ $-100^{\circ}\text{C}$ , $+25^{\circ}\text{C}$ ]	149.210	0.507	0.98

Aux températures explorées et pour les composés choisis, deux contributions expliquent avec une bonne approximation les valeurs des capacités calorifiques à l'état solide: d'une part la contribution vibrationnelle à l'origine de la relation d'Einstein

$$C_{p,m}(\text{E}) = \frac{R \sum_i x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \quad (3)$$

avec  $x_i = (1.438786/T) \nu_i'$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), d'autre part la contribution de réseau associée à la propagation des vibrations élastiques à l'origine de la relation de Debye

$$C_{p,m}(\text{D}) = 6RF_D(\theta_D/T) \quad (4)$$

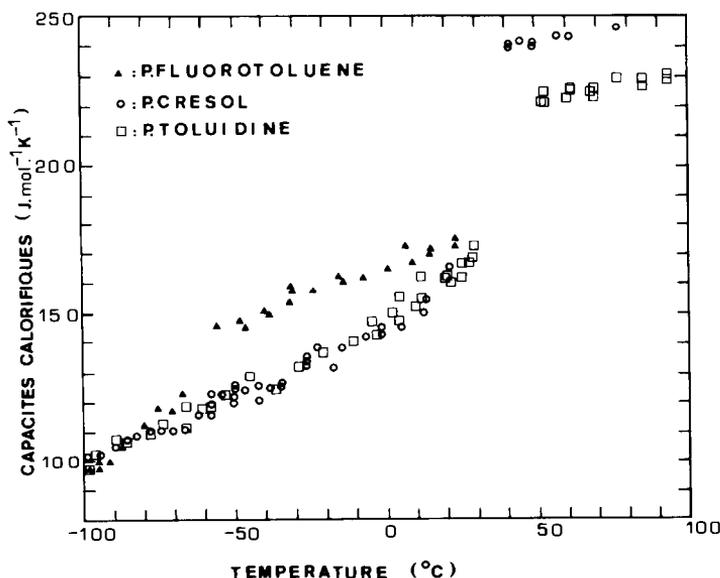


Fig. 1. Variations de la capacité calorifique molaire en fonction de la température.

TABLEAU 5

Capacités calorifiques comparées à différentes températures

	-100 °C	-60 °C	-20 °C	+20 °C
<i>Para</i> fluorotoluène	96	–	–	–
<i>Para</i> crésol	99.2	117.2	135.2	153.1
<i>Para</i> toluidine	98.5	118.8	139.1	159.3
<i>Para</i> xylène	107.0	123.2	141.3	–

où  $F_D$  est la fonction de Debye et  $\theta_D$  est la température caractéristique de Debye.

Compte tenu de la bonne précision avec laquelle sont connus les spectres de vibration (IR et Raman) des isomères du fluorotoluène [19–21], il a été possible de calculer précisément les valeurs données par la relation (3). On obtient par exemple à 173.15 K en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$   $C_{p,m}^\ominus(\text{E})$  *ortho* 40.4;  $C_{p,m}^\ominus(\text{E})$  *méta* 38.2 et  $C_{p,m}^\ominus(\text{E})$  *para* 38.2. La valeur légèrement supérieure relative à l'isomère *ortho* provient de l'existence d'une barrière de potentiel entravant la rotation du groupe  $\text{CH}_3$ . Combinées à la valeur expérimentale de 96  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , ces données permettent de déduire pour la contribution de réseau (4) une valeur  $C_{p,m}^\ominus(\text{D})$  voisine de 57  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  et commune en première approximation aux trois isomères. Bien que la cohésion de leur réseau soit fort différente puisqu'à l'origine de température et d'enthalpie de fusion nettement différentes, la propagation des ondes élastiques le long de ces réseaux semble mettre en évidence des paramètres tels que les constantes d'élasticité relativement semblables.

L'examen des Tableaux 3 et 4 et de la Fig. 1 montre qu'à l'état solide la capacité calorifique des composés étudiés est voisine. A titre comparatif, nous avons résumé dans le Tableau 5 pour quelques températures les valeurs des capacités calorifiques des *para* fluorotoluène, crésol, toluidine et xylène [22] molécule qui complète la famille homogène des composés étudiés.

L'examen de ce tableau fait ressortir en dépit de valeurs relativement proches pour une température donnée, une tendance où la capacité calorifique croît régulièrement du fluorotoluène au xylène. Il n'est pas possible pour l'instant de mettre cette évolution sur le compte soit de la contribution vibrationnelle, soit de la contribution de réseau, ou des deux à la fois. Les calculs en cours permettront certainement de conclure.

En terme d'incrément de capacité calorifique exprimé par rapport à une référence le toluène [23],  $\delta C_{p,m}^\ominus$  correspondant à la substitution d'un hydrogène par F, OH,  $\text{NH}_2$ , ou  $\text{CH}_3$  est défini par

$$\delta C_{p,m}^\ominus \begin{pmatrix} \text{F} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix} = C_{p,m}^\ominus(\text{composé}) - C_{p,m}^\ominus(\text{toluène}) \quad (5)$$

Les résultats ci après calculés à  $-100^{\circ}\text{C}$  par exemple montrent que l'évolution de  $\delta C_{p,m}^{\ominus}$  (en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) avec la nature du substituant est faible et égale à 8.5 pour le fluorotoluène, à 11.7 pour le crésol, à 11.0 pour la *paratoluidine* et à 19.5 pour le *paraxylène*.

### Etat liquide

Compte tenu d'une part de la faible plage de température explorée, pour éviter les phénomènes de décomposition et les corrections des valeurs de  $C_{p,m}^{\ominus}$  par le terme  $T(\partial V_m/\partial T)_p(\partial p/\partial T)_{\text{sat}}$  due à l'existence d'une pression de vapeur saturante non négligeable et d'autre part de l'aspect sensiblement linéaire de la variation de  $C_{p,m}^{\ominus}$  avec la température, le degré de la regression polynomiale a été limité à 1. Ainsi

$$C_{p,m}^{\ominus}(l) = a_2 + b_2 T \quad (6)$$

où les coefficients  $a_2$  et  $b_2$  ont été déterminés comme pour l'état solide: leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau 6 avec le coefficient de corrélation.

L'examen de ce tableau et de la Fig. 1 montre d'une part que la variation  $C_{p,m}^{\ominus} = f(T)$  est nettement moins rapide qu'à l'état solide généralisant ainsi nos conclusions précédentes [1]. D'autre part, pour une température déterminée, les capacités calorifiques sont fortement influencées par la nature du substituant.

Ainsi à  $50^{\circ}\text{C}$  par exemple on obtient

$$C_{p,m}^{\ominus} = 180 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad \text{pour le fluorotoluène}$$

$$C_{p,m}^{\ominus} = 222 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad \text{pour la } \textit{paratoluidine}$$

$$C_{p,m}^{\ominus} = 242 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad \text{pour le } \textit{paracrésol}$$

$$C_{p,m}^{\ominus} = 191 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad \text{pour le } \textit{paraxylène} \text{ [22]}$$

TABLEAU 6

Coefficients  $a_2$  et  $b_2$  du polynome  $C_{p,m}^{\ominus} = a_2 + b_2 T$  ( $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{p,m}^{\ominus}$  en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

Produit	$a_2$	$b_2$	$R$
<i>Para</i> fluorotoluène(l) (19 points) [ $-57^{\circ}\text{C}$ , $+25^{\circ}\text{C}$ ]	164.969	0.350	0.95
<i>Para</i> crésol(l) (8 points) [ $+40^{\circ}\text{C}$ , $+80^{\circ}\text{C}$ ]	232.122	0.178	0.86
<i>Para</i> toluidine(l) (14 points) [ $+50^{\circ}\text{C}$ , $+95^{\circ}\text{C}$ ]	212.982	0.182	0.74

Les différences entre ces valeurs sont significatives: elles sont corrélées à des structures liquides différentes mettant en jeu des phénomènes d'association moléculaire plus importants pour le *paracrésol* que pour la *paratoluidine* tandis que des valeurs comparables des fluorotoluène et xylène s'interprètent par l'absence d'association.

Il est important de souligner que cette interprétation n'est valable que pour ce domaine de température inférieure à 50°C. Le coefficient  $b_2$  du polynôme (6) (Tableau 6) associé au fluorotoluène montre que la variation de  $C_{p,m}^{\ominus}$  de ce composé avec  $T$  est plus rapide que pour le crésol et la toluidine. Cette observation conduit donc à des valeurs plus voisines à des températures plus élevées défavorisant ainsi le phénomène d'association des crésol et toluidine. Une comparaison précise passe d'une part par une expérimentation sur un domaine de température plus étendu mettant à profit le phénomène de surfusion et d'autre part par la connaissance des pressions de vapeur pour le calcul précis des  $C_{p,m}^{\ominus}$  à partir de  $C_{sat}^{\ominus}$ .

Compte tenu de la valeur de la capacité calorifique du toluène  $C_{p,m}^{\ominus}$  (toluène, l) = 164.5 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à cette même température (50°C), l'incrément de capacité calorifique (en J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) due à la substitution d'un hydrogène par un groupe F, OH, NH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> est respectivement de 15.5, 77.5, 57.5 et 26.5. Ces valeurs traduisent bien le phénomène d'association moléculaire des crésol et toluidine.

Enfin nous avons évalué la discontinuité de capacité calorifique intervenant lors de la fusion du produit à l'aide des équations (2) et (6). Les valeurs

TABLEAU 7

Variations des capacités calorifiques des composés à leur température de fusion ( $\Delta_{fus}C^{\ominus}$  en J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

	<i>Ortho</i>	<i>Méta</i>	<i>Para</i>
<b>Fluorotoluène</b>			
$C_{p,m}^{\ominus}$ (solide)	Voisine de 103		
$C_{p,m}^{\ominus}$ (liquide)	143	134	145
$\Delta_{fus}C_{p,m}^{\ominus}$	40	31	42
<b>Crésol</b>			
$C_{p,m}^{\ominus}$ (solide)	158	147	159
$C_{p,m}^{\ominus}$ (liquide)	238	233	238
$\Delta_{fus}C_{p,m}^{\ominus}$	80	86	79
<b>Toluidine</b>			
$C_{p,m}^{\ominus}$ (solide)	137	133	171
$C_{p,m}^{\ominus}$ (liquide)	209	207	221
$\Delta_{fus}C_{p,m}^{\ominus}$	72	74	50
<b>Xylène</b>			
$C_{p,m}^{\ominus}$ (solide)	150.3	124.4	157.5
$C_{p,m}^{\ominus}$ (liquide)	173.3	164.9	178.3
$\Delta_{fus}C_{p,m}^{\ominus}$	23	40.5	20.8

ainsi obtenues rassemblées dans le Tableau 7 appellent les commentaires suivants. Ces valeurs sont assez voisines pour les trois isomères d'un même composé. Les capacités calorifiques identiques des trois isomères tant à l'état solide qu'à l'état liquide couplées à des variations  $C_{p,m} = f(T)$  relativement peu importantes et à des températures de fusion ne diffèrent pas plus de 30 °C expliquent ce résultat.

Les valeurs  $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}^{\circ}$  nettement plus importantes pour les crésol et toluidine que pour le fluorotoluène correspondent au phénomène d'association moléculaire à l'état liquide. Quant à la faible valeur (50 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) obtenue pour la *paratoluidine* elle est liée à la température de fusion relativement élevée de ce produit par rapport à celle des isomères *ortho* et *méta* qui contribue à un phénomène d'association moindre que celui intervenant dans les isomères *ortho* et *méta* à de plus basses températures.

## CONCLUSION

Les grandeurs thermodynamiques de fusion d'une famille homogène de benzènes disubstitués ont été déterminées par microcalorimétrie.

L'isomère *méta* se distingue des deux autres isomères de position par une température et une enthalpie de fusion inférieures. Ce résultat semble attribuable en partie tout au moins à l'existence de liens hydrogènes intermoléculaires de moindre intensité; des calculs de type AM1 effectués sur les trois isomères du fluorotoluène ont montré en effet l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires plus importantes dans l'isomère *méta*.

L'étude et la paramétration des capacités calorifiques en fonction de la température a montré que cette grandeur était, à l'état solide, peu sensible à la nature du deuxième substituant (F, OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) sur le cycle benzénique. Néanmoins, la diminution très faible de  $C_{p,m}^{\circ}$  à une température donnée avec le nombre de paires d'électrons libres de ce substituant est significative.

Enfin, la détermination des capacités calorifiques de fusion, des incréments de capacités calorifiques par rapport au toluène à l'état liquide mettent en évidence le phénomène d'association moléculaire des toluidines et des crésols.

## RÉFÉRENCES

- 1 P. Bret-Dibat et A. Lichanot, *Thermochimica Acta*, 147 (1989) 261.
- 2 A. Lichanot et C. Pouchan, *Thermochim. Acta*, 158 (1990) 327.
- 3 J.C. Potter et J.H. Saylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 90.
- 4 D.W. Scott, J.F. Messerly, S.S. Todd, I.A. Hossenlopp, D.R. Douslin et J.P. McCullough, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 867.

- 5 A.M.I. Ahmed et R.G. Eades, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 68 (1972) 1623.
- 6 G. Poeti, E. Fanelli et M. Braghetti, *J. Therm. Anal.*, 24 (1982) 273.
- 7 E. Martin, S.H. Yalkowsky et J.E. Wells, *J. Pharma. Sci.*, 68 (1979) 565.
- 8 Z. Bugajewski et A. Bylicki, *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988) 1191.
- 9 R. Lamartine, C. Decoret, J. Royer et J. Vicens, *Mol. Cryst. Liq.*, 134 (1986) 197.
- 10 H. Schinke et F. Saverwald, *Z. Phys. Chem.*, 26 (1961) 216.
- 11 R.R. Dreisbach et R.A. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2875.
- 12 A. Nonat, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Nancy I, 1985.
- 13 C. Bois, *Acta Cryst.*, B, 28 (1972) 25.
- 14 C. Bois, *Acta Cryst.*, B, 29 (1973) 1011.
- 15 M. Perrin et A. Thozet, *Cryst. Struct. Commun.*, 3 (1974) 661.
- 16 A. Bertinotti, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 257 (1963) 4174.
- 17 P.L. Dvorkin, G.L. Ryzhova et Yu.A. Lebedev, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 5 (1984) 1069.
- 18 M. Nichols et I. Wadso, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 329.
- 19 J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 1913.
- 20 J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 1523.
- 21 J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 1503.
- 22 J.F. Messerly, H.L. Finke W.D. Good et B.E. Gammon, *J. Chem. Thermodyn.*, 20 (1988) 485.
- 23 J. Chao, *Hydrocarbon Process.*, 59 (1979) 295.