

## ESTIMATION DES ENTHALPIES DE VAPORISATION DES COMPOSES ORGANIQUES LIQUIDES. PARTIE 2. APPLICATIONS AUX ETHERS-OXYDES, THIOALCANES, CETONES ET AMINES

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, 91120 Palaiseau (France)*

I. VELASCO

*Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza (Espagne)*

(Reçu la 13 août 1980)

### ABSTRACT

In a recent publication it was shown that the method of Benson's group permitted the estimation of the enthalpies of vaporisation for organic monofunctional compounds. The present paper includes molecules of the type  $R_1-X-R_2$ , with  $X = O, S, CO$ , and primary, secondary and tertiary amines. Calculations are also reported for mono- and disubstituted derivatives of 1,2 dihydroxyethane and acetals.

### RESUME

Dans une précédente publication nous avons montré que l'utilisation de la méthode de groupe de Benson permettait l'estimation des enthalpies de vaporisation d'un certain nombre de composés organiques monofonctionnels. Le présent travail concerne essentiellement les molécules du type  $R_1-X-R_2$ , dans lesquelles  $X = O, S, CO$  ainsi que les amines primaires, secondaires et tertiaires. De plus, les calculs ont aussi été effectués pour quelques dérivés mono- et disubstitués du 1,2 dihydroxyéthane et des acétals

### INTRODUCTION

Lors de l'étude des composés possédant un moment dipolaire élevé ( $R-Cl$ ,  $R-Br$ ,  $R-CN$ ), on observe que la variation de l'enthalpie de vaporisation en fonction du nombre d'atomes de carbone d'une série homologue présente une courbure prononcée. Nous avons donc été conduits [1] à affecter un terme correctif ( $\gamma$ ) à la valeur numérique du groupe contenant l'hétéroélément de la fonction. La relation établie présente une certaine analogie avec celle proposée par Sunner [2] pour le calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse d'une série homologue de composés  $Y-(CH_2)_n-H$

$$\Delta H_f^0(g) = A + B e^{C/n}$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes.

Si on considère, par exemple, une molécule d'un halogéno-1 alcane, la constante  $A$ , de l'équation précédente, correspond à la somme des valeurs des groupes  $C-(C)(H)_3$ ,  $C-(C)_2(H)_2$  et  $C-(C)_3(H)$  de la chaîne hydrocarbonée et le second terme,  $Be^{C/n}$ , s'identifie à l'expression définissant le groupe  $C-(C)(X)(H)_2$ .

Cependant les enthalpies de vaporisation de ce type de molécules peuvent être estimées par une relation plus simple que celle établie antérieurement, en prenant

$$C-(C)(Br)(H)_2 = 5,25 - 0,07(n - 1)$$

$$C-(C)(Cl)(H)_2 = 4,56 - 0,07(n - 1)$$

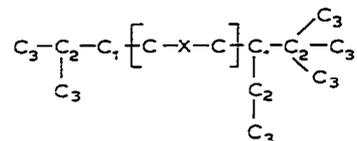
$$C-(C)(CN)(H)_2 = 7,26 - 0,15(n - 1)$$

où  $n$  représente le nombre d'atomes de carbone de la molécule, à l'exception de celui de la fonction CN.

L'utilisation des valeurs ci-dessus conduit à des écarts sensiblement plus importants entre les deux enthalpies de vaporisation expérimentales et calculées, que ceux observés en tenant compte des facteurs correctifs  $\gamma$ .

Dans le cas des molécules du type  $R_1-X-R_2$ , la multiplicité des interactions intra- et intermoléculaires ne permet pas, là encore, d'affecter une valeur numérique simple aux groupes fonctionnels. On est conduit à établir une relation tenant compte de l'environnement carboné de la fonction.

Par exemple pour une molécule de formule générale



on aura

$$X-(C)_2 = A + bC_1 + dC_2 + eC_3$$

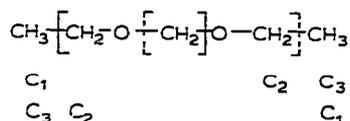
où  $C_1$  est le nombre d'atomes de carbone en  $\alpha$  du groupe  $X-(C)_2$ ,  $C_2$  le nombre d'atomes de carbone en  $\beta$ , etc.

Dans l'exemple ci-dessus

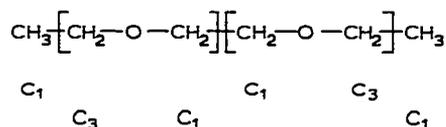
$$X-(C)_2 = A + 2b + 3d + 6e$$

Ce mode de représentation s'apparente à celui décrit par Dubois et al. [3,4] dans la définition du système DARC. On retrouve les notions de foyer, [ ], et de principe de génération de l'environnement par substitution progressive; mais dans ce schéma, les valeurs affectées respectivement aux substituants carbonés  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , ... restent constantes. En ce qui concerne les  $\alpha$  dithioalcanes le foyer est représenté par  $[-C-S-S-C-]$ .

Pour les molécules renfermant " $n$ " hétéroatomes on considère la présence de " $n$ " foyers dans le calcul des termes correctifs. Par exemple



de même



De plus nous avons été conduits à tenir compte, pour ce type de composés, du nombre total d'atomes de carbone des molécules. Ainsi pour les deux exemples précédents l'enthalpie de vaporisation sera donnée respectivement par les deux relations suivantes

$$\Delta H_v = 2(\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3) + 2(\text{C}-(\text{C})(\text{O})(\text{H})_2) + 2(\text{O}-(\text{C})_2) + \text{C}-(\text{O})_2(\text{H})_2 \\ + 2 C_1 + 2 C_2 + 2 C_3 + 5 C$$

$$\Delta H_v = 2(\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3) + 4(\text{C}-(\text{C})(\text{O})(\text{H})_2) + 2(\text{O}-(\text{C})_2) \\ + 4 C_1 + 2 C_3 + 6 C$$

Enfin les interactions dues à la présence de groupements isopropyle et tertibutyle liés directement à un groupe fonctionnel nécessitent l'introduction de deux nouveaux termes correctifs.

## RESULTATS

Dans le Tableau 1 sont rassemblées les valeurs de groupes utilisées pour les calculs, et dans les Tableaux 2—10 sont portées respectivement les enthalpies de vaporisation des éthers-oxydes, thioalcanes, cétones, amines, alkoxyéthanol, 1,2 dialkoxyéthan, acétates de dialkoxyéthyle, acétals et dithioalcanes.

Dans la colonne  $\Delta H_v$  littérature, l'indication (E) placée à côté de certaines valeurs numériques, montre que celles-ci ont été estimées à l'aide d'une formule empirique (équation de Trouton, de Wadsö . . .). Le signe  $\Delta$  représente la différence entre la donnée expérimentale et la valeur calculée, et dans la dernière colonne  $\Delta\%$  est égal à  $100|\Delta|/\text{valeur calculée}$ .

Les résultats numériques figurant dans les Tableaux 2—10 ont été obtenus en utilisant la table des poids atomiques de 1975 [5] et en prenant  $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4,1840 \text{ J}$ .

## CONCLUSION

La multiplicité des interactions intra- et intermoléculaires liées tant aux structures qu'aux moments dipolaires des groupements fonctionnels ne permet pas de définir des valeurs numériques simples pour les groupes caractérisant les composés du type  $\text{R}_1-\text{X}-\text{R}_2$ . Cette observation a déjà été mentionnée [4] dans une étude d'estimation des enthalpies de formation en phase gazeuse des cétones aliphatiques.

La détermination expérimentale des enthalpies de vaporisation d'un certain nombre de dérivés de chacune des séries  $\text{R}_1-\text{X}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{R}_2$  permettrait

TABLEAU 1

Valeurs de groupe pour l'estimation des enthalpies de vaporisation

*Ethers-oxydes*

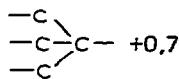
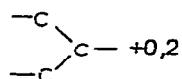
$C-(O)(H)_3 = 1,35$

$C-(C)_3(O) = -0,43$

$C-(C)(O)(H)_2 = 1,10$

$O-(C)_2 = 2,10$

$C-(C)_2(O)(H) = 0,47$

Correction d'environnement hydrocarboné  $-0,26 C_1 - 0,17 C_2 - 0,10 C_3$ Corrections de chaînes ramifiées en  $\alpha$  de  $-O-$ *Thioalcanes*

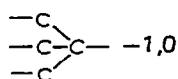
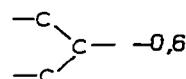
$C-(S)(H)_3 = 1,35$

$C-(C)_3(S) = -1,02$

$C-(C)(S)(H)_2 = 0,57$

$S-(C)_2 = 3,96$

$C-(C)_2(S)(H) = -0,03$

Correction d'environnement hydrocarboné  $+0,40 C_1 - 0,17 C_2 - 0,14 C_3$ Corrections de chaînes ramifiées en  $\alpha$  de  $-S-$ *Cétones*

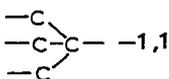
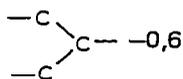
$C-(CO)(H)_3 = 1,35$

$C-(C)(CO)(H)_2 = 0,71$

$C-(C)_2(CO)(H) = 0,11$

$C-(C)_3(CO) = -0,60$

$CO-(C)_2 = 4,67$

Correction d'environnement hydrocarboné  $+0,24 C_1 - 0,41 C_2 - 0,20 C_3 - 0,15 C_4$ Corrections de chaînes ramifiées en  $\alpha$  de  $-CO-$ *Amines*

$C-(N)(H)_3 = 1,35$

$N-(C)_2(H) = 3,37$

$C-(C)(N)(H)_2 = 0,32$

$N-(C)_3 = 1,21$

$C-(C)_2(N)(H) = -0,44$

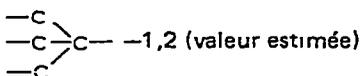
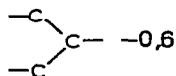
$N-(C)_p(H)_2^a = 5,07$

$C-(C)_3(N) = -1,42$

$N-(C)_s(H)_2^a \equiv N-(C)_t(H)_2^a = 3,92$

$N-(C)(H)_2 = 4,45$

Corrections d'environnement hydrocarboné

Amines secondaires  $+0,37 C_1 - 0,13 C_2$ Amines tertiaires  $+0,71 C_1 - 0,30 C_2$ Corrections de chaînes ramifiées en  $\alpha$  de  $-NH-$  et  $-N-$ *2-Alkoxyéthanol*<sup>b</sup>

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

$O-(C)_2 = 0,67$

Correction d'environnement hydrocarboné  $-0,26 C_1 - 0,17 C_2 - 0,10 C_3 - 0,05 C^e$ *1,2-Dialkoxyéthan*<sup>b,d</sup>

$O-(C)_2 = 2,40$

TABLEAU 1 (continué)

*Acétates de 2-alkoxy thyle* <sup>b,d</sup>

$$C-(CO)(H)_3 = 1,35$$

$$CO-(C)(O) = 2,35$$

$$O-(C)(CO) = 2,00$$

$$O-(C)_2 = 4,26$$

*Ac tals* <sup>b,d</sup>

$$C-(O)_2(H)_2 = 0,80$$

$$C-(C)(O)_2(H) = 0,40$$

$$C-(C)_2(O)_2 = -1,04$$

$$O-(C)_2 = 1,95$$

*Dioxannes*

1,3 dioxannes

$$O-(C)_2 = 1,95$$

Correction de cycle: 0,40

1,4 dioxannes

$$O-(C)_2 = 2,40$$

Correction de cycle: 2,30

* -Dithioalcanes* <sup>e,f</sup>

$$S-(S)(C) = 3,14$$

<sup>a</sup> Les indices p, s et t indiquent que les atomes porteurs de la fonction amines sont respectivement primaires, secondaires ou tertiaires, ceci étant applicables aux diamines.

<sup>b</sup> Les corrections de chaînes ramifiées en  $\alpha$  de  $-O-$  sont celles données pour les éthers-oxydes.

<sup>c</sup> Relation dans laquelle  $C$  représente le nombre total d'atomes de carbone de la molécule.

<sup>d</sup> La correction d'environnement hydrocarboné est celle utilisée pour les 2-alkoxyéthanol.

<sup>e</sup> La correction d'environnement hydrocarboné est celle utilisée pour les thioalcanes.

<sup>f</sup> Les corrections de chaînes ramifiées en  $\alpha$  de  $-S-S-$  sont celles données pour les thioalcanes.

Le squelette hydrocarboné des molécules est traité avec les valeurs de groupe définies antérieurement [1], à savoir:

$$C-(C)(H)_3 = 1,35$$

$$C-(C)_3(H) = 0,72$$

$$C-(C)_2(H)_2 = 1,19$$

$$C-(C)_4 = 0,00$$

de mettre en évidence l'effet de proximité des hétéroatomes. Par exemple, si les 1,2 dialkoxy thanes ont fait l'objet d'une étude importante (Tableau 7), en revanche, on ne possède que deux valeurs pour les dialkoxym thanes et une seule pour les 1,3 dialkoxypropanes. En ce qui concerne ce dernier type de composés, il semblerait qu'on puisse effectuer au groupe  $O-(C)_2$  la valeur utilisée pour les mono theroxydes. Cette conclusion nécessite bien entendu une confirmation à partir d'un plus grand nombre de données expérimentales.

On se heurte à une difficulté identique dans l'étude des 1,3 et 1,4 dioxannes et de leurs dérivés. De plus les valeurs des enthalpies de vaporisation données dans la littérature résultent le plus souvent de mesures de tension de vapeur et non de déterminations calorimétriques directes, en conséquence, elles sont entachées d'une incertitude d'environ 3%.

TABLEAU 2

Enthalpies de vaporisation des éthers oxydes

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-C-O-C-C	6,49 ± 0,06 [6]	6,48	0,01	0,1
	6,49 ± 0,02 [22]		0,01	0,1
C-O-C-C-C	6,68 ± 0,05 [8]	6,66	0,02	0,3
	6,59 ± 0,02 [22]	6,66	-0,05	0,7
C-O-C(C) <sub>2</sub>	6,35 [7]	6,30	0,05	0,8
	6,31 ± 0,02 [22]	6,30	-0,01	0,1
	6,27 ± 0,3 [6]	6,30	-0,03	0,5
C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C	7,76 ± 0,03 [8]	7,75	0,01	0,1
	7,75 ± 0,02 [22]	7,75	0,00	0,0
C-O-C(C) <sub>3</sub>	7,26 ± 0,02 [8]	6,99	0,27	3,9
	7,12 ± 0,02 [22]	6,99	0,13	1,8
C-C-O-C-C-C	7,51 ± 0,03 [8]	7,50	0,01	0,1
	7,50 ± 0,02 [22]	7,50	0,00	0,0
C-C-O-C(C) <sub>2</sub>	7,18 ± 0,02 [22]	7,14	0,04	0,6
C-C-C-O-C-C-C	8,52 ± 0,03 [8]	8,52	0,00	0,0
	8,53 ± 0,02 [22]	8,52	-0,01	0,1
C-C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C	8,68 ± 0,02 [22]	8,69	-0,01	0,1
(C) <sub>2</sub> C-O-C(C) <sub>2</sub>	7,80 ± 0,3 [6]	7,80	0,00	0,0
	7,64 [8]	7,80	0,16	2,0
	7,68 ± 0,02 [22]	7,80	0,12	1,6
(C) <sub>2</sub> C-O-C(C) <sub>3</sub>	8,4 ± 1,0 (E) [6]	8,49	-0,09	1,1
	8,4 ± 0,25 [8]	8,49	-0,09	1,1
C-(C) <sub>2</sub> -C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C	10,50 ± 0,1 [6]	10,70	-0,20	1,9
	10,75 ± 0,03 [22,8]	10,70	0,05	0,5
(C) <sub>3</sub> C-O-C(C) <sub>3</sub>	8,99 ± 0,02 [8]	9,18	-0,19	2,1
	9,00 ± 0,2 [6]	9,18	-0,18	2,0
C-C-(C)C-O-C(C)-C-C	9,7 ± 0,3 [6,8]	9,84	-0,14	1,4
C-O-C-(C) <sub>8</sub> -C	14,89 ± 0,07 [8]	14,89	0,00	0,0

TABLEAU 3

Enthalpies de vaporisation des thioalcanes

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-S-C	6,66 ± 0,01 [6]	6,66	0,00	0,0
C-S-C-C	7,64 ± 0,02 [6]	7,63	0,01	0,1
C-S-C-C-C	8,67 ± 0,02 [6]	8,65	0,02	0,2
C-C-S-C-C	8,57 ± 0,01 [6]	8,60	-0,03	0,3
C-S-C(C)-C	8,18 ± 0,01 [6]	8,18	0,00	0,0
C-S-C-(C) <sub>2</sub> -C	9,73 ± 0,01 [6]	9,70	0,03	0,3
C-C-S-C-C-C	9,58 ± 0,01 [6]	9,62	-0,04	0,4
C-C-S-C(C) <sub>2</sub>	9,3 ± 0,3 [6]	9,15	0,15	1,6
C-S-C(C) <sub>3</sub>	8,56 ± 0,01 [6]	8,54	0,02	0,2
C-S-C-(C) <sub>3</sub> -C	10,8 ± 0,3 [6]	10,89	-0,09	0,8
C-C-S-C-(C) <sub>2</sub> -C	10,8 ± 0,3 [6]	10,67	0,13	1,2
C-C-C-S-C-C-C	10,66 ± 0,01 [6]	10,64	0,02	0,2
(C) <sub>3</sub> C-S-C-C	9,4 ± 0,3 [6]	9,51	-0,11	1,2
(C) <sub>2</sub> C-S-C(C) <sub>2</sub>	9,4 ± 0,3 [6]	9,70	-0,30	3,1
C-(C) <sub>2</sub> -C-S-C-(C) <sub>2</sub> -C	12,75 ± 0,01 [6]	12,74	0,01	0,1
(C) <sub>2</sub> C-C-S-C-C(C) <sub>2</sub>	11,9 ± 0,4 [6]	12,56	-0,16	1,3
(C) <sub>3</sub> C-S-C(C) <sub>3</sub>	10,47 ± 0,05 [9]	10,42	0,05	0,5
C-(C) <sub>3</sub> -C-S-C-(C) <sub>3</sub> -C	14,7 ± 0,5 [6]	15,12	-0,42	2,8
(C) <sub>2</sub> C-C-C-S-C-C-C(C) <sub>2</sub>	14,4 ± 0,4 [6]	14,22	0,18	1,3

TABLEAU 4

Enthalpies de vaporisation des cétone

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-CO-C	7,37 ± 0,01 [6]	7,37	0,00	0,0
C-CO-C-C	8,34 ± 0,01 [6]	8,32	0,02	0,2
C-CO-C-C-C	9,14 ± 0,05 [10]	9,10	0,04	0,4
	9,16 ± 0,07 [16]	9,10	0,06	0,6
C-CO-C(C) <sub>2</sub>	8,82 ± 0,03 [10]	8,71	0,11	1,3
C-C-CO-C-C	9,22 ± 0,03 [10]	9,27	-0,05	0,5
C-CO-C-(C) <sub>2</sub> -C	10,09 ± 0,1 [10]	10,09	0,00	0,0
	10,27 ± 0,08 [16]	10,09	0,18	1,8
C-CO-C(C)-C-C	9,85 [15]	9,49	0,36	3,8
C-CO-C-C(C) <sub>2</sub>	9,80 [15]	9,57	0,23	2,4
C-CO-C(C) <sub>3</sub>	9,01 ± 0,02 [10]	9,09	-0,08	0,9
C-C-CO-C-C-C	10,01 ± 0,05 [10]	10,05	-0,04	0,4
C-C-CO-C(C) <sub>2</sub>	9,51 ± 0,02 [11]	9,66	0,15	1,5
C-CO-C-(C) <sub>3</sub> -C	11,20 ± 0,01 [14]	11,13	0,07	0,6
	11,34 ± 0,07 [16]	11,13	0,21	1,9
(C) <sub>2</sub> C-CO-C(C) <sub>2</sub>	9,92 ± 0,01 [11]	10,05	-0,13	1,3
C-C-CO-C(C) <sub>3</sub>	10,12 ± 0,01 [11]	10,04	0,08	0,8
C-C-C-CO-C-C-C	11,16 [15]	10,83	0,33	3,0
C-CO-C-(C) <sub>4</sub> -C	12,38 [15]	12,32	0,06	0,5
	12,43 ± 0,08 [16]	12,32	0,11	0,9
C-CO-C-(C) <sub>5</sub> -C	13,49 ± 0,03 [12]	13,51	-0,02	0,2
	13,53 ± 0,14 [16]	13,51	0,02	0,2
C-(C) <sub>2</sub> -C-CO-C-(C) <sub>2</sub> -C	12,74 ± 0,02 [10]	12,81	-0,07	0,5
(C) <sub>3</sub> C-CO-C(C) <sub>3</sub>	10,84 ± 0,01 [11]	10,81	0,03	0,3
(C) <sub>2</sub> C-C-CO-C-C(C) <sub>2</sub>	12,17 ± 0,01 [11]	11,77	0,4	3,4
C-CO-C-(C) <sub>6</sub> -C	14,55 ± 0,11 [16]	14,70	-0,15	1,0
(C) <sub>3</sub> C-CO-C-C(C) <sub>3</sub>	11,66 ± 0,05 [11]	11,51	0,15	1,3
C-CO-C(C) <sub>7</sub> -C	16,01 ± 0,10 [14]	15,89	0,12	0,8
	15,65 ± 0,11 [16]	15,89	-0,24	1,5
C-CO-C-(C) <sub>8</sub> -C	17,17 ± 0,15 [12]	17,08	0,09	0,5

TABLEAU 5

Enthalpies de vaporisation des amines

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-NH <sub>2</sub>	5,80 ± 0,05 [6]	5,80		
C-C-NH <sub>2</sub>	6,36 ± 0,1 [6]	6,12	0,24	3,9
C-C-C-NH <sub>2</sub>	7,49 ± 0,05 [6]	7,31	0,18	2,5
C-C(NH <sub>2</sub> )-C	6,81 ± 0,05 [6]	6,71	0,10	2,5
C-(C) <sub>2</sub> -C-NH <sub>2</sub>	8,53 ± 0,01 [17]	8,50	0,03	0,3
C-C(C)(NH <sub>2</sub> )-C	7,08 ± 0,01 [17]	7,08	0,00	0,0
C-C(C)-C-NH <sub>2</sub>	8,07 ± 0,02 [17]	8,19	-0,12	1,5
C-(C) <sub>3</sub> -C-NH <sub>2</sub>	9,58 ± 0,01 [17]	9,69	-0,11	1,1
C-C-C(NH <sub>2</sub> )-C	7,79 ± 0,01 [17]	7,90	-0,11	1,4
C-(C) <sub>4</sub> -C-NH <sub>2</sub>	10,78 ± 0,01 [17]	10,88	-0,10	0,9
C-(C) <sub>5</sub> -C-NH <sub>2</sub>	11,94 ± 0,01 [17]	12,07	-0,13	1,1

TABLEAU 5 (continued)

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
(C) <sub>2</sub> NH	6,07 ± 0,01 [6]	6,07	0,00	0,0
(C-C) <sub>2</sub> NH	7,45 ± 0,01 [17]	7,45	0,00	0,0
C-NH-C(C) <sub>2</sub>	7,34 ± 0,01 [21]	7,12	0,22	3,1
C-C-NH-C(C) <sub>2</sub>	7,92 ± 0,01 [21]	7,81	0,11	1,4
(C-C-C) <sub>2</sub> NH	9,57 ± 0,01 [17]	9,57	0,00	0,0
C-C-C-NH-C(C) <sub>2</sub>	8,90 ± 0,01 [21]	8,87	0,03	0,3
[(C) <sub>2</sub> C] <sub>2</sub> NH	8,25 ± 0,01 [17]	8,17	0,08	1,0
C-C-NH-C-(C) <sub>2</sub> -C	9,60 ± 0,01 [21]	9,70	-0,10	1,0
C-(C) <sub>2</sub> -C-NH-C(C) <sub>2</sub>	10,05 ± 0,01 [21]	10,06	0,01	0,09
[C-(C) <sub>2</sub> C] <sub>2</sub> NH	11,82 ± 0,02 [17]	11,95	-0,13	1,1
(C) <sub>3</sub> N	5,26 ± 0,02 [13]	5,26		
(C-C) <sub>3</sub> N	8,35 ± 0,01 [17]	8,35		
(C-C-C) <sub>3</sub> N	11,02 ± 0,02 [17]	11,02		
C(NH <sub>2</sub> )-C(NH <sub>2</sub> )	10,99 ± 0,05 [18]	10,78	0,21	1,9
	10,75 ± 0,03 [17]	10,78	-0,03	0,3
C-C(NH <sub>2</sub> )-C-NH <sub>2</sub>	10,57 ± 0,03 [18]	10,22	0,35	3,3
C(NH <sub>2</sub> )-C-C-NH <sub>2</sub>	11,99 ± 0,02 [17]	11,97	0,02	0,2
C-C-C(NH <sub>2</sub> )-C-NH <sub>2</sub>	11,06 ± 0,05 [18]	11,41	-0,35	3,1
C-C(C)(NH <sub>2</sub> )-C-NH <sub>2</sub>	10,43 ± 0,05 [18]	10,59	-0,16	1,5

TABLEAU 6

Enthalpies de vaporisation des alkoxyéthanol

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-O-C-C-OH	10,80 ± 0,01 [19]	10,77	0,03	0,3
C-C-O-C-C-OH	11,52 ± 0,01 [19]	11,56	-0,04	0,3
C-C-C-O-C-C-OH	12,46 ± 0,02 [19]	12,53	-0,07	0,6
(C) <sub>2</sub> C-O-C-C-OH	11,98 ± 0,02 [19]	12,16	-0,18	1,5
C-(C) <sub>2</sub> -C-O-C-C-OH	13,53 ± 0,01 [19]	13,57	-0,04	0,3

TABLEAU 7

Enthalpies de vaporisation des 1,2 dialkoxyéthan

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-O-C-C-O-C	8,70 ± 0,01 [20]	8,78	-0,08	0,9
C-O-C-C-O-C-C	9,52 ± 0,01 [20]	9,52	0,00	0,0
C-O-C-C-O-C-C-C	10,43 ± 0,01 [20]	10,44	-0,01	0,1
C-O-C-C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C	11,43 ± 0,01 [20]	11,43	0,00	0,0
C-C-O-C-C-O-C-C	10,33 ± 0,01 [20]	10,56	-0,23	2,2
C-C-O-C-C-O-C-C-C	11,18 ± 0,01 [20]	11,18	0,00	0,0
C-C-O-C-C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C	12,17 ± 0,02 [20]	12,17	0,00	0,0
C-C-C-O-C-C-O-C-C-C	12,10 ± 0,03 [20]	12,10	0,00	0,0
C-C-C-O-C-C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C	13,07 ± 0,02 [20]	13,09	-0,02	0,2
O-(C) <sub>2</sub> -C-O-C-C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C	14,04 ± 0,02 [20]	14,08	0,04	0,3

TABLEAU 8

Enthalpies de vaporisation des acétates de 2-alkoxyéthyle

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-O-C-C-O-CO-C	12,01 ± 0,01 [20]	12,00	0,01	0,1
C-C-O-C-C-O-CO-C	12,59 ± 0,02 [20]	12,59	0,00	0,0
C-C-C-O-C-C-O-CO-C	13,29 ± 0,02 [20]	13,36	0,07	0,5
C-(C) <sub>2</sub> -C-O-C-C-O-CO-C	14,23 ± 0,01 [20]	14,20	0,03	0,2

TABLEAU 9

Enthalpies de vaporisation des acétals

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-O-C-O-C	6,90 ± 0,05 [13]	6,91	-0,01	0,1
C-C-O-C-O-C-C	8,52 ± 0,04 [23]	8,29	0,23	2,8
C-(C) <sub>2</sub> -C-(O-C) <sub>2</sub> -(C) <sub>2</sub> -C	11,5 ± 0,6 (E) [13]	12,31	-0,81	6,6
C-C-(O-C) <sub>2</sub> -O-C-C	10,68 ± 0,04 [23]	10,65	0,03	0,3
C-C-(O-C) <sub>3</sub> -O-C-C	12,82 ± 0,16 [23]	13,01	-0,19	1,5
C-C-(O-C) <sub>4</sub> -O-C-C	14,94 ± 0,3 (E) [23]	15,37	-0,43	2,8
C-O-C(C)-O-C	7,12 [13]	7,29	-0,17	2,3
C-C-O-C(C)-O-C-C	9,03 ± 0,2 [13]	8,67	0,36	4,1
(C) <sub>2</sub> C-O-C(C)-O-C(C) <sub>2</sub>	10,30 ± 1 [13]	9,39	0,91	9,7
C-(C) <sub>2</sub> -C-O-C-O-C-(C) <sub>2</sub> -C   C   C	13,36 ± 0,19 [13]	13,49	-0,13	1,0
C-O-C(C) <sub>2</sub> -O-C	7,03 ± 0,3 [13]	6,63	0,60	9,0
C-C-O-C(C) <sub>2</sub> -O-C-C	7,61 ± 0,2 [13]	8,01	-0,40	5,0

TABLEAU 10

Enthalpies de vaporisation des  $\alpha$ -dithioalcanes

Composés	$\Delta H_v$		$\Delta$	$\Delta\%$
	Littérature	Calculée		
C-S-S-C	9,18 ± 0,03 [6]	8,98	0,20	2,2
C-C-S-S-C-C	10,86 ± 0,05 [6]	10,92	0,06	0,5
C-C-C-S-S-C-C-C	12,94 ± 0,10 [6]	12,96	-0,02	0,1
C-(C) <sub>2</sub> -C-S-S-C-(C) <sub>2</sub> -C	15,42 ± 0,4 (E) [6]	15,06	0,36	2,4
(C) <sub>2</sub> C-C-S-S-C-C(C) <sub>2</sub>	14,79 ± 0,4 (E) [6]	14,38	0,41	2,8
(C) <sub>3</sub> C-S-S-C(C) <sub>2</sub>	12,72 ± 0,4 [13]	12,74	-0,02	0,2

Enfin, si on considère les alcanones-2, pour lesquelles on possède les valeurs expérimentales des enthalpies de vaporisation du terme en  $C_3$  jusqu'au terme en  $C_{12}$ , on remarque qu'à partir de l'octanone-2 l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées justifie un incrément  $CH_2$  égal à 1,19 kcal.

Il semble donc possible d'étendre cette propriété aux éthers-oxydes et aux thia-alcanes en vue de calculer les enthalpies de vaporisation des termes pour lesquels il n'existe pas de valeurs expérimentales.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions 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 encouragements qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Ducros, J.F. Gruson et H. Sannier, *Thermochim. Acta*, 36 (1980)39.
- 2 S. Sunner, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 505.
- 3 J.E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1968) 600.
- 4 J.E. Dubois et H. Herzog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 932.
- 5 Commission on Atomic Weights of I.U.P.A.C., *Pure Appl. Chem.*, 47 (1976) 80.
- 6 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organo-Metallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 7 R.J.L. Andon et J.F. Martin, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 593.
- 8 J.O. Fenwick, D. Harrop et A.J. Head, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 943.
- 9 W.D. Good, *J. Chem. Eng. Data*, 17 (1972) 158.
- 10 D. Harrop, A.J. Head et G.B. Lewis, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 203.
- 11 P. Sellers, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970)211.
- 12 P. Sellers, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 139
- 13 J.B. Pedley et J. Rylance, *Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds*, University of Sussex, Brighton, Gt. Britain, 1977.
- 14 S. Sunner, G. Svensson et A.S. Zelepuga, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 491.
- 15 D. Ambrose, J.H. Ellender, E.B. Lees, C.H.S. Sprake et R. Townsend, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 453.
- 16 P.P.S. Saluja, L.A. Peacock et R. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1958.
- 17 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2061.
- 18 W. Good et R.T. Moore, *J. Chem. Eng. Data*, 15 (1970) 150.
- 19 K. Kusano et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 219.
- 20 K. Kusano et I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 2037.
- 21 L. Petros, V. Majer, J. Koubek, V. Svoboda et J. Pick, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 44 (1979) 3533.
- 22 V. Majer, Z. Wagner, V. Svoboda et V. Čadek, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 387.
- 23 M. Mansson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1(1969) 141.