

ESTIMATION DES ENTHALPIES DE VAPORISATION DES COMPOSES ORGANIQUES LIQUIDES. PARTIE 3. APPLICATION AUX HYDROCARBURES INSATURES

M. DUCROS et H. SANNIER

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

(Reçu le 15 octobre 1981)

ABSTRACT

In our previous publications it has been shown that the method of Benson's group permits the estimation of the enthalpies of vaporization of organic compounds. In the present paper we have applied this method for unsaturated hydrocarbons, thus completing our previous work on acyclic alkenes.

For the alkylbenzenes we have changed the values of the groups $C-(C_b)(C)(H)_2$ and $C-(C_b)(C)_2(H)$ previously determined. A more accurate value for the enthalpies of vaporization of the alkylbenzenes of higher molecular weight is obtained.

RESUME

Dans le cadre de l'étude concernant l'estimation des enthalpies de vaporisation des composés organiques par la méthode de groupes de Benson, nous avons appliqué ces calculs aux molécules des hydrocarbures insaturés. On complète ainsi un travail antérieur relatif aux alcènes acycliques.

En ce qui concerne les alkylbenzènes, nous avons été conduit à modifier les valeurs des groupes $C-(C_b)(C)(H)_2$ et $C-(C_b)(C)_2(H)$ déterminées précédemment. On obtient ainsi une valeur plus exacte des enthalpies de vaporisation des alkylbenzènes à poids moléculaires plus élevés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats portés dans les tableaux 1 et 2 ont été obtenus à partir des valeurs de groupes établies antérieurement [9] et par introduction du groupe et des termes correctifs suivants

$$C-(C_d)_2(H)_2 = 1,27$$

Corrections de cycle

cyclopentène = 0,7

cyclopentadiène = 0,2

cyclohexène = 0,8

cyclohexadiène = 0,8

TABLEAU I

Enthalpies de vaporisation des hydrocarbures diéthyliques

Composés	ΔH_v		Δ	$\Delta \%$
	Litt.	Calc.		
$C=C=C-C$	$5,56 \pm 0,01^a$	5,56		
$C=C-C=C$	$6,27 \pm 0,01^a$	5,28	-0,01	0,1
$C=C=C-C-C$	$6,85^b$	6,77	0,08	1,2
$C=C-C=C-C$	$6,77^{cis^b}$	6,70	0,07	1,0
	$6,64^{trans^b}$	6,70	-0,04	0,6
$C=C-C-C=C$	$6,01^b$	6,01		
$C-C=C=C-C$	$7,05^b$	6,98	0,07	1,0
$C=C=C-C$	$6,68^b$	6,84	-0,16	2,3
$C=C-C=C$	$6,40 \pm 0,06^a$	6,41	-0,01	0,01
$C=C-C=C$	$7,41 \pm 0,1^c$	7,54	-0,13	1,7

^a Ref. 4.^b Ref. 5.^c Ref. 6.

TABLEAU 2

Enthalpies de vaporisation des alcènes cycliques

Composés	ΔH_v		Δ	$\Delta \%$
	Litt.	Calc.		
Cyclopentène	$6,72 \pm 0,07^a$	6,75	-0,03	0,4
Cyclopentadiène	$6,79 \pm 0,07^a$	6,77	0,02	0,3
Cyclohexène	$8,01 \pm 0,17^a$	8,04	-0,03	0,4
Cyclohexadiène-1,3	$7,91 \pm 0,19^a$	7,96	-0,05	0,6
Me-1. Cyclopentène	$7,80 \pm 0,06^b$	8,03	-0,23	2,9
Me-3. Cyclopentène	$7,42 \pm 0,06^b$	7,51	-0,09	1,2
Me-4. Cyclopentène	$7,70 \pm 0,4 (E)^a$	7,63	0,07	0,9
Et-1. Cyclopentène	$9,21 \pm 0,06^c$	9,24	-0,03	0,3
Et-1. Cyclohexène	$10,34 \pm 0,05^c$	10,53	-0,19	1,8
Ethylidène cyclopentane	$9,23 \pm 0,06^b$	9,18	0,05	0,5
Méthylidène cyclohexane	$8,63 \pm 0,07^b$	8,74	-0,11	1,3
Allylcyclopentane	$9,65 \pm 0,06^b$	9,72	-0,07	0,7
Vinylcyclohexane	$9,50 \pm 0,06^b$	9,39	0,11	1,2
Ethylidène cyclohexane	$10,04 \pm 0,06^b$	10,16	-0,12	1,2
Allylcyclohexane	$10,51 \pm 0,06^b$	10,70	-0,19	1,8

^a Ref. 1.^b Ref. 2.^c Ref. 3.

TABLEAU 3

Enthalpies de vaporisation des alkylbenzènes

Composés	ΔH_v		Δ	$\Delta \%$
	Litt.	Calc.		
C_6H_6	$8,09 \pm 0,01^a$	8,09		
C_6H_5-C	$9,08 \pm 0,01^a$	9,08		
C_6H_5-C-C	$10,10 \pm 0,01^a$	10,08	0,02	0,2
	$10,10 \pm 0,01^b$	10,08	0,02	0,2
C_6H_4 1,2 -C	$10,38 \pm 0,01^a$	10,41	0,03	0,3
C_6H_4 1,3 -C	$10,20 \pm 0,01^a$	10,18	0,02	0,2
C_6H_4 1,4 -C	$10,13 \pm 0,01^a$	10,06	0,07	0,7
$C_6H_5-C-C-C$	$11,05 \pm 0,05^a$	11,02	0,03	0,3
$C_6H_5-C(C)_2$	$10,79 \pm 0,05^a$	10,78	0,01	0,1
C_6H_4 1-C,2-C-C	$11,40 \pm 0,05^a$	11,41	-0,01	0,1
C_6H_4 1-C,3-C-C	$11,21 \pm 0,05^a$	11,18	0,03	0,3
C_6H_4 1-C,4-C-C	$11,14 \pm 0,05^a$	11,06	0,08	0,8
C_6H_3 1,2,3-C	$11,73 \pm 0,01^a$	11,74	-0,01	0,1
C_6H_3 1,2,4-C	$11,46 \pm 0,01^a$	11,51	-0,05	0,4
C_6H_3 1,3,5-C	$11,35 \pm 0,01^a$	11,40	-0,05	0,4
$C_6H_5-C-(C)_2-C$	$11,98 \pm 0,01^a$	11,96	0,02	0,2
	$12,25 \pm 0,01^b$	11,96	0,29	2,4
$C_6H_5-C-C(C)_2$	$11,54 \pm 0,03^a$	11,65	-0,11	0,9
$C_6H_5-C(C)-C-C$	$11,72 \pm 0,05^a$	11,72		
$C_6H_5-C(C)_3$	$11,50 \pm 0,05^a$	11,72	-0,28	2,4
	$11,34 \pm 0,10^c$	11,78	-0,44	3,7
C_6H_4 1-C, 2-C-C-C	$12,59^d$	12,35	0,24	1,9
	$12,21^e$	12,35	-0,14	1,1
C_6H_4 1-C, 3-C-C-C	$12,45^d$	12,12	0,33	2,7
	$12,02^e$	12,12	-0,10	0,8
C_6H_4 1C, 4-C-C-C	$12,41^d$	12,00	0,41	3,4
	$11,81^e$	12,00	-0,19	1,6
C_6H_4 1C, 2-C(C) ₂	$12,10^d$	12,12	-0,02	0,2
	$11,81^e$	12,12	-0,31	2,6
C_6H_4 1C, 3-C(C) ₂	$11,94^d$	11,89	0,05	0,4
	$11,64^e$	11,89	-0,25	2,1
C_6H_4 1C, 4-C(C) ₂	$12,02^d$	11,77	0,25	2,1
	$11,68^e$	11,77	-0,09	0,8
C_6H_4 1, 2-C-C	$12,61^d$	12,45	0,16	1,3
	$12,16^e$	12,45	-0,29	2,3
C_6H_4 1, 3-C-C	$12,55^d$	12,22	0,33	2,7
	$12,22^e$	12,22	0,00	0,0
C_6H_4 1, 4-C-C	$12,54^d$	12,10	0,44	3,6
	$12,45^e$	12,10	0,35	2,9
C_6H_3 1, 2-C, 3-C-C	$13,11^d$	12,88	0,23	1,8
	$12,40^e$	12,88	-0,48	3,7
C_6H_3 1, 2-C, 4-C-C	$12,89^d$	12,53	0,36	2,9
	$12,50^e$	12,53	-0,03	0,2
C_6H_3 1, 3-C, 2-C-C	$12,88^d$	12,88	0,00	0,0
	$12,52^e$	12,88	-0,36	2,8

TABLEAU 3 (continued)

Composés	ΔH_v		Δ	$\Delta \%$
	Litt.	Calc.		
C_6H_3 1, 3-C, 4-C—C	12,74 ^d	12,53	0,21	1,7
	12,19 ^e	12,53	-0,34	2,7
C_6H_3 1, 3-C, 5-C—C	12,52 ^d	12,42	0,10	0,8
	12,28 ^e	12,42	-0,14	1,1
C_6H_3 1, 4-C, 2-C—C	12,58 ^d	12,53	0,05	0,9
	12,14 ^e	12,53	-0,39	3,1
C_6H_2 1,2,3,4-C	13,66 ^d	13,35	0,31	2,3
	13,12 ^e	13,35	-0,23	1,7
C_6H_2 1,2,3,5-C	13,34 ^d	13,08	0,26	2,0
	12,89 ^e	13,08	-0,19	1,4
C_6H_5 —C—(C) ₃ —C	13,16 ^d	13,15	0,01	0,1
C_6H_5 —C—(C) ₄ —C	14,34 ^d	14,34	0,00	0,0
C_6H_5 —C—(C) ₅ —C	15,52 ^d	15,53	-0,01	0,1
C_6H_5 —C—(C) ₆ —C	16,72 ^d	16,72	0,00	0,0
C_6H_5 —C—(C) ₇ —C	17,88 ^d	17,91	-0,03	0,2
C_6H_5 —C—(C) ₈ —C	19,06 ± 0,1 ^a	19,10	-0,04	0,2
C_6H_5 —C—(C) ₉ —C	20,24 ^d	20,29	-0,05	0,2
C_6H_5 —C—(C) ₁₀ —C	21,42 ^d	21,48	-0,06	0,3
C_6H_5 —C—(C) ₁₁ —C	22,6 ^d	22,67	-0,07	0,3
C_6H_5 —C—(C) ₁₂ —C	23,8 ^d	23,86	-0,06	0,2
C_6H_5 —C—(C) ₁₃ —C	25,0 ^d	25,05	-0,05	0,2
C_6H_5 —C—(C) ₁₄ —C	26,1 ^d	26,24	-0,14	0,5

^a Ref. 4.^b Ref. 7.^c Ref. 8.^d Ref. 5.^e Ref. 10.

En général les écarts entre les valeurs de la littérature et celles calculées sont satisfaisants (inférieure à 2%). Mais là encore la dispersion la plus élevée s'observe lorsqu'on dispose uniquement de valeurs obtenues à partir d'équations empiriques ou par l'application de l'équation de Clapeyron.

En ce qui concerne les hydrocarbures acétyléniques, le petit nombre de données expérimentales disponibles ne permet pas la détermination de valeurs sûres pour les groupes constitutifs de ce type de molécules. Les valeurs ci-après ne sont mentionnées qu'à titre indicatif et nécessitent une confirmation ultérieure.

$$C-(C_t)(H)_3 \equiv C-(C)(H)_3 = 1,35$$

$$C-(C)(C_t)(H)_2 = 0,99 \quad C_t-(C_t)(H) = 1,41$$

$$C-(C)_2(C_t)(H) = 0,22 \quad C_t-(C)(C_t) = 1,83$$

En ce qui concerne les alkylbenzènes, la valeur du groupe $C-(C_b)(C)(H)_2$ portée

dans le Tableau 3 de la réf. 9 a été calculée à partir de l'éthylbenzène. On remarque alors des écarts importants entre les enthalpies de vaporisation expérimentales et calculées du *n*-propylbenzène et du *n*-butylbenzène. Par ailleurs, les valeurs des enthalpies de vaporisation compilées par Wilhoit et Zwolinski [5] permettent d'observer un incrément méthylène égal à 1,19 kcal à partir du *n*-butylbenzène. Nous avons donc été conduit à apporter les modifications suivantes aux données de notre précédente publication.

$$\begin{aligned} \text{C}-(\text{C}_b)(\text{C})(\text{H})_2 &= 1,00 && \text{pour les éthylbenzènes} \\ &= 0,75 && \text{pour les propylbenzènes} \\ &= 0,50 && \text{pour les alkylbenzènes supérieurs} \end{aligned}$$

On peut s'attendre à une variation de même type pour les groupes $\text{C}-(\text{C}_b)(\text{C})_2(\text{H})$. En effet, la valeur calculée à partir de l'isopropylbenzène est de 0,36 et à partir de l'isobutylbenzène de 0,10. En conséquence, les calculs du Tableau 3 ont été effectués en prenant

$$\begin{aligned} \text{C}-(\text{C}_b)(\text{C})_2(\text{H}) &= 0,35 && \text{pour les isopropylbenzènes} \\ &= 0,10 && \text{pour les isobutylbenzènes} \\ &= -0,15 && \text{pour les iso-alkylbenzènes supérieurs} \end{aligned}$$

La détermination expérimentale des enthalpies de vaporisation d'une série d'iso-alkylbenzènes permettrait de vérifier cette hypothèse.

L'ensemble des résultats sont rassemblées dans les Tableaux 1-3. Dans la colonne ΔH_v littérature, l'indication (E) placée à côté de certaines valeurs numériques, indique que celles-ci ont été estimées à l'aide d'une formule empirique (équation de Trouton-de Wadsö). Le symbole Δ représente la différence entre les données expérimentales et la valeur calculée et dans la dernière colonne $\Delta \%$ est égal à $100|\Delta|/\text{valeur calculée}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.B. Pedley et J. Rylance, Sussex-NPL Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex, Brighton, Gt. Britain, 1977.
- 2 R. Fuchs et L.A. Peacock, Can. J. Chem., 57 (1979) 2302.
- 3 R. Fuchs et L.A. Peacock, J. Phys. Chem., 83 (1979) 1975.
- 4 J.D. Cox et G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1970.
- 5 R.C. Wilhoit et B.J. Zwolinski, Selected Values of Properties of Hydrocarbon and Related Compounds, A.P.I., 1971.
- 6 D.S. Stull, E.F. Westrum, Jr. et G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1969.
- 7 V. Majer, communication personnelle, 1981.
- 8 L.A. Peacock et R. Fuchs, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5524.
- 9 M. Ducros, J.F. Gruson et H. Sannier, Thermochim. Acta, 36 (1980) 39.
- 10 (a) J.D. Cox, N.P.L. Report Chem. 83, June 1978. (b) Réf. 1. (c) D. Ambrose, Natl. Phys. Lab. (U.K.) Rep., Chem. 114 (1980).