

ÉTUDE THERMOCHEMIE DES MÉTHYLNAPHTALÈNES

RAPHAËL SABBAAH, RAYMOND CHASTEL ET MARC LAFFITTE

*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.,
26, rue du 141ème R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 29 juillet 1974)

ABSTRACT

Calorimetric measurements of enthalpies of change of state (sublimation or vaporization) of methylnaphthalenes gave the following results:

1-methylnaphthalene: $(\Delta H_{\text{vap}}^{\circ})_{\text{m}} = (57.32 \pm 0.42) \text{ kJ mol}^{-1}$

2-methylnaphthalene: $(\Delta H_{\text{sub}}^{\circ})_{\text{m}} = (65.69 \pm 0.84) \text{ kJ mol}^{-1}$

Combination of these values with those obtained by Speros and Rossini¹ for enthalpies of combustion of these compounds makes it possible to determine their energy of isomerization more accurately. This energy is $(2.97 \pm 2.41) \text{ kJ mol}^{-1}$ and should be attributed to steric hindrance in the 1-methylnaphthalene molecule.

The comparison of energies of conjugation, theoretical as well as experimental, which we have determined for both molecules studied, confirms the present result.

RÉSUMÉ

La mesure calorimétrique des enthalpies de changement d'état (sublimation ou vaporisation) des méthylnaphtalènes a donné les résultats suivants :

méthyl-1 naphthalène : $(\Delta H_{\text{vap}}^{\circ})_{\text{m}} = (57,32 \pm 0,42) \text{ kJ mol}^{-1}$

méthyl-2 naphthalène : $(\Delta H_{\text{sub}}^{\circ})_{\text{m}} = (65,69 \pm 0,84) \text{ kJ mol}^{-1}$

En associant ces valeurs à celles qui ont été obtenues par Speros et Rossini¹ pour les enthalpies de combustion de ces molécules, il a été possible de déterminer plus précisément leur énergie d'isomérisation. Celle-ci est de $(2,97 \pm 2,41) \text{ kJ mol}^{-1}$ et devrait être attribuée à une contrainte stérique dans la molécule de méthyl-1 naphthalène.

La comparaison des énergies de conjugaison aussi bien théorique qu'expérimentale, que nous avons déterminées pour chacune des deux molécules qui nous intéressent, confirme le résultat précédent.

INTRODUCTION

Les dérivés du pétrole ont, de tout temps, connu un certain attrait soit en recherche fondamentale, soit en recherche appliquée. La parution d'ouvrages tels que²,

dont la plupart des travaux consignés ont été subventionnés par l'American Petroleum Institute, est une preuve de l'intérêt que peut porter l'industrie pétrolière aux hydrocarbures. Si l'on consulte cet ouvrage, on se rend compte du peu de données qui existent au sujet des alcoyl-naphtalènes.

En 1960, dans le cadre d'un travail avec l'American Petroleum Institute, Speros et Rossini¹ ont déterminé l'enthalpie de formation à l'état gazeux des molécules de méthyl-1 et méthyl-2 naphtalènes. En analysant leur mémoire, on s'aperçoit que, si les valeurs des enthalpies molaires de combustion $(\Delta H_c^\circ)_m$ à 298,15 K de ces composés, qui interviennent dans le calcul des enthalpies de formation à l'état gazeux, sont obtenues avec une très faible incertitude ($\leq 0,03\%$), il n'en est pas de même pour les enthalpies molaires de changement d'état (vaporisation ou sublimation) $(\Delta H_{\text{sub ou vap}}^\circ)_m$. En effet, celles-ci sont obtenues à partir des courbes $\log p = f(1/T)$, calculées dans le domaine $410 \leq T \leq 510$ K et l'incertitude qui les accompagne est supérieure à 3%.

Possédant au laboratoire une technique calorimétrique³ qui permet de mesurer les enthalpies de changement d'état avec une incertitude moindre (1% dans le meilleur des cas), nous avons alors décidé de les déterminer pour les dérivés méthylés du naphtalène. Leur connaissance, avec précision, permet un calcul plus exact des différentes grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules (enthalpies de conjugaison et d'isomérisation par exemple) pour lesquelles la valeur de quelques unes d'entre elles est faible. Dans le cas qui nous intéresse, Speros et Rossini¹ indiquent une différence de $(0,75 \pm 3,68)$ kJ mol⁻¹ entre les enthalpies de formation des méthyl-1 et méthyl-2 naphtalènes.

APPAREILLAGE, TECHNIQUE ET PRODUITS

La mesure des enthalpies de changement d'état est effectuée à l'aide d'un micro-calorimètre Tian-Calvet équipé d'une cellule d'effusion, suivant la technique décrite précédemment³. Afin d'augmenter la précision des mesures, nous avons effectué plusieurs étalonnages avant chaque série d'expériences, en plus de celui qui est fait

TABLEAU :

GRANDEURS ÉNERGÉTIQUES DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Substance	État physique à 298,15 K	Degré de pureté (mol %)	Nombre d'essais	$\Delta H_{(\text{sub ou vap})}^\circ (298,15 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)		$p_{\text{sat}} (298,15 \text{ K})$ (torr)
				Nos résultats	Littérature	
Méthyl-1 naphtalène	liquide	99,6	6	$57,32 \pm 0,42$	$60,67 \pm 2,09$ (réf. 1)	$0,075 \pm 0,002$
Méthyl-2 naphtalène	solide	99,1	7	$65,69 \pm 0,84$	$71,25 \pm 2,13$ (réf. 1) $61,71 \pm 0,80$ (réf. 5)	$0,092 \pm 0,004$

pendant chaque essai. Les orifices d'effusion ont un diamètre allant de 0,30 à 0,55 mm, la masse des échantillons varie entre 40 et 100 mg suivant les essais, ce qui fournit des thermogrammes dont la superficie est comprise entre 70 et 300 cm². Enfin, signalons que le libre parcours moyen des molécules étudiées est de l'ordre du millimètre.

Les produits utilisés proviennent de chez Aldrich et sont de qualité « Gold label », ce qui correspond à un degré de pureté supérieur à 99% que nous avons contrôlé par la méthode de Skau. Devant les résultats obtenus et consignés dans le Tableau 1, nous n'avons pas jugé nécessaire de les purifier davantage.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Comme nous l'avons indiqué par ailleurs³, notre technique permet aussi la détermination de la pression de vapeur saturante des substances analysées.

Dans le Tableau 1 sont rassemblés les résultats obtenus. Les incertitudes qui les accompagnent ont été calculées selon les recommandations faites par Cox et Pilcher⁴.

Compte tenu des faibles pressions de vapeur saturante de nos produits (<0,1 torr), on peut écrire que

$$(\Delta H_{\text{sub ou vap}})_m(p_{\text{sat}}, 298,15 \text{ K}) = (\Delta H_{\text{sub ou vap}})^\circ (1 \text{ atm}, 298,15 \text{ K})$$

DISCUSSION

Les enthalpies de formation à l'état condensé ΔH_f° (c, 298,15 K), obtenues par Speros et Rossini¹, sont respectivement $(56,19 \pm 1,67)$ kJ mol⁻¹ et $(44,85 \pm 1,46)$ kJ mol⁻¹ pour les méthyl-1 et méthyl-2 naphthalènes.

La combinaison de ces valeurs avec nos résultats permet le calcul de l'enthalpie de formation de ces composés à l'état gazeux ΔH_f° (g, 298,15 K). Nous obtenons respectivement $(113,51 \pm 1,73)$ kJ mol⁻¹ et $(110,54 \pm 1,68)$ kJ mol⁻¹ pour les méthyl-1 et méthyl-2 naphthalènes.

Comme Speros et Rossini¹, nous trouvons que la molécule de méthyl-2 naphthalène est thermodynamiquement plus stable que celle de méthyl-1 naphthalène. Cependant, notre travail a permis de mieux préciser la différence énergétique entre ces deux molécules. Nous trouvons pour celle-ci la valeur $(2,97 \pm 2,41)$ kJ mol⁻¹ alors que Speros et Rossini donnaient $(0,75 \pm 3,68)$ kJ mol⁻¹.

Malheureusement, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux sur la structure de ces molécules à l'état gazeux qui nous auraient permis d'expliquer la plus grande stabilité du dérivé β par rapport au dérivé α . Cependant, une confirmation de nos résultats peut être trouvée dans les travaux suivants :

(1) Récemment, Colomina et al.⁶ ont déterminé les enthalpies de formation des acides naphthoïques à l'état gazeux et ont trouvé que le dérivé β est plus stable que le dérivé α . Ce résultat est en accord avec celui de Trotter⁷ qui a indiqué que la molécule d'acide naphthoïque-2 est plane alors que celle de l'acide naphthoïque-1 ne l'est pas par suite d'une contrainte au niveau de la fonction acide.

(2) En 1956, Milligan et al.⁸ ont calculé la différence d'entropie existant entre les molécules réelles et des molécules fictives sans contrainte. Cette différence qui s'explique par une déstabilisation a été calculée pour $425 \leq T \leq 500$ K. La courbe qui la représente en fonction de T est linéaire; son extrapolation à $T = 298,15$ K fournit la valeur de l'abaissement d'entropie pour chacune des deux molécules qui nous intéressent. Cet abaissement est de $6,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour le méthyl-1 naphthalène et de $3,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour le méthyl-2 naphthalène. Par rapport à cette dernière molécule, le méthyl-1 naphthalène doit posséder une contrainte et l'énergie qui lui est associée a été estimée à $6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ par Packer et al.⁹.

Nous avons alors voulu voir ce qu'apportait la connaissance de l'énergie de conjugaison à ces résultats.

Des essais préliminaires nous ont montré qu'il était nécessaire de tenir compte du *phénomène d'hyperconjugaison* dans la détermination de l'énergie de conjugaison théorique des dérivés méthylés. Nous avons alors procédé comme indiqué dans la réf. 10 en utilisant deux jeux de paramètres pour calculer l'énergie électronique du système π . Le premier a été signalé par Pullman et Pullman¹¹ et le second par Bonnier et al.¹². Ces deux jeux sont les suivants:

Premier jeu

$$\begin{array}{ll} \alpha_{C-(C\equiv H_3)} = \alpha - 0,100 \beta_0 & \beta_{C-C(\equiv H_3)} = 0,700 \beta_0 \\ \alpha_{C(\equiv H_3)} = \alpha & \beta_{C\equiv H_3} = 2,500 \beta_0 \\ \alpha_{H_3} = \alpha - 0,200 \beta_0 & \end{array}$$

Deuxième jeu

$$\begin{array}{ll} \alpha_{C-(C\equiv H_3)} = \alpha - 0,050 \beta_0 & \beta_{C-C(\equiv H_3)} = 0,700 \beta_0 \\ \alpha_{C(\equiv H_3)} = \alpha - 0,150 \beta_0 & \beta_{C\equiv H_3} = 2,500 \beta_0 \\ \alpha_{H_3} = \alpha - 0,450 \beta_0 & \end{array}$$

Le β_0 qui figure dans les paramètres précédents est celui du benzène; en conséquence, $|\beta_0| = 131,68 \text{ kJ}$.

Comme ces jeux de paramètres ont été déterminés à partir de l'étude théorique de la molécule de toluène, nous avons commencé par les utiliser pour calculer l'énergie de conjugaison de cette molécule. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec l'expérience (cf. Tableau 2). Ce résultat nous a encouragés à poursuivre l'étude en déterminant l'énergie de conjugaison des xylènes puis celle des méthyl-naphthalènes. Les valeurs obtenues sont consignées dans le Tableau 2.

L'ensemble des résultats obtenus appelle les quelques remarques suivantes:

(1) Selon le jeu de paramètres utilisé, il y a soit 2 kJ mol^{-1} soit 4 kJ mol^{-1} environ entre les valeurs de l'énergie de conjugaison en passant du benzène au toluène et aux xylènes d'une part et du naphthalène aux méthyl-naphthalènes d'autres part. Nous avons vérifié que cette observation s'appliquait aussi aux diméthyl-naphthalènes et à l'anthracène et à ses dérivés méthylés. En se basant sur les quelques valeurs que l'on trouve dans la littérature, l'expérience semble confirmer cette observation.

TABLEAU 2

ÉNERGIE DE CONJUGAISON EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Molécule	Nombre de formes de référence	Energie de conjugaison expérimentale (kJ mol ⁻¹)		Energie de conjugaison théorique (kJ mol ⁻¹)	
		Klages	Franklin	1 ^{er} jeu	2 ^e jeu
Benzène	1	151,5	153,1	149,7	149,7
Toluène	1	148,1	148,1	147,6	154,0
Xylène <i>ortho</i>	2	146,4	151,5	145,3	158,4
Xylène <i>mé</i> ta	1	145,6	144,3	145,5	158,4
Xylène <i>para</i>	1	144,8	143,5	145,4	158,4
Naphtalène	3	254,0	255,6	255,4	255,4
Méthyl-1 naphtalène	3	257,3	260,2	253,4	259,9
Méthyl-2 naphtalène	3	258,6	259,0	253,4	259,9

(2) A partir de l'énergie de conjugaison théorique, il n'est guère possible de fixer un ordre pour la stabilité des molécules isomères telles que les xylènes et les méthylnaphtalènes. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer une énergie d'isomérisation pour ces molécules.

(3) En ce qui concerne l'énergie de conjugaison expérimentale, elle est pratiquement la même dans le cas des méthylnaphtalènes aux erreurs d'expérience près et aux incertitudes qui accompagnent les systématiques utilisées pour déterminer l'enthalpie de combustion des molécules non conjuguées¹⁰.

Il nous reste maintenant à expliquer la différence que l'on trouve entre les valeurs expérimentales des enthalpies de formation des méthylnaphtalènes à l'état gazeux et qui est égale à $(2,97 \pm 2,41)$ kJ mol⁻¹. Remarquons tout de suite la forte incertitude qui accompagne ce résultat. Elle le rapproche finalement du résultat obtenu en comparant leurs énergies de conjugaison théoriques et expérimentales.

Notons enfin que l'énergie d'isomérisation dans le cas des deux méthylnaphtalènes est due à la contrainte qui existe dans la molécule de méthyl-1 naphtalène et que celle-ci serait de $(2,97 \pm 2,41)$ kJ mol⁻¹. Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui de Packer et al.⁹.

CONCLUSION

Quelle que soit la grandeur énergétique qui permet la détermination de l'énergie liée à certains phénomènes structuraux (conjugaison, isomérisation, par exemple) propres aux molécules organiques, il est nécessaire de passer par l'intermédiaire des enthalpies de combustion de ces molécules à l'état gazeux. Comme la valeur de l'énergie qui nous intéresse est souvent faible (isomérisation par exemple), il est indispensable de déterminer les enthalpies de combustion des molécules à l'état gazeux avec les meilleures

exactitude et reproductibilité possibles. Ce résultat dépend surtout de celles avec lesquelles sont déterminées les enthalpies de changement d'état (sublimation ou vaporisation).

Le présent travail permet de montrer, une fois de plus, que la mesure calorimétrique des enthalpies de sublimation ou de vaporisation fournit des résultats plus précis que la méthode indirecte qui utilise l'équation de Clapeyron et la mesure des pressions de vapeur en fonction de la température. Ceci est d'autant plus vrai que l'on a affaire à des composés dont la pression de vapeur saturante est inférieure à 10^{-2} torr.

Enfin, notons que toutes les voies d'approche utilisées pour déterminer l'énergie d'isomérisation des méthyl-naphtalènes aboutissent au même résultat.

Les calculs ont été programmés en Fortran IV et effectués sur ordinateur 10070 de la C.I.I. au Centre de Calcul numérique de l'Université de Provence à Marseille.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. M. Speros et F. D. Rossini, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1723.
- 2 B. J. Zwolinski et R. C. Wilhoit, *Handbook of Vapor Pressures and Heat of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds*, Thermodynamics Research Center, Data Distribution Office, College Station, Texas, 1971.
- 3 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 4 J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic compounds*, Academic Press, London, 1970, p. 43.
- 5 N. V. Karyakin, I. B. Rabinovich et L. G. Pakhomov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 42 (1968) 1954.
- 6 M. Colomina, M. V. Roux et C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 149.
- 7 J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960) 732 et 14 (1961) 101.
- 8 D. E. Milligan, E. D. Becker et K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2707.
- 9 J. Packer, J. Vaughan et E. Wong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1958) 905.
- 10 R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 345.
- 11 B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, 1^{re} éd., Masson, Paris, 1952.
- 12 J. M. Bonnier, M. Gelus et P. Nounou, *J. Chim. Phys.*, 62 (1965) 1191.