



ELSEVIER

Thermochimica Acta 247 (1994) 193–199

thermochimica
acta

Enthalpie de sublimation ou vaporisation de quelques dérivés méthylés du benzène

Raphaël Sabbah ^{a,*}, Djamel Tabet ^b, Salah Bélaadi ^b

^a Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, 26, rue du 141ème RIA, 13003 Marseille, France

^b Institut de Chimie Industrielle, Université Houari Boumediène, Alger, Algérie

Reçu le 23 mars 1994; accepté le 8 avril 1994

Résumé

Dans le présent travail, ont été étudiés par calorimétrie de sublimation ou vaporisation les trois isomères du tétraméthylbenzène, le penta et l'hexaméthylbenzène. A la suite de ce travail, il nous a été possible de déterminer, pour chacun de ces composés, son enthalpie de sublimation ou vaporisation.

L'ensemble des résultats relatifs à l'enthalpie de vaporisation des dérivés méthylés du benzène conduit à une relation linéaire reliant cette fonction au nombre de groupements méthylés portés par une molécule de cette famille.

Enthalpy of sublimation or vaporisation of some methyl derivatives of benzene

Abstract

Three tetramethylbenzene isomers, together with penta- and hexamethylbenzene have been studied by sublimation or vaporisation calorimetry. This work enabled us to determine for each substance its enthalpy of sublimation or vaporisation.

From all the results of the enthalpy of vaporisation for methyl derivatives of benzene, it was possible to elaborate a linear relationship between this thermodynamic function and the number of methyl groups per molecule of this series.

Keywords: Enthalpy; Fusion; Hexamethylbenzene; Pentamethylbenzene; Sublimation; Tetramethylbenzene; Triple point; Vaporization

* Correspondant.

1. Introduction

Comme on le sait, l'enthalpie de sublimation est liée aux interactions moléculaires qui existent dans une molécule à l'état condensé. Ces interactions comprennent les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène. Afin de départager au mieux les interactions dues aux forces de London (ou de dispersion) des autres interactions dues à l'existence de dipôles et de liaisons hydrogène, une façon simple consiste à considérer, pour chaque molécule qui nous intéresse, la molécule d'hydrocarbure isoélectronique dans laquelle seules existent les interactions par forces de London. L'enthalpie de sublimation de cet hydrocarbure est égale à l'énergie de ces interactions [1–5]. Malheureusement, lorsqu'on réalise cette démarche, on se heurte le plus souvent pour bon nombre de substances au manque de valeurs de la littérature.

Dans cet ordre d'idées et pensant aux molécules de benzène substituées, nous avons été amenés à nous intéresser aux dérivés méthylés de cette molécule en déterminant l'enthalpie de sublimation ou vaporisation des composés dont la valeur était absente ou controversée dans la littérature. Nous avons ainsi mesuré les enthalpies de sublimation ou vaporisation des trois isomères du tétraméthylbenzène, du pentaméthylbenzène et de l'hexaméthylbenzène. Afin de pouvoir réaliser une étude globale de la fonction liée au changement d'état phase condensée → phase gazeuse, nous avons emprunté les valeurs de la littérature pour les autres dérivés méthylés [6]. Comme, dans le cas présent, certains composés sont liquides et d'autres solides à 298,15 K, nous avons préféré travailler sur les enthalpies de vaporisation à cette température en les calculant, pour les substances solides, à partir de $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15 \text{ K})$ et de $\Delta_{\text{fus}} H_m(298,15 \text{ K})$, cette deuxième grandeur étant calculée à partir de $\Delta_{\text{fus}} H_m(T_{\text{fus}})$ en appliquant la règle de Sidgwick [7]. L'enthalpie de fusion et la température du point triple du tétraméthylbenzène-1,2,4,5, du pentaméthylbenzène et de l'hexaméthylbenzène ont été déterminées par analyse thermique différentielle.

Pour terminer, rappelons que les molécules étudiées se trouvent dans les coupes lourdes du pétrole et certaines d'entre elles, le durène par exemple, sont des intermédiaires de synthèse industrielle [8].

2. Partie expérimentale

2.1. Produits

Les substances utilisées dans ce mémoire sont des produits Aldrich de pureté initiale égale à 95% pour le tétraméthylbenzène-1,2,3,4 (TMB-1,2,3,4), 85% pour l'isomère 1,2,3,5 (TMB-1,2,3,5) et 98% pour l'isomère 1,2,4,5 (TMB-1,2,4,5), à 99% pour le pentaméthylbenzène (PMB) et l'hexaméthylbenzène (HMB).

Les TMB-1,2,3,4 et -1,2,3,5 ont été repurifiés par distillation fractionnée sur une colonne Büchi à bande tournante possédant 30 plateaux théoriques.

Toutes les autres substances ont été recristallisées dans l'éthanol absolu puis sublimées sous une pression résiduelle de 10^{-2} Torr (1 Torr = 133,322 Pa) à 343 K

dans le cas du TMB-1,2,4,5, à 313 K dans le cas de PMB et à 429 K dans le cas de l'HMB.

Les échantillons ainsi purifiés et soumis à l'analyse thermique différentielle ont un degré de pureté de $(99,81 \pm 0,01)$ mol%, $(99,84 \pm 0,01)$ mol%, $(99,95 \pm 0,01)$ mol%, $(99,98 \pm 0,01)$ mol% et $(99,92 \pm 0,01)$ mol% respectivement dans le cas du TMB-1,2,3,4, du TMB-1,2,3,5, du TMB-1,2,4,5, du PMB et de l'HMB.

2.2. Appareillage, techniques et mode opératoire

Comme indiqué dans l'Introduction, cette étude a été réalisée par calorimétrie de sublimation ou vaporisation et, accessoirement, par analyse thermique différentielle (ATD).

2.3. Calorimétrie de sublimation

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation ou vaporisation des substances étudiées, nous avons utilisé un calorimètre Tian–Calvet (dont la sensibilité de la pile est de 18 ou $62,4 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 298,15 K) associé à une cellule d'effusion de Knudsen. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans la Réf. [9]. Toutefois, il y a lieu de préciser ici que: (i) le signal issu du calorimètre, amplifié par un nanovoltmètre Keithley modèle 147 (sensibilité utilisée: 30 ou $100 \mu\text{V}$), est digitalisé à l'aide d'un voltmètre numérique Keithley modèle 175; (ii) l'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide d'un programme écrit par nos soins et traité par un ordinateur Zenith modèle 158 ou 159; (iii) l'ouverture et la fermeture des cellules d'effusion sont entièrement robotisées.

Les diamètres du trou d'effusion ont été de 0,2 mm dans le cas des trois isomères du TMB, de 0,3 mm dans le cas du PMB et de 2 mm dans le cas de l'HMB.

2.4. Analyse thermique différentielle

En utilisant l'appareillage et le mode opératoire décrits dans les Réfs. [10] et [11], cette technique nous a permis de mesurer la température du point triple et l'enthalpie molaire de fusion des TMB-1,2,4,5, PMB et HMB.

3. Resultats

3.1. Calorimétrie de sublimation

L'étalonnage de notre système calorimétrique a été réalisé par effet Joule avant et après les expériences.

A cause de la faible pression de vapeur saturante des substances étudiées, nous avons admis l'identité $\Delta_{\text{sub}} H_m(298,15 \text{ K}) \equiv \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15 \text{ K})$.

Tableau 1
Sublimation du tétraméthylbenzène-1,2,4,5 à 298,15 K

m/mg	$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$ ^a
16,6416	72,14
21,0800	71,10
18,3167	72,77
22,8600	71,25
29,0100	72,80
27,5541	70,65
27,8989	71,11
29,8033	71,69

^a $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (71,69 \pm 0,29) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tableau 2
Vaporisation du tétraméthylbenzène-1,2,3,4 à 298,15 K

m/mg	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$ ^a
28,2746	52,03
29,6164	52,79
29,6494	52,15
42,3943	52,16
36,6259	52,65
35,7200	53,53
24,4700	52,54
35,3500	52,60

^a $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (52,56 \pm 0,17) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tableau 3
Vaporisation du tétraméthylbenzène-1,2,3,5 à 298,15 K

m/mg	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$ ^a
36,1500	51,40
33,3320	51,57
34,4106	51,76
35,2556	51,60
39,3600	52,00
36,0300	52,43
42,7000	52,57
38,1700	52,56

^a $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (51,98 \pm 0,17) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tableau 4
Sublimation du pentaméthylbenzène à 298,15 K

m/mg	$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$ ^a
20,4071	71,69
22,7095	71,80
19,0302	71,91
19,9290	71,53
19,8726	71,10
23,1403	71,48
20,0022	71,58
19,1151	71,63
21,3108	72,03
22,9377	71,26

^a $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (71,60 \pm 0,10) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tableau 5
Sublimation de l'hexaméthylbenzène à 298,15 K

m/mg	$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$ ^a
12,4553	81,59
11,9910	81,38
11,3763	81,13
13,3158	81,03
12,2087	81,22
12,2541	81,78
16,3625	81,71

^a $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15 \text{ K}) = (81,41 \pm 0,11) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tableau 6

Comparaison de nos résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation ou vaporisation avec les valeurs consignées dans la littérature

Substance	$\Delta_{\text{sub ou vap}} H_m^\circ(298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$		$P_{\text{sat}}(298,15 \text{ K})/\text{Torr}^a$	
	Nos résultats	Littérature	Nos résultats	Littérature
TMB-1,2,4,5	71,69 ± 0,29	74,6 ± 0,3 [13]	0,25	0,5 [15]
TMB-1,2,3,4	52,56 ± 0,17	55,65 [14]	0,5	0,4
TMB-1,2,3,5	51,98 ± 0,17	55,15 [14]	0,7	0,5
PMB	71,60 ± 0,10	77,4 ± 0,4 [13]	$5,5 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-2}$ [13]
HMB	81,41 ± 0,11	85,0 ± 0,2 [13]	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-3}$ [13] $1,88 \times 10^{-3}$ à 306,45 K [16]

^a 1 Torr = 133,322 Pa.

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 1 à 5 les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation ou vaporisation.

Les données du Tableau 6 permettent de comparer nos résultats aux rares valeurs de la littérature, toutes obtenues par voie indirecte à partir de mesures de pression de vapeur en fonction de la température. Bien qu'étant du même ordre de grandeur, nos valeurs présentent des écarts de quelques kJ mol^{-1} par rapport à ces résultats.

3.2. Pression de vapeur saturante des substances étudiées

Comme indiqué dans la Réf. [12], il nous a été possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées en utilisant la relation

$$P(T) \approx \Delta P = dm/dt(2\pi RT/M)^{1/2}1/aF$$

dans laquelle ΔP est la pression de part et d'autre du trou d'effusion; $P(T)$, la pression mesurée par effusion à la température T ; dm/dt , la masse effusée par unité de temps; R , la constante des gaz parfaits; M , la masse molaire de la substance; F , le facteur de Clausing; et a , l'aire de l'orifice d'effusion.

Nous consignons dans le Tableau 6 les résultats de nos expériences ainsi que les valeurs de la littérature.

3.3. Analyse thermique différentielle des substances étudiées

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer l'enthalpie de fusion et la température du point triple des TMB-1,2,4,5, PMB et HMB. Nous consignons dans le Tableau 7 l'ensemble des résultats obtenus ainsi que les valeurs de la littérature.

Tableau 7

Résultats de nos expériences d'ATD et leur comparaison avec les valeurs de la littérature

Substance	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		$T_{\text{pt ou fus}} / \text{K}$	
	Nos résultats	Littérature	Nos résultats	Littérature
TMB-1,2,4,5	$17,94 \pm 0,20$	21,00 [17]	$352,59 \pm 0,02$	352,39 [17]
PMB	$11,61 \pm 0,10$	12,34 [17]	$324,69 \pm 0,02$	327,5 [17]
HMD	$21,10 \pm 0,08$	20,63 [17]	$439,46 \pm 0,01$	438,7 [17]

3.4. Part énergétique du groupement CH_3 dans le calcul de l'enthalpie de vaporisation

En empruntant à la Réf. [6] la valeur de l'enthalpie molaire de vaporisation des dérivés méthylés du benzène autres que ceux qui sont étudiés dans le présent travail, nous avons pu déduire la relation linéaire suivante: $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(298,15 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1} = 5,720n + 32,309$ et déterminer la part énergétique du groupement CH_3 dans le calcul de l'enthalpie molaire de vaporisation des composés de cette série. Celle-ci est égale à $5,72 \text{ kJ mol}^{-1}$. Si l'on compare les membres d'une même famille se différenciant uniquement par le nombre de groupes CH_3 ou CH_2 présents dans leur molécule, on se rend compte que l'on retrouve approximativement cette valeur quelle que soit la famille considérée. En conséquence, cette contribution énergétique à l'enthalpie de sublimation serait relative au groupement CH_3 ou CH_2 quelle que soit la famille de composés les renfermant.

3.5. Note

L'incertitude qui accompagne nos valeurs expérimentales représente l'écart moyen, $\sigma_m = \pm \{(x - x_0)^2 / n(n - 1)\}^{1/2}$, x étant chacune des n valeurs entrant dans le calcul de la moyenne x_0 . Lorsque la valeur expérimentale est fonction de plusieurs variables, l'incertitude calculée tient compte de l'erreur sur chacune de ces variables.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat de coopération culturelle, scientifique et technologique N° 92DRS75 entre la France et l'Algérie.

Références

- [1] P. Knauth et R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1988) 834.
- [2] P. Knauth et R. Sabbah, *Can. J. Chem.*, 68 (1990) 731.
- [3] R. Sabbah et X.W. An, *Thermochim. Acta*, 179 (1991) 81.
- [4] R. Sabbah et E.N.L.E. Buluku, *Can. J. Chem.*, 69 (1991) 481.
- [5] R. Sabbah et O. Pemenzi, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, 317 (1993) 575.
- [6] V. Majer, V. Svoboda et H.V. Kehiaian, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: a Critical Review and Data Compilation*, IUPAC Chemical Series N° 32, Blackwell, Oxford, 1985.

- [7] T.L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London, 1958, p. 145.
- [8] H.G. Franck et J.W. Stadehofer, *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials, Processes, Products*, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [9] R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
- [10] (a) R. Sabbah et I. Antipine, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1929. (b) R. Sabbah et L. El Watik, *J. Therm. Anal.*, 36 (1990) 2299.
- [11] (a) P. Knauth et R. Sabbah, *J. Therm. Anal.*, 36 (1990) 969. (b) R. Sabbah et Z. C. Tan, *J. Therm. Anal.*, 41 (1994) 1577.
- [12] (a) R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1974) 117. (b) R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- [13] M. Colomina, P. Jimenez, M.V. Roux et C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1989) 275.
- [14] C.L. Yaws, H.C. Yang et W.A. Cowley, *Hydrocarbon Processing*, (1990) 87.
- [15] R.R. Dreisbach, *Physical Properties of Chemical Compounds*, Adv. Chem. Ser. 15, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1955.
- [16] M. Frankosky et J.G. Aston, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3126.
- [17] D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr. et G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1965.