

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENNE (USTHB)**

**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**



Laboratoire des Systèmes Dynamiques

**Thèse de Magister en Génie des Procédés**  
Option : Génie Chimique

Présentée par  
**TABET Djamel**

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DE CERTAINS CONSTITUANTS  
ENTRANT DANS DES COUPES LOURDES DU PETROLE**

Soutenue publiquement le 27/02/ 2002 devant le jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> R. MAACHI</b>	Professeur à l'USTHB	Présidente
<b>M<sup>r</sup> H. AIT AMAR</b>	Professeur à l'USTHB	Examinateur
<b>M<sup>r</sup> C. CHELGHOU</b>	Professeur à l'USTHB	Examinateur
<b>M<sup>r</sup> S. BELAADI</b>	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse

# SOMMAIRE

<b>GLOSSAIRE</b> .....	3
<b>INTRODUCTION</b> .....	6
 <b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
<b>I-ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)</b> .....	9
I-1- Principe de la détermination de la température du point triple et/ou le degré de pureté d'une substance.....	10
I-2- Appareillage et dispositif expérimental .....	13
I-3- Purification des produits.....	15
I-4- Mode opératoire.....	16
I-5- Résultats.....	17
<b>II- CALORIMETRIE DE COMBUSTION</b> .....	20
II-1- Appareillage.....	20
II-2- Mode opératoire.....	22
II-3- Etalonnage.....	25
II-4- Détermination de l'énergie de combustion à l'état standard.....	25
II-5- Analyse des produits issus de la combustion.....	27
II-6- Résultats.....	28
<b>III- CALORIMETRIE DE CHANGEMENT D'ETAT</b> .....	35
III-1- Détermination de l'enthalpie standard de sublimation ou de vaporisation.....	37
III-2- Appareillage et mode opératoire.....	39
III-3- Etalonnage du calorimètre .....	42
III-4- Mesure de la variation enthalpique entre 298,15K et T/K.....	43
III-4-1- Principe de la méthode.....	44

III-4-2- Appareillage et mode opératoire.....	44
III-4-3- Résultats.....	46

## **IV- INTERPRETATION DES RESULTATS**

### **IV-1- ENTHALPIE DE COMBUSTION ET DE FORMATION**

<b>A L'ETAT GAZEUX.....</b>	<b>53</b>
-----------------------------	-----------

### **IV-2- ENERGIE DE CONJUGAISON.....56**

IV-2-1- Energie de conjugaison expérimentale.....	56
---	----

IV-2-2- Energie de conjugaison théorique.....	57
---	----

IV-2-2-1- Energie de conjugaison verticale.....	57
---	----

IV-2-2-2- Energie de compression.....	60
---------------------------------------	----

### **IV-3- ENERGIE DE CONJUGAISON DES SUBSTANCES ETUDIEES.....62**

### **IV-4- ENERGETIQUE INTRAMOLECULAIRE.....65**

### **IV-5- ENERGETIQUE INTERMOLECULAIRE.....69**

<b>CONCLUSION.....</b>	<b>77</b>
------------------------	-----------

<b>REFERENCES.....</b>	<b>79</b>
------------------------	-----------

## **GLOSSAIRE:**

a	aire de l'orifice d'effusion ( $\text{mm}^2$ )
A	aire émissive de l'échantillon ( $\text{mm}^2$ )
$C_{p,m}(s)$	capacité thermique molaire à l'état solide ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$C_{p,m}(g)$	capacité thermique molaire à l'état gazeux ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$dQ/dT$	flux de chaleur (mW)
$dm/dt$	vitesse d'effusion ( $\text{g s}^{-1}$ )
$d_{rs}$	distance entre atomes r,s
$E_{\text{conj,exp}}$	énergie molaire de conjugaison expérimentale ( $\text{kJ/mol}^{-1}$ )
$E_{\text{conj,théor}}$	énergie molaire de conjugaison théorique ( $\text{kJ/mol}^{-1}$ )
F	fraction du produit fondu à un instant donné t
$F_c$	facteur de Clausing
$H_{rs}$	enthalpie de la liaison interatomique ( $\text{kJ/mol}^{-1}$ )
$H(T)-H(298,15\text{K})$	variation enthalpique entre la température T et 298,15K
k	coefficient d'étalonnage ( $\text{JV}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$k_r$	constante de rappel de la liaison interatomique r-s ( $\text{Nm}^{-1}$ )
$l_{rs}$	indice de liaison r-s
M	masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )
m	masse de l'échantillon ( mg )
N	fraction molaire totale d'impuretés
P	pression à l'intérieur de la microbombe (Pa)
$P_i, P_f$	pression à l'intérieur de la microbombe avant et après la combustion (Pa)
$P_s$	pression de vapeur saturante (Torr)
R	constante des gaz parfaits ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
S	surface du thermogramme (V s)
$T_o$	température du point triple ( K )
T	température de l'échantillon ( K )
$\Delta T$	différence de température entre l'échantillon et la référence ( K )
t	temps ( s )
$t_i$ et $t_f$	temps de début et de fin de fusion ( s )
$W_1$	énergie de combustion du coton (J)
$W_2$	correction pour passer à l'état standard (J)

$\alpha_r$	intégrale coulombienne relative à l'atome r
$\beta_{rs}$	intégrale de liaison relative à la liaison entre les atomes r et s
$(\delta U/\delta P)_T$	variation de l'énergie interne en fonction de la pression à température constante ( $\text{Jg}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )
$\rho$	masse volumique ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\tau$	coefficient d'évaporation de la surface émissive
$U_{\text{cal}}(298,15\text{K})$	équivalent énergétique de la bombe et son contenu ( $\text{JV}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\Delta U$	variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu (J)
$-\Delta_c U(\text{s ou l}, 298,15\text{K})$	énergie de combustion à l'état solide ou liquide et à 298,15K ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$-\Delta_c U_m^\circ(\text{s ou l}, 298,15\text{K})$	énergie molaire standard de combustion à l'état solide ou liquide et à 298,15K ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{a,cal}} H_m^\circ(298,15\text{K})$	enthalpie molaire standard d'atomisation calculée ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{a,exp}} H_m^\circ(298,15\text{K})$	enthalpie molaire standard d'atomisation expérimentale ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\Delta_c H_m^\circ(\text{s ou l}, 298,15\text{K})$	enthalpie molaire standard de combustion à l'état solide ou liquide à 298,15K ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\Delta_f H_m^\circ(\text{s ou l}, 298,15\text{K})$	enthalpie molaire standard de formation à l'état solide ou liquide ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298,15\text{K})$	enthalpie molaire standard de formation à l'état gazeux ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{sub ou vap}} H_m^\circ(T, \text{K})$	enthalpie molaire standard de sublimation ou de vaporisation à la température T ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\Delta_{\text{fus}} H_m$	enthalpie molaire de fusion $\text{kJmol}^{-1}$
$\Delta_{\text{sub ou vap}} H_m^\circ(298,15\text{K})$	enthalpie molaire standard de sublimation ou de vaporisation à 298,15K ( $\text{kJmol}^{-1}$ )

L'incertitude qui accompagne les résultats expérimentaux représente l'écart moyen

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum (x - x_o)^2}{n(n-1)}}, \quad x \text{ étant chacune des } n \text{ valeurs entrant dans le calcul de la moyenne } x_o.$$



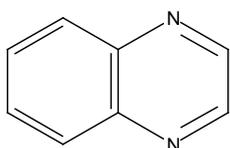
## INTRODUCTION

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude thermodynamique de certaines substances organiques se trouvant dans les coupes lourdes du pétrole ou issues de la pyrolyse du charbon

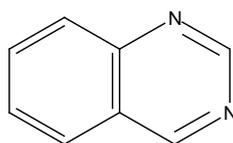
Notre étude a porté sur deux catégories de composés :

-certains dérivés méthylés du benzène à savoir les trois isomères du tétraméthylbenzène(TMB), le pentaméthylbenzène(PMB) et l'hexaméthylbenzène(HMB) ;

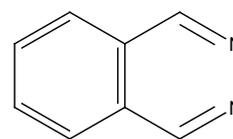
- les composés hétérocycliques suivants:



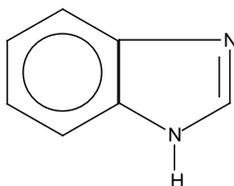
quinoxaline



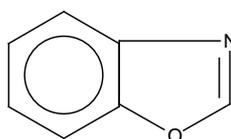
quinazoline



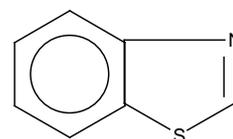
phthalazine



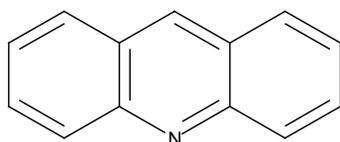
benzimidazole



benzoxazole



benzothiazole



acridine

Une étude bibliographique sur ces composés a montré qu'ils avaient été très peu étudiés jusqu'ici du point de vue thermodynamique. De plus les rares données que l'on trouve dans la

littérature sont souvent controversées. Ces composés connaissent actuellement un regain d'intérêt.

En effet, face à la baisse des ressources mondiales en pétrole léger, la valorisation du pétrole lourd, riche en hétéroatomes, constitue un enjeu économique important. Le raffinage de ce pétrole, principalement réalisé par hydrocraquage, est rendu plus difficile et coûteux par la présence de molécules aromatiques contenant des hétéroatomes. L'enjeu est de trouver des catalyseurs permettant d'éliminer les hétéroatomes de ces hydrocarbures tel que l'azote, l'oxygène et le soufre ( respectivement par hydrodénitrogénéation ou HDN, hydrodésoxygénation ou HDO et par hydrodésulfuration ou HDS).

La détermination des grandeurs thermodynamiques des composés engagés dans ce type de réaction apporte une meilleure compréhension de leur structure moléculaire et donc de leur réactivité. On pourrait alors améliorer les processus d'HDS, d'HDO et d'HDN qui constituent une étape essentielle dans le raffinage des produits pétroliers lourds.

Par ailleurs, en plus de leur présence dans les coupes pétrolières lourdes, ces composés ont des applications industrielles importantes:

- certains dérivés méthylés du benzène, le durène par exemple, sont des intermédiaires de synthèse industrielle;[1]
- l'acridine est un intermédiaire de synthèse de produits pharmaceutiques, de colorants, de teintures et de pesticides. Il en est de même des trois diazines utilisées comme colorants.[1, 2]
- le benzimidazole entre dans la constitution de la molécule de vitamines B12 et des polybenzimidazoles, polymères plastiques résistant aux hautes températures.[1, 3, 4, 5]

Pour mener à bien notre travail, nous avons utilisé quatre techniques expérimentales, à savoir : la calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance, la calorimétrie de changement d'état, l'analyse thermique différentielle et la mesure de capacités thermiques.

La calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance nous a permis d'accéder à l'enthalpie de combustion et de formation des substances à l'état condensé. A cela, nous avons associé la calorimétrie de changement de phase, qui, comparée à toutes les méthodes de détermination indirectes de l'enthalpie correspondante, est celle qui donne les résultats les plus précis. Ainsi, à partir des enthalpies de sublimation ou de vaporisation, nous avons pu déterminer

les enthalpies de combustion et de formation des composés à l'état gazeux et, de là, accéder à l'enthalpie des liaisons intramoléculaires.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de suivre le comportement thermique de nos substances, de mettre en évidence les transitions de phases lorsqu'elles existent, de déterminer leur degré de pureté, la température de leur point triple ou de transition et leur enthalpie de fusion.

L'interprétation des résultats expérimentaux nous a permis de déterminer les enthalpies des liaisons inter- et intramoléculaires à partir desquelles il est possible d'établir un lien entre la structure des molécules et les grandeurs énergétiques.

De plus, la plupart des molécules étudiées présente une conjugaison. Aussi, avons-nous déterminé l'énergie expérimentale liée à ce phénomène, puis comparé celle-ci à l'énergie trouvée théoriquement. Nous avons pu discuter ainsi de la stabilité des molécules.

Enfin à partir des enthalpies molaires de vaporisation des dérivés méthylés du benzène, nous avons pu établir une corrélation liant l'enthalpie au nombre de groupements  $-CH_3$  présents dans la molécule et nous avons étendu ce travail à d'autres familles de composés.

## **I- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D) :**

L'analyse thermique différentielle permet la mesure de la différence de température entre un échantillon et une substance de référence soumise à la même loi d'échauffement. La référence

doit être neutre en ce sens qu'elle ne doit manifester aucun accident thermique dans la zone de température explorée.

L'élévation de la température entraîne des transitions physiques qui s'accompagnent de phénomènes calorifiques endo- ou exothermiques. En même temps, la température de l'échantillon s'écarte de la loi d'échauffement imposé par le four. Ainsi, l'A.T.D. nous permet l'étude des phénomènes calorifiques provoqués par des transitions de phases, telles que la fusion, l'ébullition, la sublimation, la vaporisation, les transitions cristallines, les déshydratations, les décompositions, les phénomènes d'oxydation ou de réduction, la destruction du réseau cristallin et, d'une manière générale, toutes les réactions chimiques. Du point de vue cinétique, l'A.T.D. permet de prévoir l'ordre d'une réaction. D'un point de vue quantitatif, elle offre le moyen d'évaluer les quantités de chaleur de transformation et, enfin, du point de vue qualitatif, la méthode permet l'identification d'un grand nombre de corps d'après les phénomènes observés pendant leur échauffement ou leur refroidissement. En ce qui nous concerne, à l'aide de cette méthode, nous avons pu déterminer la pureté de nos substances, la température de leur point triple, leur enthalpie de fusion et, dans certains cas, les températures et enthalpies de transitions.

L'analyse thermique différentielle est l'une des méthodes offrant les plus larges possibilités d'emploi pour vérifier la pureté des substances à condition que l'échantillon soumis à l'analyse ne se décompose pas à la fusion et que les impuretés soient insolubles dans la phase solide. Sa sensibilité est souvent du même ordre de grandeur que celle des autres techniques de contrôle comme les spectrographie d'émissions et de masse, l'examen aux rayons X, la polarographie.

### **I-1- Principe de détermination de la température du point triple et du degré de pureté d'une substance**

A partir de la courbe de fusion et l'équation de Clausius-Clapeyron appliquée à l'équilibre solide liquide, nous pouvons déterminer la température du point triple et la pureté de l'échantillon soumis à l'analyse. On peut donc écrire:

$$d \ln P_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^2} dT \quad (\text{I-1})$$

$\Delta_{\text{fus}} H_m$  : enthalpie molaire de fusion de la substance analysée

$P_A$  : pression de vapeur saturante de A à la température de fusion.

Soit un mélange de substance A pure et d'une ou de plusieurs impuretés B. Si l'on admet que les impuretés présentes sont solubles dans la phase liquide et insolubles dans la phase solide et qu'elles forment dans la phase liquide une solution idéale, la loi de Raoult permet d'écrire:

$$P_A = P_A^o N_A \quad (\text{I-2})$$

$P_A^o$  : pression de vapeur saturante de A pur

$N_A$  : fraction molaire de A en phase liquide

L'équation (I-2) reste encore applicable dans la cas d'une solution diluée de B dans A en équilibre avec les cristaux de A pur. En intégrant cette équation de  $(T, P_A)$  à  $(T_o, P_A^o)$ , coordonnées du point triple de A pur).

On a:

$$\int_{P_A}^{P_A^o} d \ln P_A = \int_T^{T_o} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^o}{RT^2} dT \quad (\text{I-3})$$

$$\ln \frac{P_A}{P_A^o} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^o (T_o - T)}{RTT_o} \quad (\text{I-4})$$

Comme la solution de B dans A est très diluée, on peut écrire que  $TT_o = T_o^2$ . Donc l'équation (I-4) s'écrit en tenant compte de (I-2):

$$\ln N_A = \ln(1 - N_B) = -\frac{\Delta_{fus} H_m^o (T_o - T)}{RT^2} \quad (I-5)$$

comme  $N_B$  est très petit, on peut écrire:

$$\ln(1 - N_B) = -N_B - \frac{N_B^2}{2} - \frac{N_B^3}{3} \quad (I-6)$$

soit, en limitant le développement au première ordre

$$N_B = \frac{\Delta_{fus} H_m^o}{RT^2} (T_o - T) = K(T_o - T) \quad (I-7)$$

en posant

$$K = \Delta_{fus} H_m^o / RT_o^2 \quad (I-8)$$

$N_B$  est la fraction molaire d'impuretés contenues dans la phase liquide à un instant donné. Pour avoir la fraction molaire totale des impuretés  $N_B^*$  dans l'échantillon, il suffit de multiplier  $N_B$  par la fraction du produit fondu  $F$  à la même température, à condition qu'il n'y ait pas de solution solide entre A et B.

On écrit:

$$N_B^* = N_B F \quad (I-9)$$

avec

$$F = \frac{\text{quantité de substance en phase liquide}}{\text{quantité totale de substance}}$$

d'où :

$$T = T_o - (N_B^* / K)(1/F) \quad (I-10)$$

En portant  $T$  en ordonnées et  $1/F$  en abscisses, on obtient une droite entre  $3 \leq 1/F \leq 8$ . En extrapolant cette droite à  $1/F = 0$ , on obtient la température du point triple de A pur. La pente permet le calcul du degré de pureté connaissant  $\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}$  :

$$\text{pureté (mol\%)} = 100 + 100 \left( \frac{N_B^*}{K} \right) \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}}{RT^2} \quad (\text{I-11})$$

La fraction du produit fondu  $F$  à un instant donné  $t$  ( c'est à dire en un point quelconque de la courbe de fusion) est représentée par l'équation:

$$F = \frac{\int_{t_i}^t (T_1 - T_2) dt}{\int_{t_i}^{t_f} (T_1 - T_2) dt} \quad (\text{I-12})$$

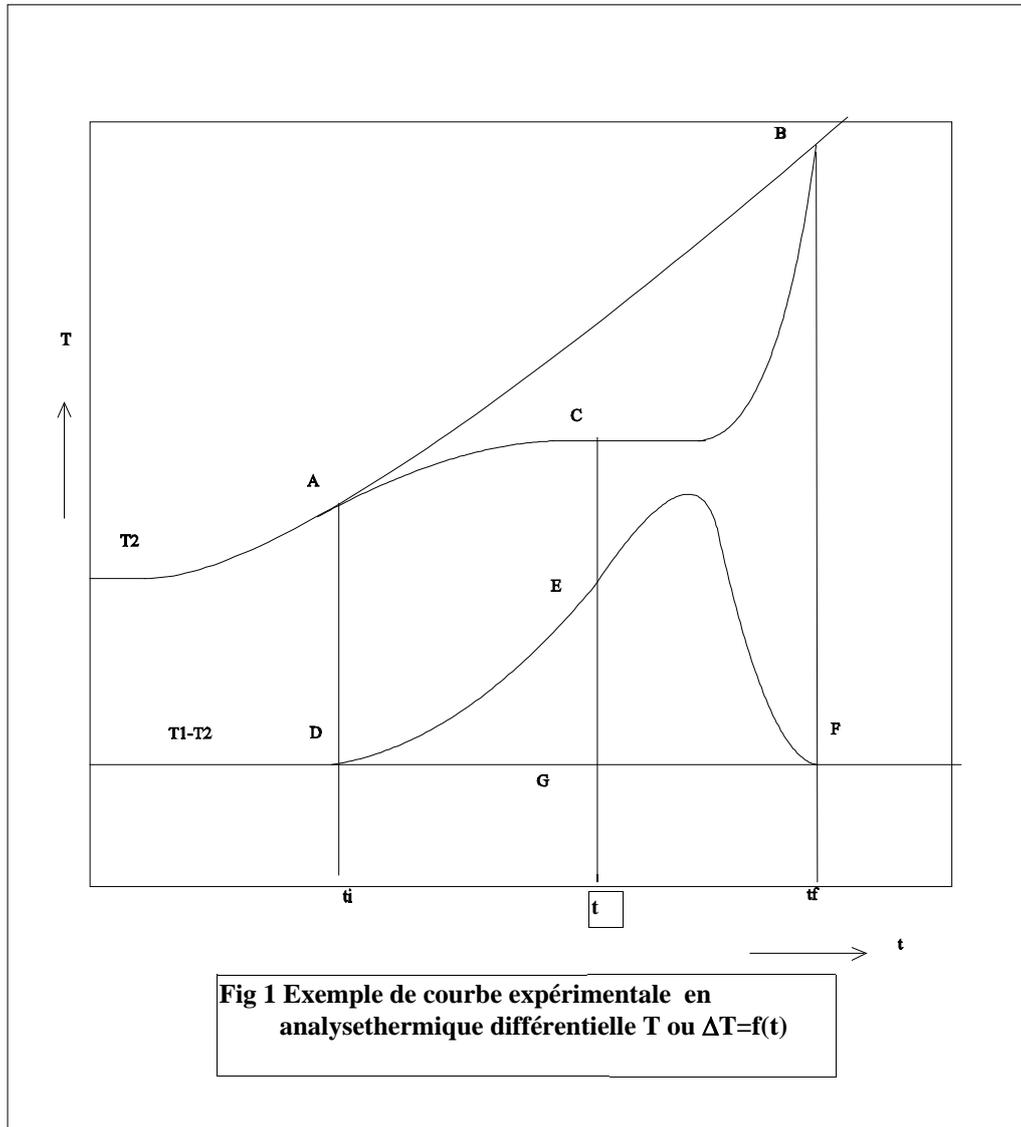
$t_i$ : début de fusion

$t_f$ : fin de fusion

$T_1$ : température de la référence

$T_2$ : température de l'échantillon

En conséquence,  $F$  pourra être déterminé par simple intégration graphique. Ainsi sur la figure 1, la valeur de  $F$  correspondant au point C de la courbe  $T_2 = f(t)$  s'obtient en calculant le rapport (aire DEGD)/(aire DEFGD), à partir de la courbe  $T_1 - T_2 = f(t)$ .



## I.2. Appareillage et dispositif expérimental :

L'analyseur thermique différentiel comprend deux versions: l'une s'étend de 77 à 300K, l'autre de 300 à 600K.

La première version est constituée d'un four en alliage d'aluminium type AU4G de 65mm de diamètre et de 205mm de hauteur et comprend deux puits de 10mm de diamètre et de 120mm de profondeur. Le chauffage du four est assuré par une résistance de  $64\Omega$  à  $25^\circ\text{C}$  de marque

"Silisol", entourée d'un bouclier en aluminium afin de le protéger de l'eau de condensation. Le four repose sur un socle en aluminium. L'ensemble loge dans un vase de Dewar métallique d'un volume de 9l, contenant de l'azote liquide.

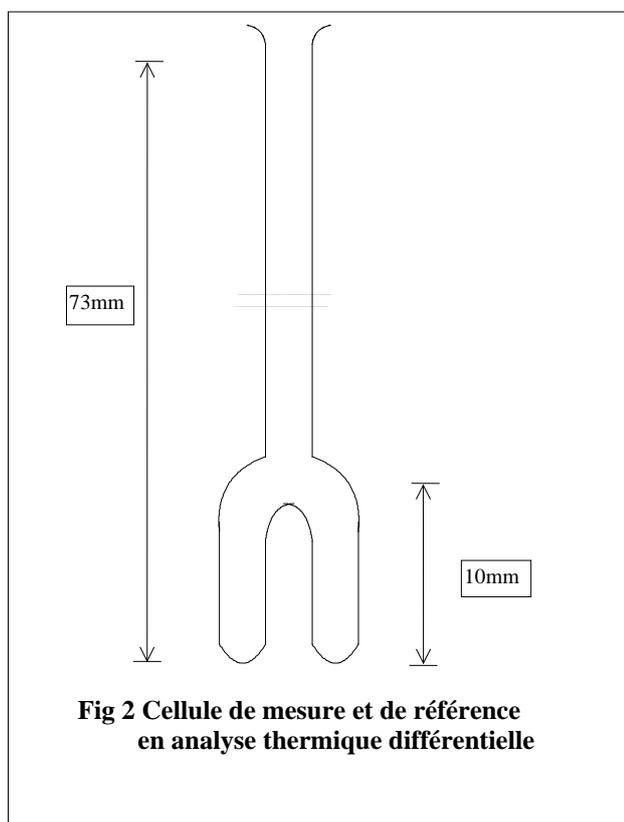
La deuxième version est constituée d'un four en AU4G de 50mm de diamètre et de 200mm de hauteur, comprenant deux puits de 10mm de diamètre et de 120mm de profondeur. Le chauffage du four est assuré par une résistance de  $45\Omega$  à  $25^\circ\text{C}$  de marque "Silisol". Un serpentin métallique est bobiné autour de ce dernier. Il servira à évacuer la chaleur du four à l'aide d'un courant d'air comprimé, ce qui permettra son refroidissement rapide. L'ensemble est logé à l'intérieur d'un récipient métallique fermé et isolé de l'extérieur par du "Kwool".

Au fond des puits de chaque four, sont fixés les soudures chaudes de deux thermocouples chromel-alumel de marque "Thermocoax" type 2ABI15. les soudures froides sont maintenues dans un vase de Dewar contenant de l'eau à une température de  $(19,50\pm 0,01)^\circ\text{C}$  pendant toute la durée d'une expérience qui dure environ une heure et demie.

La montée ou la descente en température des fours est assurée par un programmeur, permettant de travailler avec des vitesses comprises entre 3 et 150K/h. Son élément sensible est une sonde thermométrique en platine de  $100\Omega$  à 273,15K, placée entre la surface du bloc et le cordant chauffant; elle assure le repérage de la température nécessaire à la programmation. La température de consigne ainsi que la vitesse de montée de la température du four sont déterminées en manœuvrant des potentiomètres réglables, préalablement étalonnés.

L'échantillon à analyser est contenu dans une ampoule en verre Pyrex(Fig.2). Avec ce type d'ampoule, on peut travailler avec 100mg de substance. La mesure de température de l'échantillon ainsi que la différence de température entre celle de la référence (alumine- $\alpha$ ) et celle de l'échantillon est assurée par deux thermocouples, l'un est solidaire de l'échantillon, l'autre de la référence. La différence de la f.e.m. délivrée par ces deux thermocouples est amplifiée par un microvoltmètre A.O.I.P, type E.V.A., utilisé dans toutes nos expériences sur la sensibilité  $100\mu\text{V}$ . Le signal, ainsi amplifié, est envoyé simultanément vers la voie potentiométrique d'un enregistreur SEFRAM, type GEPERAC, pour le visualiser et vers un multimètre Keithley, modèle 175 pour le digitaliser. Un autre multimètre Keithley, modèle 196

,utilisé sur la sensibilité  $300\mu\text{V}$ , est utilisé pour mesurer la f.e.m. correspondant à la température de l'échantillon. Les signaux issus de ces multimètres sont envoyés à l'aide d'une interface IEEE488 vers un ordinateur en vue de leur traitement.



### I.3. Purification des produits :

Les grandeurs thermodynamiques que nous avons déterminées étant sensibles à la pureté des substances étudiées, nous avons travaillé avec les substances les plus purs possibles. Comme les produits commerciaux dont nous disposions avaient une pureté au plus égale à 99%, nous avons été amenés à améliorer leur pureté.

La purification a été faite par recristallisation dans l'éthanol puis sublimation de la substance sous pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr\* et une température inférieure de 10 K à la température de fusion de la substance. Quant aux substances liquides, elles ont été purifiées par distillation dans

une colonne à bande tournante possédant 30 plateaux théoriques sous pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr.

#### **I.4. Mode opératoire :**

Avant de remplir une ampoule, nous devons la nettoyer soigneusement car les produits étudiés sont très purs. Pour cela, on procède de la manière suivante: on remplit les ampoules à l'aide d'une seringue appropriée avec du mélange sulfochromique; on les abandonne remplies pendant 24h; on les vide puis on les rince abondamment à l'eau courante d'abord, à l'eau déminéralisée en suite. On vérifie que le pH des eaux du dernier rinçage est égal à 6,5 (pH de l'eau déminéralisée utilisée). Pour finir, on sèche les ampoules à l'étuve.

La substance purifiée est pulvérisée dans un mortier en agate avant son introduction, à l'aide d'un effilé en polyéthylène, à l'intérieur de l'ampoule. Au cours du remplissage, on s'applique de façon à ce que toute la substance atteigne la partie basse de l'ampoule. Si, des fois, des traces étaient visibles sur les parois, on chauffe celles-ci de façon à ce qu'une fois fondue la substance puisse couler vers le bas de l'ampoule. Une fois remplie, l'ampoule est scellée à l'aide d'un micro-chalumeau sous une pression résiduelle de 1,3 Pa, opération nécessaire pour éviter tout risque de contamination ou d'oxydation de la substance. Ce scellement s'effectue après avoir trempé l'extrémité de l'ampoule renfermant la substance dans l'azote liquide de façon à la protéger d'une éventuelle décomposition à la suite d'un chauffage exagéré. En conséquence, la pression qui règne à l'intérieur de l'ampoule au moment de la fusion est la pression de vapeur saturante de la substance qu'elle renferme. Il y a donc bien un équilibre entre les phases gazeuse, liquide et solide de la substance permettant ainsi la mesure de la température de son point triple. Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance "Mettler" de type M5, sensible au microgramme, dont l'inexactitude est de l'ordre de  $\pm 2\mu\text{g}$ .

---

\* 1 Torr = 133,322 Pa

On place l'ampoule contenant la substance dans le puits qui doit la recevoir et on place la seconde ampoule, en tout point identique à la première mais contenant de l'alumine- $\alpha$  calcinée, dans le second puits. On élève alors la température du four jusqu'à une température inférieure de 10 K à la température présumée de la fusion de la substance étudiée, puis on laisse la température de l'ensemble se stabiliser pendant un certain temps. Lorsque la stabilisation est atteinte, on commence l'enregistrement de la ligne de base des deux courbes (Fig. 1) pendant une dizaine de minutes, puis on augmente linéairement la température du four à la vitesse de  $0,2 \text{ Kmin}^{-1}$ , jusqu'à 1 à 2 K après la fusion. L'acquisition et le traitement des données sont effectués à l'aide de l'ordinateur.

#### **I.4. Résultats :**

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1. Lorsque le produit présente des transitions, nous les avons notées dans le tableau 2. Nous avons aussi dressé un tableau (tableau 3) comparatif des résultats obtenus avec ceux qui sont rapportés dans la littérature. Quant cela a été possible, nous avons remarqué que, dans tous les cas, nos résultats sont compatibles avec ceux de la littérature.

Dans le cas de la phtalazine de la quinazoline et de la quinoxaline, les valeurs des températures du point triple sont compatibles à celles de la référence [6]. Par contre, cette comparaison n'a pas pu être faite pour les enthalpies de fusion par manque de données de celles-ci dans la littérature. En ce qui concerne le benzimidazole, le manque de données dans la littérature ne nous a pas permis d'en faire une comparaison avec nos résultats.

**Tableau 1: Résultats d'A.T.D.**

substance	$\Delta_{\text{fus}} H_m$	$T_{\text{pt}}$	Pureté
	$\text{kJ mol}^{-1}$	K	mol %
Acridine	19,14 ± 0,40	383,43 ± 0,05	99,89 ± 0,01
Phtalazine	13,32 ± 0,64	364,41 ± 0,01	99,93 ± 0,01
Quinazoline	16,95 ± 0,18	320,82 ± 0,02	99,93 ± 0,01
Quinoxaline	11,80 ± 0,13	305,68 ± 0,01	99,92 ± 0,01
Benzimidazole	19,38 ± 0,44	444,96 ± 0,02	99,97 ± 0,01
T.M.B. 1,2,3,5	81,55 ± 0,76	246,98 ± 0,01	99,84 ± 0,01
T.M.B. 1,2,4,5	17,94 ± 0,20	352,59 ± 0,02	99,85 ± 0,01
P.M.B.	11,61 ± 0,10	324,69 ± 0,02	99,98 ± 0,01
H.M.B.	21,10 ± 0,08	439,46 ± 0,01	99,92 ± 0,01

**Tableau 2 : Résultats des substances présentant des transitions**

substance	$\Delta_{\text{tr}} H_m$	$T_{\text{tr}}$
	$\text{kJ mol}^{-1}$	K
H.M.B	1,21 ± 0,08	121,18 ± 0,07
T.M.B.	4,53 ± 0,13	298,34 ± 0,04

**Tableau 3 : Résultats de nos expériences et leur comparaison avec les valeurs de la littérature.**

substance	$\Delta_{\text{fus}} H_m / \text{kJ mol}^{-1}$		$T_{\text{pt ou fus}} / \text{K}$	
	nos résultats	littérature	nos résultats	littérature
Acridine	$19,14 \pm 0,40$	$18,6 \pm 0,4$ [7]	$383,43 \pm 0,05$	384 [7]
		$20,680 \pm 0,005$ [8]		383 [8]
T.M.B. 1,2,4,5	$17,94 \pm 0,20$	21,00 [9]	$352,59 \pm 0,02$	352,39 [9]
P.M.B.	$11,61 \pm 0,10$	12,34 [9]	$324,69 \pm 0,02$	327,5 [9]
H.M.B.	$21,10 \pm 0,08$	20,63 [9]	$439,46 \pm 0,01$	438,75 [9]

**II- CALORIMETRIE DE COMBUSTION**

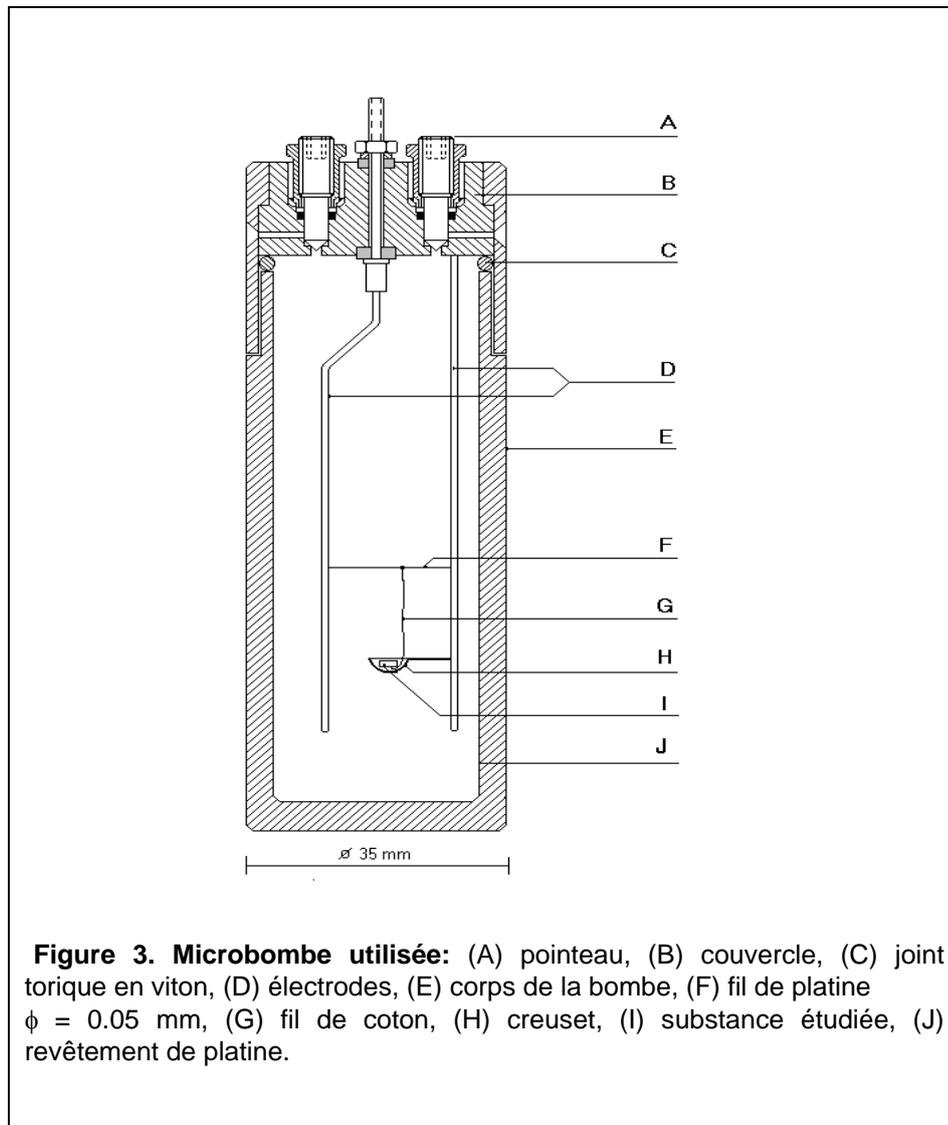
La calorimétrie de combustion reste le meilleur moyen pour déterminer l'enthalpie de formation d'une substance à l'état condensé à condition que l'état final de la réaction soit bien défini. Cette grandeur thermodynamique est très utilisée aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée. Dans le premier cas, elle permet, par le biais de l'enthalpie de formation à l'état gazeux, de déterminer les énergies des liaisons intramoléculaires et d'établir ainsi le lien existant entre grandeurs énergétiques et structure des molécules. Dans le domaine des applications, elle trouve sa place chaque fois qu'on est amené à déterminer l'enthalpie d'une réaction dans laquelle la molécule qui lui est associée est l'un des réactifs ou produits de cette réaction. Dans les deux cas, l'enthalpie de formation ne sera vraiment utile que si l'incertitude qui l'accompagne est faible. C'est ce qui est obtenu par calorimétrie de combustion à l'échelle macro, c'est à dire lorsque la masse brûlée est de l'ordre du gramme par essai. Toutefois à cette échelle, l'étude des substances onéreuses ou rares devient pratiquement impossible. Aussi, plusieurs chercheurs ont tenté de diminuer la quantité de substance brûlée. Une étude rétrospective sur le sujet été faite par Månsson[10]. Le calorimètre que nous avons utilisé à été réalisé au laboratoire [11]; il fait appel à de faible quantité de substance (de l'ordre de 5 mg par essai).

## II-1- Appareillage :

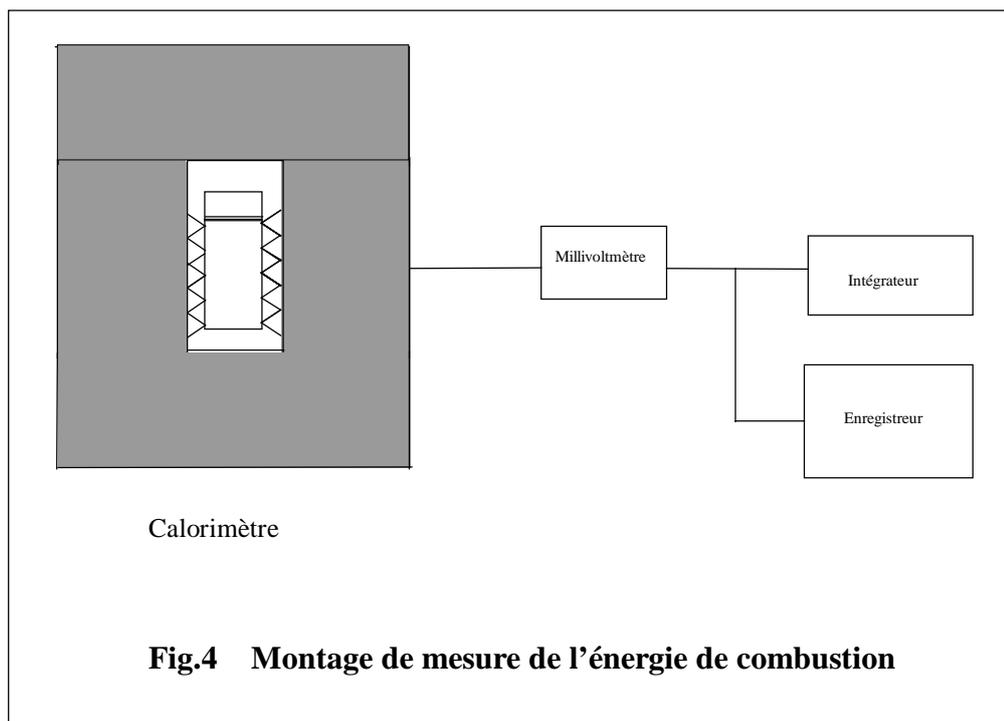
L'appareillage est composé de deux parties : le calorimètre et la microbombe. Le calorimètre est à flux isotherme de type fermé , monopile, de dimensions nettement inférieures à celles du calorimètre Tian-Calvet. Il est construit au tour d'une pile thermoélectrique de sensibilité égale à  $62,4 \text{ VW}^{-1}$ . Le faible encombrement de son bloc périphérique le rend aisément basculant.

Quant à la microbombe [Fig. 3], elle est en acier inoxydable (superimphy 625), son volume interne est de  $43,3$  ou  $43,1 \text{ cm}^3$  (selon les produits étudiés). Elle est composée de trois parties principales : le corps, le couvercle et l'écrou de serrage.

Le signal issu du calorimètre est amplifié par un multimètre électronique (AOIP, modèle EVA,



sensibilité :100mV) avant son envoi simultané vers un intégrateur électronique qui détermine l'aire du thermogramme  $dQ/dt = f(t)$  et sur un enregistreur potentiométrique SEFRAM, modèle SERVOTRACE qui le visualise[Fig. 4].



## II-2- Mode opératoire :

Les substances étudiées sont mises sous forme de pastilles d'environ 3mm de diamètre. Les pastilles sont confectionnées à l'aide d'un ensemble piston-moule façonné dans un acier trempé rectifié, ce qui a pour effet d'éviter l'entraînement de traces de métal dans les pastilles et d'augmenter ainsi la qualité des résultats. Nous avons veillé à ce que les pastilles, obtenues par compression du produit, soient nettes et sans bavures de façon à éviter toute perte de masse au cours de leur manipulation entre le moment de la pesée et celui de la combustion de la substance. En effet, toute erreur sur la masse, qui est très faible, est préjudiciable à l'exactitude des mesures.

Les pesées ont été effectuées sur une microbalance "Mettler", modèle UM3, d'une sensibilité de  $0,1\mu\text{g}$ , située dans une salle thermorégulée à  $(19,5\pm 0,2)^\circ\text{C}$ . Nous avons tenu compte des corrections de poussées d'air pour convertir les masses apparentes en masses réelles.

La pastille est placée dans un creuset en platine (passé à la flamme avant son utilisation) ; celui-ci repose sur une potence réalisée avec un fil en platine de 0,1mm de diamètre.

On remplit la bombe d'oxygène sous une pression de 3,04 MPa après l'avoir purgée de l'air qu'elle contient. L'oxygène N45, utilisé à cet effet, provient de l'Air Liquide et son degré de pureté est supérieur à 99,995% (fraction molaire d'azote  $<10^{-5}$ ).

La mise de feu est assurée par le passage d'un courant électrique (fourni par un générateur de 14V) à travers un fil en platine de 0,05mm de diamètre sur lequel est noué un fil en coton de masse connue (de l'ordre de 0,1mg) en contact avec la pastille. L'énergie dissipée par effet Joule dans le fil de platine est faible et reproductible ; elle est de l'ordre de 0,5J. On en tient compte dans le calcul de l'équivalent énergétique du calorimètre et de l'énergie de combustion des substances étudiées.

Afin d'avoir un état final bien défini, il est indispensable de faire des rotations au calorimètre selon plusieurs plans, permettant ainsi à toutes les génératrices de la bombe d'être lavées par  $1\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée placée en son fond.

La forte pression de vapeur saturante de nos substances nous a contraints à les placer dans des sachets en polyéthène scellés confectionnés par nos soins à partir d'un film de  $50\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette mesure a été suffisante pour freiner toute perte de substance par diffusion à travers le polyéthène dans le cas de la phtalazine et de la quinazoline. Par contre, elle ne l'a pas été dans le cas de la quinoxaline. Pour ce dernier cas, des corrections de masse de la substance réellement brûlée ont été nécessaires au calcul de l'énergie de combustion. Pour cela, nous avons déterminé avec exactitude la vitesse de diffusion de la substance à travers le sachet en fonction du temps  $(5,57 \pm 0,39)10^{-4}$  mg/min à partir de la courbe  $\Delta m = f(t)$ . Dans le cas du benzimidazole, le polyéthène a été utilisé pour favoriser la combustion; les essais préliminaires ayant conduit à des combustions incomplètes. Par ailleurs, et afin de travailler dans les meilleures conditions de substitution, on s'arrange pour que la masse de substance brûlée (pastille+sachet de polyéthène) fournisse en brûlant une énergie aussi voisine que possible de celle qui est obtenue à partir de la combustion d'acide benzoïque lors de l'étalonnage du système calorimétrique.

### II-3- Etalonnage :

Il s'agit de déterminer l'équivalent énergétique du système calorimétrique (microbombe et son contenu)  $U_{\text{cal}}(298,15\text{K})$ . Pour cela, on mesure la quantité d'énergie nécessaire pour produire à l'intérieur du calorimètre un effet identique du point de vue cinétique et grandeur à celui que l'on veut mesurer. Nous avons utilisé une substance d'inter comparaison qui est l'acide benzoïque NBS, échantillon 39i, dont on connaît avec précision l'énergie de combustion  $\Delta_c U^\circ(\text{s}, 298,15\text{K}) = (-26414 \pm 3) \text{Jg}^{-1}$ . Nous avons effectué une série de combustions de cet acide avec chacune des microbombes utilisées. Les résultats obtenus avec l'une des bombes sont consignés, à titre d'exemple, dans le tableau 5.

### II.4. Détermination de l'énergie de combustion à l'état standard :

Le calorimètre que nous avons utilisé étant un fluxmètre, le thermogramme enregistré au cours de la combustion d'une substance représente  $dQ/dt = f(t)$  [Fig. 5].

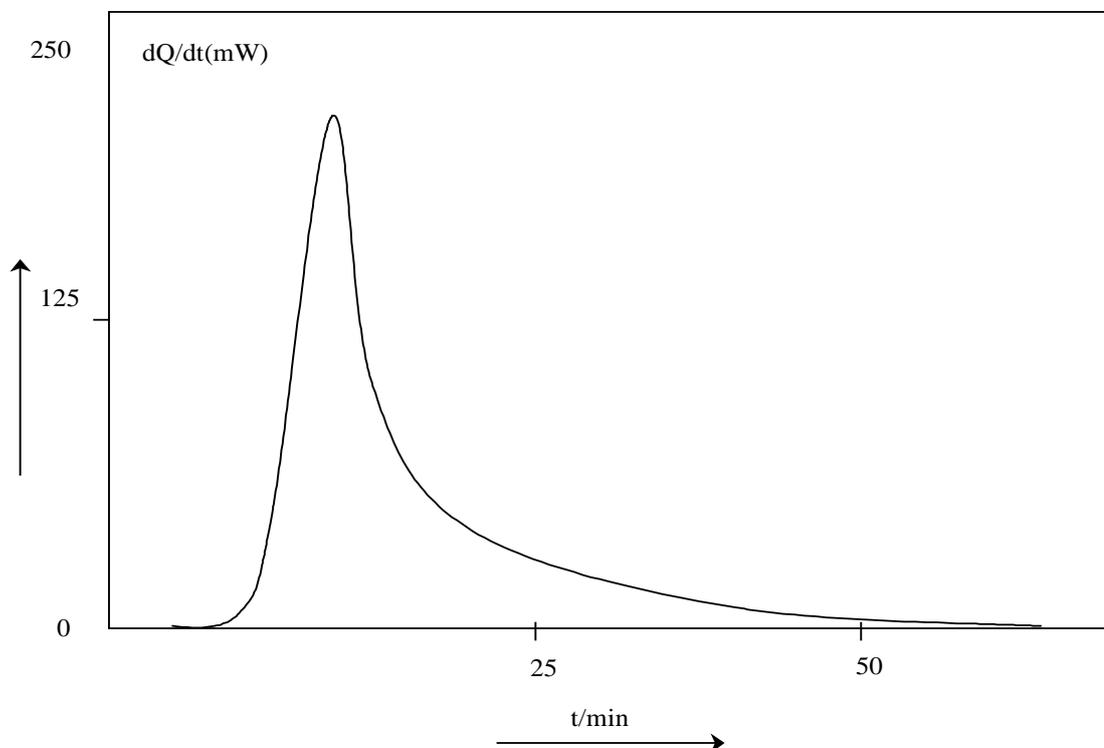


Fig. 5 Exemple de thermogramme obtenu lors d'une combustion

Si l'on multiplie le coefficient d'étalonnage  $U_{\text{cal}}(298,15\text{K})$  du système calorimétrique par l'aire de ce thermogramme, on obtient l'énergie de combustion de la substance  $\Delta U_c(\text{s ou l}, 298,15\text{K})$  dans les conditions expérimentales. Cette valeur dépend, entre autres, du volume de la bombe, des quantités d'oxygène et d'eau à l'intérieur de celle-ci. Aussi, Washburn [12] a-t-il proposé un procédé de calcul permettant de déterminer l'énergie standard  $\Delta U_c^\circ(\text{s ou l}, 298,15\text{K})$  à partir de  $\Delta U_c(\text{s ou l}, 298,15\text{K})$ . La valeur standard intéresse aussi bien les thermochimistes que la communauté scientifique internationale. Elle correspond à la variation d'énergie interne du système calorimétrique pour un processus idéal dans lequel tous les participants de la réaction de combustion sont dans un état parfaitement défini.

La réaction de combustion des substances de formule générale  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$  s'écrit :



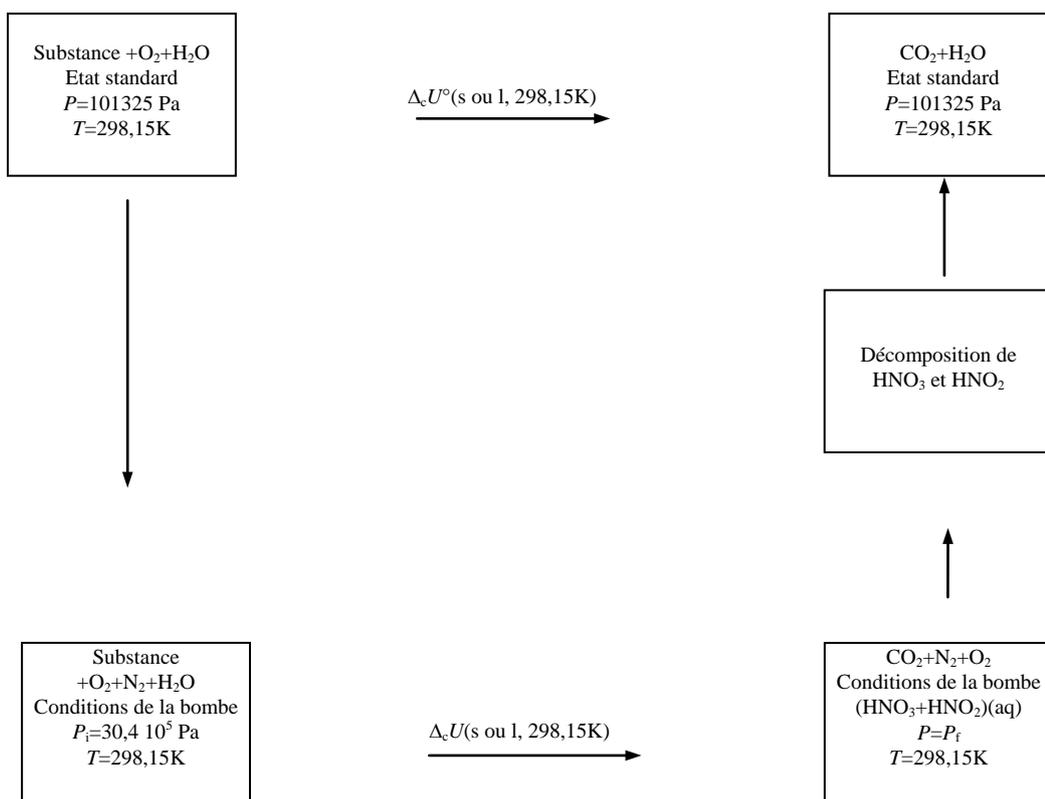
Les réactifs et produits de cette réaction se trouvent dans des conditions dites standard que l'on définit de la façon suivante :

- substance étudiée : état stable,  $T=298,15\text{K}$  ,  $P=1\text{atm}$
- $\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{N}_2$  : état gazeux,  $T=298,15\text{K}$ ,  $P=1\text{atm}$
- $\text{H}_2\text{O}$  : état liquide,  $T=298,15\text{K}$ ,  $P=1\text{atm}$

Pour déterminer l'énergie standard de la réaction de combustion, il est nécessaire de décomposer cette réaction en plusieurs étapes [Fig. 6]. La première est fictive : elle consiste à ramener les réactifs des conditions standard aux conditions de la bombe ( $P=P_i=30\text{atm}$ ). La seconde correspond à l'expérience calorimétrique (notre cas). Au cours de celui-ci, la pression à l'intérieur de la bombe passe de  $P_i$  à  $P_f$ . A l'issue de cette étape, le système ne comporte plus que deux phases : l'une gazeuse, constituée d'oxygène, de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau et d'azote ; l'autre liquide, formée d'une solution d'acide nitrique et nitreux saturée en oxygène et en dioxyde de carbone et en azote. Dans la troisième étape, les acides nitreux et nitrique sont décomposés en azote, oxygène et eau. La dernière étape est aussi fictive, elle consiste à faire

passer la pression du système de  $P=P_f$  à  $P=1\text{atm}$ . La température du système reste constante et égale à  $298,15\text{K}$ .

L'énergie standard de combustion  $\Delta U_c^\circ(\text{s ou l, } 298,15\text{K})$  est égale à la somme des variations d'énergies liées à toute ces étapes. Rappelons que l'expérience calorimétrique fournit la variation d'énergie interne liée à la seconde étape. Quant aux autres étapes, elles constituent les corrections dites de "Washburn" :



**Fig. 6 Détermination de l'énergie de combustion à l'état de référence**

## II-5- Analyse des produits issus de la combustion :

Afin de déterminer avec précision l'énergie de combustion standard  $\Delta U_c^\circ$  (s ou l, 298,15K) d'une substance, il faut, tout d'abord, s'assurer que la combustion est complète en analysant les produits issus de la combustion. Une fois les expériences de combustion terminées, nous avons récupéré la phase gazeuse dans un ballon jaugé et avons vérifié qu'elle était, dans tous les cas, exempte de monoxyde de carbone, et de vapeur nitreuses. L'analyse des gaz a été faite à l'aide de tubes de Dräger. Ce sont des tubes en verre qui contiennent une ou plusieurs couches de réactifs sur une substance poreuse. Au contact des gaz, il se produit une réaction chimique qui provoque un changement de couleur sur une certaine hauteur qui est proportionnelle à la teneur en gaz à détecter. La précision des résultats obtenus à l'aide de ces tubes est comprise entre 10 et 15%.

Quant à la phase aqueuse, après chaque expérience, nous avons déterminé les concentrations d'acides nitrique par titrage acido-basique en présence de phénolphthaléine avec une solution de soude préalablement titrée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue. Nous avons remarqué qu'environ 9 à 17% de l'azote contenu dans nos composés se trouvaient, à l'issue de la combustion, sous forme d'acide nitrique. L'expérience a montré que la quantité d'acide nitreux formé est excessivement faible et peut être négligée.

## II.6. Résultats :

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec les très rares données de la littérature montre un accord satisfaisant. En effet, et comme nous pouvons le constater, dans le cas de la phtalazine, notre valeur expérimentale de l'enthalpie de combustion est en bon accord avec celle de la référence [13],  $\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K}) = (-4253,2 \pm 2,1) \text{ kJmol}^{-1}$ . Dans le cas de la quinazoline  $\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K}) = (-4172,0 \pm 2,1) \text{ kJmol}^{-1}$  et de la quinoxaline  $\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K}) = (-4179,3 \pm 2,4) \text{ kJmol}^{-1}$ , l'écart observé est inférieur à 0,3%. De même que si l'on compare les résultats de l'enthalpie de combustion du benzimidazole avec celui de la référence [14]  $\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K}) = (-3691,6 \pm 1,0) \text{ kJmol}^{-1}$ . En effet, et comme nous pouvons le constater, ces valeurs convergent à mieux que 0,05%. Signalons que les résultats de la littérature ont été obtenus par calorimétrie de combustion classique et une bombe statique, ce qui n'est pas recommandé dans le cas de l'étude des substances azotées.

**Tableau 4 : Grandeurs physiques des substances étudiées à 298,15K**

Substance	Formule	M	$\rho$	$(\delta U/\delta P)_T$	$-\Delta_c U$
		$\overline{\text{gmol}^{-1}}$	$\overline{\text{gcm}^{-3}}$	$\overline{\text{Jg}^{-1} \text{MPa}^{-1}}$	$\overline{\text{Jg}^{-1}}$
Acide benzoïque	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,0269	1,32	0,12	26414
Polyéthène	$(\text{CH}_2)_n$	$(14,0269)_n$	0,92	0,055	46371
Coton	$\text{CH}_{1,791}\text{O}_{0,850}$	27,4157	1,50	0,29	16399
Phtalazine	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	130,1491	1,279	0,13	
Quinazoline	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	130,1491	1,300	0,13	
Quinoxaline	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	130,1491	1,200	0,13	
Benzimidazol e	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	118,1381	1,23	0,13	

**Tableau 5 : Résultats d'étalonnage de l'une des microbombes**

---

Masse de l'acide benzoïque	Masse du coton	(k) coefficient d'étalonnage
mg	mg	J/Vs
13,0062	0,1913	15,466
14,1897	0,2229	15,418
14,6891	0,2034	15,444
11,9982	0,1911	15,442
13,7204	0,2039	15,469
14,8710	0,2145	15,453

---

$$k = (15,449 \pm 0,049) \text{ J/Vs}$$

Tableau 6 : Combustion du Benzimidazole

$m_{\text{substance}}$	$m_{\text{polyéthène}}$	$m_{\text{coton}}$	$n(\text{HNO}_3)$	A	$-\Delta U$	$-W_1$	$W_2$	$-\Delta_c U_m^\circ$
mg	mg	mg	$10^{-6}$ mol	Vs	J	J	J	$\text{kJmol}^{-1}$
7,8847	5,3286	0,2534	10,7	32,14089	498,652	251,248	1,024	3691,57
7,9060	6,4394	0,2777	12,3	35,51533	551,005	303,155	1,149	3686,41
7,8037	5,7148	0,3034	11,8	33,16563	514,550	269,976	1,095	3685,96
8,7665	6,4361	0,2398	13,9	37,24160	577,787	302,381	1,270	3694,29
8,5849	5,9467	0,2690	11,8	35,45158	550,016	280,166	1,126	3697,96
8,1247	5,8578	0,2814	11,8	34,26391	531,590	276,247	1,109	3696,72
			$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1} = 3692,2 \pm 2,1$ $-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1} = 3693,4 \pm 2,1$ $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1} = 81,3 \pm 2,3$					

A= aire des thermogrammes,  $\Delta U$ = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $W_1$ = énergie de combustion du coton et du polyéthène,  $W_2$ = corrections pour passer à l'état de référence.

Tableau 7 : Combustion de la quinoxaline

$m_{\text{substance}}$	$m_{\text{polyéthène}}$	$m_{\text{coton}}$	$n(\text{HNO}_3)$	A	$-\Delta U$	$-W_1$	$W_2$	$-\Delta_c U_m^\circ$
mg	mg	mg	$10^{-6}$ mol	Vs	J	J	J	$\text{kJmol}^{-1}$
5,7042	9,3874	0,2128	10,2	40,06374	621,572	438,792	1,042	4146,60
4,8113	9,6444	0,3078	9,63	39,19200	608,047	452,267	0,990	4187,17
5,8151	10,8333	0,3225	11,2	44,86784	696,105	507,639	1,151	4192,35
5,6088	10,8713	0,2784	9,09	44,44613	689,562	508,678	1,019	4173,69
4,2248	8,9294	0,2558	8,02	35,68402	553,622	418,259	0,855	4143,64
9,7784	6,5402	0,2516	26,2	40,33062	622,573	307,245	2,039	4169,84
9,6661	7,1008	0,2185	22,5	41,73409	644,238	332,684	1,832	4170,26
9,4594	7,5213	0,2235	21,7	42,62190	657,943	352,255	1,792	4181,23
8,6057	6,9237	0,2004	21,3	38,91137	600,665	324,180	1,723	4155,40
9,5632	6,7146	0,2747	22,1	40,33853	622,696	315,707	1,796	4153,48
12,3498	6,5648	0,2140	30,5	45,70847	705,590	307,769	2,373	4167,47
8,2459	6,4197	0,2712	21,2	36,76548	567,539	301,982	1,693	4164,72
9,9205	6,1694	0,2323	23,1	39,39306	608,101	289,743	1,849	4152,35

$$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 4166,0 \pm 4,2$$

$$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 4167,2 \pm 4,2$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 161,6 \pm 4,2$$

A= aire des thermogrammes,  $\Delta U$ = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $W_1$ = énergie de combustion du coton et du polyéthène,  $W_2$ = corrections pour passer à l'état de référence

**Tableau 8 : Combustion de la phtalazine**

$m_{\text{substance}}$	$m_{\text{polyéthène}}$	$m_{\text{coton}}$	$n(\text{HNO}_3)$	A	$-\Delta U$	$-W_1$	$W_2$	$-\Delta_c U_m^\circ$
mg	mg	mg	$10^{-6}$ mol	Vs	J	J	J	$\text{kJmol}^{-1}$
6,3352	5,9203	0,2143	9,61	31,30383	485,665	278,045	0,329	4246,13
5,6032	6,5671	0,2797	9,63	31,80460	493,435	309,110	0,930	4259,83
5,9325	6,9,875	0,3062	1,03	33,78994	524,236	329,038	0,995	4260,49
5,3442	5,6912	0,3155	9,61	28,63329	444,233	269,080	0,897	4243,70
5,8079	6,2729	0,3133	8,74	31,33532	486,154	296,018	0,878	4241,07
6,0519	5,0300	0,3611	9,63	28,22278	437,864	239,168	0,908	4253,61
4,8989	4,5413	0,3191	7,49	24,28651	376,795	215,818	0,727	4257,37

$$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 4251,7 \pm 3,0$$

$$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 4252,9 \pm 3,0$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 247,3 \pm 3,2$$

A= aire des thermogrammes,  $\Delta U$ = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $W_1$ = énergie de combustion du coton et du polyéthène,  $W_2$ = corrections pour passer à l'état de référence

**Tableau 9 : Combustion de la quinazoline**

$m_{\text{substance}}$	$m_{\text{polyéthène}}$	$m_{\text{coton}}$	$n(\text{HNO}_3)$	A	$-\Delta U$	$-W_1$	$W_2$	$-\Delta_c U_m^\circ$
mg	mg	mg	$10^{-6}$ mol	Vs	J	J	J	$\text{kJmol}^{-1}$
5,8450	5,5787	0,2991	9,09	29,10736	451,588	263,595	0880	4166,40
5,1266	4,6832	0,2672	7,49	24,86955	385,840	221,546	0737	4152,22
5,0105	4,5207	0,4051	9,09	24,30911	377,145	216,273	0825	4157,27
4,4809	4,8635	0,3675	8,02	24,20766	375,571	231,552	0754	4162,19
5,4624	4,2633	0,3649	4,81	24,40227	378,591	203,678	0582	4153,67
5,2783	4,1406	0,2946	5,35	23,61609	366,393	196,835	0603	4166,01

$$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 4159,6 \pm 2,5$$

$$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 4160,8 \pm 2,5$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298,15 \text{ K})/\text{kJmol}^{-1} = 155,2 \pm 2,5$$

A= aire des thermogrammes,  $\Delta U$ = variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $W_1$ = énergie de combustion du coton et du polyéthène,  $W_2$ = corrections pour passer à l'état de référence

### III- COLORIMETRIE DE CHANGEMENT D'ETAT :

La connaissance de l'enthalpie de changement d'état, (sublimation ou vaporisation), permet, d'une part, le calcul de l'enthalpie de formation d'une substance à l'état gazeux et, d'autre part, la détermination directe de l'énergie du réseau cristallin de cette substance.

Cette enthalpie rend compte des énergies intermoléculaires. Celles-ci comprennent les énergies relatives aux forces dites de "Van der Waals" et celles qui sont dues aux liaisons hydrogène. Par conséquent, l'enthalpie de sublimation ou de vaporisation dépend, entre autres, de la structure, de la taille et de la polarité des molécules.

La détermination des enthalpies de changement d'état est généralement basée sur la mesure de la pression dans un intervalle de température et l'application de l'équation de Clapeyron. Ces méthodes, dites indirectes, ne s'appliquent que pour des substances ayant des pressions de vapeur saturante supérieur à  $10^{-1}$  Torr. Lorsqu'on s'intéresse à des substances ayant une très faible pression de vapeur, la mesure de celle-ci est délicate. Pour des pressions de vapeur de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Torr, on en fait habituellement la détermination par la méthode d'effusion de Knudsen qui est relativement imprécise et conduit, par conséquent, à une incertitude comprise entre 5 et 15% sur l'enthalpie de sublimation ou de vaporisation cherchée. Dans ce cas, on leur préfère la méthode directe qui consiste à mesurer l'enthalpie par calorimétrie. Les changements d'état doivent être faits en régime suffisamment lent (débit molaire de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  mol s<sup>-1</sup>) pour que la phase gazeuse soit pratiquement toujours en équilibre avec la phase condensée. L'équilibre met en jeu, dans ce cas, des puissances très faibles, de quelques dizaines de  $\mu$ W. Par conséquent, le calorimètre Tian-Calvet est tout à fait indiqué pour déterminer les enthalpies correspondantes. Nous avons mesuré l'enthalpie avec ce type de calorimètre auquel est associée une cellule d'effusion de Knudsen [15].

L'association d'un microcalorimètre Tian-Calvet à une cellule d'effusion de Knudsen permet d'étudier des substances ayant une pression de vapeur saturante comprise entre  $10^{-4}$  et 100 Torr dans un large domaine de température ( $298 \leq T/K \leq 500$ ).

Dans la méthode d'effusion de Knudsen, la vapeur se trouve en équilibre avec la phase condensée et effuse à travers un orifice dans une enceinte où l'on maintient une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-5}$  Torr.

L'appareillage permet également de déterminer la pression de vapeur saturante ( $P_s$ ) de la substance ainsi que le libre parcours moyen de molécules ( $\lambda$ ) à partir des relations suivantes:

$$\lambda = \frac{1}{2\pi d^2 n} \quad (\text{III-1})$$

$$P_s \approx \Delta P = \frac{dm}{a dt} (2\pi RT / M)^{1/2} \frac{1}{F_c} \quad (\text{III-2})$$

Avec:

$d$ : diamètre d'une molécule;

$n$ : nombre de molécules par unité de volume;

$\Delta P$ : différence de pression de part et d'autre de l'orifice d'effusion;

$\frac{dm}{dt}$ : masse de substance effusée par unité de temps;

$a$ : aire de l'orifice d'effusion;

$F_c$ : facteur de Clausing;

$R$ : constante des gaz parfaits;

$T$ : température absolue;

$M$ : masse molaire de la substance.

Ces relations sont applicables si les conditions expérimentales suivantes, indiquées par Knudsen et d'autres chercheurs sont remplies:

- La surface de l'orifice d'effusion doit être suffisamment petit pour que l'équilibre thermodynamique entre la phase condensée et la phase vapeur ne soit pas perturbé par l'existence de l'orifice[16]. La pression à l'intérieur de la cellule d'effusion est liée à la pression de vapeur saturante de la substance par la relation suivante[17]:

$$P = \frac{P_s}{1 + a / \tau A} \quad (\text{III-3})$$

Avec:

$\tau$ : le coefficient d'évaporation de la surface émissive

$A$  : surface émissive de l'échantillon

En pratique le rapport  $a/\tau A \ll 1$  par conséquent  $P = P_s$ .

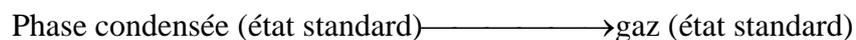
- Le diamètre de l'orifice d'effusion doit être de l'ordre de 0,1 à 1  $\lambda$  [18, 19]

- La pression qui règne à l'extérieur de la cellule d'effusion doit être négligeable devant la pression mesurée pour qu'il n'y ait pas de collisions entre les molécules du gaz résiduel et celles qui sortent.

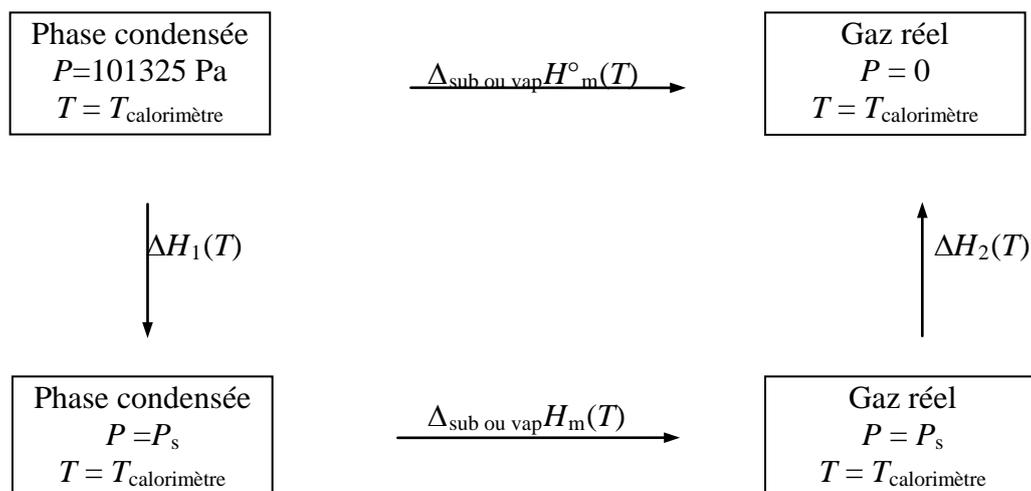
- L'orifice doit avoir une épaisseur négligeable. Cette condition impossible à réaliser dans la pratique, amène les utilisateurs de la méthode à ajouter des facteurs correctifs (facteur de Clausing) à l'équation d'effusion idéale [20].

### III-1-Determination de l'enthalpie standard de sublimation ou de vaporisation:

A partir des enthalpies mesurées, on peut accéder aux enthalpies standard de sublimation ou de vaporisation de nos composés correspondant à la transformation suivante :



L'enthalpie standard de sublimation ou de vaporisation peut être déterminée à partir de la valeur mesurée à la pression de vapeur saturante  $P_s$  et à la température  $T$  en utilisant le cycle suivant :



**Fig. 7 Cycle pour la détermination des enthalpies standard de sublimation ou de vaporisation**

En appliquant le premier principe de la thermodynamique, on obtient :

$$\Delta_{\text{sub ou vap}} H_m^o(T) = \Delta H_1(T) + \Delta_{\text{sub ou vap}} H_m(T) + \Delta H_2(T) \quad (\text{III-4})$$

équation dans laquelle les termes  $\Delta H_1(T)$  et  $\Delta H_2(T)$  peuvent être calculés à partir des relations suivantes :

$$\Delta H_1(T) = \int_{P=1}^{P=P_s} [-T(\partial V / \partial T)_p + V] dp \quad (\text{III-5})$$

$$\Delta H_2(T) = \int_{P=P_s}^{P=0} [-T(\partial V / \partial T)_p + V] dp \quad (\text{III-6})$$

Dans notre cas, à cause de la faible pression de vapeur des substances étudiées, la somme  $\Delta H_1(T) + \Delta H_2(T)$  est de quelques joules par mole. Compte tenu de l'erreur expérimentale (qui est de l'ordre de  $0,5 \text{ kJmol}^{-1}$ ), nous avons admis l'égalité :

$$\Delta_{\text{sub,vap}} H_m^\circ(T) = \Delta_{\text{sub,vap}} H_m(T). \quad (\text{III-7})$$

D'autre part, pour calculer  $\Delta_{\text{sub,vap}} H_m^\circ(298,15\text{K})$  à partir de  $\Delta_{\text{sub,vap}} H_m^\circ(T)$ , nous avons utilisé la relation suivante :

$$\Delta_{\text{sub,vap}} H_m^\circ(298,15\text{K}) = \Delta_{\text{sub,vap}} H_m^\circ(T) + \int_{T(K)}^{298,15\text{K}} [C_{p,m}^\circ(g) - C_{p,m}^\circ(s)] dT \quad (\text{III-8})$$

après nous être assurés par ATD que la substance ne présente aucun changement de phase entre 298,15K et  $(T/K)$ .

La valeur de  $\int_{T(K)}^{298,15\text{K}} C_{p,m}^\circ(s) dT$  (qui représente la variation enthalpique à l'état condensé entre 298,15K et  $T$ ) a été obtenue par la méthode de chute en utilisant un calorimètre Tian-Calvet et un four maintenu respectivement à 298,15K et  $(T/K)$  (voir paragraphe III-4). Quant à l'intégrale  $\int_{T(K)}^{298,15\text{K}} C_{p,m}^\circ(g) dT$  (qui représente la variation enthalpique à l'état gazeux entre 298,15K et  $T/K$ ), elle a été déterminée par une méthode incrémentale faisant appel aux valeurs des capacités calorifiques à 298,15K et  $T/K$  des molécules de benzène, de naphthalène et de pyridine[9] et ce dans le cas de l'acridine.

### III-2- : Appareillage et mode opératoire :

La substance à étudier est placée dans une cellule d'effusion cylindrique en AU4G de 11mm de diamètre, 0,5mm d'épaisseur et 21mm de hauteur. L'étanchéité de la cellule est assurée par une rondelle en téflon. C'est dans cette rondelle qu'est percé le trou d'effusion.

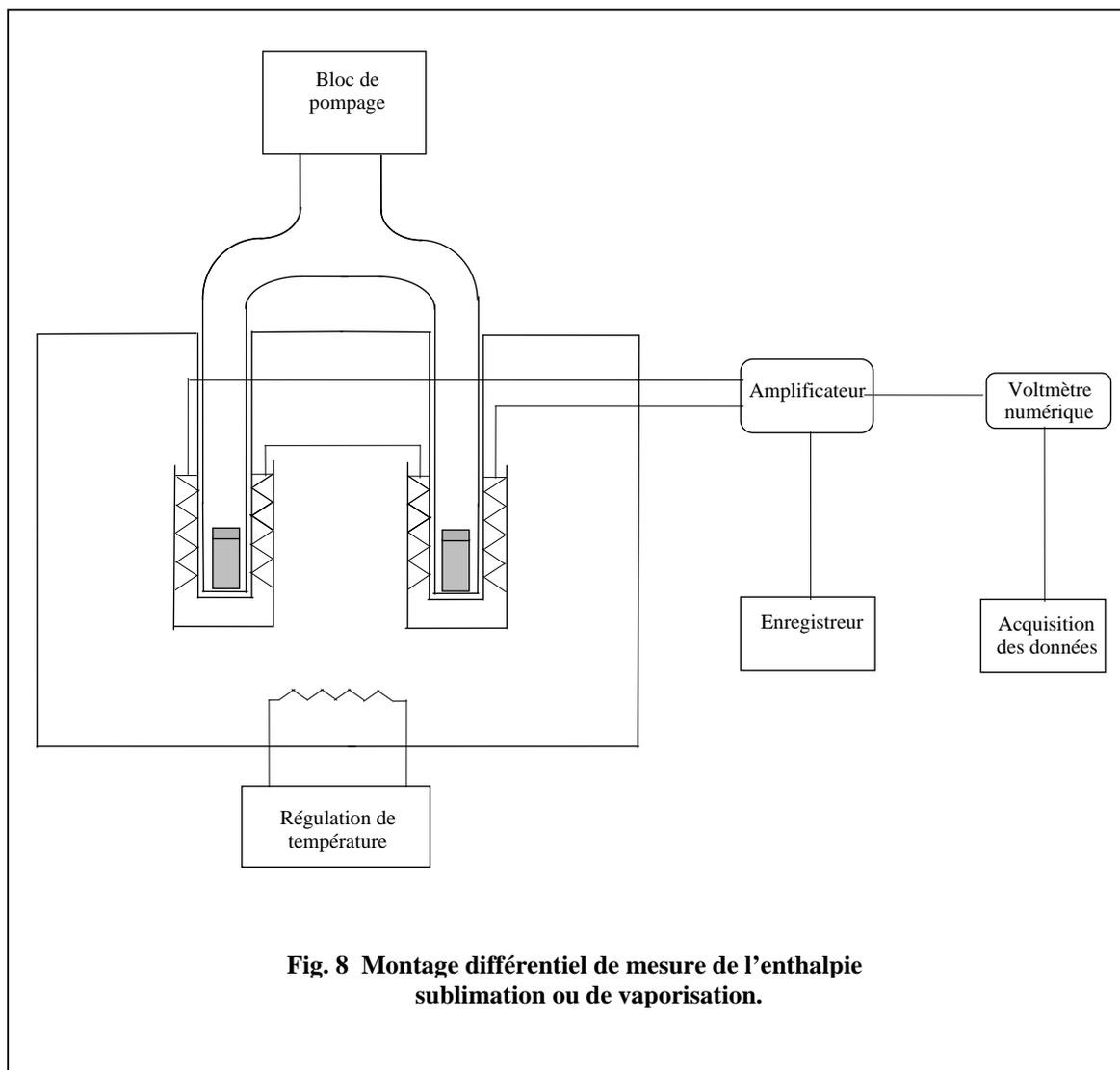
La cellule est placée dans un cylindre en AU4G de 35mm de diamètre extérieur et de 120mm de hauteur. Celui-ci abrite un fourreau en AU4G. Sur sa partie inférieure est bobinée une résistance en isotan de  $180\Omega$  servant à étalonner le système calorimétrique.

Un tube en acier inoxydable de 24mm de diamètre extérieur, 795mm de longueur et 1mm d'épaisseur, est solidaire du cylindre et le relie à une canalisation branchée sur un groupe de pompage assurant en permanence dans celle-ci une pression résiduelle de l'ordre de 0,001 Pa que l'on peut mesurer grâce à deux jauges, une jauge PIRANI contrôlant le vide primaire et une jauge PENNING contrôlant le vide secondaire. Afin d'ouvrir et de fermer à volonté l'orifice de la cellule d'effusion, deux tiges porte-obturateurs munies de guide, coulissent à l'intérieur du cylindre. Elles sont manœuvrées par un boîtier de commande manuel ou pilotées par ordinateur. L'obturateur vient s'appuyer sur un joint torique en viton fixé sur le couvercle de la cellule d'effusion.

La sensibilité des piles dépend du calorimètre utilisé. Elle est de 0,016 ; 0,018 ou 0,624  $VW^{-1}$  selon le produit analysé. La détection des signaux est assurée par un amplificateur Keithley, modèle 147, sensibilité 30 ou 100 $\mu V$ . Le signal amplifié est envoyé simultanément vers un enregistreur potentiométrique (SEFRAM modèle servotrace) et vers un voltmètre numérique Keithley(modèle 175) avant d'être acheminé vers un ordinateur qui permet de calculer l'aire des thermogrammes et les différentes grandeurs thermodynamiques liées à la sublimation de la substance.

Toutes nos expériences ont été réalisées avec un montage différentiel [Fig. 8]. En conséquence, la substance à étudier est placée dans l'une des cellules (dite laboratoire). Sa masse est déterminée par double pesée à l'aide d'une microbalance "Mettler", UM3 sensibilité 0,1 $\mu g$  déjà citée. L'autre cellule (dite de référence) est vide. On descend chaque cellule dans le logement prévu à cet effet dans les cylindres placés dans les piles calorimétriques et on obture les orifices d'effusion. Une heure environ après avoir fait le vide dans la canalisation, on procède à l'évacuation de l'air emprisonné dans les cellules en les ouvrant pendant quelques secondes. On attend ensuite la stabilisation de la pression et de la température qui se manifeste au bout de trois à quatre heures (suivant la sensibilité de système détecteur) sur le thermogramme par un palier qui correspond au zéro de la courbe  $dQ/dt = f(t)$  (ligne de base initiale). On déclenche alors l'opération de sublimation en manœuvrant les deux tiges porte-obturateur. Quant la substance a totalement sublimé, généralement après 8 à 13 heures (selon le produit et la quantité utilisée), on observe un retour à la ligne de base [Fig. 9]. Des essais à blanc sont nécessaires pour la détermination des conditions expérimentales :

choix du diamètre de l'orifice d'effusion (il est compris entre 0,2 et 2mm selon la substance étudiée) ; de la sensibilité de l'amplificateur à utiliser et de la quantité de substance à sublimer. On peut alors déterminer la durée d'une expérience (temps nécessaire à la sublimation complète de la substance), donnée importante du programme réglant le bon déroulement de l'expérience.



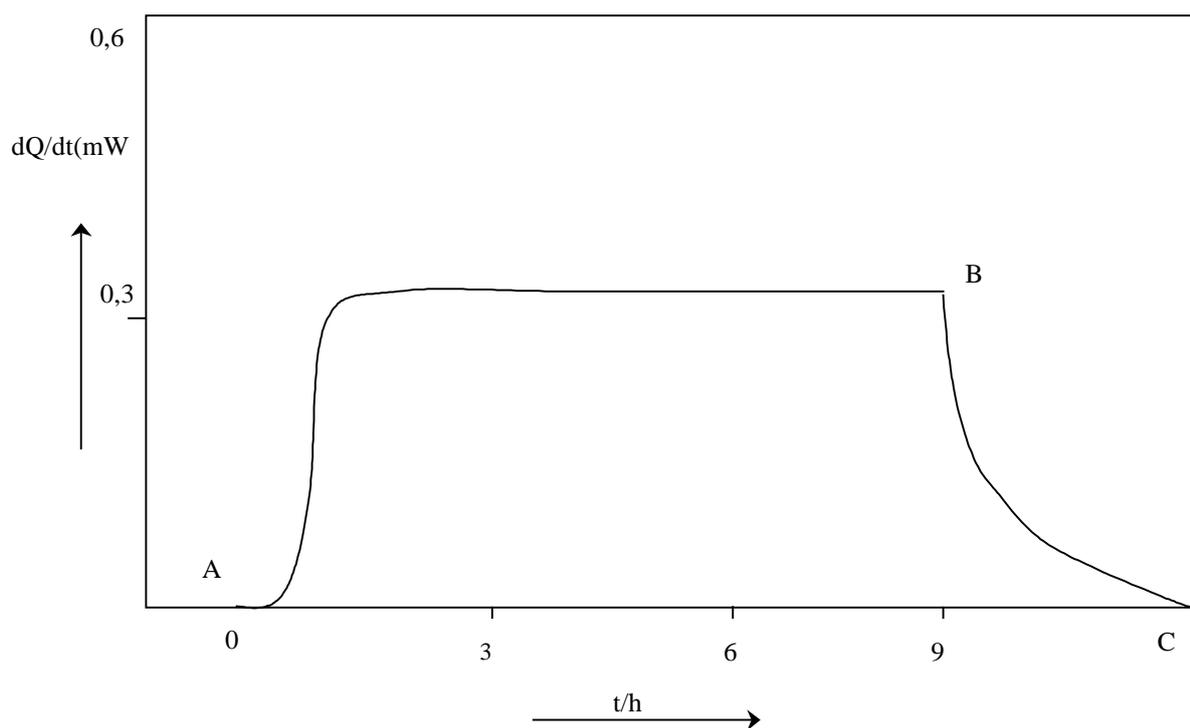


Fig. 9 Thermogramme enregistré au cours d'une sublimation

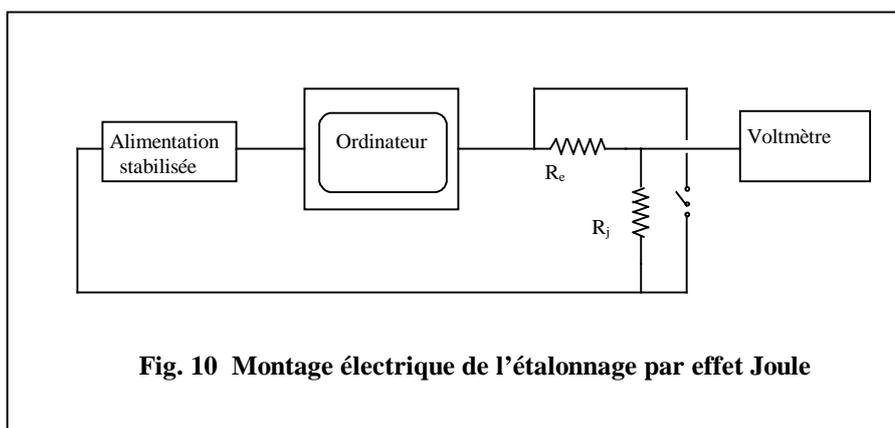
### III-3 Etalonnage du calorimètre :

L'étalonnage des calorimètres utilisés pour la mesure de  $\Delta_{\text{sub}}H_m(T)$  a été réalisé par effet Joule. Une fois les connexions réalisées comme indiqué dans la figure 10, on mesure à l'aide d'un voltmètre numérique, la différence de potentiel  $V_e$  aux bornes de la résistance étalon et celle  $V_i$  aux bornes de la résistance située à l'intérieur du calorimètre. Un programme déclenche puis arrête l'effet Joule après écoulement du temps  $t$ , intègre l'aire du thermogramme correspondant  $S$  et calcule le coefficient d'étalonnage  $K$ , à partir de la relation ci-dessous. Six à huit essais sont nécessaires pour calculer une valeur moyenne de ce coefficient et son écart moyen.

$$K/(\text{JV}^{-1}\text{s}^{-1}) = \frac{V_e/(\text{V}) \cdot V_i/(\text{V}) \cdot t/(\text{s})}{R_e/(\Omega) \cdot S/(\text{V.s})} \quad (\text{III-9})$$

C'est à partir du coefficient d'étalonnage  $K$  que l'on peut calculer l'enthalpie de sublimation de  $m/(\text{g})$  de substance, de masse molaire  $M/(\text{g.mol}^{-1})$ . Si  $S/(\text{V.s})$  est l'aire du thermogramme déterminée par la méthode des trapèzes, on écrit :

$$\Delta_{\text{sub}}H/(\text{J.mol}^{-1}) = \frac{K.S.M}{m} \quad (\text{III-10})$$



#### III-4- Mesure de la variation enthalpique entre 298,15K et $T/K$ :

Afin de déterminer l'enthalpie molaire standard de sublimation à 298,15K à partir de l'enthalpie molaire standard de sublimation à  $T/K$ ,  $T/K$ , étant la température à laquelle ont été réalisées les expériences, il est nécessaire de déterminer l'intégrale  $\int_{T(K)}^{298,15K} C_{p,m}^0(s) dT$  (voir paragraphe III-1).

### III-4-1-Principe de la méthode :

Lorsqu'on fait tomber un échantillon de masse connue ( $m$ ) d'un four maintenu à la température ( $T$ ) dans l'une des cellules du calorimètre dont la température est  $T_0=298,15\text{K}$ , la température de l'échantillon passe de  $T$  à  $T_0$ . Ceci se traduit par un flux calorifique  $dQ/dt$  dont l'intégration en fonction du temps permet de déterminer la variation d'enthalpie de la substance entre  $T$  et  $T_0$  c'est à dire  $\int_{T(K)}^{298,15K} C_{p,m}^0(s) dT$ .

### III-4-2- Appareillage et mode opératoire :

Le calorimètre Tian-Calvet utilisé est à cellules de 17 mm. La sensibilité de ses piles est de  $0,057 \text{ VW}^{-1}$ . La détection des signaux thermiques est assurée par un amplificateur (Fluke, modèle 845AB) utilisé sur la sensibilité 10 mV. Le signal ainsi amplifié est envoyé simultanément vers un enregistreur potentiométrique (Sefram, modèle Graphirac) et vers un voltmètre numérique (Keithley, modèle 175). Le signal une fois digitalisé, est adressé par l'intermédiaire d'une interface IEEE 488 à un ordinateur qui assurera son acquisition ainsi que le traitement des données.

Le calorimètre est surmonté d'un four thermorégulé au centre duquel se trouve un manchon en aluminium dont le rôle est d'assurer l'homogénéité de la température des échantillons. Ce manchon comporte cinq alvéoles : l'une est destinée à recevoir l'une des deux soudures du thermocouple de mesure de la différence de température entre le four et le calorimètre. Quant aux quatre autres alvéoles, elles sont destinées à recevoir les cellules contenant l'échantillon. Ces cellules en aluminium ont une forme cylindrique de 5 mm de diamètre et 8 mm de hauteur. Leur introduction dans le four est pilotée par ordinateur.

En ce qui concerne le mode opératoire, celui-ci comprend trois étapes. Dans la première, nous avons déterminé la part enthalpique due à la cellule vide comprise dans  $H_m^\circ(T/K) - H_m^\circ(298,15\text{K})$ . Un coefficient  $R$ , exprimé en  $\text{Vsg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , est alors déterminé :

$$R = \frac{S}{m\Delta T}$$

---

Avec :  $S/Vs$             L'aire du thermogramme ;  
          $m/g$                 la masse de la cellule vide ;  
          $\Delta T/K$                 la différence de température entre le four et le calorimètre.

Dans la seconde étape, nous avons déterminé le coefficient d'étalonnage du calorimètre dans les mêmes conditions que la mesure. A cet effet, nous avons utilisé l'alumine- $\alpha$  du NBS pour laquelle les valeurs  $H_m^\circ(T/K) - H_m^\circ(298,15 K) = f(T)$  sont bien connues. On détermine un coefficient :

$$k/(kJV^{-1}s^{-1}) = \frac{H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298,15K)}{S}$$

Enfin dans la troisième étape, nous avons déterminé la valeur  $H_m^\circ(T/K) - H_m^\circ(298,15 K)$  pour chaque substance étudiée.

Dans toutes nos expériences, nous déterminons la masse de la cellule vide et de celle de l'échantillon (par double pesée) à l'aide de la microbalance Mettler modèle UM3. Nous plaçons ensuite, les cellule vides ou pleines dans les alvéoles du manchon en aluminium et attendons deux heures environ leur stabilité thermique. Après enregistrement de la ligne de base du calorimètre et lecture de la différence de potentiel entre le four et le calorimètre, nous déclenchons l'expérience en faisant tomber la première cellule vide ou pleine. Le signal  $dQ/dt$  amplifié est acquis en fonction du temps par l'ordinateur. La fin de la première expérience, relative à la première cellule qui dure  $\frac{3}{4}$  d'heure environ, se traduit par le retour à l'équilibre thermique du calorimètre. On répète cette expérience avec les trois autres cellules.

**III-5- Résultats:**

Nous avons rassemblé dans les tableaux 10 à 15 les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation ou de vaporisation.

Les données du tableau 19 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  $\text{kJ mol}^{-1}$  par rapport à ces résultats.

**Tableau 10 : Sublimation du tétraméthylbenzène-1,2,4,5 à 298,15 K**

masse/mg	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
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

Enthalpie molaire de sublimation  $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ (298,15 \text{ K}) = (71,69 \pm 0,29) \text{ kJmol}^{-1}$

$P_{\text{sat}} = 0,2 \text{ Torr}$

**Tableau 11: Vaporisation du tétraméthylbenzène-1,2,3,4 à 298,15 K**

masse/mg	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
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

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

$P_{\text{sat}} = 0,5 \text{ Torr}$

**Tableau 12 : Vaporisation du tétraméthylbenzène-1,2,3,5 à 298,15 K**

masse/mg	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
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

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

$P_{\text{sat}} = 0,7 \text{ Torr}$

**Tableau 13: Sublimation du pentaméthylbenzène à 298,15 K**

masse/mg	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
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

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

$$P_{\text{sat}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$$

**Tableau 14 : Sublimation de l'hexaméthylbenzène à 298,15 K**

masse/mg	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
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

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

$$P_{\text{sat}} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$$

**Tableau 15: Sublimation de l'acridine à 333 K**

masse/mg	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
12,4024	89,49
10,9614	88,65
10,8822	89,83
11,0191	89,42
10,3485	89,43
11,4262	89,52
12,2340	90,06
11,9333	89,82
10,6308	87,79
10,3861	89,94

Enthalpie molaire de sublimation  $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ (333 \text{ K}) = (89,50 \pm 0,20) \text{ kJ mol}^{-1}$

$$P_{\text{sat}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$\int_{298,15 \text{ K}}^{333 \text{ K}} C_{p,m}^o(s) dT = (9,76 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{298,15 \text{ K}}^{333 \text{ K}} C_{p,m}^o(g) dT = (7,53 \pm 0,36) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ (298,15 \text{ K}) = (91,73 \pm 0,42) \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Tableau16: Détermination du rapport  $R/m\Delta T$  relatif aux cellules vides à 333K :**

m(cellule vide)	S	$\Delta T$	$(S/m\Delta T)10^3$
-----------------	---	------------	---------------------

mg	V s	K	V s K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>
320,763	0,572570	34,56	51,65
327,543	0,589593	34,53	52,13
328,357	0,581038	34,42	51,41
318,115	0,561714	34,38	51,36
332,688	0,598790	34,48	52,20

$$R = (51,75 \pm 0,18) 10^{-3} \text{ Vsg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

**Tableau17: Détermination du coefficient d'étalonnage k avec l'alumine- $\alpha$  à 333K :**

m(alumine- $\alpha$ )	S	H(333K)-H(298,15K)	k
mg	Vs	Jmol <sup>-1</sup>	JV <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
210,693	0,357108	2818,6	16,31
208,864	0,346514	2824,9	16,70
213,642	0,354788	2819,2	16,65
209,472	0,354915	2822,8	16,34
211,346	0,353497	2820,7	16,54

$$k = (16,51 \pm 0,08) \text{ JV}^{-1}\text{s}^{-1}$$

**Tableau18: Détermination de la variation enthalpique de l'acridine entre 333K et 298,15K :**

---

m(substance)	S	H(333K)-H(298,15K)
mg	Vs	kJmol <sup>-1</sup>
86,633	0,282536	9,65
94,509	0,305348	9,56
97,330	0,320054	9,73
93,441	0,312950	9,91
108,147	0,362934	9,93

---

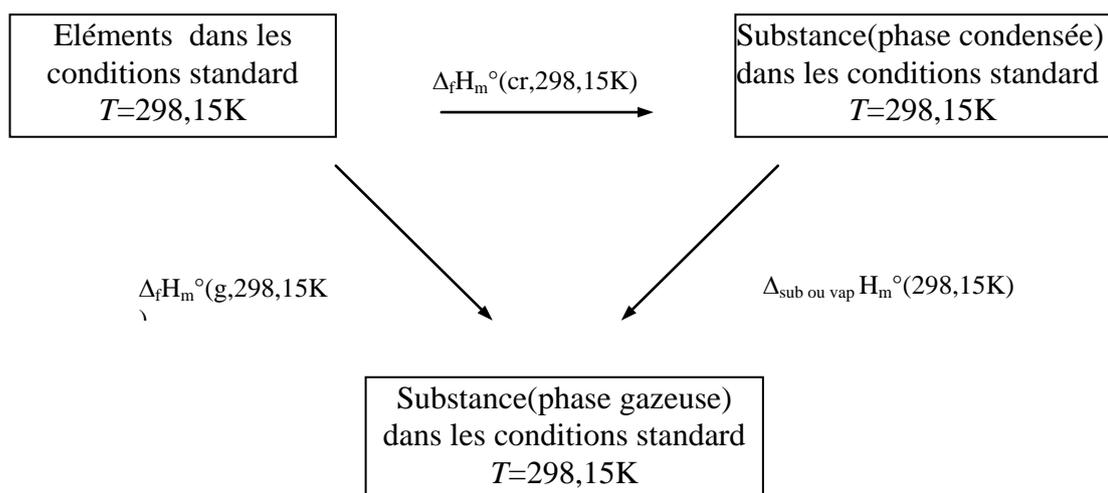
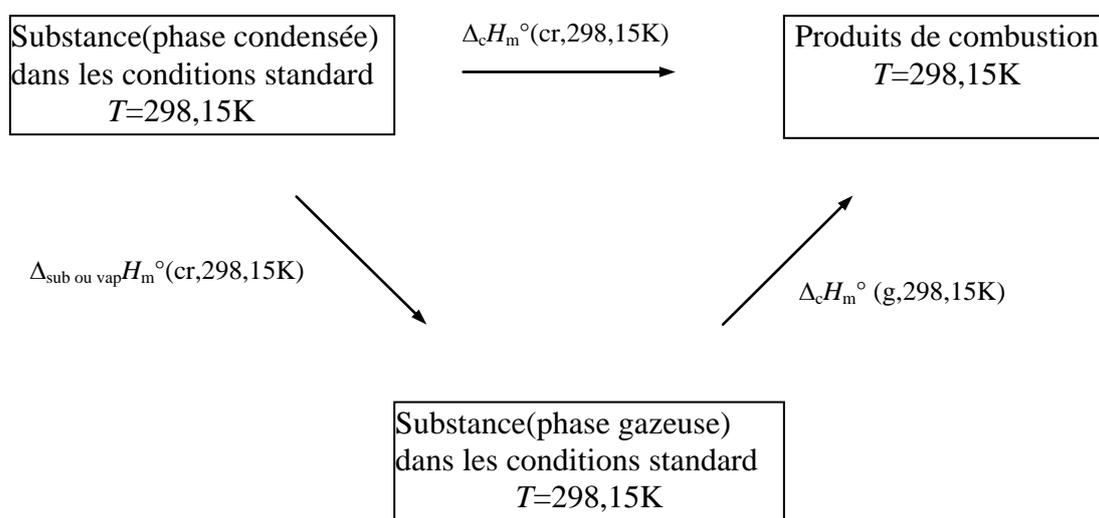
$$\int_{298,15K}^{333K} C_{p,m}^{\theta}(s) dT = (9,76 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Tableau19: Comparaison de nos résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de sublimation ou de vaporisation avec les valeurs consignées dans la littérature.**

substance	$\Delta_{\text{sub ou vap}} H_m^\circ(298,15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$		$P_{\text{sat}}(298,15 \text{ K})/\text{Torr}$	
	Nos résultats	Littérature	Nos résultats	Littérature
TMB-1,2,4,5	$71,69 \pm 0,29$	$76,6 \pm 0,3[6]$	0,2	0,5[21]
TMB-1,2,3,4	$52,56 \pm 0,17$	55,65[9]	0,5	0,4
TMB-1,2,3,5	$51,98 \pm 0,17$	55,15[9]	0,7	0,5
PMB	$71,60 \pm 0,10$	77,40,4[6]	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}[6]$
HMB	$81,41 \pm 0,11$	85,00,2[6]	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-3}[6]$
Acridine	$91,73 \pm 0,42$	$(91,63 \pm 2,5)$	$2,7 \cdot 10^{-3}$ à 333 K	$1,88 \cdot 10^{-3}$ à 306,45 K[22]
		$(281 \leq T/\text{K} \leq 323)[8]$		$4,92 \cdot 10^{-5}$ à 298,20 K[8]
		$(94,5 \pm 2)[7]$		$8,06 \cdot 10^{-4}$ à 323,15 K[8]

#### IV-1- ENTHALPIE DE COMBUSTION ET DE FORMATION A L'ETAT GAZEUX :

Les résultats expérimentaux de l'enthalpie de combustion des substances à l'état condensé ainsi que leurs enthalpies de sublimation (ou de vaporisation), nous ont permis d'accéder aux enthalpies de combustion et de formation des ces substances à l'état gazeux.



---

À partir du premier cycle, nous pouvons écrire que:

$$\Delta_c H_m^\circ(\text{g}, 298,15\text{K}) = \Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K}) - \Delta_{\text{sub ou vap}} H_m^\circ(298,15\text{K})$$

et, à partir du second cycle, nous pouvons écrire que:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298,15\text{K}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K}) + \Delta_{\text{sub ou vap}} H_m^\circ(298,15\text{K})$$

L'ensemble des résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 20. L'enthalpie de combustion de l'acridine étant bien connue, nous avons utilisé celle-ci pour déterminer son énergie de conjugaison. Afin de faire une étude comparative avec le benzimidazole nous avons empreinte à la littérature les grandeurs thermodynamiques du benzoxazole et du benzothiazole.

**Tableau 20 : Grandeurs thermodynamiques des composés étudiés**

substance 298,15K)		$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K})$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298,15\text{K})$	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298,15\text{K})$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{g}, 298,15\text{K})$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g},$
		$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$
Acridine	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$	$6602,8 \pm 6,7$	$300,9 \pm 6,7$	$91,73 \pm 0,42$	$6694,5 \pm 6,7$	$292,6 \pm 6,7$
Quinazoline	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	$4160,8 \pm 2,5$	$155,2 \pm 2,7$	$77,59 \pm 0,51$	$4238,4 \pm 2,6$	$232,8 \pm 2,7$
Quinoxaline	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	$4167,2 \pm 4,2$	$161,6 \pm 4,2$	$69,39 \pm 0,56$	$4236,6 \pm 4,2$	$231,0 \pm 4,2$
Phtalazine	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$	$4252,9 \pm 3,0$	$247,3 \pm 3,2$	$81,14 \pm 0,42$	$4334,0 \pm 3,0$	$328,4 \pm 3,2$
Benzimidazole	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	$3693,4 \pm 2,1$	$81,3 \pm 2,3$	$94,28 \pm 0,60$	$3787,7 \pm 2,2$	$175,6 \pm 2,4$
Benzoxazole	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$	$3445,0 \pm 1,0$	$-24,2 \pm 1,0$	$69,48 \pm 0,44$	$3514,5 \pm 1,1$	$45,3 \pm 1,1$
Benzothiazole	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$	$4215,2 \pm 0,6$	$144,0 \pm 0,8$	$60,92 \pm 0,52$	$4276,1 \pm 0,8$	$204,9 \pm 0,9$

## IV-2-ENERGIE DE CONJUGAISON :

L'énergie de conjugaison d'une molécule est, par définition, la différence entre l'énergie qu'aurait la molécule si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants et l'énergie réelle . Elle peut être déterminée expérimentalement ou théoriquement.

### IV-2-1-Energie de conjugaison expérimentale :

L'énergie de conjugaison expérimentale est égale à la différence entre l'énergie réelle de la molécule et l'énergie quelle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants. Sur le plan pratique, pour la déterminer, nous utilisons les enthalpies de combustion à l'état gazeux de la molécule réelle et de la molécule fictive non conjuguée. La première de ces grandeurs s'obtient expérimentalement. Quant à la seconde, elle nécessite le recours aux systématiques. Pour notre part , nous avons utilisé celle de Klages qui est consignée par Wheland dans son ouvrage[23].en tenant compte des modifications mentionnées dans la référence[24] Dans le cas où la molécule présente plusieurs formes fictives, son enthalpie de combustion serais prise égale à la moyenne des enthalpies de combustion de toutes ces formes. Les contributions dans la systématique de Klages que nous avons utilisées pour calculer l'enthalpie de combustion de chacune des formes fictives sont consignées dans le tableau 21

**Tableau N°21 Contributions de Klages utilisées pour le calcul de l'enthalpie de combustion de la molécule non conjuguée à l'état gazeux à 298,15K.**

Liaison	Contribution kJ mol <sup>-1</sup>	Liaison	Contribution kJ mol <sup>-1</sup>
C-C	-206,3	C=N	-292,9
(C=C) <sub>cis</sub> *	-491,2	C-S	-288,7
(C=C) <sub>tri</sub> **	-477,0	N-H	-85,8
(C=C) <sub>tetra</sub> ***	-468,6	N-N	-135,3
C-H	-225,9	N=N	-149,2
C-O	-41,8	correction cycleC <sub>6</sub>	-4,18
C-N	-159,0	correction cycleC <sub>5</sub>	-25,1

( \*)liaison bisubstituée en position cis

(\*\*)liaison trisubstituée

(\*\*\*)liaison tétrasubstituée

#### IV-2-2-Energie de conjugaison théorique :

Les molécules conjuguées ne peuvent être décrites selon des schémas classiques à liaison localisées et, par conséquent, ne peuvent pas se référer à des systématiques additives. Il en résulte que, pour elles, on doit faire appel au traitement quantique direct. A partir de ce traitement, on peut déterminer l'énergie du système  $\pi$  réel délocalisé et celle des doubles liaisons non conjuguées de la molécule de référence

L'énergie de conjugaison ainsi calculée est dite verticale. Celle-ci ne peut être directement comparée à l'énergie mesurée expérimentalement. En effet, la conjugaison entraîne une modification de la longueur des liaisons et, par là même, de leur énergie. L'énergie qui tient compte de ces modifications est dite de compression. Par conséquent, l'énergie de conjugaison réelle de la molécule est la différence entre l'énergie de conjugaison verticale et l'énergie de compression.

##### IV-2-2-1-Energie de conjugaison verticale :

L'énergie de conjugaison verticale est égale à la différence entre l'énergie électronique des systèmes  $\pi$  de la molécule fictive non conjuguée et celle du système  $\pi$  de la molécule réelle.

Pour calculer l'énergie électronique du système  $\pi$  de la molécule réelle, nous avons utilisé la méthode L.C.A.O classique basée sur la méthode de Hückel.

dans cette méthode, l'énergie électronique du système  $\pi$  s'écrit:

$$E = \sum n_i e_i \quad (\text{IV-1})$$

$n_i$  étant le nombre d'électrons occupant le niveau d'énergie  $e_i$ , cette énergie est calculée à partir de la méthode de Hückel dans laquelle :

$$e_i = \int \varphi_i(\mu) h(\mu) \varphi_i(\mu) d v_\mu \quad (\text{IV-2})$$

$\varphi_i$  étant la fonction d'onde moléculaire associée à l'énergie  $e_i$  et  $h(\mu)$  l'hamiltonien décrivant chacun des électrons.

Les différentes énergies  $e_i$  s'obtiennent en résolvant l'équation:

$$\sum_{r=1}^n c_{ir} (h_{rs} - e_i S_{rs}) = 0 \quad (\text{IV-3})$$

dans laquelle  $S_{rs}$  désigne l'intégrale de recouvrement  $\int \chi_r(\mu) \chi_s(\mu) dv_\mu$  qui vaut

0 si  $r \neq s$  et 1 si  $r=s$  et  $h_{rs}$  l'intégrale  $\int \chi_r(\mu) h(\mu) \chi_s(\mu) dv_\mu$

(On a l'habitude de noter  $h_{rr}$ (pour  $r=s$ ) =  $\alpha_r$  (terme coulombien) et  $h_{rs}$ (pour  $r \neq s$ ) =  $\beta_{rs}$ , (terme de liaison).

Pour que le système d'équations (IV-2) admette des solutions autres que  $c_{ir}=0$ , il faut que le déterminant  $|h_{rs}-e_i s_{rs}|=0$ . Sa résolution fournit  $n$  racines réelles.

La méthode de calcul utilisée permet aussi la détermination de l'indice de liaison  $l_{rs}$  entre deux atomes chimiquement liés  $r$  et  $s$

$$l_{rs} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is} \quad (\text{IV-4})$$

L'énergie électronique du système  $\pi$  de la molécule fictive s'obtient en sommant les énergies des différents systèmes  $\pi$  isolés obtenues en appliquant la même méthode.

Les paramètres  $\alpha_r$  et  $\beta_{rs}$  sont obtenus par identification avec des calculs perfectionnés qui permettent leur évaluation directe ou bien ils sont ajustés sur l'expérience.

Dans le cas du paramètre  $\alpha_r$ , on prend, en général, pour référence l'atome neutre de carbone,  $\alpha_r = \alpha_C = \alpha$  ( $\alpha$  étant l'intégrale coulombienne relative à un électron 2p du carbone neutre). Pour un atome chargé ou un atome quelconque X, on pose  $\alpha_X = \alpha + \delta \beta_0$  ( $\beta_0$  étant l'intégrale de liaison entre les orbitales  $\pi$  dans le benzène et  $\delta$  un paramètre proportionnel à la différence d'électronégativité entre l'atome X et le carbone neutre). La détermination du paramètre  $\delta$  est compliquée du fait que, dans une molécule, l'atome X n'est, en général, pas neutre. Toutefois, l'individualité très marquée de certains groupements (carbonyle, par exemple) permet de trouver des paramètres pour les atomes de ces groupements valables quelle que soit la molécule où ils sont engagés.

Pour ce qui est du paramètre  $\beta_{rs}$ , il est déterminé, en général, en prenant comme référence l'intégrale de liaison entre les orbitales  $\pi$  du benzène ( $\beta_0$ ). Pour déterminer l'intégrale  $\beta_{rs}$  relative aux liaisons C-C on utilise la relation suivante:

$$\beta_{rs} = \beta_0 e^{6,785-5,075d_{rs}} \quad (\text{IV-5})$$

si l'on ignore la géométrie, on procédera par itération. Partant de  $\beta_{rs}$  égaux par exemple, on calculera les diverses distances  $d_{rs}$  (à partir de  $l_{rs}$ ), d'où l'on tirera de nouveaux  $\beta_{rs}$  qui serviront à un nouveau calcul et ainsi de suite. Dans nos calculs on arrête cette itération lorsque :

$$(d_{rs})_n - (d_{rs})_{n-1} < 10^{-3} \text{ \AA} \quad (\text{IV-6})$$

De plus, comme nous avons pris pour référence l'intégrale de liaison entre orbitales  $\pi$  dans le benzène  $\beta_0$ , la relation précédente s'écrit:

$$\beta_{rs} = \beta_0 e^{-5,075(d_{rs} - 1,396)} \quad (\text{IV-7})$$

Dans le cas de molécules conjuguées dans lesquelles les charges  $\pi$  sont unitaires, l'indice de liaison  $l_{rs}$  est relié à la longueur de la liaison par l'une des relations suivantes:

$$\text{- si les atomes r et s sont hybridés en } sp^2 \quad d_{rs} / \text{\AA} = 1,523 - 0,190 l_{rs} \quad (\text{IV-8})$$

$$\text{- si les atomes r et s sont hybridés en } sp \quad d_{rs} / \text{\AA} = 1,45 - 0,12 l_{rs} \quad (\text{IV-9})$$

Pour les liaisons entre un atome de carbone et un atome X de nature différente (oxygène, azote, halogènes), la distance C-X est à peu près indépendante de la molécule dans laquelle cette liaison est engagée, si bien que l'on peut déterminer, une fois pour toutes, les paramètres des liaisons.

**Tableau N°22: Valeurs des paramètres  $\alpha_r$  et  $\beta_{rs}$  utilisés dans le calcul de l'énergie de conjugaison verticale :**

Liaison rs	$\alpha_s$	$\beta_{rs}$
C <sub>b</sub> -N	$\alpha + 0,250\beta_0$	$1,315\beta_0$
C <sub>b</sub> -N(-H)	$\alpha + 1,750\beta_0$	$1,125\beta_0$
C <sub>b</sub> -O	$\alpha + 2,500\beta_0$	$\beta_0$
C <sub>b</sub> -S	$\alpha + 2,000\beta_0$	$1,1\beta_0$
N-N	$\alpha + 0,250\beta_0$	$0,5\beta_0$

$\beta_0$  est l'intégrale de recouvrement dans la molécule de benzène, elle est égale à  $131,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### IV-2-2-2- Energie de compression :

L'énergie de compression est celle qui est nécessaire pour faire passer la molécule de la géométrie de la forme de référence non conjuguée à celle de la forme réelle. Par exemple, l'énergie d'une double liaison de la forme de référence s'écrit :

$$E = E(\pi) + E_0(\sigma) \quad (\text{VI-10})$$

alors que celle de la même liaison dans la forme réelle est égale à:

$$E = E(\pi) + E_0(\sigma) + 1/2 k(d_{rs} - d_0)^2 \quad (\text{VI-11})$$

Chaque liaison, quelle soit simple ou double, est caractérisée d'une part, par une longueur  $d_{rs}$  ( $d_0$  représentant la valeur de cette longueur sans contrainte) et, d'autre part, par une constante de force  $k$ .

Les longueur  $d_{rs}$  des différentes liaisons sont calculées à partir des relations suivantes établies par A.Julg et O.Julg [25]

$$d_{rs}/\text{\AA} = \{0,731 + 0,318(n_r+n_s)-0,148[(Z/n)_r+(Z/n)_s]\} - \{0,020+0,0523[(Z/n)_r+(Z/n)_s]\} l_{rs} \quad (\text{VI-12})$$

$$d_{rs}/\text{\AA} = \{1,904 + 0,123[(Z/n)_r+(Z/n)_s]\} - \{0,075+0,023[(Z/n)_r+(Z/n)_s]\} l_{rs} \quad (\text{IV-13})$$

La première de ces deux relations s'applique aux atomes des lignes  $n=2$  et  $n=3$  du tableau périodique, hybridés en  $sp_2$ , alors que la seconde ne s'applique qu'aux atomes de la ligne  $n=2$  hybridés en  $sp$ .

Dans ces relations,  $Z_r$  est la charge effective des atomes correspondants. Celle-ci est égale à:

$$Z_r = Z_r(0) + 0,35Q_r \quad (\text{IV-14})$$

$Z_r(0)$  étant la charge effective de l'atome neutre et  $Q_r$ , la charge nette

Pour calculer  $Z_r(0)$ , il faut utiliser les règles de Slater [26]. Pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène et de soufre, la charge effective de l'atome neutre est respectivement égale à 3,25, 3,90 4,55 et 5,45.

En ce qui concerne les valeurs de  $d_0$  et de  $k$ , celles-ci sont empruntées aux références [25, 27] et sont rassemblées dans le tableau 23.

L'énergie de compression de la molécule est la somme des énergies de compression de toutes les  $n$  liaisons qui assurent l'édifice moléculaire et s'écrit donc:

$$E_{\text{comp}} = \sum_n 1/2 k(d_{rs} - d_0)^2 \quad (\text{VI-15})$$

**Tableau N°23: Valeurs de  $k_r$  et  $d_o$  utilisées pour le calcul de l'énergie de compression :**

Liaison	$k_r \cdot 10^{-2}$ N m <sup>-1</sup>	$d_o \cdot 10^{10}$ m
C-C	5,3	1,523
C=C	9,9	1,333
C-O	8,9	1,427
C-N	7,3	1,475
C=N	10,5	1,268
C-S	7	1,810
N-N	9,3	1,482
N=N	11,1	1,258

#### IV-3-.ENERGIE DE CONJUGAISON DES SUBSTANCES ETUDIEES

Trois publications de Philips et al [28-30], relatives à l'étude cristallographique de l'acridine, indiquent qu'à l'état cristallin les molécules de cette substance existent sous trois formes distinctes: une forme orthorhombique et deux formes monocliniques qui ne sont pas rigoureusement planes. Par contre si l'on construit la molécule d'acridine à partir de modèles moléculaires, on se rend compte qu'une fois libérée du réseau cristallin, cette molécule est plane. De ce fait, on doit donc s'attendre à un bon accord entre les valeurs expérimentale et théorique de son énergie de conjugaison. Afin de déterminer l'énergie de conjugaison expérimentale de l'acridine, nous avons emprunté à la littérature son enthalpie molaire de combustion. Deux valeurs y sont consignées:  $(-6602,8 \pm 6,7) \text{ kJ mol}^{-1}$ [31] et  $(-6581,27 \pm 0,90) \text{ kJ mol}^{-1}$ [7]. Pour les raisons évoquées ci-dessus, si l'on souhaite un bon accord entre les valeurs expérimentale et théorique de l'énergie de conjugaison, il est préférable d'utiliser la première de ces valeurs. Nous verrons aussi qu'elle conduit à une valeur de l'enthalpie d'atomisation en bon accord avec celle qui est consignée dans la référence [8]. Pour déterminer l'énergie de conjugaison théorique, nous avons utilisé le jeu de paramètres établi à partir de la molécule de pyridine.

La valeur expérimentale trouvée pour l'énergie de conjugaison ( $361 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) est, comme nous l'avons dit, tout à fait compatible avec la valeur théorique ( $356 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

En ce qui concerne la phtalazine, la quinazoline et la quinoxaline, comme dans la systématique de Klages les contributions relatives aux liaisons N-N et N=N n'existent pas, nous les avons déterminées à partir de l'enthalpie de combustion de la molécule de 1,2-diméthylhydrazine pour la liaison N-N et des molécules de di-N-propyldiazène et de di-N-butyldiazène pour la liaison N=N [31].

Dans le cas du benzimidazole, nous avons utilisé le jeu de paramètre ajusté sur la molécule

de pyridine dans la cas de la liaison  $C_b$ -N et pour le groupement  $\begin{array}{c} C_b \\ \diagdown \\ N-H \\ \diagup \\ C_b \end{array}$  nous l'avons ajusté sur la

molécule de pyrrole. Les valeurs de l'énergie de conjugaison expérimentale et théorique sont respectivement égales à  $294 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $295 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Le bon accord entre ces deux valeurs laisserait supposer que la molécule de benzimidazole est plane. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des données structurales permettant de confirmer cette observation.

Quant aux molécules de benzoxazole et benzothiazole, les jeux de paramètres ont été ajustés sur les molécules de furanne et de thiophène respectivement.

Les énergies théoriques et expérimentales des molécules étudiées sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau N°24: Energie de conjugaison expérimentale et théorique des molécules étudiées**

substance	Energie de conjugaison théorique	Energie de conjugaison expérimentale
	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$
Acridine	356	361
Quinazoline	266	306
Quinoxaline	264	313
Phtalazine	245	240
Benzimidazole	295	294
Benzoxazole	256	247
Benzothiazole	297	284

Si l'on compare entre elles les valeurs des énergies de conjugaison expérimentale de la phtalazine, quinazoline et de quinoxaline, on déduit que leurs stabilité décroît dans le sens quinoxaline, quinazoline, phtalazine. On retrouve ce résultat en comparant entre elles les valeurs des énergies de formation à l'état gazeux de ces molécules (Tableau 18). Ceci s'explique par le fait que la conjugaison est la plus localisée dans la molécule de phtalazine à cause de la proximité des deux atomes d'azote ; elle est moins localisée dans les autres molécules et dans l'ordre indiqué. Les doublés électroniques des atomes d'azote ont aussi un rôle dans la stabilité de ces molécules. En effet, la répulsion électrostatique croît dans le sens quinoxaline, quinazoline et phtalazine à cause de la position relative des atomes d'azote.

En ce qui concerne le benzimidazole, le benzoxazole et le benzothiazole, en comparant leurs énergies de conjugaison théorique on se rend compte que la conjugaison décroît dans le sens benzothiazole, benzimidazole, benzoxazole, ce qui est prévisible étant donné que la délocalisation, qui est fonction de l'électronégativité, est plus grande dans le cas du benzothiazole qu'elle ne l'est dans les autres cas et dans l'ordre indiqué.

#### IV-4- ENERGETIQUE INTRAMOLECULAIRE :

L'enthalpie de formation à l'état condensé dépend des forces inter et intramoléculaires. La connaissance de l'enthalpie de sublimation ou de vaporisation de la substance, nous permet d'accéder à son enthalpie de formation à l'état gazeux. Celle-ci ne dépend plus que des forces intramoléculaires.

La somme des enthalpies des différentes liaisons associées à ces forces représente l'enthalpie d'atomisation de la molécule. Pour des molécules complexes, l'enthalpie d'atomisation dépend également d'autres facteurs: l'un est lié à la stabilisation de la molécule ( par conjugaison, par exemple), l'autre est relatif à la déstabilisation.

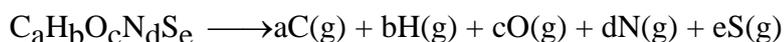
L'enthalpie d'atomisation est liée à la transformation suivante:

molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental,  $T$ )  $\longrightarrow$  atomes(chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental,  $T$ )

En conséquence, l'enthalpie d'atomisation expérimentale, à 298,15K, est égale à:

$$\Delta_{a,exp} H_m^\circ(298,15K) = \sum \Delta_f H_m^\circ(\text{atomes, g, 298,15K}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{substance, g, 298,15K})$$

Ainsi, pour une substance de formule  $C_a H_b O_c N_d S_e$ , la réaction d'atomisation s'écrit:



$$\Delta_{a,\text{exp}}H_m^\circ(298,15\text{K}) = a \Delta_fH_m^\circ(\text{C, g, } 298,15\text{K}) + b \Delta_fH_m^\circ(\text{H, g, } 298,15\text{K}) + c \Delta_fH_m^\circ(\text{O, g, } 298,15\text{K}) \\ + d \Delta_fH_m^\circ(\text{N, g, } 298,15\text{K}) + e \Delta_fH_m^\circ(\text{S, g, } 298,15\text{K}) - \Delta_fH_m^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{S}_e, \text{ g, } 298,15\text{K})$$

Les valeurs des enthalpies de formation des différents constituants C, H, O, N, et S ont été empruntées aux tables [32] et sont respectivement égales à :  $(716,67 \pm 0,44)$ ,  $(217,997 \pm 0,006)$ ,  $(249,17 \pm 0,10)$ ,  $(472,68 \pm 0,40)$ , et  $(276,98 \pm 0,25)$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Comme l'enthalpie d'atomisation est égale à la somme des enthalpies de liaisons intramoléculaires, il nous a été possible de déterminer l'enthalpie de certaines liaisons spécifiques aux molécules étudiées: le groupe de liaison ( $\text{C}_b\text{-N}=\text{C}_b$ ) dans l'acridine, la quinazoline et la quinoxaline, (N-N) dans la phtalazine.

Le calcul de l'enthalpie d'une liaison donnée s'effectue en retranchant de  $\Delta_{a,\text{exp}}H_m^\circ(298,15\text{K})$  la part enthalpique de toutes les autres liaisons intramoléculaires. Pour déterminer la contribution enthalpique relative aux différentes liaisons carbone-carbone, nous avons utilisé le procédé de calcul précédemment employé au laboratoire et consigné dans la référence[33]. Celui-ci fait intervenir un paramètre lié à la géométrie de la molécule ( l'indice de liaison  $l_{rs}$  entre deux atomes directement liés r et s). La relation reliant  $H_{rs}$  à  $l_{rs}$  s'écrit:

$$H_{rs}/\text{kJ mol}^{-1} = 246,0 l_{rs} + 342,6 \quad (\text{IV-16})$$

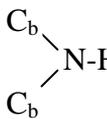
En ce qui concerne les enthalpies des liaisons ( $\text{C}_b\text{-H}$ ), (N-H), celles-ci ont été précédemment déterminées au laboratoire et ont respectivement pour valeurs: 415,88 kJmol<sup>-1</sup> déterminée à partir de la molécule de méthane[34]; et 384,72 kJ mol<sup>-1</sup> déterminée à partir de la molécule de sarcosine[35].

Pour la molécule d'acridine, nous trouvons pour l'énergie d'atomisation expérimentale la valeur de  $(11458,8 \pm 6,9)$ kJ mol<sup>-1</sup> valeur identique à celle qui a été précédemment calculée par Mc Eachern et al [8] :  $(11459 \pm 7)$ kJmol<sup>-1</sup>. Pour déterminer l'enthalpie relative à l'ensemble ( $\text{C}_b\text{-}$

(N=C<sub>b</sub>), nous avons utilisé la valeur trouvée de  $\Delta_{a,exp}H_m(298.15K)$ . Nous trouvons pour cet ensemble la valeur de  $913,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  qui est tout à fait compatible avec les résultats obtenus pour ce même type de liaison [8].

Les molécules de la quinazoline et de la quinoxaline comportent deux ensembles (C<sub>b</sub>-N=C<sub>b</sub>). Nous trouvons pour l'enthalpie liée à chacun de ces ensembles la valeur de  $861,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  dans le cas de la quinazoline et de  $862,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  dans celui de la quinoxaline. Comme on peut le constater ces valeurs sont pratiquement les mêmes. Nous avons adopté pour  $H(C_b-N=C_b)$  la valeur moyenne  $862,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cette valeur est compatible avec celles qui sont consignées dans la littérature[8]. Nous remarquons que cette enthalpie est plus faible que celle que nous avons trouvée dans le cas de l'acridine. Malheureusement on ne peut expliquer cet écart étant donné que nous n'avons aucune donnée structurale concernant la quinazoline et la quinoxaline (dans le cas de l'acridine, l'enthalpie correspond à une distance  $d(C_b-N)$  de  $1,35 \text{ \AA}$  [36]). La molécule de phtalazine comporte une liaison N-N. Nous trouvons une enthalpie de  $260,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour cette liaison. Ce résultat qui correspond à une distance inter-atomique de  $1,373 \text{ \AA}$  [37] est compatible avec la valeur trouvée pour cette même liaison dans la molécule de pyrazole  $H(N-N) = 311,20 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour  $d(N-N) = 1,365 \text{ \AA}$  [38] et avec celle qui est consignée par Dewar dans son ouvrage ( pour une liaison N-N de longueur  $1,417 \text{ \AA}$  dans un hétérocycle conjugué,  $H(N-N) = 222 \text{ kJ mol}^{-1}$  [39]).

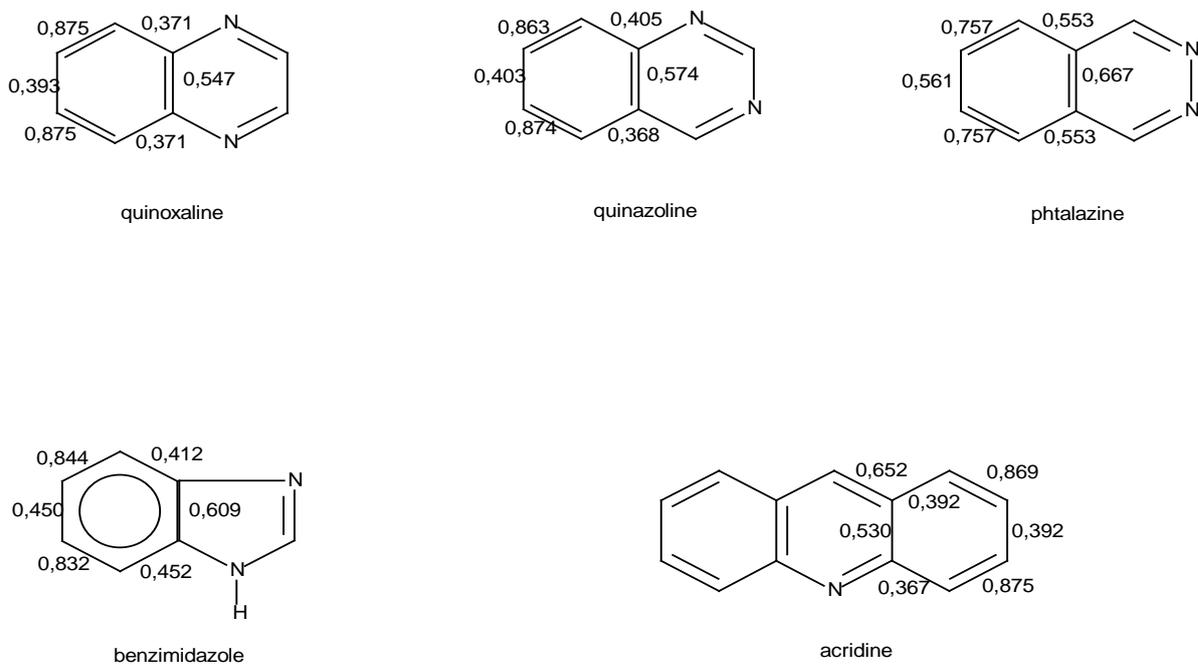
Dans le cas du benzimidazole, nous avons retrouvé son enthalpie d'atomisation expérimentale par calcul, à partir des contributions énergétiques des différentes liaisons de la

molécule. En ce qui concerne le groupe , nous avons utilisé la valeur de

$1142,62 \text{ kJ mol}^{-1}$  (déterminée à partir de la molécule de pyrrole). L'enthalpie de formation à l'état gazeux de cette molécule a été emprunté à la référence[31]. Quant à la liaison (C<sub>b</sub>-N=C<sub>b</sub>) nous avons préféré utiliser celle qui a été trouvée dans le cas de l'acridine, valeur qui nous rapproche le plus de l'enthalpie d'atomisation expérimentale. L'enthalpie ainsi déterminée est de  $7076,47 \text{ kJ mol}^{-1}$ , résultat qui s'écarte que de 0,25% du résultat expérimental.

**Tableau N°25: Enthalpie d'atomisation expérimentale des substances**

Molécule	Enthalpie d'atomisation kJ mol <sup>-1</sup>
Acridine	11458,8 ± 6,9
Quinoxaline	7755,7 ± 4,6
Quinazoline	7753,9 ± 3,2
Phtalazine	7658,3 ± 3,7
Benzimidazole	7094,4 ± 2,9



**Fig. 11 Indices de liaisons carbone-carbone**

#### IV.5 ENERGETIQUE INTERMOLECULAIRE :

On sait que l'enthalpie de sublimation d'une molécule est fonction des forces intermoléculaires qui règnent dans l'édifice cristallin. Pour départager l'énergétique des forces de dispersion de celles qui sont dues aux forces associées aux dipôles d'une part, aux liaisons hydrogène d'autre part[40], il suffit de comparer les enthalpies de sublimation à 298,15K des molécules qui nous intéressent à celle de la molécule d'hydrocarbure isoélectronique.

En ce qui concerne le benzoxazole, le benzothiazole et le benzimidazole, la molécule isoélectronique qui leur est associée est l'indène(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>). En effet, la part énergétique due aux forces de dispersion dans les molécules étudiées est considérée comme très proche de l'enthalpie de sublimation de l'indène. Il s'en suit que la part énergétique des forces dipolaires dans le cas du benzoxazole et du benzothiazole est respectivement égale à 4,92 et 9,56 kJ mol<sup>-1</sup>. Quant au benzimidazole cette différence est de 29,72 kJ mol<sup>-1</sup> et représente la part énergétique due aux forces dipolaires et aux liaisons hydrogène intermoléculaires. En considérant que la part énergétique des forces d'interaction dipolaire dans le benzimidazole est la même que dans la molécule de benzoxazole, il s'ensuit que la part énergétique des liaisons hydrogène intermoléculaires est égale à 24,8 kJ mol<sup>-1</sup>.

Dans le cas de la phtalazine de la quinazoline et de la quinoxaline, la molécule isoélectronique qui leur est associée est le naphthalène. En adoptant pour celle-ci la valeur de 72,6 kJ mol<sup>-1</sup> [41], il s'ensuit que la part énergétique des forces dipolaires dans le cas de la phtalazine et de la quinazoline est respectivement égale à 8,5 et 5 kJ mol<sup>-1</sup>. Elle serait négligeable dans le cas de la quinoxaline. Ces valeurs s'expliquent si l'on considère la position relative des deux atomes d'azote dans chacune des trois molécules.

En empruntant à la référence [42] les valeurs de l'enthalpie molaire de vaporisation des dérivés méthyles du benzène autres que ceux qui sont étudiés dans ce travail, nous avons pu

déduire une relation simple entre l'enthalpie molaire de vaporisation et le nombre de groupement -CH<sub>3</sub> présents dans la molécule

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} (298,15\text{K}) / \text{kJ mol}^{-1} = 5,72 n + 32,31 \quad (\text{IV-17})$$

La part énergétique du groupement -CH<sub>3</sub> dans le calcul de l'enthalpie molaire de vaporisation des composés de cette série est donc de 5,72 kJ mol<sup>-1</sup>.

Si l'on considère les enthalpies de vaporisation des membres d'une même famille se différenciant uniquement par le nombre de groupements -CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub>- présents dans leur molécule, on se rend compte que la relation entre  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} (298,15\text{K})$  et  $n$  reste dans tous les cas linéaire quelle que soit la famille considérée [Fig. 12-18].

Les enthalpies de vaporisation retrouvées pour chaque familles sont consignées dans le tableau ci-dessous :

### Tableau N°26

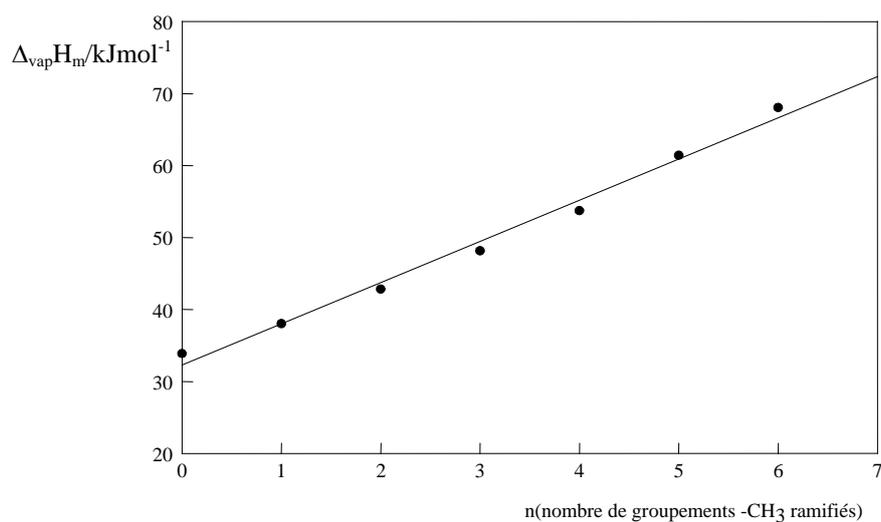
Famille de composés	Enthalpie de vaporisation/ $\text{kJ mol}^{-1}$ en fonction du nombre de groupements $-\text{CH}_3$ (ou $-\text{CH}_2$ )
Dérivés méthylés du pentane	$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} = 3,44 n + 26,6$
Dérivés méthylés de l'hexane	$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} = 3,17 n + 31,68$
Dérivés méthylés du cyclohexane	$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} = 2,75 n + 32,94$

n-alcanes	$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} = 4,97 n + 16,78$
n-alcools	$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} = 4,84 n + 37,77$
Dérivés alkylés du cyclohexane	$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ} = 4,56 n + 35,75$

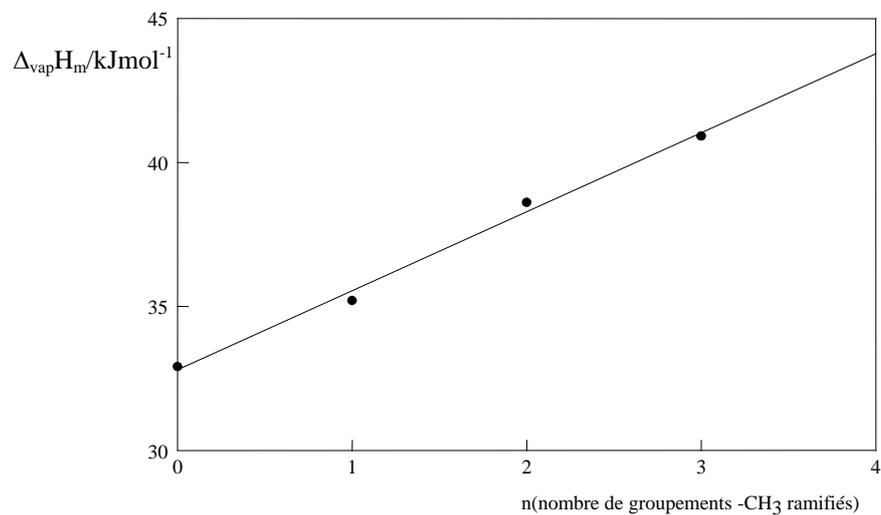
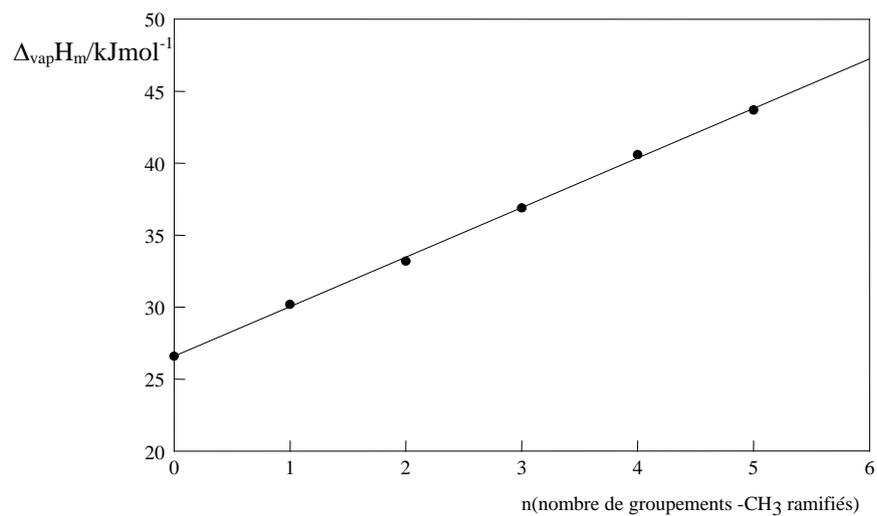
De ces résultats on se rend compte que l'enthalpie de vaporisation dépend, d'une part, des groupements  $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2-$  et, d'autre part, de l'effet stérique. En effet, dans une même famille où l'effet stérique est approximativement le même, l'enthalpie dépend uniquement du nombre de groupement  $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2-$ . Par contre, si l'on compare les familles entre elles, on se rend compte que la part enthalpique associée aux groupements  $-\text{CH}_3$ (ou  $-\text{CH}_2-$ )décroit avec l'augmentation de l'effet stérique. Elle est la plus faible dans le cas des méthylcyclohexanes (pour lequel l'effet stérique est le plus prononcé) et la plus élevée dans le cas du benzène.

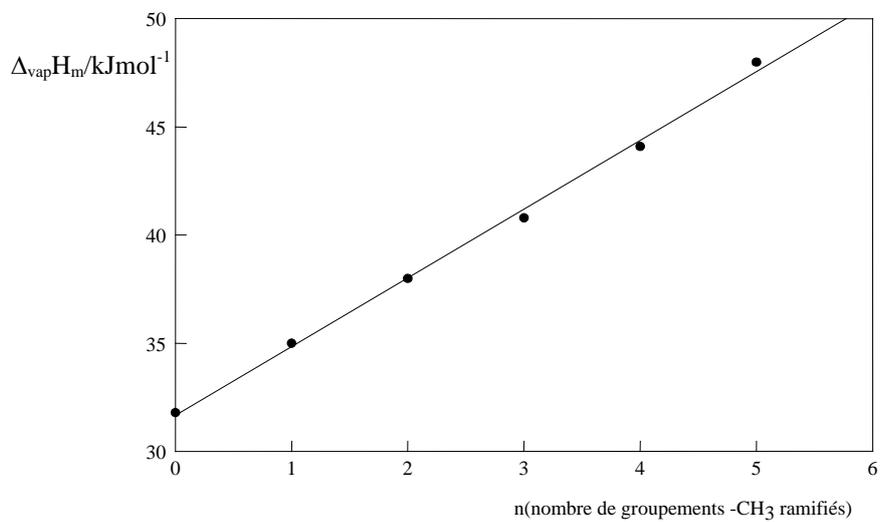
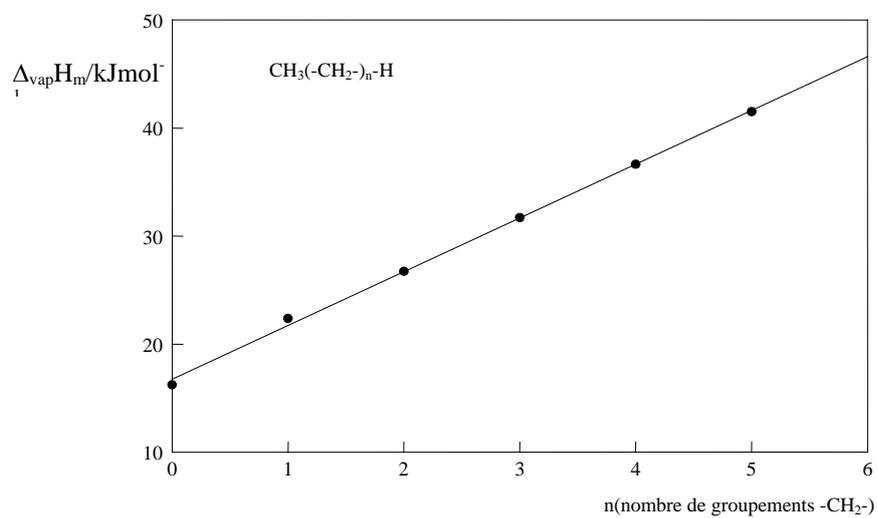
On remarquera aussi que les familles peuvent être regroupées en deux groupes par rapport aux parts enthalpiques associés aux groupements. Le groupe des dérivés méthylés, qui ont approximativement la même part enthalpique associée aux groupements et le groupe de famille ramifié linéairement qui ont également la même part mais plus élevée que celle du premier groupe, à cause du plus faible effet stérique dans ces familles.

Comme toutes les relations ont été obtenues avec des coefficients de corrélation d'au moins égale à 0,99 on peut, à notre avis, utiliser ce procédé pour prévoir les enthalpies de vaporisation d'autres molécules. Il suffit de chercher à quelle famille appartient la molécule, établir la corrélation à partir des autres membres de la famille et d'extrapoler l'enthalpie recherchée.



**Fig 12 Dérivés méthylés du benzène**

**Fig 13 Dérivés méthylés du cyclohexane****Fig 14 Dérivés méthylés du pentane**

**Fig 15.Dérivés méthylés de l'hexane****Fig.16.Série des n-alcane**

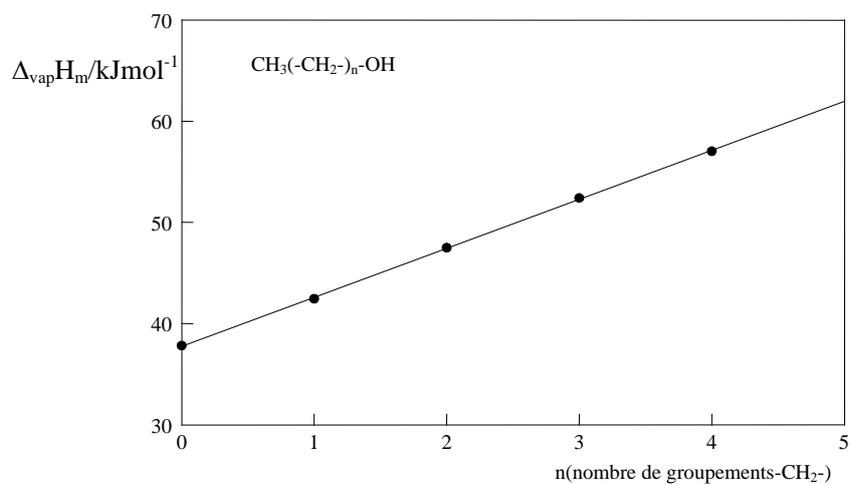


Fig 17.Série des n-alcools

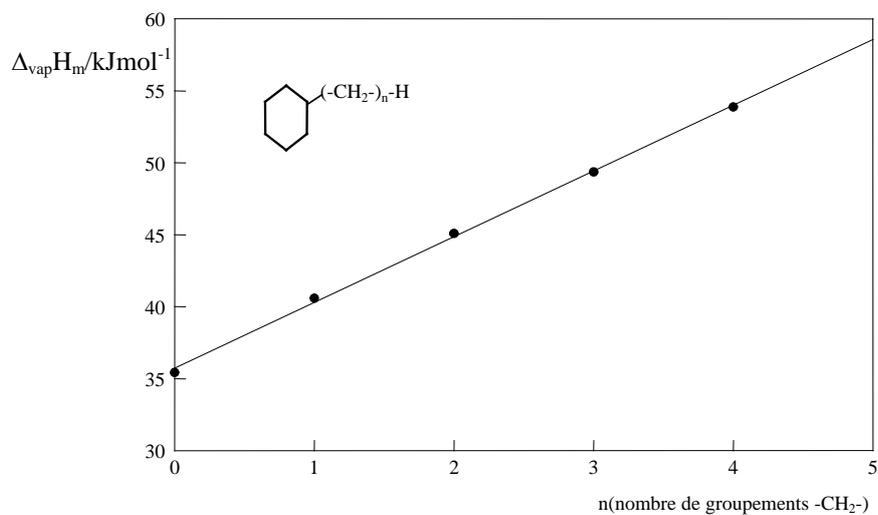


Fig.18. Dérivés alkylés du cyclohexane

---

## CONCLUSION :

Dans le présent travail, nous avons entrepris l'étude thermodynamique de quelques molécules se trouvant dans les coupes lourdes du pétrole.

La calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance, technique assez rare, indispensable quand on a à étudier des substances onéreuses, rares, ou difficiles à synthétiser ou à purifier en grande quantité, nous a permis d'obtenir l'enthalpie de combustion et de formation à l'état condensé des substances avec une incertitude comparable à celle qui est obtenue par calorimétrie de combustion classique. L'enthalpie de sublimation ou de vaporisation nous a permis de déterminer les enthalpies de combustion et de formation à l'état gazeux de ces substances. A l'aide de ces deux dernières fonctions, nous avons pu déterminer certaines autres grandeurs liées à la structure des molécules étudiées: énergie de conjugaison et enthalpie d'atomisation [43].

La comparaison des valeurs théorique et expérimentale de l'énergie de conjugaison nous a renseignés sur la planéité des molécules. Nous avons pu également discuter de l'influence de la nature et de la position des hétéroatomes sur la conjugaison et la stabilité des molécules.

L'enthalpie d'atomisation expérimentale nous a permis, dans certains cas, de proposer des valeurs pour les enthalpies de certaines liaisons intramoléculaires caractéristiques des molécules étudiées [43]. Dans d'autres cas, et à partir de contributions précédemment déterminées au laboratoire, il nous a été possible de retrouver de façon satisfaisante la valeur expérimentale de l'enthalpie d'atomisation.

A partir de l'étude des dérivés méthylés du benzène, nous avons déterminé une corrélation reliant l'enthalpie molaire de vaporisation au nombre de groupements  $-CH_3$  présents dans la molécule [44]. Etendant ce travail à d'autres familles de composés, nous avons pu mettre

en évidence d'autres corrélations. Nous avons ainsi proposé une méthode simple pour pouvoir prédire les enthalpies de vaporisation quelquefois inaccessibles expérimentalement.

Enfin, nous estimons que l'étude doit être poursuivie avec d'autres hétérocycles afin de mieux cerner les problèmes rencontrés lors de la valorisation des coupes pétrolières lourdes.

---

**REFERENCES:**

- 1- H.G. Franck et J.W. Stadehofer, *Industrial Aromatic Chemistry : Raw Matériaux, Processes, Products*, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- 2- N.J. Leonard, S.N. Boyd, *J. Org. Chem.* 11(1946)419.
- 3- H.A. Harper, *Précis de Biochimie*, Université Laval, Québec 1987.
- 4- H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci. , Part A : Polymer Chem. ,* 34(1996)1125.
- 5- T. S. Chung, *J. Macromol. Sci. , Rev. Macromol. Chem. Phys. ,* c37(1997)277.
- 6- Lide D. R. , *Handbook of Chemistry and Physics*, 71<sup>e</sup>ed. CRC Press, Boca Raton, 1990-1.
- 7- Steele W. V. , Chirico R. D. ,Hossenlopp I. A. , Nguyen A. , Smith B. K. , Gammon B. E. , *J. Chem. Thermodyn. ,* 21(1989)81.
- 8- Mc Eachern D. M. , Sandoval O. , Iniguez J. C. , *J. Chem. Thermodyn. ,* 7(1975)299.
- 9- Stull D.R., Westrum E.F., Sinke J.R., Sinke G.C., *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, NewYork, 1965.
- 10- M. Månsson, in S. Sunner et M. Månsson(eds.), *Experimental Chemical Thermodynamics, Vol1, Combustion calorimétrie*, Pergamon Press, Oxford, 1979, chap. 17.2.
- 11- F. M. Camia, M. Laffitte et M. Coten, 3<sup>ème</sup> Congrès CAISA, Mariánské Lázně, Tchécoslovaquie, sept 1969.
- 12- E.W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.,* 10(1933)525.
- 13- M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, V.M.F. Morais, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.,* 91(1995)1907.
- 14- P. Jiménez, M.V. Roux, C. Turrion, F. Goumis, *J. Chem. Thermodyn.,* 19(1987)985.
- 15- R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115(1987)153.
- 16- P. Goldfinger, *Mass Spectrometric Investigation of High Temperature* in R. I. Reed, ed, *Mass Spectrometry*, Academic Press, London, 1965.
- 17- J. L. Margrave, *Vapour Pressure* in J. O. M. Bckris, J. L. White et J. D. Mackenzie, ed, *Physico Chemical Measurements at High Temperature*, Butterworths, London, 1959, Chap. 10.
- 18- J. W. Edwards et G. L. Kington, *Trans. Faraday. Soc.,* 1962(58)1323.
- 19- Knudsen M., *An. Phys. Leipzig*, 29(1919)999.
- 20- R. D. Freeman et A. W. Searcy, *J. Chem. Phys.,* 1954(22)762.
- 21- R. R. Dreisbach, *Physical Properties of Chemical Compounds*, Adv. Chem. Ser. 15, Amer.

- 
- Chem. Soc., Washington DC, 1955.
- 22- M. Frankosky et J. G. Aston, *J. Phys. Chem.*, 69(1965)3126.
- 23- G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955.
- 24- R. Sabbah et A. Julg, 4<sup>ème</sup> Conf. Internat. Thermodyn. Chim. (IUPAC), Montpellier, 1(1975)121.
- 25- A. Julg, O. Julg, *Theoret. Chim. Acta*, 22(1971)353.
- 26- A. Julg, O. Julg, *Exercices de Chimie Quantique*, Dunod, Paris, 1967.
- 27- M. Bernard et A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 1972, 337.
- 28- D. C. Phillips, F. R. Ahmed et W. H. Barnes, *Acta Crystallogr.*, 13(1960)365.
- 29- D. C. Phillips, *Acta Crystallogr.*, 9(1965)237.
- 30- R. D. Lowde, D. C. Phillips et R. G. Wood, *Acta Crystallogr.*, 6(1953)553.
- 31- J. B. Pedley, R. D. Naylor et S. P. Kirby, *Thermodynamic Data of Organic Compounds*, 2<sup>nd</sup> éd., Chapman and Hall, New York, 1986.
- 32- Report of Codata Task Group on Key Values for Thermodynamics, 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10(1978)903.
- 33- R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr* I(1979)434.
- 34- R. Sabbah, M. Laffite, *Thermochim. Acta*, 25(1978)376.
- 35- R. Sabbah et M. Laffite, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I(1978)50.
- 36- *Tables of Intratomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, L. E. Sutton, ed, The Chemical Society, London, 1958.
- 37- C. Huiszoon, B.W. Van De Waal, A.B. Van Egmond et S. Harkema, *Acta Cryst.*, B28(1972)3415.
- 38- R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 41(1980)33.
- 39- M.J.S. Dewar, *Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Mc Graw
- 40- R. Sabbah et E.N.L.E. Buluku, *Can.J.Chem.*, 69(1991)481.  
Physicochemical Properties, K.N. Marsh, ed, Blackwell, Oxford, 1987, chap. 9.
- 42- V. Majer, V. Svoboda et H.V. Kehiaian, *Enthalpies of Vaporisation of Organic Compounds: a Critical Review and Data Compilation*, IUPAC Chemical Series Blackwell, Oxford, 1985.
- 43- Raphael Sabbah , Djamel Tabet , Salah Belaadi , *Thermochemica Acta* 247(1994) 201-207.
- 44- Raphael Sabbah , Djamel Tabet , Salah Belaadi , *Thermochemica Acta* 247(1994) 193-199.