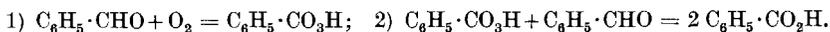


222. Etude thermochimique de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Rectification de l'interprétation des données thermochimiques; résultats de nouveaux essais

par E. Briner et Ph. de Chastonay.

(10 IX 54)

Dans un précédent mémoire¹⁾, nous avons exposé les premiers résultats de notre étude thermochimique, en indiquant que certains d'entre eux pouvaient être invoqués en faveur de la formation d'un corps intermédiaire (moloxyde) précédant l'acide perbenzoïque dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. L'existence d'un tel composé avait été déduite auparavant de déterminations de spectres d'absorption infrarouge faites sur des solutions d'aldéhyde en voie d'autoxydation²⁾. Or, comme il l'a été montré³⁾, cette déduction a été reconnue erronée, car les premières bandes d'absorption infrarouge, apparaissant lors de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, appartiennent, non pas à un moloxyde, mais à l'acide perbenzoïque lui-même. Ainsi, selon cette rectification, le processus se limite aux deux réactions successives 1) et 2):



Ce résultat nous a conduits aussi à modifier fondamentalement, dans le sens exposé plus loin, l'interprétation des données thermochimiques que nous avons obtenues.

Au sujet de ces données, il y a lieu de remarquer que celle que nous avons prise comme point de départ, soit la chaleur de la réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde (c'est la réaction 2)), peut être conservée.

Dans le précédent travail, nous avons mesuré cette chaleur en utilisant une solution d'acide perbenzoïque contenant en outre de petites quantités d'impuretés: celles qui précisément avaient faussé les résultats spectrographiques. Nous avons obtenu alors, comme moyenne de 4 essais, la valeur 75,7 Cal. En répétant les mesures, mais en opérant sur une solution exempte d'impuretés, nous avons trouvé encore comme moyenne de plusieurs essais 75,6 Cal. On pouvait d'ailleurs s'attendre à un tel résultat, car les mesures calorimétriques, pas plus que les dosages ne pouvaient être influencés par les impuretés signalées, qui agissent seulement sur le spectre d'absorption. Toutefois, cette concordance parfaite ne doit pas faire illusion, la précision des mesures, du fait des causes d'erreur, ne dépassant pas 3 à 4%.

La connaissance de cette chaleur est importante, car, d'elle et des chaleurs de formation de l'aldéhyde et de l'acide benzoïques, on déduit la chaleur de formation,

¹⁾ Helv. **37**, 626 (1954).

²⁾ Helv. **37**, 345 (1954).

³⁾ E. Briner, Ph. de Chastonay, H. Paillard et I. Sper, Helv. **37**, 1346 (1954) et C. r. **238**, 2211 (1954).

88,6 Cal.¹⁾, de l'acide perbenzoïque, non encore déterminée jusqu'ici. Partant ensuite de ces diverses données, nous avons obtenu les valeurs suivantes, pour les chaleurs d'oxydation par l'oxygène moléculaire: de l'aldéhyde benzoïque en acide benzoïque, 70,1 Cal., de l'aldéhyde benzoïque en acide perbenzoïque, 64,6 Cal. (c'est la réaction 1) et de l'acide benzoïque en acide perbenzoïque, -5,5 Cal.

Sont tout spécialement à retenir les chaleurs d'oxydation 64,6 et 70,1 Cal, car c'est à leur aide et en nous servant des dosages des acides perbenzoïque et benzoïque que nous avons pu calculer, pour les comparer avec les valeurs déterminées calorimétriquement, les chaleurs dégagées par l'autoxydation au fur et à mesure de son avancement. Le calcul s'établit en effet sur la base de, respectivement, 64,6 Cal et 70,1 Cal par mol/g de peracide et d'acide dosés.

Nous rassemblons, dans le tableau ci-dessous, quelques-uns de ces résultats extraits, les uns (chiffres sans *) de nos premières séries d'essais²⁾, les autres (chiffres avec *) de nouvelles séries faites sur l'aldéhyde benzoïque pur ou en solution. Pour les besoins de l'exposé, les résultats des essais sont répartis en deux groupes: I. chaleurs mesurées (en Cal) dans les essais sans adjonction de corps accélérant la fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde; II. chaleurs mesurées dans les essais avec addition d'ozone à l'oxygène (proportion de O₃ indiquée entre parenthèses) ou de benzoate de cobalt (abréviation: Co) au système aldéhydique liquide.

I	n° de l'essai	1	2	3	4
	durée en sec.	451	764	721*	418*
	chal. mes. . .	32,4	63,9	58,1*	57,8*
	chal. calc. . .	32,9	64,6	58,4	58,1
II	n° de l'essai	5	6	7	8
	durée en sec.	263	304	319*	381*
	chal. mes. . .	66,4 (O ₃ :0,8%)	66,4 (O ₃ :1,1%)	63,8* (O ₃ :1%)	47,1* (Co:0,5%)
	chal. calc. . .	102,5	105,2	102,3	58,5

Dans le groupe I, la concordance entre chaleurs mesurées et calculées, peut être considérée comme excellente, les différences étant toutes en-dessous de l'ordre des erreurs d'expérience. Ainsi, dans les conditions expérimentales de ces essais les résultats des mesures thermochimiques confirment bien que le processus de l'autoxydation se déroule selon les deux réactions successives 1) et 2). Dans notre précédent mémoire³⁾, nous avons déjà signalé une bonne concordance – elle a la même origine que celle que nous constatons maintenant – entre les valeurs calculées et mesurées calorimétriquement.

1) Au lieu de 85,2 Cal. valeur indiquée dans notre précédent mémoire, car elle comportait une erreur de calcul.

2) Helv., loc. cit. p. 626.

3) Helv., loc. cit. p. 632.

Par contre, lorsque le processus est accéléré (groupe II), les chaleurs de réaction mesurées sont, comme on le voit, toujours, et de beaucoup, inférieures aux valeurs calculées. Dans l'interprétation proposée alors, ce déficit avait été attribué à une formation, supposée endothermique, et assez rapide pour être prépondérante, du corps intermédiaire (moloxyde), dont l'existence avait été admise à la suite de nos premières déterminations spectrographiques. Mais, comme cette existence, ainsi décelée, a été reconnue erronée, et que, d'autre part, le premier corps produit, comptant pour la mesure, est l'acide perbenzoïque, de formation fortement exothermique à partir de l'aldéhyde et de l'oxygène moléculaire, la cause du déficit devait être cherchée ailleurs. Nous l'avons trouvée dans une insuffisance de la méthode calorimétrique utilisée¹⁾ pour suivre thermochimiquement la marche de l'autoxydation.

Dans le cas où la réaction est suffisamment lente pour que les élévations de températures, lues sur le thermomètre, traduisent bien les effets thermiques produits — les essais du groupe I répondent bien à ces conditions —, la méthode convient parfaitement. Mais, lorsqu'on accélère le processus de l'autoxydation, comme c'est le cas pour les essais du groupe II, la méthode devient rapidement inutilisable. On comprend d'ailleurs bien qu'il en soit ainsi, car, du fait de l'intervention des deux réactions successives 1) et 2), fortement exothermiques l'une et l'autre et s'accomplissant rapidement, l'inertie thermique du dispositif calorimétrique fera que les accroissements de température indiqués par le thermomètre seront toujours inférieurs à ceux qui mesurent exactement les chaleurs dégagées. Dans la méthode utilisée¹⁾ — et c'en est même la base justificative — il est bien précisé en effet que l'on doit s'arranger de façon à reproduire, et dans le même temps, par l'étalonnage du dispositif à l'aide d'un corps de chauffe, l'effet thermique équivalent à celui de la réaction chimique. Or, une telle reproduction exigerait une alimentation du corps de chauffe par un courant d'intensité croissante, ce qui est difficile, pour ne pas dire impossible, à réaliser d'une façon satisfaisante.

L'importance du facteur durée pour l'utilisation exacte de notre méthode calorimétrique ressort des valeurs de ce facteur dans le tableau: les durées des essais du groupe II sont en effet toujours, à égalité d'avancement de l'autoxydation, de beaucoup inférieures à celles des essais I. Comme mesure de cet avancement, nous avons pris, ce qui nous a paru le plus directement caractéristique, la somme des quantités des acides benzoïque et perbenzoïque, telles qu'elles sont données par l'analyse chimique.

A titre d'exemple, nous comparerons l'essai 2 du groupe I à l'essai 5 du groupe II, pour lesquels les sommes des acides sont respectivement 0,94 g et 1,52 g d'acide formé après les durées respectives de 764 et 263 sec. Ainsi, l'autoxydation est beaucoup plus avancée dans l'essai 5, — comportant une addition de l'accélérateur ozone à l'oxygène — bien que sa durée soit de 3 fois plus faible. Or, si pour l'essai 2, les chaleurs mesurées et calculées sont concordantes, pour l'essai 5 le déficit de la chaleur mesurée par rapport à la valeur calculée est de 36%.

Cette interprétation rend compte également de l'allure des courbes qu'on a obtenues dans les mesures calorimétriques en portant en abscisse la durée des essais et en ordonnée la température indiquée par le thermomètre; ces courbes sont représentées dans la figure 2 dans notre publication déjà signalée²⁾, à laquelle on voudra bien se reporter.

¹⁾ Le principe de cette méthode a été rappelé dans notre mémoire précédent. Pour plus de détails, consultez le mémoire *E. Briner, K. Ryffel & S. de Nemitz*, *Helv.* **21**, 357 (1938), où cette méthode est exposée.

²⁾ *Helv.* **37**, 633 (1954).

Là encore, l'influence de l'accélérateur sur la vitesse de fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde, avec formation exothermique du peracide, se fait fortement sentir: les quantités de peracide accumulées donnant lieu à des fortes élévations de température, même après l'arrêt du courant d'oxygène traversant le système aldéhydique.

Ainsi, après les rectifications apportées, les résultats de l'étude thermochimique de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, sont bien en accord avec ceux qui ont été enregistrés à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge.

Nous pouvons encore associer à cette conclusion une constatation faite dans un travail plus ancien accompli dans ce Laboratoire¹⁾. On avait alors comparé les vitesses de la réaction de l'aldéhyde benzoïque, d'une part sur l'acide perbenzoïque préparé à partir du peroxyde de benzoyle et d'autre part sur le produit peroxydique formé dans l'autoxydation de l'aldéhyde. Les mesures ayant montré que les vitesses de réaction étaient les mêmes, on avait pu en déduire que le produit peroxydique formé était identique à l'acide perbenzoïque.

Nous ne voulons cependant pas nous baser sur ces résultats pour affirmer qu'aucun corps intermédiaire n'a pris naissance avant l'acide perbenzoïque dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Mais, il y a lieu d'admettre que si de tels corps interviennent – par exemple ceux que l'on envisage dans le mécanisme de réaction en chaîne appliqué à l'autoxydation des aldéhydes – leur instabilité fait qu'ils échappent aux méthodes d'investigation que nous avons utilisées et dont l'échelle d'observations et de mesures comporte une durée appréciable.

RÉSUMÉ.

A la suite d'une nouvelle étude, l'interprétation des données thermochimiques relatives à l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, a été modifiée en la basant sur le fait que le premier corps intermédiaire entrant en ligne de compte du point-de-vue expérimental, est l'acide perbenzoïque, comme l'ont établi les résultats rectifiés obtenus à l'aide de la spectrographie infrarouge.

A l'appui de cette interprétation, on a montré que, dans les conditions où s'applique avec exactitude la méthode thermochimique utilisée, la chaleur dégagée par l'autoxydation est la somme des chaleurs des deux réactions successives exothermiques: formation de l'acide perbenzoïque par oxydation de l'aldéhyde et réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde.

On ne peut cependant pas considérer comme exclue la formation de corps intermédiaires autres que l'acide perbenzoïque, si l'instabilité de ces corps est telle qu'ils échappent aux méthodes d'investigation utilisées.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université de Genève.

¹⁾ E. Briner & A. Lardon, *Helv.* **19**, 1062 (1936).