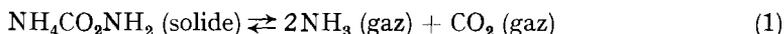


206. Etude de l'équilibre de dissociation du carbamate d'ammonium à l'aide d'un appareil nouveau

par **D. Janjic**

(25 VIII 64)

I. *Introduction.* L'étude de l'équilibre de dissociation du carbamate d'ammonium:



a fait l'objet des travaux de plusieurs chercheurs [1] [2] [3] [4] [5] qui ont calculé les valeurs de la constante d'équilibre:

$$K_P = P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

à différentes températures. Ces auteurs ont obtenu des valeurs fort différentes pour K_P à la même température. Par exemple, pour 25° BRINER [1], indique $K_P = 13,08 \cdot 10^{-5}$ [atm]³ et BRIGGS & MIGRDICHIAN trouvent [3], $K_P = 27,86 \cdot 10^{-5}$ [atm]³.

Nous pensons que cette différence pourrait s'expliquer, du moins en partie, par le fait que les deux phases en présence ne se trouvaient pas à la même température pendant la mesure de la pression d'équilibre:

$$P_{\text{éq}} = 2P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2} \simeq 2P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

car $P_{\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2}$ est négligeable vis-à-vis des pressions partielles de NH_3 et CO_2 .

Nous avons donc construit un appareil très simple en pyrex (fig. 1) pour étudier cet équilibre, appareil dont l'intérêt principal réside dans le fait que tout le système est pratiquement à la même température. En outre, sa simplicité et sa manipulation aisée pourront certainement faciliter l'étude d'autres équilibres hétérogènes.

II. Partie expérimentale

1. *Appareillage.* – a) *Nettoyage de l'appareil vide.* Les robinets R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 étant dégraissés, on nettoie le reste de l'appareil de la manière suivante: R_4 seul étant fermé, et l'éprouvette A, enlevée, on plonge le rodage B dans un béccher contenant de l'eau régale et établit un faible vide (pompe à eau). Dès que tout l'appareil est rempli d'eau régale, on ferme R_1 et R_5 , et deux heures après on vide l'appareil et on le rince successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis on le sèche 24 h dans l'étuve à environ 100°. L'éprouvette A vide étant replacée, on ouvre R_1 , charge l'éprouvette C de P_2O_5 et chauffe l'appareil (robinets exceptés) à l'aide d'un chalumeau à gaz pendant 2 h tout en faisant le vide, afin d'éliminer au maximum les traces d'eau adsorbées encore par les parois du verre.

b) *Remplissage du manomètre avec Hg et vérification de l'étanchéité.* L'appareil ayant repris la température ambiante, on enlève A, on ouvre tous les robinets sauf R_4 et introduit Hg fraîchement distillé dans la partie manométrique par le rodage B en faisant un très léger vide. Cela étant fait, on vérifie l'étanchéité: tous les robinets et rodages doivent être soigneusement graissés. A étant replacé, R_1 seul fermé, on met la pompe à vide en marche, puis on ouvre très doucement R_1 . Après 1 h, la pression $P \simeq 10^{-3}$ Torr (limite inférieure) étant atteinte dans l'appareil, on ferme d'abord simultanément R_2 et R_4 , puis R_1 : le mercure doit garder le même niveau dans les deux branches du tube en U pendant 48 h.

2. *Détermination des pressions d'équilibre.* L'éprouvette A chargée d'environ 2 g de carbamate d'ammonium B.D.H. (P.M. 78,08) est fixée à l'appareil. La température (t) au sein de la phase solide constituée par $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ devient et reste constante ($\pm 0,05^\circ$) après une heure de thermos-

tatisation à l'aide du dispositif indiqué dans la fig. 1. Pendant la thermostatisation on fait le vide dans l'appareil et contrôle son étanchéité (éprouvette A exceptée, donc R_5 fermé) en ouvrant d'abord R_2 , R_3 , R_4 , puis en mettant la pompe à vide en marche, et enfin en ouvrant doucement R_1 . Le vide étant établi dans l'appareil, on ferme R_2 , R_4 et on attend 24 h. Une fois l'étanchéité cons-

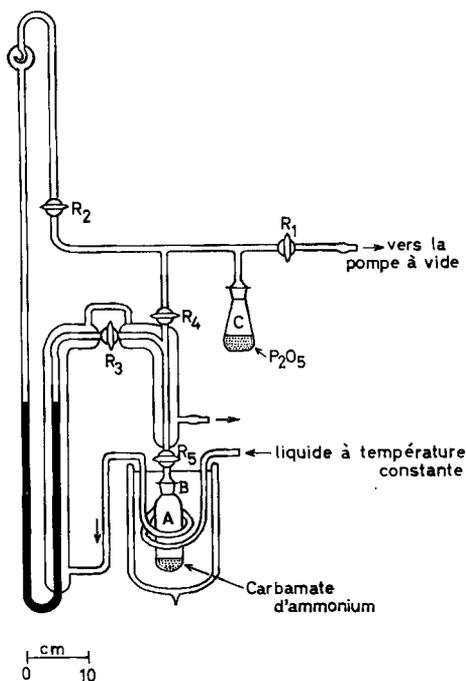


Fig. 1. Appareil de mesure des pressions d'équilibre de dissociation du carbamate d'ammonium

tée, on ferme R_3 , on ouvre R_5 puis R_4 afin d'évacuer le mélange gazeux (air + NH_3 + CO_2) contenu dans l'éprouvette A. Finalement on ferme R_4 et on ouvre R_3 . C'est à partir de ce moment là que l'on mesure la pression P de la phase gazeuse (NH_3 + CO_2) en fonction du temps.

Cette pression est la différence des niveaux h_1 et h_2 du mercure dans les deux branches du tube en U déterminée à l'aide d'un cathétomètre. (La précision de la mesure est de $\pm 0,02$ Torr.) Nous avons ainsi déterminé à diverses températures la pression d'équilibre (P_{eq}).

Pour montrer avec quelle rapidité l'équilibre s'établit, nous avons représenté (fig. 2) la variation de la pression P au cours du temps dans trois de nos expériences.

L'ensemble de nos résultats de mesures se trouve dans le tableau 1 où figurent toutes les pressions d'équilibre (P_{eq}) que nous avons déterminées à différentes températures ainsi que les temps Θ nécessaires pour réaliser pratiquement ces états d'équilibre.

Tableau 1. Durées d'établissement de l'état d'équilibre et valeurs de P_{eq} à différentes températures

t ($^{\circ}\text{C}$)	22,30	24,34	26,95	30,45	32,55	34,00	36,72
Θ (min)	65	50	45	30	25	20	15
P_{eq} (Torr)	65,00	77,00	95,00	121,30	141,00	156,20	182,00

L'examen de la figure 2 montre que la rapidité avec laquelle le système (1) atteint son état d'équilibre augmente avec l'augmentation de la température, comme c'était à prévoir. Pour montrer que nous étions bien en présence d'un état d'équilibre, nous nous sommes borné à vérifier

sa réversibilité après une variation de température, et cela de la manière suivante: Après avoir déterminé p. ex. à $T' = 30,45^\circ$ la pression d'équilibre $P_{\text{éq}}' = 121,30$ Torr, nous avons porté le

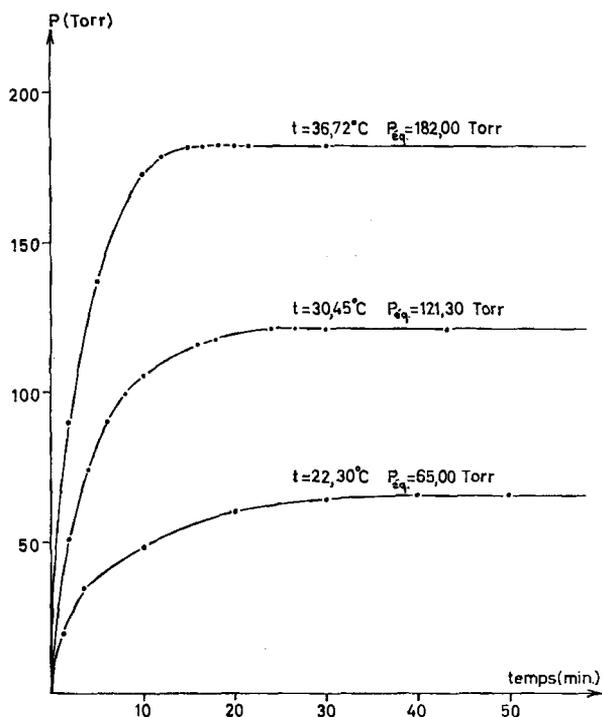


Fig. 2. Durée de l'établissement d'équilibre à différentes températures

système à $T'' = 36,72^\circ$ et noté sa pression d'équilibre $P_{\text{éq}}'' = 182,00$ Torr. Ensuite nous sommes revenu à la température initiale de $30,45^\circ$ et avons retrouvé la pression d'équilibre initiale de $121,30$ Torr.

III. *Calcul de la constante d'équilibre K_P ainsi que de ΔG_T^0 , ΔH_T^0 et ΔS_T^0 .* Si l'équilibre hétérogène, exprimé par l'équation (1), est réalisé en partant du carbamate d'ammonium solide seul, il est facile de calculer sa constante d'équilibre K_P à l'aide de l'équation (4). Cette équation est obtenue à partir de la relation (2) dans laquelle

$$K_P = \frac{4}{27} P_{\text{éq}}^3 \quad (4)$$

les pressions partielles de NH_3 et CO_2 sont remplacées par des expressions:

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{éq}} \cdot 2/3 \quad \text{et} \quad P_{\text{CO}_2} = P_{\text{éq}}/3,$$

tirées directement de (3).

Les valeurs de la variation d'énergie libre à l'état standard ΔG_T^0 sont calculées par:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P. \quad (5)$$

La valeur de la variation d'enthalpie $\overline{\Delta H}$, qui reste presque constante dans un faible intervalle de température ($\Delta T \simeq 20^\circ$) conformément à l'hypothèse générale-

ment admise en thermodynamique chimique, a été calculée pour la réaction (1) à l'aide de la valeur de la pente déterminée sur la droite de régression (fig. 3) du type:

$$\log K_p = -\frac{\overline{\Delta H}}{4,574 \cdot T} + \text{constante} \quad (6)$$

(Equation de VAN 'T HOFF intégrée à $\overline{\Delta H} = \text{constant}$).

Enfin, la valeur de la variation d'entropie $\overline{\Delta S}$ a été calculée par:

$$\overline{\Delta S} = (\Delta H - \Delta G_{T_m}^0) / T_m$$

où $T_m = 302,67^\circ \text{K}$ est le milieu de notre intervalle des températures.

L'ensemble de nos résultats du calcul de K_p , ΔG_T^0 , $\overline{\Delta H}$ et $\overline{\Delta S}$ se trouve dans le tableau (2).

Tableau 2. Pressions d'équilibre P_{eq} , constantes d'équilibre K_p et variations d'énergie libre à l'état standard ΔG_T^0 à différentes températures

$$\overline{\Delta H} = 38,76 \pm 0,01 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}; \quad \overline{\Delta S} = 113 \pm 10 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

Température ($^\circ \text{C}$) $\pm 0,05^\circ$	P_{eq} (Torr) $\pm 0,02$ Torr	K_p [atm] ³	ΔG_T^0 (cal) ± 5 cal cal \cdot mole ⁻¹
22,30	65,00	$92,68 \cdot 10^{-6}$	5450
24,34	77,00	$15,41 \cdot 10^{-5}$	5188
26,95	95,00	$28,93 \cdot 10^{-5}$	4857
30,45	121,30	$60,23 \cdot 10^{-5}$	4472
32,55	141,00	$94,59 \cdot 10^{-5}$	4230
34,00	156,20	$12,86 \cdot 10^{-4}$	4060
36,72	182,00	$20,34 \cdot 10^{-4}$	3815

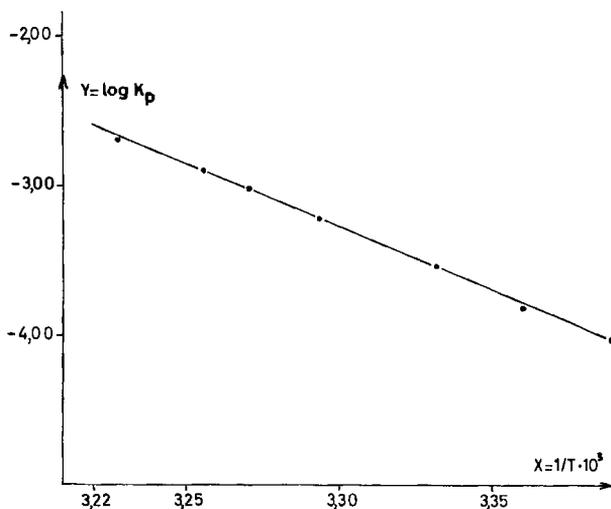


Fig. 3. Variation de $\log K_p$ en fonction de $10^3 \cdot T^{-1}$

$$Y = -8,47521 \cdot X + 24,68752$$

$$\overline{\Delta H} = \Delta H_{\text{exp.}} = -4,574 \cdot \text{Pente} = +38,7(6) \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{T_0}^0 = \Delta H_{\text{calc.}} = +38,08 \text{ kcal/mole} \quad T_0 = 298,16^\circ \text{K}$$

IV. *Discussion des résultats.* Pour montrer qu'on peut accorder foi aux valeurs des pressions d'équilibre déterminées à l'aide du dispositif expérimental décrit, nous avons comparé nos valeurs de $\overline{\Delta H} = \Delta H_{T_m} = 38,7$ (6) Kcal · mole⁻¹ et $\overline{\Delta S} = \Delta S_{T_m} = +113$ cal · mole⁻¹ · dég.⁻¹ ($T_m = 302,67^\circ\text{K}$) avec les valeurs: $\Delta H_{T_0}^0 = 38,08$ kcal · mole⁻¹ et $\Delta S_{T_0}^0 = 103,38$ cal · mole⁻¹ · dég.⁻¹ ($T_0 = 298,16^\circ\text{K}$) calculées à partir des données publiées [6] pour $S_{T_0}^0$ et ΔH_f^0 [$S_{T_0}^0$ = l'entropie et ΔH_f^0 = la variation d'enthalpie de formation à l'état de standard des espèces chimiques figurant dans l'équation (1)].

Bien que cette comparaison ait été faite pour une température un peu différente ($\Delta T = T_m - T_0 = 302,67 - 298,16 = 4,51^\circ$), on constate que nos valeurs expérimentales pour $\overline{\Delta H}$ et $\overline{\Delta S}$ ne s'écartent que peu de celles déduites par le calcul.

SUMMARY

The author describes a simple apparatus for study of heterogenous equilibria.

The thermodynamic values (ΔH , ΔS) obtained for ammonium carbamate are in good agreement with those calculated from the tables.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. BRINER, J. Chim. physique 4, 267 (1906).
 [2] C. MATIGNON & M. FREJACQUES, Bull. Soc. chim. France 31, 307 (1922).
 [3] T. R. BRIGGS & V. MIGRICHIAN, J. phys. Chemistry 28, 1121 (1924).
 [4] M. TOKUOKA, J. agr. chem. Soc. Japon 10, 1333 (1934).
 [5] E. P. EGAN, J. E. POTTS & GEORGETTE D. POTTS, Ind. Eng. Chemistry 38, 454 (1946).
 [6] «Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties», Nat. Bureau of Standards, Part I, Washington 1961.

207. Die Oxydation von (+)-(4R)-4,8-Dimethyl-nonanol-(1) mit Blei(IV)-acetat¹⁾

von D. Hauser [1]²⁾, K. Schaffner und O. Jeger

(27. VIII. 64)

Die Tetrahydrofuranbildung aus einwertigen Alkoholen mit in δ -Stellung gebundenen Wasserstoffatomen durch Oxydation mit Blei(IV)-acetat [2] wurde kürzlich in einem Übersichtsartikel von HEUSLER & KALVODA [3] ausführlich diskutiert. Die Annahme einer homolytischen Spaltung der Pb-O-Alkylbindung eines primär gebildeten Bleitriacetoxo-alkoholates (**a** \rightarrow **b**) als Einleitung dieser Ätherbildung ist gut fundiert. An Substraten mit fixierten Stellungen von Sauerstoff und δ -ständigem Kohlenstoff konnte gezeigt werden, dass die Ätherbildung aus dem zur intramolekularen Wasserstoffabstraktion befähigten Alkoxyradikal **b** ohne Zwischenprodukte

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden erstmals in einem Vortrag (O. J.) am «SYMPOSIUM ON DYNAMIC STEREOCHEMISTRY» anlässlich des I. U. P. A. C.-Kongresses in Montreal, August 1961, bekanntgegeben.

²⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1888.