

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES CARBAMATES DE MÉTHYLE, D'ÉTHYLE ET DE LEUR EUTECTIQUE

M. A. BERNARD, Y. BOUKARI ET F. BUSNOT

*Laboratoire de Chimie Minérale, B, E.R.A. 305, U.E.R. de Sciences,
14032 Caen Cedex (France)*

(Reçu le 17 novembre 1975)

ABSTRACT

Reinvestigation of the equilibrium diagram relative to the ethylcarbamate-methylcarbamate system confirms the results of previous studies. Some thermodynamic functions for these two carbamates and their eutectic mixture are given.

RÉSUMÉ

Le tracé du diagramme de solidification du système carbamate d'éthyle-carbamate de méthyle a permis de confirmer la composition controversée de l'eutectique. Quelques fonctions thermodynamiques de ces deux carbamates et de leur eutectique ont été déterminées.

INTRODUCTION

Les carbamates de méthyle et d'éthyle $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ et $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ sont des solides blancs fondant respectivement à 328,6 K et 321,7 K. Ils donnent un eutectique qui fond vers 288 K et qui correspond sensiblement à un mélange équimolaire. Cet eutectique est donc dans les conditions normales un liquide obtenu par mélange de deux composés solides. Ce liquide incolore visqueux a une permittivité assez élevée (20 à 298 K) ce qui en fait un bon solvant de composés minéraux ou organiques. L'existence de cet eutectique ainsi que d'autres de même origine et quelques unes de leurs propriétés, ont été signalées dans une série de brevets américains^{1,2} destinés à couvrir leur utilisation possible comme solvants industriels (plastiques, peintures ...) ou comme milieux réactionnels. Les inventeurs utilisent pour désigner l'eutectique carbamate de méthyle-carbamate d'éthyle, le vocable liquithane que nous avons conservé pour des raisons de commodité dans ce travail.

L'absence de toute publication scientifique (à l'exception des brevets mentionnés ci-dessus et d'une mise au point sur les esters de l'acide carbamique³), tout au moins à notre connaissance, nous a encouragé à étudier quelques propriétés physiques et chimiques du liquithane et également par comparaison des deux esters qui lui donnent naissance.

I. DIAGRAMME DE SOLIDIFICATION DU SYSTÈME CARBAMATE DE MÉTHYLE-CARBAMATE D'ÉTHYLE

La littérature qui signale l'existence de l'eutectique carbamate d'éthyle-carbamate de méthyle sous le nom de liquithane est en désaccord en ce qui concerne la composition de cet eutectique. En effet, la composition en poids respectivement pour carbamate d'éthyle et carbamate de méthyle est 40-60 (réf. 1) et 52-48 (réf. 2). C'est pourquoi nous avons jugé bon dans un premier temps de tracer le diagramme de solidification.

1. Partie expérimentale

Les carbamates de méthyle et d'éthyle sont des produits R.P. Merck. Les deux produits sont mélangés en proportions variables déterminées par pesée. Le mélange est alors chauffé et les températures de fusion commençante et finissante repérées pour permettre la construction du diagramme binaire.

Nous utilisons pour cette détermination un analyseur enthalpique à compensation de puissance (D.S.C. Perkin-Elmer). L'échantillon étudié est chauffé suivant un programme linéaire en même temps qu'un échantillon de référence inerte (c'est à dire sans point de transformation dans l'intervalle de température utilisé). La quantité de chaleur mise en jeu lors d'une transformation du mélange utilisé est compensée automatiquement sur l'un ou l'autre des deux échantillons, par un système électronique, ce qui se traduit par l'apparition sur l'enregistrement graphique d'un pic proportionnel à la puissance mise en jeu et dont l'aire est par suite proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée. Nous avons systématiquement procédé par échauffement. Sur tous nos enregistrements, quelle que soit la composition du mélange, le premier pic apparaît à température fixe, il traduit la fusion de l'eutectique. Notre système ne comporte donc pas de solution solide (c'est à dire miscibilité totale à l'état liquide et non miscibilité totale à l'état solide). Le deuxième pic correspond à la fusion finissante du constituant en excès par rapport à l'eutectique. Pour l'eutectique lui-même et bien entendu pour les constituants purs du mélange, nous enregistrons un seul pic.

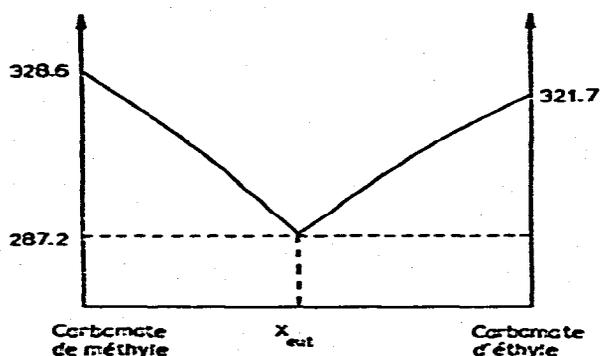


Fig. 1. Diagramme de solidification du système carbamate d'éthyle-carbamate de méthyle.

TABLEAU 1

DIAGRAMME DE SOLIDIFICATION DU
SYSTÈME CARBAMATE D'ÉTHYLE-CARBAMATE DE MÉTHYLE

		<i>Nos mesures</i>	<i>Dans la littérature</i>
Température de fusion	Carbamate de méthyle	328,6 K	327,4 K (réf. 2)
	Carbamate d'éthyle	321,7 K	321,3 K (réf. 2)
	Eutectique (liquithane)	287,2 K	286,2 K à 290,2 K (réf. 2)
Composition de l'eutectique (fraction molaire)	Carbamate de méthyle	0,52	0,638 (réf. 1) 0,523 (réf. 2)
	Carbamate d'éthyle	0,48	0,762 (réf. 1) 0,477 (réf. 2)

2. Résultats

L'ensemble des résultats obtenus est résumé par le diagramme de la Fig. 1 et par le Tableau I. Comme on peut le constater, nos résultats sont en bon accord avec ceux du brevet².

II. DÉTERMINATION DE QUELQUES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

A l'exception du carbamate d'éthyle ou uréthane, nous n'avons trouvé aucune donnée concernant le carbamate de méthyle et le liquithane.

1. Pressions de dissociation des carbamates de méthyle, d'éthyle et du liquithane. Calcul des enthalpies, enthalpies libres et entropies de vaporisation

A. Pressions de dissociation

Nous avons mesuré les pressions de dissociation de ces trois composés pour quelques températures supérieures aux températures de fusion. La méthode et le dispositif utilisés ont été décrits par de nombreux auteurs^{4,5}. C'est une méthode statique qui consiste à mesurer la hauteur manométrique de mercure en équilibre avec la vapeur à différentes températures. L'équilibre s'établit en présence de ces composés liquides dans une enceinte préalablement vide après un repos à température fixe d'au moins 6 h. Cette hauteur manométrique est égale à la pression de vapeur du composé considéré. L'erreur expérimentale sur la valeur de la pression, est d'environ 0,5 mm de mercure et la précision sur la température de l'ordre de 0,5 K. La seule correction importante à apporter aux hauteurs manométriques lues et dont nous tiendrons compte, est celle due à la dilatation du mercure en fonction de la température. Les autres corrections sont négligeables en comparaison de l'erreur commise sur la

TABLEAU 2

PRESSION DE DISSOCIATION DU CARBAMATE DE MÉTHYLE

T (K)	p (mm) à 273 K	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
333,2	9,3	12200	105,3
343,2	13,4	11522	104,2
354,2	21,9	10451	104,0
362,2	31,9	9555	104,2
369,2	42,9	8827	104,1
374,2	53,1	8279	104,2
380,7	71,2	7500	104,5
388,2	87,2	6994	103,8

TABLEAU 3

PRESSION DE DISSOCIATION DU CARBAMATE D'ÉTHYLE

T (K)	p (mm) à 273 K	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
344,2	8,4	12891	110,9
351,7	12,1	12113	110,7
354,2	13,9	11786	110,9
363,7	22,1	10702	110,9
369,2	27,4	10204	110,6
374,2	34,7	9605	110,8
381,7	48,2	8752	110,8
386,2	58,5	8237	110,9

TABLEAU 4

PRESSION DE DISSOCIATION DU LIQUITHANE

T (K)	p (mm) à 273 K	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
305,2	1,5	15804	116,9
315,7	2,8	14716	116,4
324,2	4,5	13829	116,1
333,2	7,5	12804	116,1
343,7	12,25	11800	115,4
349,2	16,6	11104	115,6
354,2	20,7	10610	115,4
362,7	32,5	9505	115,7
369,2	44,3	8726	115,8
374,2	55,8	8132	115,8
382,7	77,7	7262	115,5
387,2	98,2	6596	115,9
393,7	126,6	5872	115,9
402,2	216,3	4202	117,5

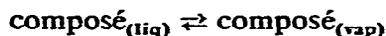
lecture de la dénivellation appréciée à l'aide d'un cathétomètre; la forme imparfaite du ménisque dans certains cas étant la principale cause d'erreur.

Les mesures présentées dans ce travail sont les moyennes d'au moins trois valeurs relevées sur trois manomètres différents. Les écarts les plus importants relevés aux plus hautes températures sont au maximum de 2 mm. Nous donnons dans les Tableaux 2-4 les valeurs des dénivellations corrigées ainsi que l'enthalpie libre et l'entropie de vaporisation des composés étudiés.

B. Fonctions thermodynamiques relatives à la vaporisation

(a) *Enthalpie standard de vaporisation.* Nous avons tracé la courbe $\log p_{(\text{mmHg})}$ en fonction de $1/T$. Dans les trois cas, nous avons obtenu une droite dans le domaine de température étudié.

L'enthalpie standard de la réaction qui correspond à l'enthalpie de vaporisation :



est donc indépendante de la température dans l'intervalle de température considéré. L'intégration de l'équation de Van't Hoff nous conduit à :

$$\log p = \log kp = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \text{Cte}$$

$$\text{ou } \log p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$$

La pente de la droite $\log p = f(1/T)$ permet de calculer l'enthalpie de vaporisation ΔH_T° du composé étudié. La pente des deux droites extrêmes obtenue nous donne une précision de l'ordre de 5% sur cette détermination. Les valeurs sont consignées dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

VALEURS THERMODYNAMIQUES RELATIVE À LA VAPORISATION

	Carbamate de méthyle	Carbamate d'éthyle	Liquithane
$\log p_{\text{mmHg}}$	$-\frac{2,48}{T} 10^3 + 8,35$	$-\frac{2,66}{T} 10^3 + 8,65$	$-\frac{2,69}{T} 10^3 + 8,93$
ΔH_v (kJ mol ⁻¹)	47,3 ± 1,7	51 ± 2,5	51,5 ± 1,7
$\Delta G = f(T)$ J	-104,2 T + 47300	-110,9 T + 51064	-115,9 T + 51500
$\Delta S_{\text{vapor}}^\circ$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	104,2	-110,9	-115,9

(b) *Enthalpie libre.* La variation de l'enthalpie libre à $T(\text{K})$ est égale à $\Delta G_r^\circ = -RT \log kp$.

Nous avons rassemblé les valeurs de ΔG_r° dans les Tableaux 2-4, elles varient linéairement en fonction de la température. L'erreur relative sur ΔG_r° est d'environ 5%.

(c) *Entropie.* On calcule facilement la variation d'entropie, en effet par définition :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\text{d'où } \Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

Nous avons rassemblé toutes ces valeurs dans le Tableau 5.

En ce qui concerne le carbamate d'éthyle, les valeurs des pressions de dissociation sont en bon accord avec celles de la littérature⁶ en particulier avec celles de Stuckgold⁷.

On peut comparer les valeurs trouvées pour les enthalpies de vaporisation avec celles calculées à partir de quelques méthodes approximatives qui utilisent la température d'ébullition, une seule paraît vraiment satisfaisante : c'est celle de Wadso⁸ dans le cas de composés légèrement associés comme les cétones ou les esters. Il propose :

$$\Delta H_v = 2,09 + 0,16t_b$$

relation qui est assez bien vérifiée. On obtient en effet :

$$51,3 \quad 52,7 \quad \text{et} \quad 51,3 \text{ J par mole}$$

alors que les valeurs expérimentales sont respectivement :

$$47,3 \quad 51 \quad \text{et} \quad 51,3 \text{ J par mole.}$$

On peut également faire une remarque : nous avons calculé les pressions de vapeur théorique du liquitane à quelques températures en supposant le mélange parfait, soit :

$$P_{\text{liquitane}} = 0,52P_{\text{carbamate de méthyle}} + 0,48P_{\text{carbamate d'éthyle}}$$

Les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales, c'est à dire que les interactions carbamate de méthyle-carbamate d'éthyle sont plus faibles que les interactions carbamate de méthyle-carbamate de méthyle et carbamate d'éthyle-carbamate d'éthyle.

2. Détermination des enthalpies de fusion

Pour la mesure des enthalpies de fusion, comme précédemment dans la détermination du diagramme de solidification, nous avons utilisé l'analyseur enthalpique (D.S.C. Perkin-Elmer). L'étalonnage est réalisé à partir de l'enthalpie de fusion de l'indium ($\Delta H_f = 3,265 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 429 K).

Les valeurs que nous donnons dans le Tableau 6 sont la moyenne d'au moins cinq déterminations effectuées sur des prises d'essais différentes. D'autre part, on peut

en déduire l'entropie de fusion :

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

A notre connaissance, seule une détermination très ancienne de l'enthalpie de fusion du carbamate d'éthyle a été réalisée par Eykman⁸ qui a donné la valeur de 15,2 kJ mol⁻¹.

TABLEAU 6

ENTHALPIES ET ENTROPIES DE FUSION

	ΔH_f (kJ mol ⁻¹)	ΔS_f (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Carbamate de méthyle	16,7 ± 0,8	51,0
Carbamate d'éthyle	20,9 ± 0,8	64,8
Liquithane	9,6 ± 0,4	33,5

3. Calcul des enthalpies de formation

A notre connaissance, les seules données de la littérature se rapportent au carbamate d'éthyle solide, elles concernent :

l'enthalpie standard de formation : $\Delta H_f^{\circ}(\text{solide}) = -518,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (réf. 10).

l'enthalpie de fusion : $\Delta H_f^{\circ} = 15,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (réf. 9).

et l'enthalpie de dissolution dans l'eau : $\Delta H_d = 15,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (réf. 11).

Nous avons précédemment déterminé les enthalpies de vaporisation et de fusion, on peut donc, dans le cas du carbamate d'éthyle, en déduire les enthalpies standards de formation à l'état liquide et gazeux qui ont respectivement pour valeurs :

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{liq}) = -497,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{g}) = -446,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pour le carbamate de méthyle, il n'existe à notre connaissance aucune donnée concernant les enthalpies standards de formation à l'état solide, liquide ou gazeux. Nous avons déterminé l'enthalpie de vaporisation $\Delta H_v = 47,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'enthalpie de fusion $\Delta H_f : 16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. On peut en déduire l'enthalpie de sublimation ΔH_s , qui est égale à 64 kJ mol^{-1} .

Nous avons donc estimé l'enthalpie standard de formation du carbamate de méthyle à l'état gazeux.

Sunner¹² a remarqué que la contribution du groupement $-\text{CH}_2-$ dans l'enthalpie de formation à l'état gazeux, pour des séries de composés homologues, est d'environ $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. On a pour les n-alkanes : $20,55 \pm 0,12 \text{ kJ mol}^{-1}$; n-alkanol : $20,25 \pm 0,16 \text{ kJ mol}^{-1}$; alkanones : $21,09 \pm 0,41 \text{ kJ mol}^{-1}$; thialkane : $20,96 \pm 0,08 \text{ kJ mol}^{-1}$. On peut donc estimer que l'enthalpie de formation à l'état gazeux du carbamate de méthyle est inférieure de $20,9 \text{ kJ}$ par rapport à l'enthalpie correspondant du carbamate d'éthyle, donc :

$$\Delta H_{f(g)}^{\circ} = -425,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Avec cette valeur, on peut alors en déduire les enthalpies standards de formation à l'état solide et à l'état liquide.

$$\Delta H_{f(s)}^{\circ} = -489,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f(\text{liq})}^{\circ} = -472,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

On peut résumer ces résultats dans le Tableau 7.

TABLEAU 7

ENTHALPIES DE FORMATION DES CARBAMATES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE

	Enthalpies de formation (kJ mol^{-1})		
	État solide	État liquide	État gazeux
Carbamate de méthyle	-489,4	-472,7	-425,3
Carbamate d'éthyle	-518,2	-497,3	-446,3

4. Détermination des enthalpies de dissolution

Nous avons déterminé les enthalpies de dissolution dans l'eau et en milieu acide (HClO_4 2N). Nous ne décrirons pas l'appareillage utilisé, ni les précautions expérimentales nécessaires que nous avons déjà signalés dans des travaux précédents¹³.

TABLEAU 8

ENTHALPIES DE DISSOLUTION DANS L'EAU ET EN MILIEU ACIDE

	Enthalpies de dissolution (kJ mol^{-1})		
	Dans l'eau		En milieu acide
	Nos mesures	Dans la littérature	Nos mesures
Urée	$14,85 \pm 0,33$	14,44 (13) 14,11 (10)	
Carbamate de méthyle	$16,6 \pm 0,2$		$17,2 \pm 0,2$
Carbamate d'éthyle	$15,8 \pm 0,25$	15,9 (10)	$18,0 \pm 0,4$
Liquithane	$1,8 \pm 0,2$		$2,1 \pm 0,2$

Nos résultats, rassemblés dans le Tableau 8, sont la moyenne d'au moins cinq déterminations. Afin de tester notre méthode de mesure, nous avons déterminé l'enthalpie de dissolution de l'urée dans l'eau; sur sept mesures, nous avons obtenu la valeur de $14,85 \pm 0,33 \text{ kJ mol}^{-1}$, alors que dans la littérature, on trouve les valeurs de 14,44 (réf. 14) et 15,11 (réf. 11) kJ mol^{-1} . La vérification de l'enthalpie de dissolution de l'urée dans l'eau par notre méthode de mesure peut donc être considérée comme satisfaisante.

En conclusion, nous avons confirmé le diagramme de solidification carbamate d'éthyle-carbamate de méthyle et déterminé un certain nombre de fonctions thermodynamiques de ces deux carbamates et de leur eutectique, valeurs qui nous seront notamment utiles dans la suite de notre étude. Par contre, nous n'avons pu utiliser le liquithane comme solvant cryoscopique sans doute à cause du phénomène de double recalescence, qui suit la surfusion, que nous avons mis en évidence et qui explique le peu de précision de la littérature en ce qui concerne la détermination du point de fusion (286,2 à 290,2 K).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 U.S. Patents, 3, 013, 064; 3, 013, 065; 3, 014, 807.
- 2 *Bulletin de la Millmaster Chemical Corporation*, A 6427.
- 3 P. Adams et F. A. Baron, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 657.
- 4 J. C. Lecoq, *Bull. Soc. Chim.*, (1965) 600.
- 5 H. Brusset et J. P. Martin, *Bull. Soc. Chim.*, (1966) 3093.
- 6 *American Institute of Physics Handbook*, 4.235.
- 7 J. Stuckgold, *J. Chim. Phys.*, 15 (1917) 502.
- 8 I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 544.
- 9 J. F. Eykman, *Z. Phys. Chem.*, 4 (1889) 497.
- 10 M. S. Kharasch, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 2 (1929) 359.
- 11 E. R. Speyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 18 (1896) 146.
- 12 S. Sunner, *Bull. of Thermodynamics and Thermochemistry*, University of Michigan Press, 14 (1971).
- 13 M. A. Bernard et F. Busnot, *Bull. Soc. Chim.*, (1972) 3045.
- 14 D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Nat. Bur. Stand., 1968.