

### THERMODYNAMIQUE DE COMPOSES AZOTES III. ETUDE THERMOCHIMIQUE DE LA GLYCINE ET DE LA L- $\alpha$ -ALANINE

SONG NGUON NGAUV, RAPHAËL SABBAH\* ET MARC LAFFITTE

*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S., 26, rue du 141e R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(reçu le 21 octobre 1976)

#### ABSTRACT

The enthalpies of formation of glycine and L- $\alpha$ -alanine are determined by two complementary techniques: combustion calorimetry and change of state (sublimation) calorimetry.

Compound	$-\Delta H_c^\circ(c, 298.15\text{ K})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s^\circ(298.15\text{ K})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Glycine	972.98 $\pm$ 0.19	138.2 $\pm$ 4.6
L- $\alpha$ -alanine	1621.45 $\pm$ 0.48	144.8 $\pm$ 4.2

The values of the experimental and theoretical energy of conjugation of these two molecules (partially conjugated) and the energetical value of the C-N bond in Laidler's scheme, derived from the experimental enthalpy of atomization, are also given.

Compound	$\Delta H_a^\circ(\text{exp})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a^\circ(\text{calc})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{conj}}(\text{exp})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{conj}}(\text{theor})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
glycine	3884.8 $\pm$ 4.7	3888.6	33.2	29.1
L- $\alpha$ -alanine	5061.8 $\pm$ 4.5	5073.2	36.3	29.1

$E_{\text{C-N}} = 309.6\text{ kJ}$ .

#### RESUME

Les enthalpies de combustion à l'état condensé de la glycine et de la L- $\alpha$ -alanine ont été déterminées à l'aide d'un calorimètre isopéribolique à bombe rotative. Leurs valeurs à l'état standard à 298,15 K sont:  $\Delta H_c^\circ = -(972,98 \pm 0,19)\text{ kJ mol}^{-1}$  pour la glycine et  $\Delta H_c^\circ = -(1621,45 \pm 0,48)\text{ kJ mol}^{-1}$  pour la L- $\alpha$ -alanine. Les enthalpies de sublimation à l'état standard à 298,15 K ont été obtenues par calori-

\* Les demandes de tirés-à-part seront adressées à Raphaël Sabbah.

métrie. Nous trouvons  $\Delta H_f^\circ = (138,2 \pm 4,6)$  kJ mol<sup>-1</sup> pour la glycine et  $\Delta H_f^\circ = (144,8 \pm 4,2)$  kJ mol<sup>-1</sup> pour la L- $\alpha$ -alanine. Les enthalpies d'atomisation, calculées expérimentalement et à partir de la systématique de Laidler fournissent les valeurs suivantes:  $\Delta H_f^\circ(\text{exp}) = (3884,8 \pm 4,7)$  kJ mol<sup>-1</sup> et  $\Delta H_f^\circ(\text{calc}) = 3888,6$  kJ mol<sup>-1</sup> pour la glycine,  $\Delta H_f^\circ(\text{exp}) = (5061,8 \pm 4,5)$  kJ mol<sup>-1</sup> et  $\Delta H_f^\circ(\text{calc}) = 5073,2$  kJ mol<sup>-1</sup> pour la L- $\alpha$ -alanine. L'énergie de liaison C-N, égale à 309,6 kJ, laisserait supposer que cette liaison est du même type que celui que l'on rencontre dans les amines primaires. Les deux molécules dont il est question sont partiellement conjuguées. Les énergies de conjugaison, calculées expérimentalement, sont:  $E_{\text{conj}}(\text{exp}) = 33,2$  kJ mol<sup>-1</sup> pour la glycine et  $E_{\text{conj}}(\text{exp}) = 36,2$  kJ mol<sup>-1</sup> pour la L- $\alpha$ -alanine. La valeur théorique pour les deux molécules est:  $E_{\text{conj}}(\text{théor}) = 29,1$  kJ mol<sup>-1</sup>.

## INTRODUCTION

La glycine et la L- $\alpha$ -alanine ont des applications dans les domaines biologique et pharmaceutique; elles constituent les deux premières molécules de la série des acides  $\alpha$ -aminés. A leur sujet, on trouve dans la littérature quelques valeurs de  $\Delta H_f^\circ(c)$  obtenues avec une bombe statique en 1936-1937 par Huffman et al.<sup>1, 2</sup>, en 1958 par Tsuzuki et al.<sup>3</sup>. Ces valeurs diffèrent d'un auteur à l'autre: la différence est de l'ordre de 1% dans le cas de la glycine et atteint 3% dans le cas de la L- $\alpha$ -alanine. Récemment, alors que nous avons fini l'étude de la L- $\alpha$ -alanine, Kamaguchi et al.<sup>4</sup> ont publié le résultat de leurs mesures de  $\Delta H_f^\circ(c)$  obtenues à l'aide d'un calorimètre à bombe rotative identique à celui que nous avons utilisé. Ce résultat est comparable au nôtre.

Signalons aussi qu'en ce qui concerne les enthalpies de sublimation, aucune mesure directe n'a été faite jusqu'ici. Les seules données de la littérature sont celles de Takagi et al.<sup>5</sup> et de Svec et Clyde<sup>6</sup>; elles ont été obtenues à partir de mesures de pression de vapeur en fonction de la température.

Pour ces différentes raisons, nous avons estimé utile de procéder à une détermination (à l'état standard et à 298,15 K) des enthalpies de combustion et de sublimation de la glycine et de la L- $\alpha$ -alanine. De là, il est en outre possible de calculer les énergies de conjugaison et d'atomisation et de comparer celles-ci respectivement aux valeurs trouvées théoriquement ou en utilisant les systématiques.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Produits

La glycine (Merck) et la L- $\alpha$ -alanine (Koch-Light) dont le degré de pureté est supérieur ou égal à 99%, sont utilisés sans aucune autre purification. Les produits, mis sous forme de pastilles, sont séchés à l'étuve pendant 48 h aux environs de 100°C. Les échantillons séchés sont ensuite placés dans un dessiccateur à potasse avant d'être utilisés.

L'oxygène (qualité N 45) est un produit Air Liquide.

### Appareillage

(a) *Calorimétrie de combustion.* La combustion des produits se fait dans un calorimètre isopéribolique à bombe rotative. La bombe a un volume interne de 350 cm<sup>3</sup>. La détection de la température est assurée par un thermomètre à résistance de platine de 100 Ω à 0°C. Le pont de Wheatstone (Tinsley, modèle 5414 A) est utilisé pour mesurer les variations de la résistance du thermomètre. La tension de déséquilibre du pont est amplifiée par un nanovoltmètre (Keithley, modèle 147) et est ensuite envoyée sur la voie galvanométrique d'un enregistreur (Sefram, modèle Graphirac).

Avant chaque combustion, on introduit 10 cm<sup>3</sup> d'eau au fond de la bombe et on la charge à 30 atm en oxygène. Le calorimètre est étalonné à l'aide de substance d'intercomparaison (acide benzoïque, échantillon 39 i du NBS, U.S.A.).

Le mode opératoire ainsi que le procédé de calcul des grandeurs thermodynamiques ( $\Delta U_c^0(c)$ ,  $\Delta H_c^0(c)$ ,  $\Delta H_f^0(c)$ ) ont été décrits précédemment<sup>7</sup>.

(b) *Calorimétrie de sublimation.* Nous avons utilisé le calorimètre Tian-Calvet associé à une cellule d'effusion pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de chaque substance<sup>8,9</sup>. La détection des signaux thermiques est assurée par un amplificateur (Keithley, modèle 147) et un potentiomètre enregistreur (Sefram, modèle Servotrace). Un groupe de pompage maintient en permanence hors de la cellule d'effusion une pression résiduelle inférieure à 10<sup>-5</sup> Torr. Une résistance de 200 Ω, placée au fond du calorimètre, sert à effectuer les étalonnages. Les mesures de tension aux bornes de cette résistance sont faites à l'aide d'un potentiomètre (Cambridge, modèle Microstep). La température à l'intérieur du calorimètre a été déterminée à  $\pm 0,1$ °C en utilisant un thermocouple chromel-alumel.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Enthalpies de combustion

Nous consignons dans le Tableau 1 les grandeurs auxiliaires des substances

TABLEAU 1

#### GRANDEURS AUXILIAIRES DES SUBSTANCES UTILISÉES

Les masses moléculaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1973 proposé par la Commission compétente de l'IUPAC<sup>16</sup>. Les valeurs dans les parenthèses sont estimées.

Substance	Formule brute	M (g)	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$-(\partial U/\partial P)_T$ (J g <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> )	$C_p$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	$-AU_c^0$ (J g <sup>-1</sup> )
Acide benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,1232	1,320 (10)	0,01163 (10)	1,209 (10)	26413,6 (13, 14)
Coton	C <sub>1</sub> H <sub>1,777</sub> O <sub>0,587</sub>	27,9910	1,5 (10)	0,029 (10)	1,7 (10)	16498 (15)
Glycine	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	75,0670	1,601 (2)	(0,013)	1,322 (11)	
L- $\alpha$ -alanine	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	89,0938	1,432 (12)	(0,013)	1,372 (11)	

TABLEAU 2

COMBUSTION DE LA GLYCINE  $C_2H_5O_2N$ 

$m$ (sub) (mg)	$m$ (coton) (mg)	$m$ (Pt) (mg)	$n_t$ ( $HNO_3$ ) $\cdot 10^4$ (mol)	$\Delta T$ (K)	$-\Delta U_{IBP}$ (J)	$-\omega_1$ (J)	$\omega_2$ (J)	$-\Delta U_c^0(c)$ (kJ mol $^{-1}$ )
2034,217	1,723	3566,801	10,3	1,78866	26520	29	101	973,86
2109,450	1,426	3565,195	9,8	1,85386	27487	24	99	973,76
2106,363	1,587	3565,127	10,5	1,85160	27453	27	104	973,74
2113,327	1,495	3565,106	9,8	1,85666	27528	25	99	973,40
2071,227	1,526	3565,340	9,6	1,81958	26979	26	97	973,31
2086,980	1,464	3564,995	10,0	1,83473	27203	25	100	973,98
2087,971	1,474	3564,799	10,3	1,83525	27211	25	102	973,73
2037,574	1,567	3564,934	9,8	1,79057	26548	26	98	973,49
2082,843	1,646	3564,731	9,6	1,82955	27126	28	98	973,12

$\Delta U_c^0(c) = -(973,60 \pm 0,19)$  kJ mol $^{-1}$ ;  $\Delta H_c^0(c) = -(972,98 \pm 0,19)$  kJ mol $^{-1}$ ;  $\Delta H_f^0(c) = -(528,61 \pm 0,34)$  kJ mol $^{-1}$ .

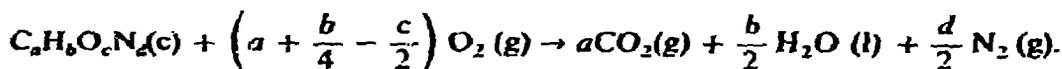
TABLEAU 3

COMBUSTION DE LA L- $\alpha$ -ALANINE  $C_3H_7O_2N$ 

$m$ (sub) (mg)	$m$ (coton) (mg)	$m$ (Pt) (mg)	$n_t$ ( $HNO_3$ ) $\cdot 10^4$ (mol)	$\Delta T$ (K)	$-\Delta U_{IBP}$ (J)	$-\omega_1$ (J)	$\omega_2$ (J)	$-\Delta U_c^0(c)$ (kJ mol $^{-1}$ )
1521,312	1,486	3564,777	12,0	1,87570	27810	25	104	1621,07
1531,052	1,518	3564,792	11,5	1,88737	27982	26	101	1620,95
1578,440	1,461	3564,749	12,2	1,94466	28832	25	106	1620,02
1545,157	1,235	3564,682	11,9	1,90460	28237	21	104	1621,01
1591,148	1,647	3564,796	12,1	1,96112	29076	28	106	1620,59
1591,645	1,618	3564,735	12,2	1,96056	29068	27	106	1619,60
1554,385	1,549	3564,789	12,2	1,91772	28432	26	105	1622,14
1536,005	1,796	3564,768	12,0	1,89408	28082	30	104	1621,05
1493,870	1,634	3564,524	12,0	1,84215	27312	27	103	1621,06

$\Delta U_c^0(c) = -(1620,83 \pm 0,48)$  kJ mol $^{-1}$ ;  $\Delta H_c^0(c) = -(1621,45 \pm 0,48)$  kJ mol $^{-1}$ ;  $\Delta H_f^0(c) = -(559,48 \pm 0,64)$  kJ mol $^{-1}$ .

utilisées qui sont nécessaires pour calculer les énergies de combustion de la réaction idéale suivante:



L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir de huit combustions d'acide benzoïque (échantillon 39 i du NBS). Sa valeur est:  $\mathcal{U}_{calor} = (14770,8 \pm 2,5)$  J K $^{-1}$ .

Nous rassemblons dans les Tableaux 2 et 3 les résultats obtenus pour la glycine et la L- $\alpha$ -alanine. Dans ces tableaux:  $\omega_1$  représente l'énergie de combustion du fil de coton,  $\omega_2$  représente les corrections pour passer à l'état standard,  $\Delta U_{IBP}$  représente la variation d'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $n_t(HNO_3)$  est le nombre

TABLEAU 4

RÉSUMÉ DES VALEURS DE  $\Delta H_c^\circ(c)$  DE LA GLYCINE ET DE LA L- $\alpha$ -ALANINE

Substance	$-\Delta H_c^\circ(c)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Référence
Glycine C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	973,07 ± 0,42	2
	966,09 ± 0,84	3
	972,98 ± 0,19	notre résultat
L- $\alpha$ -alanine C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	1619,63 ± 0,54	1
	1576,95 ± 2,09	3
	1619,86 ± 0,58	4
	1621,45 ± 0,48	notre résultat

TABLEAU 5

ENTHALPIES DE SUBLIMATION DE LA GLYCINE ET DE LA L- $\alpha$ -ALANINE

Substance	T (K)	Nombre d'essais	$\Delta H_s(T)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s^\circ(298,15 K)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
glycine C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	413,35	5	132,3 ± 1,1	
	425,45	5	131,8 ± 1,8	
	433,25	5	131,5 ± 1,9	138,1 ± 4,6
	439,45	5	131,1 ± 1,8	
	450,45	5	130,4 ± 1,7	
L- $\alpha$ -alanine C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	413,35	5	134,1 ± 0,9	
	425,45	5	132,9 ± 1,4	
	433,25	5	132,4 ± 1,3	144,8 ± 4,2
	439,45	5	131,7 ± 1,8	
	450,45	5	130,6 ± 2,0	

de mole d'acide nitrique formé après la combustion,  $m(\text{Pt})$  est la masse de platine (fil + creuset).

Les incertitudes qui accompagnent les résultats finals sont prises égales à deux fois l'écart moyen ( $\sigma_m$ ) conformément aux recommandations de Rossini<sup>17</sup>.

Dans le Tableau 4, sont consignées les valeurs des enthalpies de combustion de la glycine et de la L- $\alpha$ -alanine trouvées par différents auteurs.

Notons qu'Huffman et al.<sup>1</sup> donnent l'enthalpie de combustion de la D- $\alpha$ -alanine. Mais Domalski<sup>18</sup>, après avoir examiné les configurations et rotations spécifiques de ce composé, citées dans Greenstein et Winitz<sup>19</sup>, pense qu'il a plutôt la configuration L.

Nous constatons, pour la glycine, que notre valeur  $\Delta H_c^\circ$  est en bon accord avec celle d'Huffman et al.<sup>2</sup> mais elle présente un écart de 0,7% par rapport à celle de Tzusuki et al.<sup>3</sup> et, pour la L- $\alpha$ -alanine, que notre valeur est comparable à celles de la littérature mais diffère de 3% de celle de Tzusuki et al.<sup>3</sup>.

*Enthalpies de sublimation*

La faible pression de vapeur saturante à 298,15 K des deux substances étudiées nous a obligés à les sublimer à plusieurs températures comprises entre 413 et 460 K. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 5.

De plus nous avons vérifié que  $\Delta H_{s,T}^0 = \Delta H_{s,T}$  ( $\Delta H_{s,T}^0$  enthalpie de sublimation à l'état standard à  $T$  et  $\Delta H_{s,T}$  celle sous sa pression de vapeur saturante à  $T$ ).

Pour avoir l'enthalpie de sublimation à l'état standard à une température  $T$ , on utilise généralement la relation suivante:

$$\Delta H_{s,T}^0 = \Delta H_{s,T_1}^0 + \int_{T_1}^T [C_p(g) - C_p(s)] dT$$

Cependant, dans notre cas, le manque de données relatives à  $C_p(g)$  pour les deux composés qui nous intéressent rend impossible le calcul de l'intégrale. Dans de pareils cas, on a l'habitude de négliger ce terme. On justifie cette approximation en admettant que l'erreur commise sur la mesure de  $\Delta H_{s,T_1}^0$  est supérieure au terme négligé<sup>14</sup>.

Pour notre part, nous avons supposé que la différence de capacité thermique  $[C_p(g) - C_p(s)]$  est constante dans l'intervalle de température dans lequel on travaille. L'équation précédente s'écrit:

$$\Delta H_{s,T}^0 = \Delta H_{s,T_1}^0 + [C_p(g) - C_p(s)](T - T_1)$$

ou

$$\Delta H_{s,T}^0 = \Delta H_{s,T_1}^0 - [C_p(g) - C_p(s)] T_1 + [C_p(g) - C_p(s)] T$$

C'est une fonction linéaire de la température. On obtient l'enthalpie de sublimation à 298,15 K,  $\Delta H_{s,T_1}^0$ , en utilisant un calcul de régression linéaire basé sur la méthode des moindres carrés.

Cette façon de procéder n'est possible qu'à la seule condition que la glycine et la L- $\alpha$ -alanine ne présentent aucun changement de phase dans leurs cristaux entre 298 et 460 K. Nous l'avons vérifié par analyse thermique<sup>20</sup>.

Dans le Tableau 6, nous résumons les différentes valeurs des enthalpies de sublimation  $\Delta H_s^0$  connues. On remarque que nos valeurs sont légèrement supérieures

TABLEAU 6

RÉSUMÉ DES VALEURS DE  $\Delta H_s^0$  DE LA GLYCINE ET DE LA L- $\alpha$ -ALANINE

Substance	$\Delta H_s^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Référence
Glycine	130,5 $\pm$ 2,1	5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	136,4 $\pm$ 0,4	6
	138,1 $\pm$ 4,6	notre résultat
L- $\alpha$ -alanine	138,1 $\pm$ 0,8	6
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	144,8 $\pm$ 4,2	notre résultat

à celles de la littérature. Ceci nous paraît normal car nous n'avons pas négligé le terme

$$\int_{T_1}^T [C_p(g) - C_p(s)] dT.$$

### Energie de conjugaison

Elle est égale à la différence entre l'énergie qu'aurait la molécule si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants, et l'énergie de la molécule à l'état réel.

L'énergie de conjugaison d'une molécule peut être calculée expérimentalement et théoriquement.

(a) *Calcul expérimental.* L'énergie de conjugaison est égale à la différence entre l'enthalpie de combustion à l'état gazeux de la molécule réelle et celle de la molécule fictive non conjuguée.

L'enthalpie de combustion à l'état gazeux et à 298,15 K de la molécule réelle est calculée à partir de la relation suivante:

$$\Delta H_c^\circ(g) = \Delta H_c^\circ(c) - \Delta H_f^\circ$$

$$\text{Glycine} \quad \Delta H_c^\circ(g) = -(1111,1 \pm 4,6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{L-}\alpha\text{-alanine} \quad \Delta H_c^\circ(g) = -(1766,2 \pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

La même grandeur énergétique pour la molécule fictive est évaluée à l'aide de la systématique de Klages, consignée par Wheland<sup>21</sup>.

Nous trouvons les valeurs suivantes:

$$\text{Glycine} \quad \Delta H_f^\circ(g) = -1144,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{L-}\alpha\text{-alanine} \quad \Delta H_f^\circ(g) = -1802,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ce qui donne comme énergies de conjugaison:

$$\text{Glycine} \quad E_{\text{conj}} = 33,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{L-}\alpha\text{-alanine} \quad E_{\text{conj}} = 36,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) *Calcul théorique.* On peut obtenir l'énergie de conjugaison en connaissant d'une part l'énergie de conjugaison verticale et, d'autre part, l'énergie de compression de la molécule.

L'énergie de conjugaison verticale a été calculée en utilisant la méthode L.C.A.O. classique. Les valeurs des paramètres  $\alpha_r$  (intégrale coulombienne) et  $\beta_{rs}$  (intégrale de liaison) utilisées sont les suivantes:

$$\alpha_C = \alpha + 0,250\beta \quad \beta_{C-O-(II)} = 1,080\beta$$

$$\alpha_{O-(II)} = \alpha + 2,500\beta \quad \beta_{C-O} = 1,375\beta$$

$$\alpha_O = \alpha + 0,875\beta$$

Les  $\beta$  sont ceux du benzène,  $|\beta| = 131,7 \text{ kJ}$

Rappelons que, dans notre cas, la conjugaison n'affecte que le groupement (COOH).

On trouve:  $E_{\text{conj. vert.}} = 55,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

L'énergie de compression est celle qui est nécessaire pour faire passer la molécule de la géométrie de la forme non conjuguée à celle de la forme réelle. Elle est, bien entendu, égale à la somme des énergies de compression de toutes les liaisons qui assurent l'édifice moléculaire.

Pour chaque liaison, elle est égale à  $1/2 k(d_{rs} - d_o)$  où  $d_o$  est la longueur de liaison sans contrainte et  $k$  la constante de force relative à chaque liaison.

Pour les liaisons C-O et C=O dont les longueurs  $d_o$  sont respectivement de 1,427 et 1,210 Å,  $k$  est égale à  $8,9 \cdot 10^5$  et  $12,5 \cdot 10^5 \text{ dn cm}^{-1}$  (réf. 22, 23).

Le calcul donne pour les deux molécules:

$$E_{\text{comp(-COOH)}} = 26,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'énergie de conjugaison théorique est donc:

$$E_{\text{conj.}} = 29,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Elle est légèrement inférieure à la valeur expérimentale qui est, en moyenne, égale à  $34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mais, compte tenu de l'incertitude qui accompagne les enthalpies de combustion à l'état gazeux (de l'ordre de 0,3%), l'énergie de conjugaison expérimentale peut être entachée d'une incertitude de  $4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Par conséquent, les valeurs expérimentales et théoriques de l'énergie de conjugaison sont comparables entre elles.

#### Enthalpie d'atomisation

C'est celle qui accompagne la transformation suivante:  
molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental, T) →

atomes (considérés comme gaz idéal, état fondamental, T)

L'enthalpie d'atomisation peut être calculée soit à partir des valeurs expérimentales de diverses fonctions thermodynamiques, soit en utilisant les systématiques.

(a) Détermination expérimentale de  $\Delta H_f^\circ$ . Pour une substance  $C_aH_bO_cN_d$ , la réaction d'atomisation s'écrit:



Tous les constituants étant pris à l'état fondamental, l'enthalpie d'atomisation est égale à:

$$\Delta H_f^\circ = a\Delta H_f^\circ[C(g)] + b\Delta H_f^\circ[H(g)] + c\Delta H_f^\circ[O(g)] + d\Delta H_f^\circ[N(g)] \\ - \Delta H_f^\circ[C_aH_bO_cN_d(g)]$$

L'enthalpie de formation à l'état gazeux d'une substance est obtenue à partir de la relation:

$$\Delta H_f^\circ(g) = \Delta H_f^\circ(c) + \Delta H_f^\circ$$

On trouve:

$$\text{Glycine} \quad \Delta H_f^\circ(g) = -(390,5 \pm 4,6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{L-}\alpha\text{-alanine} \quad \Delta H_f^\circ(g) = -(414,7 \pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Les enthalpies de formation à l'état gazeux des différents constituants C, H, O et N sont empruntées aux tables<sup>24</sup>. Elles valent respectivement:

(716,67 ± 0,44), (217,997 ± 0,006), (249,17 ± 0,10) et (472,68 ± 0,40) kJ mol<sup>-1</sup>.

Le calcul nous donne les valeurs suivantes:

Glycine  $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ} = (3884,8 \pm 4,7)$  kJ mol<sup>-1</sup>

L- $\alpha$ -alanine  $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ} = (5061,7 \pm 4,5)$  kJ mol<sup>-1</sup>

(b) *Détermination de  $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ}$  à l'aide des systématiques.* Dans la littérature, plusieurs systématiques ont été proposées pour calculer l'enthalpie d'atomisation d'une substance avec une incertitude inférieure<sup>14</sup> à 1%.

Nous utilisons dans ce travail la systématique de Laidler, consignée par Cox et Pilcher<sup>14</sup>, pour déterminer les enthalpies d'atomisation de la glycine et de la L- $\alpha$ -alanine. Dans cette systématique, il est nécessaire de connaître les types d'atomes de carbone et d'azote engagés dans les différentes liaisons. On trouve:

Glycine  $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ} = 3888,6$  kJ mol<sup>-1</sup>

L- $\alpha$ -alanine  $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ} = 5073,2$  kJ mol<sup>-1</sup>

Ces valeurs sont comparables à celles de l'expérience. Les écarts observés sont relativement faibles (0,1 à 0,2%) devant les incertitudes accompagnant les enthalpies d'atomisation déterminées à l'aide des systématiques (de l'ordre de 1%). Il en résulte que la liaison C-N contenue dans les deux molécules qui nous intéressent serait du même type que celle que l'on rencontre dans les amines primaires: sa valeur énergétique est égale à 309,6 kJ.

## REFERENCES

- 1 H. M. Huffman, E. L. Ellis et S. W. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1728.
- 2 H. M. Huffman, S. W. Fox et E. L. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2144.
- 3 T. Tsuzuki, D. O. Harper et H. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1594.
- 4 A. Kamaguchi, T. Sato, M. Sakiyama et S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48 (1975) 3749.
- 5 S. Takagi, H. Chihara et S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32 (1959) 84.
- 6 H. J. Svec et D. D. Clyde, *J. Chem. Eng. Data*, 10 (1965) 151.
- 7 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 8 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 9 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 10 W. D. Good et N. K. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 14 (1969) 102.
- 11 J. O. Hutchens, A. G. Cole et J. W. Stout, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4813.
- 12 F. K. Beilsteins, *Handbuch der organischen Chemie*, 4 Aufl., 3 Ergänzungswerk, 4 Bd., 2, Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1963, p. 1208.
- 13 *Certificate of analysis*, standard reference material 39i, benzoic acid, calorimetric standard, Nat. Bur. Stand., Washington, D.C., U.S.A.
- 14 J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 15 R. Sabbah, S. N. Ngauv, M. Nabavian et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 545.
- 16 Atomic weights of the elements, 1973, *Pure Appl. Chem.*, 37 (1974) 591.
- 17 F. D. Rossini, *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York, 1956, Ch. 14.
- 18 E. S. Domalski, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972) 221.
- 19 J. P. Greenstein et M. Winitz, *Chemistry of the Amino Acids*, Vol. I, II, III, Wiley, New York, 1961 (cité par E. S. Domalski, réf. 18).
- 20 Z. Cissé, P. Cléchet, M. Coten, J. Delafontaine et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 357.
- 21 G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1955, Ch. 3.

- 22 A. Julg et O. Julg, *Theoret. Chim. Acta*, 22 (1971) 353.
- 23 M. Bénard et A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 337.
- 24 Report of the ICSU-CODATA Task Group on key values of thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 1.