

Note

Etude thermodynamique de la molécule de benzophénone

RAPHAËL SABBAN ET MARC LAFFITTE

Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S., 26 rue du 141^e R.I.A., 13007 Marseille (France)

(Reçu le 18 avril 1977)

Si les valeurs de l'enthalpie de combustion ΔH_c^0 (c, 298,15 K) de la molécule de benzophénone ne présentent pas une grande dispersion¹, il n'en est pas de même pour les valeurs de l'enthalpie de sublimation ΔH_{sub}^0 (298,15 K) qui s'étendent de 77 à 95 kJ mol⁻¹²⁻⁶. Parmi celles-ci, seule la valeur de Morawetz⁴ a été obtenue par calorimétrie.

Possédant au laboratoire un appareillage permettant la mesure directe de l'enthalpie de sublimation de substances^{7, 8}, nous l'avons utilisé dans le cas de la benzophénone.

En associant la valeur trouvée pour ΔH_{sub}^0 (298,15 K) à une valeur moyenne de ΔH_c^0 (c, 298,15 K) empruntée à la littérature, nous avons ainsi pu déterminer successivement l'enthalpie de formation de la molécule de benzophénone à l'état gazeux, celle d'atomisation et, enfin, son énergie de conjugaison d'après un procédé de calcul décrit précédemment^{9, 10}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produit

La benzophénone utilisée est un produit Merck, de pureté 98%. Pour améliorer cette valeur, nous l'avons sublimée sous "vide" (pression résiduelle 10⁻² torr environ) à une température de 30°C. Comme pour cette substance, la littérature indique l'existence de deux phases, l'une stable et l'autre instable¹¹, nous avons vérifié que le diagramme de diffraction de rayons X obtenu avec le produit purifié correspondait bien à celui de la phase stable. Cette précaution était nécessaire car certains auteurs estiment que la divergence dans les valeurs de ΔH_{sub}^0 (298,15 K) serait due à cette dualité de phases².

Appareillage et mode opératoire

Nous les avons décrits précédemment⁷.

L'étalonnage électrique est effectué avant ou après chaque manipulation et non

TABLEAU I

MESURES DE L'ENTHALPIE DE SUBLIMATION DE LA BENZOPHÉNONE À 298,15 K

$$S/m = (727,2 \pm 9,7) \text{ mm}^2 \text{ mg}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{sub}}^0 = (84,39 \pm 1,13) \text{ kJ mol}^{-1}$$

<i>m</i> (mg)	<i>S</i> (mm ²)	<i>S/m</i> (mm ² /mg)
17,78	12656	711,81
31,57	22902	725,44
24,22	15022	744,10
17,06	12350	759,09
25,10	17587	700,68
19,04	13930	731,62
21,44	15388	717,72
17,98	13334	741,81
24,78	17760	716,77
23,34	17365	744,07
18,46	12971	702,69
19,22	13877	722,05
20,84	15327	735,50

plus en cours d'expérience afin de ne pas perturber les thermogrammes. Une série de 5 essais a conduit à un coefficient d'étalonnage égal à $(6,359 \pm 0,011) 10^{-4} \text{ J mm}^{-2}$.

RÉSULTATS

L'ensemble des valeurs expérimentales obtenues est consigné dans le Tableau I. Nous trouvons ΔH_{sub}^0 (298,15 K) = $(84,39 \pm 1,13) \text{ kJ mol}^{-1}$, valeur inférieure d'environ 10 kJ mol^{-1} à celle qui a été obtenue par Morawetz par calorimétrie⁴ mais qui s'inscrit dans l'intervalle indiqué dans l'introduction.

DISCUSSION

En associant la valeur que nous trouvons pour ΔH_{sub}^0 (298,15 K), à celle de ΔH_c^0 (c, 298,15 K) = $-(6510,30 \pm 2,09) \text{ kJ mol}^{-1}$, empruntée à la littérature¹, nous trouvons ΔH_c^0 (g, 298,15 K) = $-(6594,70 \pm 2,40) \text{ kJ mol}^{-1}$ et ΔH_f^0 (g, 298,15 K) = $(49,92 \pm 2,96) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Pour calculer ΔH_2^0 (exp.) à partir de ΔH_f^0 (g, 298,15 K), nous avons utilisé la relation suivante ΔH_2^0 (exp.) = $a [\Delta H_f^0 \text{ C (g)}] + b [\Delta H_f^0 \text{ H (g)}] + c [\Delta H_f^0 \text{ O (g)}] - [\Delta H_f^0 \text{ C}_6\text{H}_6\text{O}_c \text{ (g)}]$.

Les valeurs des enthalpies de formation à l'état gazeux et à 298,15 K de C, H et O sont celles des tables¹². Nous trouvons ΔH_2^0 (exp.) = $(11696 \pm 12) \text{ kJ mol}^{-1}$. Celle-ci est tout à fait compatible avec la valeur de ΔH_2^0 (calc.) = $11680 \text{ kJ mol}^{-1}$, obtenue en utilisant les valeurs de $E(\text{C}_b-\text{C}_b)$, $E(\text{C}_b-\text{H})$, $E(\text{C}_b-\text{C})$ et $E(\text{C}=\text{O})$ consignées dans la réf. 13.

Pour calculer l'énergie de conjugaison expérimentale à partir de ΔH_c^0 (g, 298,15 K), nous avons utilisé la systématique de Klages comme indiqué dans la réf. 9. Nous trouvons $E_{conj}(exp.) = 298,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Quant à l'énergie de conjugaison théorique, celle-ci a été obtenue en utilisant le procédé de calcul indiqué dans la réf. 9 et les valeurs suivantes pour les paramètres α et β (β_0 est celui du benzène, il vaut $|\beta_0| = 131,7 \text{ kJ}$)

$$\begin{aligned} \alpha_{C(C)} &= \alpha & \beta_{C-C} &= \beta_0 \\ \alpha_{C(O)} &= \alpha + 0,250 \beta_0 & \beta_{C-C(O)} &= 0,625 \beta_0 \\ \alpha_O &= \alpha + 0,875 \beta_0 & \beta_{C=O} &= 1,375 \beta_0 \end{aligned}$$

Nous trouvons E_{conj} (théor.) = 336,7 kJ mol⁻¹.

Le fait que la valeur théorique de l'énergie de conjugaison soit légèrement supérieure à la valeur expérimentale (38,4 kJ mol⁻¹) doit être attribué à un défaut de planéité de la molécule de benzophénone. Ceci nous paraît tout à fait possible compte tenu de l'encombrement stérique de la molécule.

Remarque

Les incertitudes accompagnant les valeurs moyennes consignées dans ce mémoire représentent deux fois l'écart moyen (σ_m).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 2 C. G. de Kruif et H. A. J. Oonk, *Chem.-Ing.-Techn.*, 45(7) (1973) 455.
- 3 M. R. Arshadi, *J. Chem. Soc. (Faraday Trans. 1)*, 70 (1974) 1569.
- 4 E. Morawetz, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 455.
- 5 K. Neumann et E. Völker, *Z. Phys. Chem.*, 161A (1932) 33.
- 6 M. Volmer et P. Kirchhof, *Z. Phys. Chem.*, 115 (1925) 233.
- 7 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 8 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 9 R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 345.
- 10 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 11 V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin, *Traité de Chimie Organique*, tome VII, Masson Ed., Paris, 1950.
- 12 Report of the ICSU-CODATA Task Group on key values for thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 1.
- 13 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, sous presse.