

THERMODYNAMIQUE DE SUBSTANCES AZOTEES. IX. ETUDE THERMOCHIMIQUE DE LA BENZAMIDE. COMPARAISON DES GRANDEURS ENERGETIQUES LIEES A LA STRUCTURE DE QUELQUES AMIDES ET THIOAMIDES

LUIS ALFONSO TORRES GOMEZ et RAPHAËL SABBAH *

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26, rue du 141ème R.I.A., 13003 Marseille (France)

(Reçu le 31 mars 1982)

ABSTRACT

The enthalpy of sublimation of benzamide was obtained by calorimetry in the range $323 < T \text{ (K)} < 350$. From values of $\Delta H_{\text{sub}}(T) = f(T)$, it was possible to determine $\Delta H_{\text{sub}}^0(298.15 \text{ K}) = 101.7 \pm 1.0 \text{ kJ mole}^{-1}$. Using previous data on $\Delta H_f^0(\text{c}, 298.15 \text{ K})$ obtained by combustion calorimetry, the value of $\Delta H_f^0(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = -100.9 \pm 1.2 \text{ kJ mole}^{-1}$ was calculated. With the use of energetical values concerning thioacetamide, thiobenzamide and thiourea, on the one hand, and acetamide, benzamide and urea, on the other, a comparative study was made.

RESUME

L'enthalpie de sublimation de la benzamide a été déterminée par calorimétrie dans l'intervalle $323 < T \text{ (K)} < 350$; ce qui a permis d'obtenir, à partir de la relation $\Delta H_{\text{sub}}(T) = f(T)$, $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ que nous trouvons égale à $101,7 \pm 1,0 \text{ kJ mole}^{-1}$. En utilisant la valeur de $\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ de la littérature, nous avons pu calculer l'enthalpie de formation de cette molécule à l'état gazeux; elle est égale à $-100,9 \pm 1,2 \text{ kJ mole}^{-1}$. Possédant les grandeurs énergétiques de la thioacétamide, de la thiobenzamide et de la thiourée, d'une part, et celles de l'acétamide, de la benzamide et de l'urée, d'autre part, nous avons pu procéder à leur étude comparative.

INTRODUCTION

L'étude que nous avons entreprise sur les molécules de thioacétamide, de thiobenzamide et de thiourée [1,2] afin de déterminer les grandeurs énergé-

* A qui les demandes de tirés à part doivent être adressées.

tiques liées à la structure de ces molécules, nous a montré l'intérêt qu'il y avait à étudier, dans le même but, les amides correspondantes. Une recherche bibliographique nous a montré que l'acétamide et l'urée avaient été étudiées, la seconde plus fréquemment que la première [3]. Par contre, en ce qui concerne la benzamide, on ne connaît qu'une seule valeur pour son enthalpie de formation à l'état condensé [3].

Aussi, dans un premier temps, avons-nous déterminé l'enthalpie de sublimation de la benzamide puis calculé les grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules d'acétamide, de benzamide et d'urée avant d'en faire une étude comparative avec celles qui concernent les molécules soufrées correspondantes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produit

La benzamide est un produit Aldrich dont le degré de pureté est supérieur ou égal à 99%. Les expériences ont été faites avec la substance pulvérisée dans un mortier en agate, étuvée pendant 24 h à 353 K puis stockée dans un dessiccateur à potasse.

Technique et résultats expérimentaux

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de la benzamide, nous avons utilisé l'appareillage et le mode opératoire décrits précédemment [4,5]. La sensibilité du système détecteur est de $0,4 \mu\text{V mm}^{-1}$. La faible pression de vapeur saturante à 298,15 K de la benzamide, nous a obligés à la sublimer à plusieurs températures comprises dans l'intervalle $323 < T < 350 \text{ K}$.

Les résultats de cette étude sont consignés dans le Tableau 1. La valeur de ΔH_{sub}^0 (298,15 K) a été obtenue, comme indiqué dans la réf. 6, par un calcul de régression linéaire basé sur la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de $\Delta H_{\text{sub}}(T) = f(T)$. Ce traitement n'est correct que si l'on connaît le comportement de la substance avec la température entre 298,15 K et les températures auxquelles ont été faites les expériences. Des essais effectués par ATD nous ont montré qu'il n'existait aucun changement de phase pour la benzamide entre 298,15 K et sa température de décomposition. Par ailleurs, nous avons admis l'identité $\Delta H_{\text{sub}}(T) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(T)$ à cause de la très faible pression de vapeur saturante de la molécule étudiée.

De plus, comme nous l'avons indiqué dans la réf. 5, il est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante de la substance

TABLEAU 1

Sublimation de la benzamide

T (K)	Nombre d'essais	m (moyenne) (mg)	S/m (moyenne) (mm ² mg ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}(T)$ (kJ mole ⁻¹)	ΔH_{sub}^0 (298,15 K) (kJ mole ⁻¹)
323,05	5	22,60	684,07	101,02 ± 0,99	
330,77	5	22,30	670,67	100,65 ± 0,90	101,7 ± 1,0
339,55	5	25,45	660,22	100,63 ± 0,50	
349,35	5	27,80	646,06	100,20 ± 0,30	

étudiée en utilisant la relation

$$P(T) = \frac{dm}{a dt} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{F}$$

dans laquelle $P(T)$ est la pression mesurée par effusion à la température T , dm/dt est la masse de substance effusée par unité de temps (celle-ci est égale à $7,6 \times 10^{-10}$ kg s⁻¹ à 323,05 K), a est l'aire de l'orifice d'effusion, R est la constante des gaz parfaits, M est la masse molaire de la substance, et F est le facteur de Clausing. Ainsi nous trouvons, pour la benzamide, $P(323,05 \text{ K}) = 3,1 \times 10^{-4}$ Torr. Précisons qu'à notre connaissance, aucune valeur pour cette pression n'était consignée dans la littérature. Enfin, signalons que l'incertitude qui accompagne les différents résultats expérimentaux représente l'écart moyen σ_m .

DISCUSSION

Parmi les grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules, citons l'énergie de conjugaison qui peut, entre autres, renseigner sur la stabilité d'une molécule par rapport à une autre et l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle on peut déterminer la valeur d'une liaison intramoléculaire.

Ces deux grandeurs énergétiques se calculent à partir des fonctions thermodynamiques [ΔH_c^0 (g, 298,15 K) ou ΔH_f^0 (g, 298,15 K)]. En ce qui concerne les amides étudiées dans ce mémoire, à l'exception de la molécule de benzamide pour laquelle nous avons déterminé ΔH_{sub}^0 (298,15 K), nous avons emprunté ces fonctions à la réf. 3. Ayant, dans nos précédentes publications [1,2] déterminé l'énergie de conjugaison des molécules de thioacétamide, de thiobenzamide et de thiourée, il était intéressant de comparer ces valeurs à celles des homologues oxygénés: acétamide, benzamide et urée. Pour le faire et du point de vue théorique, nous avons

utilisé la méthode de calcul indiquée dans la réf. 7 et les paramètres suivants: $\alpha_{\text{O}} = \alpha + 0,875\beta_0$, $\alpha_{\text{C}} = \alpha + 0,250\beta_0$, $\alpha_{\text{N}} = \alpha + 1,750\beta_0$, $\beta_{\text{C=O}} = 1,375\beta_0$, $\beta_{\text{C-N}} = 1,400\beta_0$. En ce qui concerne le groupement hyperconjugué $\text{C}\equiv\text{H}_3$ de l'acétamide, nous avons utilisé les paramètres indiqués dans la réf. 1. Nous trouvons pour l'acétamide, la benzamide et l'urée, respectivement, 75,5, 230,3 et 126,5 kJ mole⁻¹, valeurs en bon accord avec l'expérience (acétamide = 75,5 kJ mole⁻¹, benzamide = 209,5 kJ mole⁻¹ et urée = 123,8 kJ mole⁻¹).

Si nous comparons entre elles les valeurs des énergies de conjugaison des amides et des thioamides, on se rend compte que celles des amides sont plus élevées. En effet, plus électronégatif que le soufre, l'oxygène a tendance à drainer vers lui les électrons, ce qui entraîne une plus grande délocalisation des électrons π dans les dérivés oxygénés que dans les dérivés soufrés. En conséquence, les amides sont plus stables que les thioamides. Ceci est en bon accord avec la réactivité de ces molécules. En effet, on sait que les composés thiocarbonylés sont plus réactifs que leurs homologues oxygénés.

En ce qui concerne l'enthalpie d'atomisation et comme nous l'avons dit dans un précédent travail [2], l'étude de la molécule d'urée nous a permis de calculer $E(\text{C-N}) = 365,9$ kJ mole⁻¹ en utilisant, pour les autres liaisons, les valeurs consignées dans la réf. 8. A partir de l'enthalpie d'atomisation expérimentale des molécules d'acétamide et de benzamide, il nous a été possible de déterminer les valeurs des liaisons C-C et C_b-C des groupements (CH₃-C) et (C₆H₅-C) que nous trouvons respectivement égales à 342,4 et 362,6 kJ mole⁻¹. Possédant ces valeurs, il nous a paru plus correct de reprendre le calcul de $\Delta H_{\text{a,calc}}^0$ (298,15 K) des molécules de thioacétamide et de thiobenzamide que nous avons effectué dans un précédent travail [1]. Ceci nous conduit à $\Delta H_{\text{a,calc}}^0$ (298,15 K) = 3242,8 kJ mole⁻¹ pour la thioacétamide et 7124,7 kJ mole⁻¹ pour la thiobenzamide. Ces valeurs diffèrent par rapport à celles de $\Delta H_{\text{a,exp}}^0$ (298,15 K) de 0,62% dans le premier cas et de 0,51% dans le second.

REMARQUE

L'un des auteurs de ce mémoire (LATG) remercie le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (CONACYT-Mexico) pour l'aide matérielle qu'il a reçue et qui lui a permis de réaliser cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Sabbah et L.A. Torres Gomez, *Thermochim. Acta*, 52 (1982) 285.
- 2 L.A. Torres Gomez et R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, 57 (1982) 67.

- 3 J.B. Pedley et J. Rylance, N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex, 1977.
- 4 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 5 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 6 N.S. Ngauv, R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 371.
- 7 R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 345.
- 8 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.