

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION DES ÉTHYLATES ALCALINS SOLVATÉS

JEAN BOUSQUET, JEAN-MARIE BLANCHARD, PIERRE CLAUDY,
JEAN-MARIE LETOFFE ET DANIEL MATHURIN

*Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS No. 116,
INSA-20, Avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 23 septembre 1975)

ABSTRACT

$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ of LiOC_2H_5 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and NaOC_2H_5 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ have been measured by tensimetric methods. No equilibrium has been observed for KOC_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; RbOC_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CsOC_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Reaction calorimetry in sulfuric acid gave a verification of the tensimetric measurements and $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ of the other ethylates.

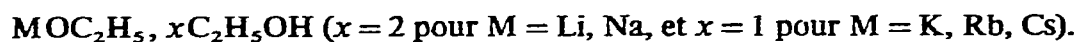
RÉSUMÉ

Les enthalpies standards de formation de LiOC_2H_5 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et NaOC_2H_5 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ont été déterminées par tensimétrie. Il n'a pas été possible d'obtenir un équilibre pour KOC_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; RbOC_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CsOC_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

La calorimétrie de réaction en milieu sulfurique a permis de vérifier les mesures tensimétriques et de déterminer les $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ des autres éthylates.

(I) INTRODUCTION

Nous avons signalé lors de l'étude thermodynamique des éthylates alcalins^{1,2} l'existence de différents solvates qui font l'objet du présent travail. Nous avons déterminé les pressions de vapeur des solvates des éthylates alcalins de formule générale :

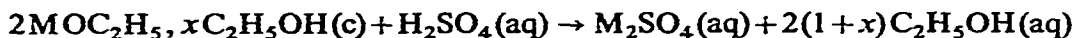


Comme nous n'avons pu observer d'équilibre du type :



que dans le cas de LiOC_2H_5 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(c)$ et NaOC_2H_5 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(c)$, il ne nous a pas été possible de déterminer toutes les enthalpies standards de formation des solvates à partir des données thermodynamiques relatives aux composés désolvatés^{1,2} et des données issues de l'étude tensimétrique. Aussi, nous sommes-nous alors orientés vers la calorimétrie de réaction en milieu acide sulfurique.

La réaction générale qui nous permet de déterminer les enthalpies de formation de ces solvates se schématise selon :



(II) PARTIE EXPÉRIMENTALE

(I) Préparation des produits

(a) Les éthylates de lithium, sodium, potassium sont préparés selon le schéma réactionnel suivant (1) :

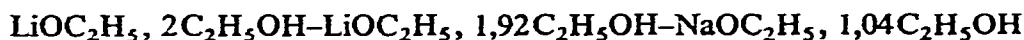


M = Li, Na, K

Les éthylates solvatés sont ensuite isolés à partir de la solution.

En fait, nous avons préparé dans le cas du lithium et du sodium différents composés ou mélanges biphasés :

L'action directe du métal sur l'alcool en excès nous a donné :



L'action de l'alcool gazeux (en vapeur saturante) sur l'éthylate désolvaté nous a fourni :

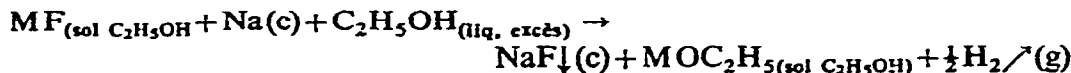


Nous avons obtenu l'éthylate de sodium disolvaté grâce à l'action de l'alcool gazeux (en vapeur sèche) provenant d'une quantité connue d'éthylate de lithium disolvaté sur une quantité connue d'éthylate de sodium à $1,04\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (mélange biphasé de $\text{NaOC}_2\text{H}_5(c)$ et de $\text{NaOC}_2\text{H}_5, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(c)$) selon le schéma réactionnel suivant :



L'équilibre (1) est constamment déplacé par la réaction (2) car, comme nous le verrons par la suite, $p_{\text{eq}_2} < p_{\text{eq}_1}$ pour une même température.

(b) Les éthylates de rubidium et de césium ont été préparés selon la méthode de Revzin^{2,3} qui permet d'obtenir des éthylates de très bonne pureté selon :



M = Rb, Cs

Étant donné la grande sensibilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau des éthylates alcalins, toutes les manipulations sont effectuées en atmosphère d'argon rigoureusement désoxygéné et sec^{4,5}.

(2) *Analyse chimique*

Elle est réalisée sur des échantillons qui sont dissous dans de l'eau permutée, puis dosés par de l'acide sulfurique 0,1 N par potentiométrie.

Les résultats de ces dosages, reproductibles à mieux de 0,5% sur différents échantillons d'un même composé sont indiqués dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

<i>Composé</i> MOC_2H_5, xC_2H_5OH	<i>Masse molaire</i> (g)	<i>Titre pondéral</i> <i>théor. (M)</i>	<i>Titre pondéral</i> <i>exp. (M)</i>
LiOC ₂ H ₅ , 2C ₂ H ₅ OH	144,14	4,814	4,81
NaOC ₂ H ₅ , 2C ₂ H ₅ OH	160,19	14,35	14,2
KOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	130,23	30,02	30,0
RbOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	176,60	48,40	48,3
CsOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	224,04	59,32	59,1

(3) *Analyse radiocristallographique*

Les distances interréticulaires de chacun des éthylates de formule générale MOC_2H_5, xC_2H_5OH ($x = 0$ ou 2 pour $M = Li, Na$, et $x = 0$ ou 1 pour $M = K, Rb, Cs$) ont été déterminées dans un précédent travail⁶.

(4) *Dispositif tensimétrique*

Ce dispositif est constitué d'un manomètre à mercure relié à un réservoir de 25 cm³ en verre Pyrex soigneusement dégraissé et séché contenant une masse connue d'éthylate solvate.

Une pression réduite ($5 \cdot 10^{-3}$ torr environ) est réalisée dans les deux parties du dispositif; pendant le dégazage du mercure, l'éthylate solvate est refroidi à la température d'ébullition de l'azote sous la pression atmosphérique afin d'éviter une décomposition partielle du solvate.

Lorsque le dégazage est terminé, l'ensemble est scellé. Le manomètre ainsi préparé est ensuite totalement immergé dans un bac thermorégulé à $\pm 1/20$ de degré. La cinétique de la réaction est rapide dans les deux sens, mais il faut attendre au moins 12 h pour obtenir l'équilibre du bain thermostaté. Les dénivellations sont mesurées au cathétomètre au 1/100 de mm. Les corrections habituelles (ménisques, masse volumique) sont effectuées.

(III) MESURES TENSIMÉTRIQUES

(1) *Cas de LiOC₂H₅, 2C₂H₅OH et de NaOC₂H₅, 2C₂H₅OH*

Dans notre étude, nous avons toujours travaillé sur deux échantillons de teneurs différentes en alcool pour un même solvate; dans le cas de l'éthylate de lithium disolvate, nous avons utilisé trois manomètres remplis d'un même produit en quantités très différentes afin de pouvoir mettre en évidence une éventuelle miscibilité à l'état solide.

TABLEAU 2

LiOC₂H₅, 1,30C₂H₅OH

Variation de temp.	<i>t</i> (°C)	<i>T</i> (K)	<i>1/T(K) · 10³</i>	<i>p_e</i> (mmHg _a)	<i>p_e</i> (atm · 10 ³)	<i>log₁₀ p_e</i>
↘	19,4	292,55	3,4182	5,76	7,58	-2,2105
↗	22,9	296,05	3,3778	7,92	10,42	-1,9822
↗	26,0	299,15	3,3428	10,30	13,55	-1,8680
↗	28,8	301,95	3,3118	15,15	19,23	-1,7004
↗	32,0	305,15	3,2770	19,54	25,71	-1,5898
↗	35,9	309,05	3,2357	25,80	33,96	-1,4690
↗	39,3	312,45	3,2005	34,19	44,98	-1,3470
↘	40,2	313,35	3,1913	38,67	50,88	-1,2935
↘	42,4	315,55	3,1691	45,30	59,61	-1,2247
↘	42,4	315,55	3,1691	43,60	57,37	-1,2414
↘	46,0	319,15	3,1333	57,98	76,29	-1,1175
↘	46,75	319,9	3,1260	62,31	81,99	-1,0862
↗	48,8	321,95	3,1061	72,82	95,81	-1,0186
↗	52,1	325,25	3,0746	92,69	121,96	-0,9138
↘	53,8	326,95	3,0586	102,58	134,98	-0,8697
↗	55,3	328,45	3,0446	112,28	147,7	-0,8305
↗	59,0	382,15	3,0107	136,94	180,19	-0,7443
↗	62,3	335,45	2,9811	160,72	211,48	-0,5747
↗	64,5	337,65	2,9617	181,56	238,90	-0,6218
↗	67,3	340,45	2,9373	208,07	273,80	-0,5626
↗	68,6	341,75	2,9261	224,85	295,86	-0,5289

TABLEAU 3

LiOC₂H₅, 1,92C₂H₅OH (manomètre No. 1)

Variation de temp.	<i>t</i> (°C)	<i>T</i> (K)	<i>1/T(K) · 10³</i>	<i>p_e</i> (mmHg _a)	<i>p_e</i> (atm · 10 ³)	<i>log₁₀ p_e</i>
↗	19,4	292,55	3,4182	8,56	11,26	-1,9485
↗	25,2	298,35	3,3518	10,66	14,03	-1,8530
↘	28,8	301,95	3,3118	16,79	22,09	-1,6557
↗	32,0	305,15	3,2770	20,16	26,52	-1,5763
↗	35,9	309,05	3,2357	27,04	35,58	-1,4488
↗	39,3	312,45	3,2500	35,34	46,50	-1,3326
↗	41	314,15	3,1832	38,97	51,27	-1,2901
↗	42,4	315,55	3,1691	44,89	59,06	-1,2287
↘	45,0	318,15	3,1432	77,20	101,58	-0,9932
↘	46,0	319,15	3,1333	59,45	78,23	-1,1066
↘	48,8	321,95	3,1061	74,58	98,13	-1,0082
↘	50,35	323,50	3,0912	86,74	114,14	-0,9426
↗	52,1	325,25	3,0746	111,52	146,70	-0,8334
↗	53,8	326,95	3,0586	125,66	165,30	-0,7816
↗	55,0	328,15	3,0474	131,99	173,67	-0,7603
↗	55,2	328,45	3,0446	136,20	179,20	-0,7466
↗	59,0	322,15	3,0107	165,80	218,16	-0,6612

TABLEAU 3 (suite)

Variation de temp.	t (°C)	T (K)	$1/T(K) \cdot 10^3$	p_e (mmHg _a)	p_e (atm · 10 ³)	$\log_{10} p_e$
↗	60,3	333,45	2,9989	174,38	229,45	-0,6393
↗	60,7	333,85	2,9954	173,73	228,59	-0,6409
↗	62,3	335,45	2,9111	195,04	265,63	-0,5907
↗	63,8	336,95	2,9678	208,78	274,71	-0,5611
↗	64,5	337,65	2,9617	221,12	290,94	-0,5306

TABLEAU 4

LiOC₂H₅, 1,92C₂H₅OH (manomètre No. 2)

Variation de temp.	t (°C)	T (K)	$1/T(K) \cdot 10^3$	p_e (mmHg _a)	p_e (atm · 10 ³)	$\log_{10} p_e$
↘	19,4	292,55	3,4182	6,71	8,84	-2,0538
↗	22,9	296,05	3,3778	10,08	13,26	-1,8774
↗	26,0	299,15	3,3428	12,32	16,31	-1,7902
↗	28,8	301,95	3,3118	16,79	22,09	-1,6557
↗	32,0	305,15	3,2770	21,74	28,60	-1,5436
↗	35,9	309,05	3,2357	29,69	39,07	-1,4081
↗	39,3	312,45	3,2005	38,41	50,54	-1,2964
↗	42,4	315,55	3,1691	48,83	64,25	-1,1922
↗	46,0	319,15	3,1333	65,25	85,86	-1,0662
↗	48,8	321,95	3,1051	83,06	109,29	-0,9614
↗	52,1	325,25	3,0746	115,22	151,6	-0,8193
↘	53,8	326,95	3,0586	131,48	173,0	-0,76195
↗	55,3	328,45	3,0446	118,10	155,39	-0,8085
↗	56,6	329,75	3,0326	148,4	195,26	-0,70938
↗	59,0	322,15	3,0107	167,52	220,4	-0,65674
↗	62,3	335,45	2,9811	199,54	262,56	-0,58076

TABLEAU 5

LiOC₂H₅, 1,92C₂H₅OH (manomètre No. 3)

Variation de temp.	t (°C)	T (K)	$1/T(K) \cdot 10^3$	p_e (mmHg _a)	p_e (atm · 10 ³)	$\log_{10} p_e$
↗	36,4	309,55	3,2305	29,62	38,98	-1,40916
↗	42,8	315,95	3,1651	47,80	62,90	-1,20135
↗	48,0	321,15	3,1138	71,60	94,21	-1,02588
↗	52,25	325,4	3,0731	114,95	151,25	-0,8203
↗	58,2	331,35	3,0180	159,62	210,00	-0,6777
↗	61,1	334,25	2,9918	184,64	242,95	-0,61448
↗	e 65,65	338,8	2,9516	213,11	304,09	-0,51699
↗	69,4	342,55	2,9193	277,89	365,65	-0,43694
↗	72,8	345,95	2,8906	328,32	432,0	-0,36451

TABLEAU 6

NaOC₂H₅, 1,04C₂H₅OH

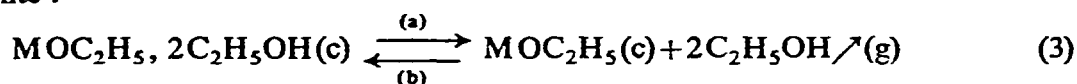
Variation de temp.	<i>t</i> (°C)	<i>T</i> (K)	<i>I/T(K) · 10³</i>	<i>P_e</i> (mmHg _a)	<i>P_e</i> (atm · 10 ³)	<i>log₁₀ P_e</i>
↗	21,15	294,3	3,3979	3,05	4,013	-2,3965
↗	22,7	295,85	3,3800	3,18	4,184	-2,3784
↗	24,8	297,95	3,3562	3,56	4,69	-2,3289
↘	28,7	301,85	3,3129	4,92	6,466	-2,1894
↗	28,8	301,95	3,3118	4,72	6,20	-2,2073
↗	29,9	303,05	3,2998	5,29	6,96	-2,1574
↗	32,0	305,15	3,2770	6,82	8,972	-2,0471
↗	32,6	305,75	3,2706	6,82	8,974	-2,0470
↘	35,25	308,40	3,2425	9,05	11,91	-1,9242
↗	38,9	312,05	3,2046	10,47	13,78	-1,8609
↗	41,9	315,05	3,1741	13,41	17,64	-1,7534
↗	44,6	317,75	3,1471	15,97	21,01	-1,6775
↗	46,2	319,35	3,1314	18,22	23,97	-1,6203
↗	48,2	321,35	3,1119	20,72	27,26	-1,5644
↘	50,0	323,15	3,0945	24,59	32,36	-1,4901
↗	52,8	325,95	3,0680	28,91	38,04	-1,4198
↗	55,25	328,40	3,0451	34,38	45,24	-1,3445
↗	58,2	331,35	3,0180	41,71	14,88	-1,2606
↗	61,4	334,55	2,9891	50,97	67,07	-1,1735
↘	64,4	337,55	2,9625	62,13	81,75	-1,0875
↗	64,5	337,65	2,9617	62,08	83,0	-1,0809
↘	69,55	342,70	2,9180	84,67	111,4	-0,9531
↗	73,25	346,4	2,8868	106,91	140,7	-0,8518
↗	75,8	348,95	2,8657	123,97	163,11	-0,7875
↗	77,4	350,55	2,8527	134,04	176,36	-0,7536
↗	80,35	353,5	2,8289	159,35	209,68	-0,67844
↗	82,2	355,35	2,8141	177,42	233,4	-0,6318
↗	85,2	358,35	2,7906	203,47	267,7	-0,5723

TABLEAU 7

NaOC₂H₅, 1,625C₂H₅OH

Variation de temp.	<i>t</i> (°C)	<i>T</i> (K)	<i>I/T(K) · 10³</i>	<i>P_e</i> (mmHg _a)	<i>P_e</i> (atm · 10 ³)	<i>log₁₀ P_e</i>
↗	28,8	301,95	3,3118	3,82	5,026	-2,2987
↗	32,0	305,15	3,2770	5,66	7,455	-2,1275
↗	35,9	309,05	3,2357	7,78	10,235	-1,9899
↗	39,3	312,45	3,2000	10,35	13,61	-1,8660
↗	42,4	315,55	3,1691	13,05	17,17	-1,7653
↗	46,0	319,15	3,1333	17,98	23,66	-1,626
↗	48,8	321,95	3,1061	22,54	29,65	-1,5279
↗	52,1	325,25	3,0746	29,00	38,17	-1,4183
↗	55,3	328,45	3,0446	35,69	46,96	-1,3283
↗	62,3	335,45	2,9811	57,95	76,25	-1,1178
↗	64,5	337,65	2,9617	66,68	87,74	-1,0568
↗	68,6	341,75	2,9261	87,71	115,41	-0,9378
↗	75,8	348,95	2,8657	135,90	178,8	-0,7476
↗	80,35	353,5	2,8289	177,24	233,2	-0,6322
↗	83,90	357,05	2,8007	220,05	289,5	-0,5383

Les Tableaux 2-7 et les Figs. 1 et 2 présentent les résultats obtenus sur les éthylates de lithium et de sodium disolvatés, qui donnent lieu à la réaction équilibrée suivante :



M = Li, Na

L'équilibre pour ces deux solvates a été atteint aussi bien dans le sens (a) que dans le sens (b).

Pour l'éthylate de lithium disolvaté, nous observons entre 323 et 333 K le passage d'un solide cristallisé à une solution saturée en éthylate anhydre. Ceci se traduit dans les graphes $\log_{10} p_e(\text{atm}) = f(1/T(\text{K}))$, par un changement de pente très net.

Une étude complète du diagramme binaire $\text{LiOC}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ déjà partiellement établi⁷ est en cours et nous permettra d'exploiter les résultats obtenus.

Ce phénomène n'est pas particulier au disolvate de l'éthylate de lithium, car nous l'avons aussi rencontré dans le cas du mono- et du disolvate de l'éthylate de

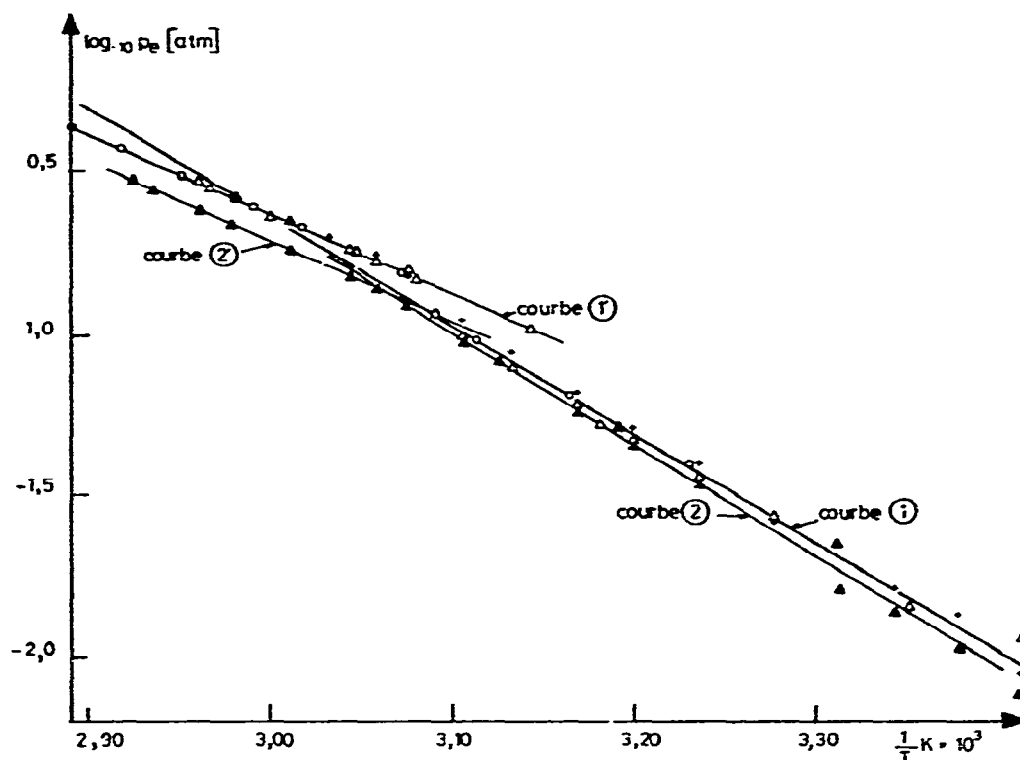


Fig. 1. Étude de l'équilibre de dissociation de $\text{LiOC}_2\text{H}_5, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Composition du mélange initial $\text{LiOC}_2\text{H}_5, 1,92\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (courbes (1) et (1')) + Δ \circ . + manomètre No. 1; Δ manomètre No. 2; \circ manomètre No. 3. Composition du mélange initial $\text{LiOC}_2\text{H}_5, 1,30\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (courbes (2) et (2')) \blacktriangle .

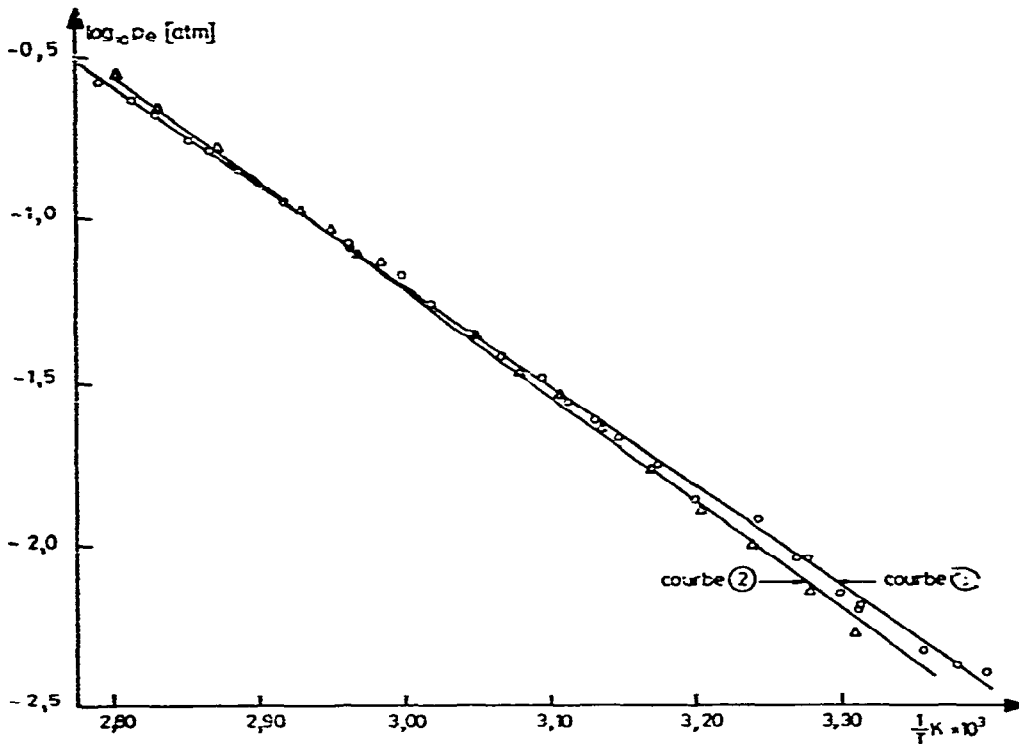


Fig. 2. Étude de l'équilibre de dissociation de NaOC_2H_5 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Composition du mélange initial NaOC_2H_5 , $1,04\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ courbe (1) \circ . Composition du mélange initial NaOC_2H_5 , $1,625\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ courbe (2) Δ .

potassium, ainsi que nous le verrons par la suite. Pour l'équilibre envisagé (réaction (3)), nous avons :

$$\log_{10} p_e \text{ atm} = \frac{-\overline{\Delta H}_{T_1 \rightarrow T_2}^\circ}{2 \times 4,576 T} + \frac{\overline{\Delta S}_{T_1 \rightarrow T_2}^\circ}{2 \times 4,576}$$

$\overline{\Delta H}_{T_1 \rightarrow T_2}^\circ$ représente la variation d'enthalpie moyenne dans le domaine de température allant de T_1 à T_2 . Comme $T_1 \approx 298 \text{ K}$ et $T_2 - T_1 = 60 \text{ K}$, nous considérerons en première approximation que $\overline{\Delta H}_{T_1 \rightarrow T_2}^\circ = \overline{\Delta H}_{298}^\circ$. Pour la même raison, nous aurons $\overline{\Delta S}_{T_1 \rightarrow T_2}^\circ = \overline{\Delta S}_{298}^\circ$

TABLEAU 8

Composé	$\log_{10} p \text{ (atm)} = a/T(K) + b$		$\Delta H^\circ \text{ (réaction, 298 K)}$ (cal mol ⁻¹)
	a	b	
1 LiOC_2H_5 , $1,92\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-3250 ± 50	$9,11 \pm 0,05$	$+29800 \pm 500$
2 LiOC_2H_5 , $1,30\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-3480 ± 50	$9,82 \pm 0,03$	$+31900 \pm 500$
3 NaOC_2H_5 , $1,625\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-3380 ± 20	$8,96 \pm 0,04$	$+30900 \pm 300$
4 NaOC_2H_5 , $1,04\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-3090 ± 20	$8,07 \pm 0,03$	$+28300 \pm 200$

Le Tableau 8 résume l'ensemble des données expérimentales traitées par la méthode des moindres carrés.

Les solvates 2 et 3 présentent des enthalpies de réaction notablement plus élevées que celles obtenues respectivement avec les composés 1 et 4. Nous pensons que cette différence est liée à l'exothermicité de la réaction entre l'éthanol en vapeur saturante et l'éthylate désolvaté qui provoque un début de décomposition thermique⁶. Les deux autres solvates^{1,4} étant préparés par évaporation de la solution concentrée en éthylate, il n'y a aucun risque de décomposition partielle, d'où notre choix :

$$\Delta H^\circ(\text{réaction, 298 K, LiOC}_2\text{H}_5, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(c)}) = +29800 \pm 500 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(\text{réaction, 298 K, NaOC}_2\text{H}_5, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(c)}) = +28300 \pm 200 \text{ cal mol}^{-1}$$

(2) *Cas des éthylates* $\text{MOC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ avec $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$

(a) *Étude préliminaire.* Nous avons examiné dans les mêmes conditions le comportement thermique de : $\text{KOC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(c)}$; $\text{RbOC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(c)}$; $\text{CsOC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(c)}$.

Nous pensions pouvoir étudier la réaction équilibrée suivante



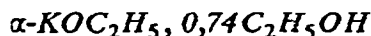
avec $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$.

En fait, nous n'avons pu mesurer après scellement du dispositif manométrique qu'une pression très faible pour les éthylates de rubidium et de césium (à 298 K, $p_{\text{eq}} \simeq 0,1$ torr pour $\text{RbOC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, et $p_{\text{eq}} \simeq 10^{-2}$ torr pour $\text{CsOC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Par la suite, nous avons observé une augmentation continue de la pression totale dans le dispositif manométrique (15 torr en un mois pour l'éthylate de rubidium monosolvaté). Ce fait traduit la décomposition irréversible des éthylates solvatés étudiés : au refroidissement, la pression ne reprend en aucun cas sa valeur initiale.

Cette constatation est confirmée par l'étude du comportement thermique des éthylates alcalins sous pression réduite⁶, étude dans laquelle nous avons pu montrer que la décomposition thermique de l'éthylate en éthylène, hydrogène et en des produits solides mal définis, est déjà commencée alors que la désolvatation de l'éthylate n'est pas encore terminée.

Dans le cas du monosolvate de l'éthylate de potassium, nous avons observé à 298 K une pression de 0,5 torr environ qui n'évoluait pas dans le temps; aussi avons nous entrepris l'étude systématique de la réaction de dissociation de l'éthylate de potassium monosolvaté que nous pouvions supposer équilibrée.

(b) *Étude de la dissociation thermique de l'éthylate de potassium monosolvaté* (Tableau 9-11 et Fig. 3). Nous avons utilisé trois échantillons :



Nous n'avons pu observer d'équilibre pour cette composition : comme pour les éthylates de rubidium et de césium monosolvatés, la décomposition de l'éthylate de potassium en hydrogène et éthylène est déjà commencée.

TABLEAU 9

C₂H₅OK, C₂H₅OH (1^{re} série de mesures)

Variation de temp.	<i>t</i> (°C)	<i>T</i> (K)	$1/T(K) \cdot 10^3$	<i>p_e</i> (mmHg _a)	<i>p_e</i> (atm · 10 ³)	<i>log</i> ₁₀ <i>p_e</i>
↘	25,2	298,35	3,3518	0,56	0,733	-3,135
↘	29,95	303,10	3,2992	0,83	1,086	-2,964
↗	34,7	307,85	3,2483	1,62	2,130	-2,671
↗	41,0	314,15	3,1832	1,66	2,181	-2,661
↗	45,0	318,15	3,1432	2,42	3,184	-2,497
↘	50,2	323,35	3,0926	3,38	4,440	-2,352
↘	50,4	323,55	3,0907	3,09	4,070	-2,3903
↗	55,05	328,20	3,0469	3,99	5,250	-2,2799
↗	60,3	333,45	2,9990	4,98	6,456	-2,1840
↗	60,7	333,85	2,9954	4,97	6,534	-2,1848
↗	63,8	336,95	2,9678	6,17	8,116	-2,0906
↗	69,0	342,2	2,9222	8,12	10,68	-1,9714
↗	70,1	343,25	2,9133	8,25	10,86	-1,9641
↗	74,7	347,85	2,8748	9,94	13,07	-1,9836
↗	78,8	351,95	2,8413	11,17	14,70	-1,8328
↗	80,1	353,25	2,8309	11,55	15,20	-1,8182
↗	82,8	355,95	2,894	12,80	16,85	-1,7734
↗	85,5	358,65	2,7882	13,19	17,36	-1,7604
↗	87,7	360,85	2,7712	14,31	18,83	-1,7252

TABLEAU 10

C₂H₅OK, C₂H₅OH (2^e série de mesures)

Variation de temp.	<i>t</i> (°C)	<i>T</i> (K)	$1/T(K) \cdot 10^3$	<i>p_e</i> (mmHg _a)	<i>p_e</i> (atm · 10 ³)	<i>log</i> ₁₀ <i>p_e</i>
↗	25,4	298,55	3,3495	0,77	1,009	-2,996
↗	28,1	301,25	3,3195	1,03	1,348	-2,870
↗	31,5	304,65	3,2825	1,39	1,831	-2,737
↗	36,4	309,55	3,2305	1,87	2,458	-2,609
↗	42,8	315,95	3,1651	2,95	3,877	-2,4115
↗	48,0	321,15	3,1138	3,61	4,748	-2,3235
↗	52,25	325,4	3,0731	4,48	5,891	-2,2298
↗	58,2	331,35	3,0180	5,95	7,825	-2,1065
↗	61,1	334,25	2,9918	7,20	9,474	-2,0235
↗	65,65	338,8	2,9516	8,27	10,88	-1,9633
↗	69,4	342,55	2,9193	9,30	12,24	-1,9122
↗	72,8	345,95	2,8906	10,40	13,69	-1,8637
↗	75,8	348,95	2,8657	11,39	14,99	-1,8242
↗	80,35	353,5	2,8289	12,57	16,53	-1,7816
↗	83,90	357,05	2,8007	14,08	18,53	-1,7321
↗	88,8	361,95	2,7628	16,09	21,17	-1,6743

TABLEAU 11

 $C_2H_5OK, 1,136C_2H_5OH$

Variation de temp.	t (°C)	T (K)	1/T(K) · 10 ³	p _e (mmHg _a)	p _e (atm · 10 ³)	log ₁₀ p _e
↗	36,4	309,55	3,2305	3,08	4,052	-2,392
↗	42,8	315,95	3,1651	4,64	6,110	-2,214
↗	48,0	321,15	3,1138	5,88	7,735	-2,1115
↗	52,25	325,4	3,0731	7,00	9,215	-2,0355
↗	58,2	331,35	3,0180	9,51	12,51	-1,9026
↗	61,1	334,25	2,9918	10,34	13,60	-1,8665
↗	65,65	338,8	2,9516	11,68	15,37	-1,8134
↗	69,4	342,55	2,9193	13,62	17,92	-1,7467
↗	72,8	345,95	2,8906	14,83	19,52	-1,7096
↗	75,8	348,95	2,8657	16,52	21,74	-1,6628
↗	80,35	353,5	2,8289	17,49	23,02	-1,6379
↗	83,90	357,05	2,8007	19,67	25,88	-1,5871
↗	88,8	361,95	2,7628	20,11	26,45	-1,5775

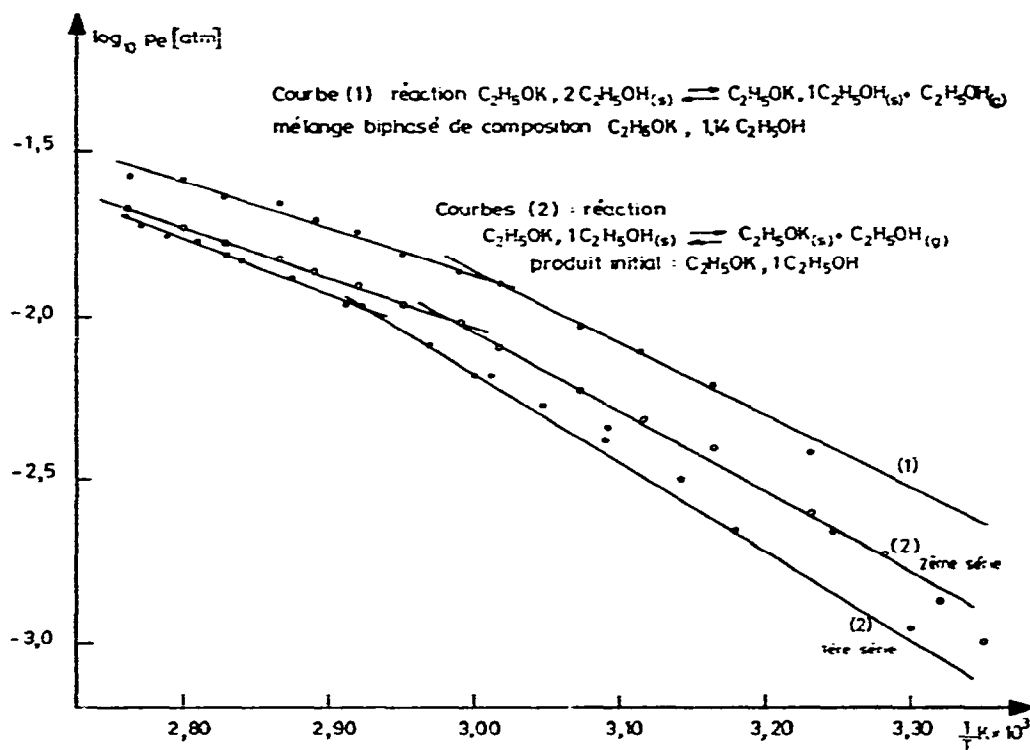
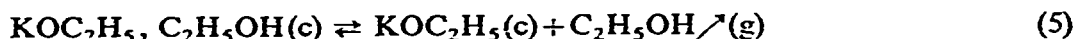


Fig. 3. Étude de la dissociation thermique de l'éthylate de potassium mono- et disolvate. Courbe (1) = $C_2H_5OK, 2C_2H_5OH$; Courbe (2) = $C_2H_5OK, 1C_2H_5OH$.

β -KOC₂H₅, C₂H₅OH

Les résultats obtenus pour ce composé monophasé montrent après deux séries successives de manipulations que ce produit subit une très légère décomposition qui modifie sensiblement la courbe d'équilibre à basse pression : certains gaz produits n'interviennent pas dans la réaction équilibrée :



Le taux de décomposition est extrêmement faible; le calcul mené à partir de la masse de produit réactionnel et de la pression initiale à 298 K, nous donne une valeur de l'ordre de 10^{-5} . La mise en évidence de cette réaction de décomposition superposée à l'équilibre envisagé est due à l'extrême sensibilité de la méthode tensimétrique. De ce fait, nous ne pouvons exploiter les courbes $\log_{10} p_e = f(1/T)$.

 γ -KOC₂H₅, 1,14 C₂H₅OH

Nous avons préparé ce mélange de mono- et disolvate de l'éthylate de potassium afin de pouvoir différencier la réaction (5) de la réaction :



Les résultats de cette étude qui sont reportés dans le Tableau 11 et sur la Fig. 3 montrent sans ambiguïté que nos conclusions faites dans le paragraphe (2b) sont parfaitement justifiées puisque nous observons une courbe différente de celles obtenues pour les deux séries de mesures effectuées sur l'éthylate monosolvaté. Nous avons observé pour ces trois compositions, le phénomène déjà cité à propos de l'éthylate de lithium disolvaté, c'est-à-dire le passage à la solution saturée d'éthylate anhydre dans l'alcool (rupture de pente dans le graphe $\log_{10} p_e = f(1/T)$).

Les valeurs numériques de p_e et de T traitées par la méthode des moindres carrés conduisent pour la réaction (6) à :

$$\log_{10} p_e/p_0 = \frac{a}{T} + b$$

avec :

$$a = (-2250 \pm 120) \text{ K}$$

$$b = 4,89 \pm 0,02$$

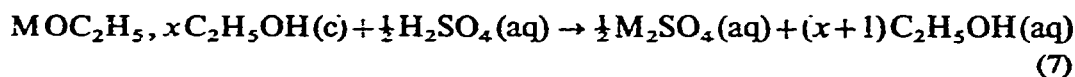
Soit une variation d'enthalpie égale à :

$$(+10300 \pm 600) \text{ cal mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

(IV) CALORIMÉTRIE

Devant l'impossibilité de déduire de façon satisfaisante les enthalpies standards de formation de certains éthylates solvatés des mesures de pressions d'équilibre, nous avons procédé à ces déterminations à partir des enthalpies de dissolution de ces solvates purs dans l'acide sulfurique 0,104 N. La réaction calorimétrique principale

peut s'écrire :



$x = 1$ ou 2

(1) *Appareillage calorimétrique*

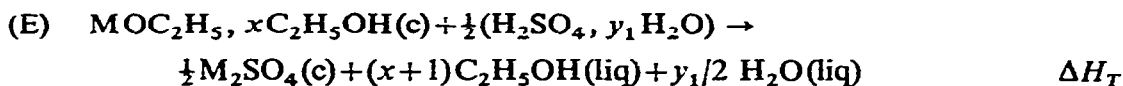
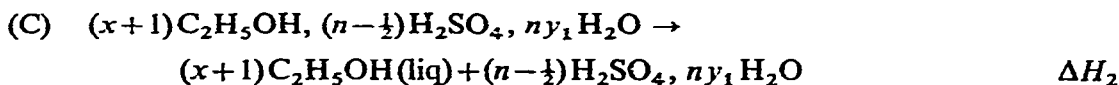
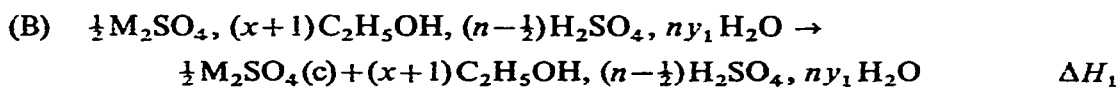
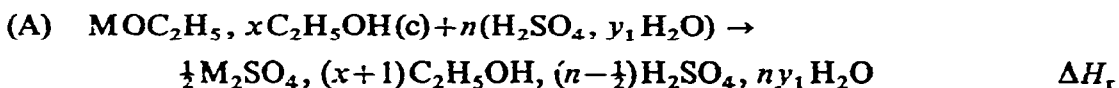
Le calorimètre isopéribolique utilisé, de performances voisines de celles du LKB 8700 a été construit au laboratoire. Sa température moyenne est de $(298,15 \pm 0,01)$ K.

Le volume de la cellule de réaction utilisée est d'environ 100 cm^3 . Pour chaque expérience, un calibrage électrique est effectué avant et après la mesure de la chaleur de réaction. L'enregistrement de la tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone (AOIP B9R) contenant la thermistance (Fenwall GB 35 P2) de la cellule dans une de ses branches donne la variation de la température, après les corrections habituelles.

(2) *Principe du calcul*

La réaction calorimétrique principale (7) montre qu'il est nécessaire de connaître les enthalpies de formation du sulfate du métal alcalin considéré et de l'alcool éthylique en solution dans le milieu réactionnel. Les calculs sont donc effectués d'après le schéma réactionnel donné au bas de cette page.

La réaction globale (E) est obtenue en faisant la somme des réactions (A), (B), (C), (D). Les valeurs de ΔH_1 et ΔH_2 ont été déterminées précédemment^{1,2}. L'enthalpie de dilution ($-\Delta H_3$) de l'acide sulfurique est calculée à partir de la chaleur différentielle de mélange h , la cellule contenant initialement « a » moles d'acide sulfurique H_2SO_4 , $y_1 \text{ H}_2\text{O}$.



$$\Delta H_f^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ \text{M}_2\text{SO}_4(c) + (x+1)\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{liq})$$

$$-\frac{1}{2}\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_4, y_1 \text{ H}_2\text{O}) - \Delta H_T$$

avec : $\Delta H_T = \Delta H_f + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

Lors de la dissolution de dn mole d'éthylate, le nombre de moles d'acide varie de da , le nombre de moles d'eau restant constant, d'où :

$$ay_1 = (a+da)(y_1+dy) \quad \text{et} \quad dy = \frac{-y_1 da}{a+da}$$

avec $da = -dn/2$.

L'effet de dilution est égal à :

$$(a+da)h dy = -hy_1 da = \frac{h}{2} y_1 dn$$

La chaleur différentielle de mélange étant pratiquement constante dans le domaine de concentration utilisé, pour une mole d'éthylate nous avons :

$$-\Delta H_3 = \frac{y_1}{2} \int_{n=0}^{n=1} h dn = \frac{y_1}{2} h$$

La valeur de h est obtenue à partir des données de la littérature⁸.

(3) Résultats

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 12.

TABLEAU 12

Composé	Masse (mg)	$-\Delta H_r$ (cal mol ⁻¹)	$-\overline{\Delta H}_r$ moyen
LiOC ₂ H ₅ , 2C ₂ H ₅ OH	102,1	22350	22500
	103,0	23070	
	94,3	22580	
	100,5	22510	
	90,9	21990	
NaOC ₂ H ₅ , 2C ₂ H ₅ OH	63,4	24740	24820
	47,7	25145	
	54,0	24650	
	66,5	25020	
	62,0	24550	
KOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	30,5	25330	25560
	127,9	25570	
	95,3	25355	
	85,9	25725	
	98,4	25810	
RbOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	112,0	27355	27520
	90,4	27430	
	140,5	27570	
	147,5	27530	
	123,4	27550	
	127,8	27670	
CsOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	84,0	26610	26690
	74,4	26760	
	105,4	26850	
	78,2	26530	

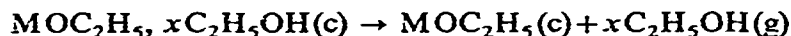
TABLEAU 13

Composé	$\frac{\Delta H_f^\circ M_2SO_4(c)}{2}$ (cal)	$(n+1) \frac{\Delta H_f^\circ C_2H_5OH(liq)}{-\Delta H_s}$ (cal)	$\frac{-\Delta H_f^\circ H_2SO_4(liq)}{2}$ (cal)	$-\Delta H$ (cal)	$-\Delta H_1$ (cal)	$-\Delta H_3$ (cal)	ΔH_f° (cal)
MOC_2H_5, xC_2H_5OH							
$LiOC_2H_5, 2C_2H_5OH$	-171415	-206700	+106665	22500	-2085	-315	-251350
$NHOC_2H_5, 2C_2H_5OH$	-165450	-206700	+106665	24820	+1190	-315	-239790
KOC_2H_5, C_2H_5OH	-171330	-137800	+106665	25560	+4195	-315	-173025
$RbOC_2H_5, C_2H_5OH$	-170700	-137800	+106665	27520	+4250	-315	-170380
$CsOC_2H_5, C_2H_5OH$	-169700	-137800	+106665	26690	+3390	-315	-171670

Dans le Tableau 13 figurent les valeurs permettant de calculer les enthalpies standards de formation ΔH_f° des éthylates solvatés.

(4) *Discussion des résultats*

A partir de nos résultats calorimétriques et de ceux obtenus précédemment^{1,2}, il est possible de déterminer les enthalpies de désolvatation des différents éthylates. En effet, soit la réaction :



Pour cette réaction :

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= \Delta H_f^\circ(\text{MOC}_2\text{H}_5(c)) + x\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)) \\ &\quad - \Delta H_f^\circ(\text{MOC}_2\text{H}_5, x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(c)) \end{aligned}$$

Pour effectuer ce calcul, il est nécessaire de connaître les enthalpies de formation des éthylates secs. Nous ne pouvons utiliser les valeurs données dans la littérature^{1,2}, car pour leur détermination, il n'a pas été tenu compte de l'effet de dilution de l'acide sulfurique. Nous avons donc utilisé les valeurs expérimentales des enthalpies de réaction données par les auteurs.

Pour un éthylate anhydre, la réaction avec l'acide sulfurique s'écrit :



En retranchant membre à membre cette équation de l'équation (7), nous obtenons :



réaction dont la variation d'enthalpie est :

$$\begin{aligned} \Delta H_r - \Delta H_r' &= x\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(aq) - \Delta H_f^\circ \text{MOC}_2\text{H}_5, x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ &\quad + \Delta H_f^\circ \text{MOC}_2\text{H}_5(c) \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= \Delta H_r - \Delta H_r' - x(\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(aq) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)) \\ &= \Delta H_r - \Delta H_r' - x(-68900 + 56190) \\ &= \Delta H_r - \Delta H_r' + 12710x \end{aligned}$$

Les valeurs des différentes enthalpies de désolvatation sont reportées dans le Tableau 14.

(v) CONCLUSION

L'utilisation conjointe de la tensimétrie et de la calorimétrie nous a permis de confirmer les valeurs des enthalpies de formation standard des disolvates des éthylates de lithium et de sodium avec un domaine d'incertitude extrêmement restreint.

TABLEAU 14

ENTHALPIE DE DÉSOLVATATION D'ÉTHYLATES ALCALINS

Métal	ΔH_f	$-\Delta H_f'$	x	$12710 x$	ΔH_d
Li	-22500	27150	2	25420	30070
Na	-24820	28310	2	25420	28910
K	-25560	31620	1	12710	18770
Rb	-27520	32200	1	12710	17390
Cs	-26690	31910	1	12710	17930

La détermination des enthalpies de formation des monosolvates des éthylates de potassium, rubidium et césium nous a permis de compléter les données thermodynamiques relatives aux éthylates alcalins dont toutes les valeurs des enthalpies de formation standard déterminées sont données dans le Tableau 15.

TABLEAU 15

Composé	ΔH_f° (kcal mol ⁻¹)	Composé	ΔH_f° (kcal mol ⁻¹)
MOC_2H_5		MOC_2H_5, xC_2H_5OH	
LiOC ₂ H ₅	-108,6 ± 1,0	LiOC ₂ H ₅ , 2C ₂ H ₅ OH	-251,4 ± 0,5
NaOC ₂ H ₅	-98,2 ± 1,4	NaOC ₂ H ₅ , 2C ₂ H ₅ OH	-239,8 ± 0,4
KOC ₂ H ₅	-97,8 ± 1,4	KOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	-173,0 ± 1
RbOC ₂ H ₅	-96,5 ± 1,0	RbOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	-170,4 ± 1
CsOC ₂ H ₅	-96,6 ± 1,0	CsOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	-171,1 ± 1

Précisons que pour compléter cette étude, des travaux concernant les entropies de formation standard des éthylates alcalins sont en cours au laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. M. Blanchard, R. D. Joly, J. M. Letoffe, G. Perachon et J. Thourey, *J. Chim. Phys.*, 71 (1974) 472; cf. aussi : Erratum, *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 275.
- 2 J. Bousquet, J. M. Blanchard, R. D. Joly, J. M. Letoffe, G. Perachon et J. Thourey, *Bull. Soc. Chim.*, 3-4 (1975) 478.
- 3 G. E. Revzin, *Zh. Obsch. Kim.*, 39 (1969) 2136.
- 4 P. Claudy, *Thèse*, Lyon, 1968.
- 5 M. Breyse, B. Claudel, M. Guenin et L. Faure, *Chem. Phys. Lett.*, 30 (1975) 149.
- 6 J. M. Blanchard, J. Bousquet, P. Claudy et J. M. Letoffe, *J. Therm. Anal.*, sous presse.
- 7 N. Ya. Turova et A. V. Novoselova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, 4 (1970) 752.
- 8 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow et S. M. Bailey, R. H. Schumm, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Technical note 270-3*, 1968.