

APPLICATIONS DE LA MICROCALORIMÉTRIE À CONDUCTION À L'ÉTUDE THERMOCINÉTIQUE DE RÉACTIONS LENTES

II. SOLVOLYSE DES CHLORURES D'ACIDE

C. ZAHRA

*Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence,
Place Victor Hugo, 13331 — Marseille Cedex 3 (France)*

R. ROMANETTI

Centre de Calcul Saint-Jérôme, Université de Provence, 13397 — Marseille Cedex 4 (France)

(Reçu le 28 novembre 1973)

ABSTRACT

The kinetic study of monomolecular or pseudomonomolecular reactions is easily followed by microcalorimetry and the analysis of the thermograms is straightforward. We describe the conductimetric and calorimetric study of the hydrolysis of ethyl chloroformiate. Measurements at various temperatures in different water-dioxane mixtures yield the thermodynamic data of the reaction. For ethanolysis of benzoyl chloride, the thermokinetic measurements are the only ones which give good results, because the hydrochloric acid which is released during the reaction is a weak electrolyte in non-aqueous media.

RÉSUMÉ

Les cinétiques de réactions monomoléculaires ou pseudomonomoléculaires sont suivies avec facilité par microcalorimétrie et l'exploitation des thermogrammes correspondants est simple. Nous avons réalisé l'étude conductimétrique et calorimétrique de l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle. Les résultats de mesures réalisées à différentes températures en utilisant plusieurs mélanges eau-dioxane nous ont permis de déduire les grandeurs thermodynamiques de la réaction. Seules les mesures thermocinétiques nous ont donné des résultats satisfaisants pour l'étude de l'éthanololyse du chlorure de benzoyle, l'acide chlorhydrique libéré au cours de la réaction se comportant comme un électrolyte faible en milieu non aqueux.

INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs¹, nous avons décrit le principe de l'étude thermocinétique de réactions lentes à l'aide d'un microcalorimètre Calvet et nous avons présenté les résultats obtenus pour des réactions du second ordre : saponification de

l'acétate d'éthyle en milieu hydroalcoolique et quaternation des amines tertiaires dans l'éthanol.

Nous nous proposons, dans ce travail, d'appliquer les équations établies à une réaction du premier ordre : la solvolysé des chlorures d'acide.

Le mécanisme de la solvolysé des chlorures d'acide a été l'objet de très nombreuses recherches. Dans ce domaine, on peut citer les travaux de Bender², Kivinen³, Hudson⁴, Satchell⁵ et ceux, plus récents, de Johnson⁶. Ces auteurs ont tiré leurs conclusions de données cinétiques obtenues en faisant intervenir des solvants très variés. Parmi les solvants possibles, ils ont généralement choisi les mélanges peu polaires, la grande réactivité des chlorures d'acide rendant difficile la mesure de la vitesse de leur réaction dans l'eau et les milieux fortement polaires. Dans ces réactions, le solvant est, en même temps, l'un des réactifs. Étant donné le grand excès de solvant par rapport au chlorure d'acide, on peut considérer que la variation de sa concentration, au cours de la réaction, est négligeable et que le processus observé est monomoléculaire. C'est ce que nous avons vérifié en suivant, par conductimétrie et par microcalorimétrie, l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle dans différents mélanges eau-dioxanne et l'éthanolysé du chlorure de benzoyle en solution dans le dioxanne.

HYDROLYSE DU CHLOROFORMIATE D'ÉTHYLE

L'accord n'est pas réalisé entre les différents chercheurs⁷⁻¹⁰ au sujet du mécanisme de l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle. Toutefois, les produits intermédiaires formés dans chaque cas ne sont pas stables et conduisent toujours aux mêmes produits de réaction qui sont l'éthanol et l'acide chlorhydrique, tandis que se dégage du dioxyde de carbone. L'acide chlorhydrique libéré au cours de cette réaction fait varier notablement la résistance du milieu, au départ peu conducteur. D'autre part, cet acide est complètement dissocié dans l'eau ou dans un solvant aqueux et la variation de conductibilité du milieu est proportionnelle à sa concentration.

Les conditions requises pour suivre la cinétique par conductimétrie sont parfaitement remplies. Cette technique sera donc utilisée pour contrôler les résultats des mesures calorimétriques.

Protocole expérimental

Afin de réaliser le mélange de nos réactifs dans les conditions imposées par la microcalorimétrie nous avons préparé une solution de chloroformiate d'éthyle dans un solvant anhydre : le dioxanne. Après mélange des réactifs, le milieu réactionnel contient 20% (en volume) de dioxanne.

Un des produits de la solvolysé, le dioxyde de carbone, peut influencer les résultats obtenus par conductimétrie. En milieu chlorhydrique, le gaz carbonique se dégage et la formation de bulles entre les électrodes crée des perturbations nettement perceptibles par enregistrement continu. Pour suivre le déroulement de la réaction sans rencontrer cet inconvénient nous avons opéré sur des solutions très diluées de chlorure d'acide (de l'ordre de 2×10^{-3} M).

Par contre, en microcalorimétrie, nous avons utilisé des solutions de chloroformiate d'éthyle dans le dioxanne dont la concentration est de l'ordre de 2×10^{-2} M. Le départ de bulles de dioxyde de carbone de la solution ne pouvant produire qu'un effet négligeable sur le débit thermique enregistré n'affecte pas les résultats thermocinétiques.

Les autres produits de la réaction (éthanol et acide chlorhydrique) se trouvent en quantité trop faible dans le milieu pour réagir l'un sur l'autre de manière sensible. On peut donc, dans les conditions de l'expérience, écarter l'estérification comme effet perturbateur de la réaction.

Purification des produits et préparation des solutions

Le chloroformiate d'éthyle est un produit R.P. Prolabo. Il est distillé à pression normale (éb. = 95°C). Le distillat est prélevé dans un intervalle de température de 0.1 degré.

Les solutions de chloroformiate d'éthyle sont dosées, après hydrolyse, par potentiométrie.

Le dioxanne, utilisé comme solvant est le produit pur Prolabo. Il est chauffé à reflux pendant 7 à 8 h en présence d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on ajoute des pastilles de soude en excès, on agite le mélange et on le porte de nouveau à reflux pendant 7 h. Il y a séparation en deux phases. On retire la phase aqueuse. Le reste de la solution, séché sur CaCl_2 est mis à reflux pendant 24 h en présence de sodium métallique. Le produit final est alors distillé. On recueille la fraction passant entre 100 et 102°C sous 760 mm.

L'eau est bidistillée et bouillie avant utilisation pour en chasser le CO_2 . Elle est ensuite conservée dans des flacons de verre avec barbotage d'azote.

Résultats

Les courbes obtenues à l'aide des dispositifs expérimentaux précédemment décrits sont exploitées à l'aide des équations établies antérieurement¹.

La cinétique correspond parfaitement au modèle mathématique proposé pour une réaction du premier ordre. Les Tableaux 1 et 2 rassemblent quelques uns des résultats obtenus pour l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle que nous avons réalisée dans différentes conditions (température, solvant).

Influence de la température

Nous avons étudié l'influence de la température sur la vitesse de la réaction afin de déterminer la valeur de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence.

Le graphe représentant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue de la réaction (Fig. 1) montre que l'expression d'Arrhenius est correctement suivie dans le domaine étudié (20 à 35°C).

La pente de la droite obtenue, après ajustement par la méthode des moindres carrés, conduit à l'énergie d'activation E^\ddagger que nous avons trouvée égale à $(16,2 \pm 0,3)$ kcal mol⁻¹.

TABLEAU 1

HYDROLYSE DU CHLOROFORMIATE D'ÉTHYLE À 25°C

<i>Solvant</i> <i>eau-dioxanne</i>	<i>Conductimétrie</i>	<i>Calorimétrie</i>	
<i>Teneur en dioxanne</i>	<i>k/(h⁻¹)</i>	<i>k/(h⁻¹)</i>	<i>ΔH/(kcal mol⁻¹)</i>
200 cm ³ l ⁻¹	0.964 ± 0.001	0.975 ± 0.010	-23.188 ± 0.383
	0.999 ± 0.003	0.985 ± 0.011	-24.454 ± 0.441
	1.000 ± 0.010	0.982 ± 0.008	-23.534 ± 0.392
	0.958 ± 0.007		
280 cm ³ l ⁻¹	0.806 ± 0.002	0.791 ± 0.005	-23.840 ± 0.210
	0.837 ± 0.007	0.810 ± 0.010	-22.785 ± 0.396
	0.804 ± 0.010	0.791 ± 0.005	-22.757 ± 0.200
		0.810 ± 0.010	-23.870 ± 0.415
360 cm ³ l ⁻¹	0.584 ± 0.004	0.627 ± 0.015	-23.538 ± 0.634
	0.616 ± 0.003	0.622 ± 0.002	-23.250 ± 0.091
	0.639 ± 0.040	0.630 ± 0.008	-23.743 ± 0.417
440 cm ³ l ⁻¹	0.442 ± 0.003	0.451 ± 0.002	-22.540 ± 0.067
	0.473 ± 0.002	0.469 ± 0.003	-22.381 ± 0.103
	0.458 ± 0.003	0.466 ± 0.002	-23.421 ± 0.066

TABLEAU 2

HYDROLYSE DU CHLOROFORMIATE D'ÉTHYLE DANS LE MÉLANGE
EAU-DIOXANNE (200 cm³ DIOXANNE l⁻¹)

<i>Température (°C)</i>	<i>k/(h⁻¹)</i>
20	0.639 ± 0.001
	0.644 ± 0.004
25	0.964 ± 0.001
	0.999 ± 0.003
	1.000 ± 0.010
	0.958 ± 0.007
30	1.614 ± 0.013
	1.625 ± 0.012
35	2.42 ± 0.01
	2.50 ± 0.01

Les valeurs numériques contenues dans les tableaux constituent les résultats fournis directement par le calculateur. Tous les chiffres donnés ne sont donc pas significatifs.

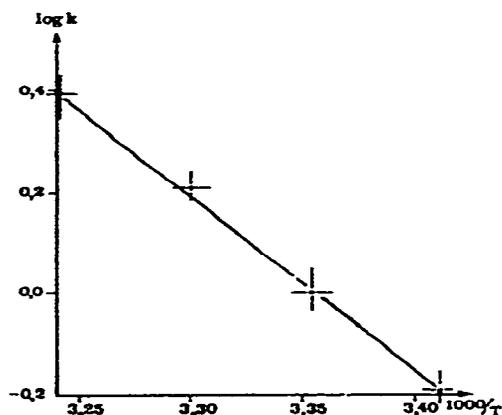


Fig. 1. Graphe du logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue de la réaction.

L'ordonnée à l'origine ($\log A = 10,2$) donne la valeur du facteur préexponentiel A , soit $A = 1,5 \times 10^{10}$.

La théorie du complexe activé permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques suivantes : $\Delta S_0^\ddagger = (-30,0 \pm 0,4)$ cal degré⁻¹; $\Delta H_0^\ddagger = (15,6 \pm 0,3)$ kcal mol⁻¹; $\Delta G_0^\ddagger = (24,6 \pm 0,5)$ kcal mol⁻¹.

Influence de la constante diélectrique du solvant

L'application de la théorie de Laidler et Eyring¹¹, développée pour les réactions entre un ion et une molécule dipolaire ou entre deux molécules, devrait nous permettre d'obtenir une droite en portant $\log k$ en fonction de l'inverse de la constante diélectrique D du milieu ou en fonction du rapport $(D-1)/(2D+1)$.

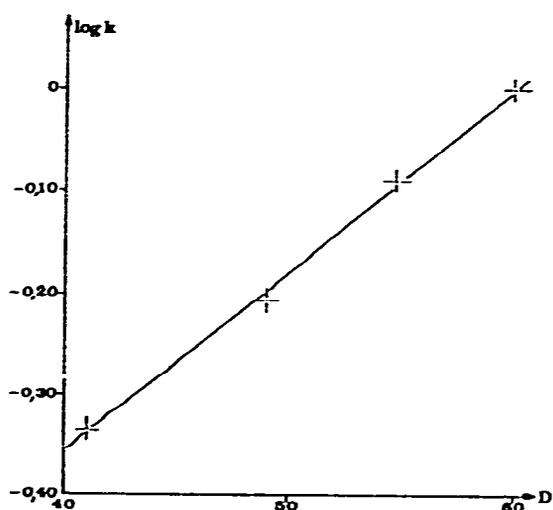


Fig. 2. Graphe du logarithme de la constante de vitesse en fonction de la constante diélectrique.

Nous avons réalisé des mesures dans des milieux divers en ajoutant la solution de chloroformiate d'éthyle dans le dioxanne à des mélanges dioxanne-eau en proportions variées. Dans le cas présent, la relation proposée n'est pas vérifiée. Par contre, nous remarquons avec Tommila *et al.*¹² une meilleure linéarité pour le tracé de $\log k$ en fonction de la constante diélectrique D (Fig. 2), ce qui semble prouver que le point de vue électrostatique seul ne décrit pas les variations de constante de vitesse, mais que les interactions spécifiques soluté-solvant jouent un rôle important.

Influence de la teneur en eau du solvant

La décroissance de la vitesse de la réaction avec la diminution de la teneur en eau du solvant est assez caractéristique. Si n molécules d'eau participent à la réaction, l'équation de la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k'(\text{H}_2\text{O})^n(a-x) = k(a-x)$$

où k est la constante de vitesse mesurée.

Puisque la concentration en eau demeure pratiquement constante au cours de la réaction, nous pouvons écrire :

$$k = k'(\text{H}_2\text{O})^n$$

Soit $\log k = \log k' + n \log (\text{H}_2\text{O})$

ou encore $\log k = C^{te} + n \log (\text{H}_2\text{O})$

Si cette hypothèse est correcte, le nombre de molécules d'eau participant à la réaction est donné par la pente de la droite obtenue en portant $\log k$ en fonction du logarithme de la concentration en eau du solvant mixte. Des études de ce type ont été réalisées par Kappana¹⁴ en 1932 et, plus récemment, par Tommila *et al.*^{15,16} et Voipio¹⁷.

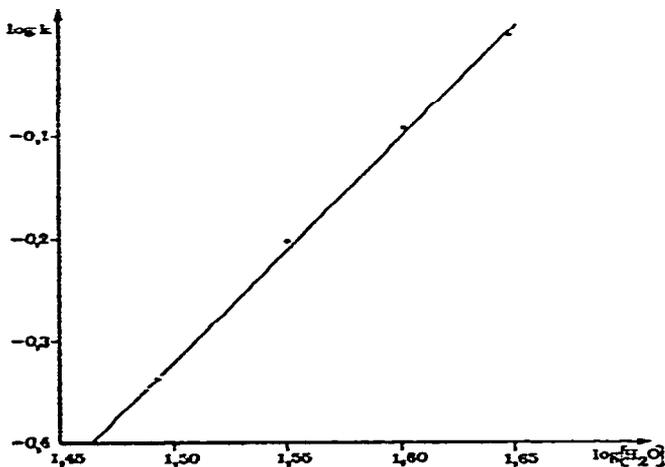


Fig. 3. Graphe du logarithme de la constante de vitesse en fonction du logarithme de la concentration en eau du solvant mixte.

Ces travaux conduisent à des valeurs de n non entières. Si l'on admet que n représente le nombre de molécules d'eau intervenant dans la formation de l'état de transition et de la couche de solvatation, ce résultat est acceptable : il peut y avoir des groupes solvatés liant des nombres de molécules différents, la valeur de n observée en serait la moyenne.

Le tracé de la droite (Fig. 3), obtenu à partir des résultats représentés par le Tableau 1, conduit à $n = 2,2$, ce qui est en bon accord avec les valeurs généralement trouvées (2,3–2,4) pour des réactions du même type dans différents mélanges solvants organiques–eau^{1,2-16}.

Discussion des résultats

L'examen des résultats obtenus au cours de cette étude nous amène à faire quelques commentaires.

Les cinétiques de réactions monomoléculaires ou pseudomonomoléculaires sont suivies avec facilité par microcalorimétrie. Dans le cas de l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle, les valeurs des différentes constantes de vitesse sont obtenues avec une excellente précision. L'écart type est généralement inférieur à 1% (Tableau 1).

Les résultats de l'étude conductimétrique sont moins précis que ceux de l'étude thermocinétique. Aux causes d'erreurs habituellement rencontrées en cinétique, s'ajoutent de faibles perturbations dues à la présence de bulles de dioxyde de carbone dans la solution. Cet effet ne se fait pas sentir en calorimétrie.

Par contre, les valeurs obtenues pour l'accroissement d'enthalpie de la réaction sont plus dispersées. La principale erreur est, dans ce cas, celle commise sur la détermination de la concentration de la solution de chloroformiate d'éthyle (précision 2 à 3%).

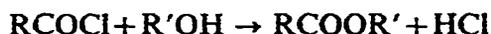
L'étude cinétique, réalisée dans différents mélanges eau–dioxanne, nous montre que la constante de vitesse décroît au fur et à mesure que la teneur en eau diminue.

Dans un travail précédent¹ nous avons vu que la décroissance de la constante de vitesse pouvait être justifiée par une solvatation plus grande des molécules réagissantes, provoquant une diminution d'entropie de la réaction. Dans le cas de l'hydrolyse du chloroformiate d'éthyle, on peut supposer une interaction entre le soluté et le dioxanne qui croît avec l'augmentation de la teneur en dioxanne du mélange solvant. Cette hypothèse peut également justifier le fait que la théorie de Laidler et Eyring¹¹, fondée uniquement sur des interactions électrostatiques entre ions et molécules dipolaires ou entre deux molécules dipolaires, ne soit pas vérifiée.

Étant donné les valeurs obtenues pour l'entropie d'activation et le nombre de molécules d'eau intervenant au cours de la réaction, il y a de fortes chances pour que le mécanisme soit du type SN_2 . Il est en effet généralement admis^{5,16} que la pente de la droite, figurant le tracé du logarithme de la constante de vitesse en fonction du logarithme de la concentration en eau du solvant, prend une valeur comprise entre 6 et 7 pour les réactions du type SN_1 et une valeur beaucoup plus faible, comprise entre 2 et 3, pour les réactions du type SN_2 .

ÉTHANOLYSE DU CHLORURE DE BENZOYLE

Les chlorures d'acide réagissent sur les solvants hydroxyliques suivant le schéma général



De nombreux exemples sont cités et les auteurs¹⁸⁻²³ ont conclu que la réaction est complète et procède d'un mécanisme du type SN.

S'intéressant au rôle du solvant sur le déroulement et sur la vitesse d'une réaction chimique, de nombreux chercheurs ont réalisé leurs expériences dans des solvants différents et, principalement, dans des solvants mixtes. Généralement, l'alcoolyse des chlorures d'acide a été préférée à l'hydrolyse étant donné que peu de solvants organiques sont miscibles à l'eau et que, par ailleurs, peu de chlorures d'acide sont solubles dans l'eau. Un alcool est plus facilement associé à un solvant organique que l'eau.

La plupart des travaux ont été réalisés par titrimétrie ou par conductimétrie.

La solution de chlorure d'acide dans un solvant organique a généralement une conductibilité extrêmement faible. L'addition d'un alcool, entraînant la formation d'acide chlorhydrique, modifie la conductibilité de la solution de façon très appréciable. Toutefois, l'acide chlorhydrique n'est pas complètement dissocié dans le milieu considéré et les auteurs³ sont alors placés dans le cas défavorable des électrolytes faibles. Ils ont pourtant conservé cette technique et procédé à un étalonnage en réalisant 4 ou 5 dilutions à partir de la solution finale où les produits ont complètement réagi. La mesure de la conductibilité de ces mélanges intermédiaires leur fournit le moyen d'atteindre la constante de vitesse de la réaction.

Cette méthode est, à notre avis, source d'erreurs nombreuses et importantes. Elle ne peut conduire qu'à un résultat imprécis.

Nous avons, pour notre part, procédé à l'étude thermocinétique de cette réaction dans les conditions déjà indiquées en mélangeant 2 cm³ de solution de chlorure de benzoyle (≈ 0.1 M) dans du dioxanne à 8 cm³ d'éthanol.

Purification des produits et préparation des solutions

Le chlorure de benzoyle est un produit pur Prolabo. Il est distillé sous pression réduite (éb. = 70°C sous 10 mm Hg).

Les solutions de chlorure de benzoyle sont, comme celles de chloroformiate d'éthyle, dosées, après hydrolyse, par potentiométrie.

L'éthanol utilisé comme réactif est l'alcool absolu du commerce purifié suivant la méthode de Lund et Bjerrum²⁴. Il est conservé sur tamis moléculaire 3 Å dans un flacon rodé.

Résultats

Les thermogrammes exploités à l'aide des équations correspondant aux cinétiques du premier ordre nous ont donné les résultats rassemblés Tableau 3, avec pour valeur moyenne : $k = (2,10 \pm 0,02 \text{ h}^{-1})$ et $\Delta H (= -19,5 \pm 0,2) \text{ kcal mol}^{-1}$.

TABLEAU 3

ÉTHANOLYSE DU CHLORURE DE BENZOYLE À 25°C

Solvant éthanol-dioxane, 80/20 vol.

Essai No.	$k/(h^{-1})$	$\Delta H/(kcal\ mol^{-1})$
1	$2,127 \pm 0,007$	$-19,142 \pm 0,113$
2	$2,105 \pm 0,008$	$-19,881 \pm 0,139$
3	$2,128 \pm 0,017$	$-19,553 \pm 0,278$

CONCLUSION

Les quelques exemples de réactions dont nous avons réalisé l'étude thermo-cinétique ont été choisis de manière à contrôler la validité de la méthode proposée ainsi que l'exactitude des hypothèses formulées et des équations établies dans le cas de cinétiques lentes et à montrer que la microcalorimétrie est susceptible de remplacer la plupart des techniques de mesures physiques lorsque les conditions opératoires ne sont pas favorables à une application aisée de ces techniques.

Les résultats expérimentaux présentés prouvent que ces buts ont été atteints.

Pour juger de la généralité de cette méthode, il convient maintenant de vérifier ses possibilités d'application au cas de réactions plus complexes (réactions successives ou compétitives).

Par ailleurs, nous développons actuellement une méthode d'exploitation des thermogrammes permettant d'étendre le domaine d'application à des réactions rapides.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Zahra, *Thèse Sciences*, Marseille, 1972;
C. Zahra, L. Lagarde et R. Romanetti, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 145;
C. Zahra et R. Romanetti, *Thermochim. Acta*, 9 (1974) 000.
- 2 M. L. Bender, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 53.
- 3 A. Kivinen, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A2*, (1961) 108.
- 4 R. F. Hudson, *Chimia*, 15 (1961) 394.
- 5 D. P. N. Satchell, *Quart. Rev.*, 17 (1963) 160.
- 6 S. L. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 1481; *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3819.
- 7 C. Faurholt et J. C. Gjaldbaeck, *Dansk Tidsskr. Farm.*, 19 (1945) 255.
- 8 I. Levin, L. A. Pohoryles, S. Sarel et V. Usieli, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3949.
- 9 E. W. Grunden et R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3748.
- 10 R. F. Hudson et M. Green, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1055.
- 11 K. J. Laidler et H. Eyring, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 39 (1940) 303.
- 12 E. Tommila, E. Paakala, U. K. Virtanen, A. Erva et S. Varila, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A2*, (1959) 91.
- 13 R. F. Hudson et B. Saville, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4114.
- 14 A. N. Kappana, *Z. Phys. Chem., A*, 158 (1932) 355.
- 15 E. Tommila, *Acta Chem. Scand.*, 9 (1955) 975.
- 16 E. Tommila, M. Tillikainen et A. Voipio, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A2*, (1955) 65.
- 17 A. Voipio, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A2*, (1959) 92.

- 18 G. Berger et S. C. J. Olivier, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 46 (1927) 516.
- 19 J. F. Norris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50 (1928) 1813; 57 (1935) 1415; 61 (1939) 1418.
- 20 A. A. Ashdown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 268.
- 21 G. E. K. Branch et A. C. Nixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2499.
- 22 R. Leimu, *Ann. Univ. Turku.. Ser. A4*, no. 3 (1935).
- 23 E. Tommila, A. Nurro, R. Muren, S. Merenheimo et E. Vuorinen, *Suom. Kemistilehti B*, 32 (1959) 115.
- 24 H. Lund et J. Bjerrum, *Ber.*, 64 (1931) 210.