

## THERMODYNAMIQUE DE COMPOSES AZOTES. VIII. ETUDE THERMOCHIMIQUE DE LA DIETHANOLAMINE ET DE LA TRIETHANOLAMINE ET DE LA REACTION DE REDUCTION DE L'EAU PAR CELLE-CI

CHRISTOS MINADAKIS et RAPHAËL SABBAH \*

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 13003 Marseille (France)

(Reçu le 6 novembre 1981)

### ABSTRACT

The enthalpies of combustion of diethanolamine (DEA) and triethanolamine (TEA) in the condensed state were determined by means of a rotary bomb isoperibol calorimeter. We found:

$$\text{DEA: } \Delta H_c^0(\text{c. } 298.15 \text{ K}) = -2652.3 \pm 2.5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{TEA: } \Delta H_c^0(\text{c. } 298.15 \text{ K}) = -3840.6 \pm 1.5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

The enthalpies of sublimation or vaporization of these two substances were obtained by calorimetry. We found:

$$\text{DEA: } \Delta H_{\text{sub}}^0(298.15 \text{ K}) = 96.7 \pm 1.2 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{TEA: } \Delta H_{\text{vap}}^0(298.15 \text{ K}) = 105.9 \pm 2.2 \text{ kJ mole}^{-1}$$

The experimental enthalpy of atomization for these two molecules is in excellent agreement with the calculated value derived from the energetical contributions, previously obtained in the laboratory. In another connection the enthalpy of reduction reaction of water by triethanolamine could be determined. It is endothermic, which allows it to be considered among the reactions which could possibly be used for chemical storage of solar energy.

### RESUME

Les enthalpies de combustion à l'état condensé de la diéthanolamine (DEA) et de la triéthanolamine (TEA) ont été déterminées à l'aide d'un calorimètre isopéribolique à bombe rotative. Nous trouvons:

$$\text{DEA: } \Delta H_c^0(\text{c. } 298,15 \text{ K}) = -2652,3 \pm 2,5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{TEA: } \Delta H_c^0(\text{c. } 298,15 \text{ K}) = -3840,6 \pm 1,5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

Les enthalpies de sublimation ou vaporisation des deux substances qui nous intéressent ont été obtenues par calorimétrie. Nous trouvons:

$$\text{DEA: } \Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = 96,7 \pm 1,2 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$\text{TEA: } \Delta H_{\text{vap}}^0(298,15 \text{ K}) = 105,9 \pm 2,2 \text{ kJ mole}^{-1}$$

L'enthalpie d'atomisation expérimentale des deux molécules est en excellent accord avec la valeur calculée à partir des contributions énergétiques trouvées précédemment au laboratoire. Par ailleurs, il a été

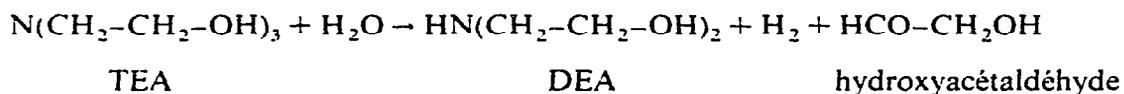
\* A qui les demandes de tirés-à-part doivent être adressées.

possible de déterminer l'enthalpie de la réaction de réduction de l'eau par la triéthanolamine. Celle-ci est endothermique, ce qui permet de la retenir parmi les réactions pouvant être utilisées dans le stockage chimique de l'énergie solaire.

## INTRODUCTION

Le manque de données énergétiques, dans la littérature, concernant la diéthanolamine (DEA) et la triéthanolamine (TEA) nous a incités à les inscrire à notre programme de recherche visant l'étude thermodynamique des substances azotées dans le but de dégager le lien entre grandeurs énergétiques et structure des molécules. Ceci nécessite la connaissance de leurs enthalpies de formation à l'état gazeux. Nous les avons obtenues en étudiant les deux composés qui nous intéressent essentiellement par calorimétries de combustion et de sublimation ou vaporisation.

Sur le plan pratique, ce travail aura aussi permis d'apporter une contribution aux recherches actuellement entreprises dans le cadre du stockage chimique de l'énergie solaire. En effet, la réduction de l'eau par la TEA, qui s'écrit selon la réf. 1:



utilisant, comme on le voit, deux substances peu coûteuses et fort abondantes, devrait convenir si elle était endothermique [2]. L'énergie nécessaire à la réaliser serait empruntée au soleil; en conséquence, elle est gratuite et disponible. De plus, cette réaction fournit, entre autres, de l'hydrogène qui est, comme on le prévoit, un combustible d'avenir. Ainsi, notre rôle a été de déterminer l'enthalpie de la réaction à 298,15 K. Comme il n'est pas commode de le faire directement, nous l'avons réalisé en ayant recours aux enthalpies de formation des réactifs et des produits pris dans leur état physique à 298,15 K.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Produits*

La TEA est un produit Fluka puriss p.a. dont le degré de pureté de l'échantillon utilisé, portant le numéro 190787, est supérieur à 99% (teneur en eau inférieure à 0,2%). Des essais de distillation sous vide à 493 K ont montré qu'on n'améliorait pas, par cette technique, la pureté de cette substance de façon sensible (tests effectués par analyse thermique). Par ailleurs, étant très hygroscopique, nous avons placé une certaine quantité de tamis moléculaire au fond du flacon et avons stocké la TEA, liquide à température ambiante, à l'intérieur d'une boîte à gants dont le degré hygrométrique était maintenu à 0,15 par l'intermédiaire de pentaoxyde diphosphorique. Ajoutons que tous les prélèvements ont été effectués à l'intérieur de cette boîte à gants.

La DEA est un produit Fluka puriss p.a. dont le degré de pureté est supérieur à 99% (teneur en eau inférieure à 0,3%). Comme la substance pure fond aux environs de 301 K [3], nous l'avons conservée au réfrigérateur.

L'oxygène (qualité N45), utilisé dans nos expériences de combustion, est un produit Air-Liquide.

Les concentrations d'acides nitrique et nitreux ont été déterminées par acidimétrie à partir d'une solution titrée de soude (produit Riedel de Haën, de pureté supérieure à 99%) préparée et maintenue à l'abri du  $\text{CO}_2$ . Quant aux teneurs en acide nitreux, qui sont négligeables, elles ont été mises en évidence par le réactif de Griess et dosées colorimétriquement.

### *Appareillage et techniques*

#### *Calorimétrie de combustion*

La combustion des produits se fait dans un calorimètre isopéribolique à bombe rotative. Nos mesures ont été effectuées en utilisant l'appareillage et la technique décrite dans la réf. 4. Le volume interne de la bombe est de  $350,6 \text{ cm}^3$ . La mise à feu des pastilles est faite à l'aide de coton dont l'énergie de combustion, mesurée au laboratoire, a pour valeur  $-16,502 \pm 0,041 \text{ kJ g}^{-1}$ .

Comme nous l'avons déjà dit, la TEA et la DEA sont des substances hygroscopiques. La première est liquide à 298,15 K et la seconde est un solide près de son point de fusion. L'exactitude et la reproductibilité que nous souhaitions avoir sur nos résultats, nous ont obligés à rechercher un moyen pratique et efficace pour éviter la contamination des échantillons par la vapeur d'eau de l'atmosphère au moment des pesées. Des recherches bibliographiques nous ont, dans un premier temps, orientés vers les sachets en polyéthylène [5]. Des essais préliminaires nous ont montré la nécessité d'utiliser des épaisseurs de 1 mm si l'on voulait se mettre totalement à l'abri de cette vapeur d'eau. Aussi, nous sommes-nous servis de tube de polyéthylène de cette épaisseur et de 10 mm de diamètre à partir duquel ont été confectionnés des containers d'environ 10 mm de hauteur. Après avoir soudé au chalumeau à air chaud l'une des extrémités des containers, ceux-ci sont placés dans la boîte à gants et remplis de substance. Les containers sont alors coiffés d'un tube de verre, effilé à son extrémité libre, avant leur sortie de la boîte à gants pour être soudés à leur autre extrémité.

La détermination des fonctions thermodynamiques à l'état standard ainsi que celle des masses réelles des produits utilisés nécessitent la connaissance de certaines grandeurs thermodynamiques que nous avons empruntées à la littérature ou estimées. Seule la valeur de la capacité thermique de la TEA a été mesurée au laboratoire en utilisant un calorimètre CRMT.

Le mode opératoire ainsi que le procédé de calcul des fonctions thermodynamiques [ $\Delta U_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta H_c^0(c, 298,15 \text{ K})$ ,  $\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ ] ont été indiqués dans la réf. 6.

#### *Calorimétrie de sublimation*

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation ou

TABLEAU I  
 Grandeurs auxiliaires des substances utilisées<sup>a</sup>

Substance	Formule brute	M (g)	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$-\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ (J g <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> )	$C_p$ (JK <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
Acide benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,1232	1,320 [9]	0,01163 [9]	1,209 [9]
Coton	CH <sub>1,774</sub> O <sub>0,487</sub>	27,9910	1,5 [9]	0,029 [9]	1,7 [9]
Polyéthylène	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	14,0268 <sup>b</sup>	0,92 [10]	0,0056 [10]	2,22 [10]
Diéthanolamine	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	105,1364	1,097 [11]	(0,013)	(1,3)
Triéthanolamine	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N	149,1894	1,124 [11]	(0,025)	2,61

<sup>a</sup> Les masses molaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1979 [12]. Les valeurs dans les parenthèses sont estimées.

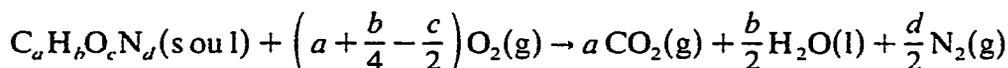
<sup>b</sup> Valeur de chaînon CH<sub>2</sub>.

la vaporisation de chaque substance, nous avons utilisé un calorimètre Tian-Calvet associé à une cellule d'effusion. L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits précédemment [4,7,8]. La sensibilité du système détecteur est de  $0,4 \mu\text{V mm}^{-1}$ .

### Résultats

#### Enthalpies de combustion

Nous consignons dans le Tableau 1 les grandeurs auxiliaires des substances nécessaires au calcul de l'énergie de combustion  $\Delta U_c^0$  (c, 298,15 K) de la réaction idéale suivante:



Les containers décrits ci-dessus avaient une masse moyenne de 0,57 g. Leur combustion entraînait une élévation de température du système calorimétrique  $\Delta T$  de 1,75 K environ. Une fois rempli d'environ 0,5 g de TEA ou de DEA, la combustion de l'ensemble (polyéthylène + substance) élevait la température précédente de près de 3 K.

Afin d'obtenir des résultats cohérents, il est recommandé de déterminer l'équivalent énergétique du calorimètre ( $U_{\text{calor}}$ ) et de faire ensuite les mesures de l'énergie de combustion des substances qui nous intéressent dans les mêmes conditions parmi lesquelles  $\Delta T$  joue un rôle important. Aussi, nous a-t-il fallu déterminer deux valeurs de  $U_{\text{calor}}$  (298,15 K). La première, obtenue à partir de neuf combustions d'environ 1 g d'acide benzoïque par essai [échantillon 39 i du NBS,  $\Delta U_c^0$  (c, 298,15 K) =  $-26.414 \pm 0,003 \text{ kJ g}^{-1}$ ], est égale à  $15081,8 \pm 1,1 \text{ J K}^{-1}$ . La seconde, déduite de quatre combustions d'environ 1,7 g d'acide, est égale à  $15120,3 \pm 1,3 \text{ J K}^{-1}$ .

La combustion du polyéthylène, de la DEA et de la TEA n'a posé aucun problème, ces trois substances brûlant bien dans l'oxygène. A l'aide des tubes de Dräger, nous avons vérifié l'absence d'oxyde de carbone et de vapeurs nitreuses ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) dans les gaz issus de la combustion.

TABLEAU 2

Combustion du polyéthylène à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	$\Delta T$ (K)	$-\Delta U_{\text{IBP}}$ (J)	$-w_1$ (J)	$w_2$ (J)	$-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K})$ ( $\text{J g}^{-1}$ )
0,571116	0,001427	3,912071	1,75163	26511	24	19	46345,6
0,570679	0,001475	3,912035	1,75061	26496	24	19	46352,7
0,573178	0,001647	3,912038	1,75734	26597	27	19	46323,2
0,573224	0,001589	3,911977	1,75889	26621	26	19	46362,0
0,567942	0,001713	3,911956	1,74238	26371	28	19	46350,0

$$-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (46346,7 \pm 6,5) \text{ J g}^{-1}$$

TABLEAU 3

Combustion de la diéthanolamine à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{polyéth})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	$\Delta T$ (K)	$n_r(\text{HNO}_3)$ (mole $\times 10^{-4}$ )	$-\Delta U_{\text{exp}}$ (J)	$-w_1$ (J)	$w_2$ (J)	$-\Delta U_c^0$ (c, 298,15 K) (kJ mole $^{-1}$ )
0,839828	0,675663	0,001573	3,911934	3,45875	7,6	52494	31341	88	2637,16
0,442122	0,486292	0,001592	3,911902	2,22725	5,0	33798	22564	56	2658,18
0,486566	0,559608	0,001505	3,911899	2,52355	5,7	38296	25961	63	2651,60
0,563953	0,609976	0,001344	3,905562	2,80440	6,0	42559	28292	69	2646,84
0,460261	0,696318	0,001430	3,905630	2,89600	5,2	43950	32296	65	2647,20
0,400349	0,711373	0,001586	3,905688	2,84284	4,5	43143	32996	60	2648,79
0,373207	0,621898	0,001470	3,905669	2,52551	4,3	38325	28847	55	2654,60
$-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (2649,2 \pm 2,6) \text{ kJ mole}^{-1}$									
$-\Delta H_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (2652,3 \pm 2,6) \text{ kJ mole}^{-1}$									
$-\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (493,8 \pm 2,6) \text{ kJ mole}^{-1}$									

TABLEAU 4

Combustion de la triéthanolamine à 298,15 K

$m(\text{sub})$ (g)	$m(\text{polyéth})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{PI})$ (g)	$\Delta T$ (K)	$\eta_r(\text{HNO}_3)$ ( $\text{mole} \times 10^{-4}$ )	$-\Delta U_{\text{IMP}}$ (J)	$-w_1$ (J)	$w_2$ (J)	$-\Delta U_c^0$ (c, 298,15 K) (kJ mole $^{-1}$ )
0,573193	0,801563	0,001813	3,905656	3,42441	4,8	51973	37180	71	3832,08
0,588341	0,719515	0,001625	3,905744	3,19861	5,1	48546	33374	69	3829,47
0,570136	0,638959	0,001565	3,905461	2,92259	4,7	44355	29639	64	3833,98
0,572184	0,737142	0,001635	3,905488	3,22794	4,8	48990	34191	68	3840,99
0,522192	0,656185	0,001581	3,905487	2,89620	4,4	43954	30438	61	3843,96
0,515952	0,662944	0,001545	3,905465	2,90466	4,7	44082	30751	63	3836,66
0,511616	0,671777	0,001477	3,905530	2,92414	4,4	44378	31159	62	3836,78
0,516802	0,697203	0,001561	3,905520	3,01035	4,4	45687	32339	63	3835,21
0,520724	0,657312	0,001441	3,905601	2,88553	4,5	43944	30488	62	3837,40

 $-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (3836,3 \pm 1,5) \text{ kJ mole}^{-1}$ . $-\Delta H_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (3840,6 \pm 1,5) \text{ kJ mole}^{-1}$ . $-\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = (664,2 \pm 1,5) \text{ kJ mole}^{-1}$ .

Nous rassemblons dans les Tableaux 2, 3 et 4 les résultats obtenus dans le cas du polyéthylène, de la DEA et de la TEA. Dans ces Tableaux,  $w_1$  représente l'énergie de combustion du coton et du polyéthylène,  $w_2$  représente les corrections pour passer à l'état standard,  $\Delta U_{IBP}$  représente la variation de l'énergie interne de la bombe et de son contenu,  $n_f$  ( $\text{HNO}_3$ ) est le nombre de mole d'acide nitrique formé après la combustion,  $m(\text{Pt})$  est la masse de platine (fil + creuset),  $\Delta T$  est la variation de la température du système calorimétrique.

En ce qui concerne le polyéthylène, des chercheurs avant nous [13] ont montré que la valeur de l'énergie de combustion dépend de l'échantillon utilisé, ce qui nous paraît fort normal. Comparée aux valeurs de la littérature [5,13,14], la nôtre leur est très compatible. Quant à la DEA et à la TEA, et comme nous l'avons déjà dit, nous n'avons trouvé aucune valeur de  $\Delta H_c^0$ (c. 298,15 K) dans la littérature.

#### *Enthalpie de sublimation ou de vaporisation*

La TEA a une faible pression de vapeur saturante à 298,15 K. Il nous a donc fallu l'étudier à plus haute température. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 5. La valeur de  $\Delta H_{\text{vap}}^0$  (298,15 K) a été obtenue, comme indiqué dans le réf. 15, par un calcul de régression linéaire basé sur la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de  $\Delta H_{\text{vap}}(T) = f(T)$

En ce qui concerne la DEA, son point de fusion étant voisin de 298,15 K, des fusions partielles étaient à craindre si l'on opérait à cette température du fait que l'échantillon séjourne dans le calorimètre près de 5 h avant le début de l'expérience et que celle-ci dure environ 6 h. Aussi, afin d'éviter des erreurs possibles sur la valeur de l'enthalpie de sublimation, avons-nous opéré à 302,64 K. A partir de six essais, nous tirons  $\Delta H_{\text{vap}}(302,64 \text{ K}) = 76,4 \pm 1,2 \text{ kJ mole}^{-1}$ . Pour déterminer  $\Delta H_{\text{sub}}(298,15 \text{ K})$ , on écrit:

$$\Delta H_{\text{sub}}(298,15 \text{ K}) = C_p(s) \Delta T_1 + \Delta H_{\text{fus}}(T_{\text{fus}}) + C_p(l) \Delta T_2 \\ + \Delta H_{\text{vap}}(302,64 \text{ K}) + C_p(g) \Delta T_3$$

puis on calcule les différents termes du second membre de cette égalité dans laquelle  $C_p(s)$ ,  $C_p(l)$  et  $C_p(g)$  représentent les capacités thermiques en  $\text{kJ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  des phases solide, liquide et gazeuse,  $\Delta T_1 = T_{\text{fus}} - 298,15 \text{ K}$ ,  $\Delta T_2 = 302,64 - T_{\text{fus}}$  et  $\Delta T_3 = 298,15 - 302,64 = -4,49 \text{ K}$ . Les termes  $C_p(s) \Delta T_1$ ,  $C_p(l) \Delta T_2$  et  $C_p(g) \Delta T_3$  sont

TABLEAU 5

Vaporisation de la triéthanolamine

$T$ (K)	Nombre d'essais	$m$ (moyenne) (mg)	$S/m$ (moyenne) ( $\text{mm}^2 \text{ mg}^{-1}$ )	$\Delta H_{\text{sub}}(T)$ ( $\text{kJ mole}^{-1}$ )	$\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ ( $\text{kJ mole}^{-1}$ )
329,35	5	22,05	518,4	$95,9 \pm 1,2$	
335,23	5	40,78	503,0	$94,1 \pm 0,9$	$105,9 \pm 2,2$
340,26	5	46,17	488,8	$92,4 \pm 1,1$	

négligeables devant  $\Delta H_{\text{fus}}(T_{\text{fus}}) + \Delta H_{\text{vap}}(302,64 \text{ K})$ . Ainsi, connaissant  $\Delta H_{\text{vap}}(302,64 \text{ K})$ , pour déterminer  $\Delta H_{\text{sub}}(298,15 \text{ K}) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$  à cause de la faible valeur de la pression de vapeur saturante de cette molécule à cette température, avons-nous mesuré au calorimètre CRMT l'enthalpie de fusion de la DEA. Ce travail qui a consisté, dans un premier temps, à étalonner le système calorimétrique avec un échantillon de biphenyle (Koch Light, puriss, dont le degré de pureté est supérieur ou égal à 99%), nous a conduits à  $\Delta H_{\text{fus}}(T_{\text{fus}}) = 20,32 \pm 0,08 \text{ kJ mole}^{-1}$ . En conséquence,  $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = 96,7 \pm 1,2 \text{ kJ mole}^{-1}$ .

De plus, comme nous l'avons indiqué dans la réf. 7, il est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées 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  $T$ ,  $dm/dt$  la masse de substance effusée par unité de temps (dans le cas de la DEA et de la TEA, celle-ci est respectivement égale à  $7,6 \times 10^{-10} \text{ kg s}^{-1}$  à 302,64 K et à  $6,8 \times 10^{-10} \text{ kg s}^{-1}$  à 329,35 K),  $R$  la constante des gaz parfaits,  $M$  la masse molaire de la substance,  $F$  le facteur de Clausing, et  $a$  l'aire de l'orifice d'effusion ( $12,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ). Nous trouvons pour la TEA  $P_{\text{sat}}(329,35 \text{ K}) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  ( $1 \text{ mm Hg} = 1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$ ) et pour la DEA  $P_{\text{sat}}(302,64 \text{ K}) = 2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ . Enfin, signalons que l'incertitude qui accompagne les différents résultats expérimentaux représente l'écart moyen  $\sigma_m$ .

## DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques, consignées dans le Tableau 6, permet la détermination de plusieurs grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules. Parmi celles-ci, l'enthalpie d'atomisation occupe une place privilégiée. En effet, elle est liée à la transformation: molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental,  $T$ )  $\rightarrow$  atomes (chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental,  $T$ ). Aussi, à partir de l'enthalpie de formation d'une molécule à l'état gazeux (Tableau 6) et de celle des différents constituants, C, H, O et N que l'on emprunte aux tables [16], est-il possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale [6]. Nous trouvons pour celle-ci les valeurs DEA:  $6632,8 \pm 3,0 \text{ kJ mole}^{-1}$ ; TEA:  $9348,5 \pm 3,0 \text{ kJ mole}^{-1}$ .

Par ailleurs, l'enthalpie d'atomisation peut se calculer. Pour le faire, nous avons emprunté à la réf. 17 les valeurs de  $E(\text{C-H}) = 415,88 \text{ kJ mole}^{-1}$  et de  $E(\text{C-C}) = 330,72 \text{ kJ mole}^{-1}$ . Quant à celles de  $E(\text{C-OH})$ ,  $E(\text{C-N})$  et  $E(\text{N-H})$  elles ont été déterminées à partir des molécules d'éthanol, de tri- et de diéthylamine en utilisant les données thermodynamiques permettant ce calcul et qui sont consignées dans la réf. 18. Nous trouvons pour  $E(\text{C-OH})$ ,  $E(\text{C-N})$  et  $E(\text{N-H})$ , respectivement, 815,68, 301,53 et 385,82  $\text{kJ mole}^{-1}$ .

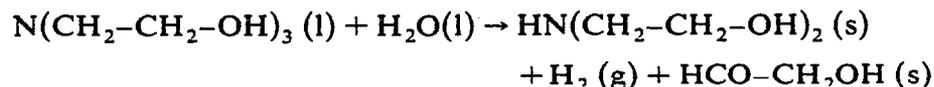
TABLEAU 6

Fonctions thermodynamiques de la diéthanolamine et de la triéthanolamine

Substance	Formule	Etat physique à 298,15 K	$\Delta H_f^0(c, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{app}}^0$ ou $\Delta H_{\text{vap}}^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^0(g, 298,15 \text{ K})$ (kJ mole <sup>-1</sup> )
Diéthanolamine	<chem>HN(CH2CH2OH)2</chem>	s	-493,8 ± 2,6	96,7 ± 1,2	-397,1 ± 2,9
Triéthanolamine	<chem>N(CH2CH2OH)3</chem>	l	-664,2 ± 1,5	105,9 ± 2,2	-558,3 ± 2,7

Avec les différentes valeurs énergétiques précédentes, nous aboutissons à  $\Delta H_{a,calc}^0(298,15\text{ K}) = 6608,7$  et  $9334,4\text{ kJ mole}^{-1}$ , respectivement, pour la DEA et la TEA, valeurs tout à fait compatibles avec l'expérience puisqu'elles en diffèrent de 0,36% dans le premier cas et de 0,15% dans le second.

Pour déterminer l'enthalpie de la réaction de réduction de l'eau par la TEA qui s'écrit



dans laquelle réactifs et produits sont pris dans leur état physique à 298,15 K. il est nécessaire de connaître les enthalpies de formation de chacun d'eux. En effet

$$\Delta H_f^0(298,15\text{ K}) = \Sigma \Delta H_f^0(298,15\text{ K}) [\text{produits}] - \Sigma \Delta H_f^0(298,15\text{ K}) [\text{réactifs}]$$

Comme nous l'avons vu dans la partie expérimentale, l'étude de la TEA et de la DEA nous a posé plusieurs difficultés que nous sommes arrivés à surmonter. Par contre, celles que nous avons rencontrées en abordant, de la même façon, l'étude expérimentale de l'hydroxyacétaldéhyde nécessitent un complément d'étude qui aurait retardé la parution de cet article. Parmi ces difficultés, nous citerons, pour mémoire, la purification de la substance et sa sublimation dans nos conditions opératoires. Conscients que ce retard aurait pénalisé tous ceux qui attendent de savoir si la réaction en question est endothermique [1], nous avons essayé de tourner la difficulté en déterminant, par le calcul, l'enthalpie de formation de l'hydroxyacétaldéhyde, à l'état condensé, et en s'assurant que l'incertitude commise sur la valeur de l'enthalpie de la réaction qui nous intéresse est faible par rapport à celle-ci.

Pour déterminer l'enthalpie de formation à l'état gazeux de l'hydroxyacétaldéhyde  $\Delta H_f^0(\text{g}, 298,15\text{ K})$ , nous avons utilisé la démarche suivante consistant à écrire qu'à 298,15 K

$$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2, \text{g}) = \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, \text{g}) + \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

En empruntant à la réf. 18 les différentes valeurs des termes du second membre de cette égalité, nous trouvons  $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2, \text{g}) = -316,85\text{ kJ mole}^{-1}$ . Notons que cette valeur reste pratiquement constante pour d'autres ensembles tels que ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ).

Pour passer à  $\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15\text{ K})$  qui est égale à  $\Delta H_f^0(\text{g}, 298,15\text{ K}) - \Delta H_{sub}^0(298,15\text{ K})$ , il est indispensable de posséder la valeur de l'enthalpie de sublimation. A notre connaissance, il n'existe, à l'heure actuelle, aucune systématique qui permette son calcul. Par contre, il en existe pour déterminer  $\Delta H_{vap}^0(298,15\text{ K})$  [18]. En admettant que l'hydroxyacétaldéhyde est liquide à 298,15 K et en utilisant les contributions consignées dans la réf. 18, nous aboutissons à  $\Delta H_{vap}^0(298,15\text{ K}) = 54,22\text{ kJ mole}^{-1}$ . Cette valeur est compatible avec celle de  $\Delta H_{sub}^0(298,15\text{ K}) \approx 70\text{ kJ mole}^{-1}$  (puisque à une température donnée l'enthalpie de sublimation est égale à la somme des enthalpies de vaporisation et de fusion). La valeur précédente est obtenue par extrapolation de la courbe moyenne  $\Delta H_{sub}^0(T) = f(T)$ , tracée à partir de deux séries de mesures que nous avons tenté de faire à 325,12 et 329,35 K et pour lesquelles on

avait obtenu  $\Delta H_{\text{sub}}^0(T) = 58,0$  et  $54,5$  kJ mole<sup>-1</sup>. Il s'en suit que  $\Delta H_f^0(\text{c. } 298,15 \text{ K}) \approx -387$  kJ mole<sup>-1</sup> et  $\Delta H_r^0(298,15 \text{ K}) \approx 69$  kJ mole<sup>-1</sup> en prenant pour l'eau  $\Delta H_f^0(\text{l. } 298,15 \text{ K}) = -285,830 \pm 0,042$  kJ mole<sup>-1</sup> [16].

Le fait que la réaction soit endothermique peut-il être discutable? A cette question importante, nous pensons pouvoir répondre par la négative. En effet, l'incertitude qui plane sur  $\Delta H_r^0(298,15 \text{ K})$  vient de  $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$ . En posant celle-ci comme inconnue dans l'équation de  $\Delta H_r^0(298,15 \text{ K})$  donnée ci-dessus, nous aboutissons à  $\Delta H_r^0(298,15 \text{ K}) = (139,4 - x)$  kJ mole<sup>-1</sup>. Ainsi, pour que le signe de  $\Delta H_r^0(298,15 \text{ K})$  soit négatif, il faut que  $x$  soit supérieur à  $139,4$  kJ mole<sup>-1</sup>. A la lumière des résultats acquis au laboratoire par calorimétrie de sublimation et de ceux qui sont consignés dans la littérature, une substance comme l'hydroxyacétaldéhyde ne peut avoir une enthalpie de sublimation aussi élevée à  $298,15 \text{ K}$ . Ainsi  $70$  kJ mole<sup>-1</sup>, valeur proposée pour  $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K})$  et qui diffère de  $\Delta H_{\text{vap}}^0(298,15 \text{ K})$  calculée d'environ  $16$  kJ mole<sup>-1</sup> (compatible avec la valeur d'une enthalpie de fusion de substance organique) paraît raisonnable.

## CONCLUSION

Bien que présentant les difficultés signalées dans le texte, l'étude de la DEA et de la TEA a été faite par calorimétries de combustion et de sublimation ou vaporisation. Elle nous a permis d'obtenir l'enthalpie de formation de ces deux molécules à l'état condensé et gazeux. La première de ces valeurs est intervenue dans l'évaluation de l'enthalpie de la réaction de réduction de l'eau par la TEA qui est endothermique. Quant à la seconde, elle a permis la détermination de l'enthalpie d'atomisation des deux molécules qui nous intéressent, grandeur qui est étroitement liée à leur structure.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Kirch, J.M. Lehn et J.P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) 1345.
- 2 J.R. Bolton, *Science*, 202 (1978) 705.
- 3 S.M. Danov, N.B. Matin, R.V. Efremov et K.K. Slashchinina, *Zh. Fiz. Khim.*, 43 (1969) 733.
- 4 R. Sabbah et C. Minadakis, *Thermochim. Acta*, 43 (1981) 269.
- 5 J.D. Cox, H.A. Gundry, D. Harrop et A.J. Head, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 77.
- 6 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 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 W.D. Good et N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 14 (1969) 102.
- 10 J.D. Cox, H.A. Gundry et A.J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 653.
- 11 I. Duldner, A. Weidenbacker, S. Serban et F. Oancea, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 20 (1969) 649.
- 12 Atomic Weights of the Elements 1979, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 2349.
- 13 H. Mackle et R.G. Mayrick, *J. Sci. Instrum.*, 38 (1961) 218.
- 14 W. Parker, W.V. Steele, W. Stirling et I. Watt, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 795.
- 15 S.N. Ngauv, R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 371.

- 16 Report of the Codata Task Group on Key Values for Thermodynamics 1977, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- 17 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- 18 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, Londres, 1970.