

# ETUDE THERMODYNAMIQUE DE QUELQUES HYDROXY-ALDEHYDES

I. Ciocăzanu\*, Viorica Meltzer, Anca Nicolae et Elena Pincu

**abstract:** Cette publication est consacrée à l'étude par calorimétrie de combustion et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de quelques hydroxy aldehydes. Ainsi on a déterminé les enthalpies de combustion, les enthalpies et les températures de fusion et on a calculé les enthalpies de formation de ces composés en état standard.

## Introduction

Dans le présent travail sont présentés les résultats obtenus par calorimétrie de combustion et par calorimétrie différentielle à balayage, pour trois nouveaux composés organiques obtenus dans le laboratoire de chimie organique de la Faculté de Chimie [1].

La détermination expérimentale de la chaleur de combustion ( $\Delta_c U$ ) dans la bombe calorimétrique adiabatique a permis le calcul de l'enthalpie de combustion ( $\Delta_c H$ ) d'après la relation:

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta v RT \quad (1)$$

ou:  $\Delta v$  représente la variation stoechiométrique des participants, en état gazeuse, dans la réaction de combustion,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  – la température (K).

L'enthalpie de formation  $\Delta_f H$  d'un composé chimique avec la formule générale  $C_a H_b O_c$ , formule valable aussi pour les composés étudiés, a été calculé à partir des enthalpies de combustion, d'après la loi de Hess, par la relation:

$$\Delta_f H = -\Delta_c H + a\Delta_f H_{CO_2(g)} + \frac{b}{2}\Delta_f H_{H_2O(l)} \quad (2)$$

ou:  $\Delta_f H_{CO_2(g)}$  et  $\Delta_f H_{H_2O(l)}$  sont l'enthalpies de formation connues [2] du dioxyde de carbone (g) et d'eau (l).

Par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été déterminées les enthalpies et les températures de fusion.

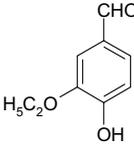
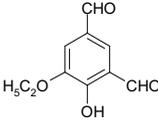
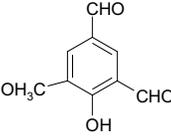
---

\* Chaire de Chimie Physique, Université de Bucarest, 4-12 Bd. Regina Elisabeta, Bucarest, Roumanie

Les grandeurs thermodynamiques déterminées mettent en évidence l'influence des différents substituents sur la stabilité et la réactivité chimique des composés.

La structure des composés chimique étudiés est présentée dans le Tableau 1.

**Tableau 1. Structure des composés étudiés.**

Substancé	Dénomination	Formule moleculaire	Formule structurale
I	Aldehyde 4-hydroxy-5-ethoxy-benzoïque	$C_9H_{10}O_3$	
II	Aldehyde 4-hydroxy-5-ethoxy-isophtalique	$C_{10}H_{10}O_4$	
III	Aldehyde 4-hydroxy-5-methoxy-isophtalique	$C_9H_8O_4$	

## Partie expérimentale

La synthèse et la purification des composés I-III ont été décrites dans la référence [1]. La pureté des substances a été vérifiée par chromatographie et par analyse élémentaire.

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé la calorimétrie de combustion et la calorimétrie différentielle à balayage.

Pour réaliser les expériences par calorimétrie de combustion a été utilisée une bombe calorimétrique adiabatique – Gallenkamp CB 110 – décrite dans autres références [3]. Les effets thermiques et les températures de fusion ont été déterminées avec un calorimètre différentielle à balayage – DSC 2 Perkin-Elmer [4].

## Résultats et discussions

L'équivalent énergétique du calorimètre, ( $U_{cal}$ ), a été déterminé à partir d'une série des combustions d'acide benzoïque – étalon thermochimique – Riedel de Haen AG, Seelze Hannover pour lequel  $\Delta_c U^0 (s; 298.15K) = -(26445 \pm 70) J \cdot g^{-1}$ .

On a obtenu pour l'équivalent énergétique du calorimètre la valeur moyenne  $U_{cal} = (10845 \pm 15) J \cdot K^{-1}$ .

Les enthalpies standard de combustion et de formation pour les trois composés chimique sont consignés dans le Tableau 2.

**Tableau 2. Enthalpies standard de combustion et de formation des composés I-III.**

Substance	Masse molaire (g·mole <sup>-1</sup> )	$-\Delta_c H_m^0 (s; 298.15K)$ (kJ·mole <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H_m^0 (s; 298.15K)$ (kJ·mole <sup>-1</sup> )
I	166.18	4424.6 ± 5.7	- 130.9 ± 5.7
II	194.19	4697.7 ± 8.1	- 159.7 ± 8.1
III	180.16	4173.5 ± 7.3	- 511.5 ± 7.3

Les résultats expérimentaux obtenus sur les enthalpies standard de combustion sont confirmés par les valeurs obtenues en appliquant la méthode des contributions des groupes [5].

Par calorimétrie différentielle à balayage dans un régime de chauffage contrôlé (5 degrés/minute) dans une atmosphère contrôlée d'argon ont été déterminées les enthalpies et les températures de fusion. Les courbes DSC, flux thermique – température, obtenues pour les trois composés ont permis à calculer les enthalpies et températures de fusion. Les résultats obtenus par cette méthode sont consignés dans le Tableau 3.

**Tableau 3. Enthalpies et températures de fusion des composés I-III.**

Substance	$\Delta H_{\text{fusion}}$ (kJ·mole <sup>-1</sup> )	Température de fusion (K)
I	22.53	349.42
II	32.06	384.27
III	25.81	395.50

Les valeurs des grandeurs énergétiques présentées dans les Tableaux 2 et 3 mènent aux conclusions:

- Autant à partir des données de calorimétrie de combustion que de celles de calorimétrie différentielle à balayage il en résulte que le radical méthoxy de la position 5 induire une stabilité de la molécule par rapport du radical ethoxy de la même position (les composés II et III).

Les mêmes conclusions résultent par l'étude des courbes DSC pour les deux composés.

- Le dérivé substitué de l'aldehyde isophtalique (II) est plus stable que le composé substitué avec le même groupement (ethoxy) de l'aldehyde benzoïque (I), d'où la conclusion que le groupement, -CHO, de la position 3 sur le noyau benzenique produit une stabilisation de la molécule. A la même conclusion mènent aussi les courbes DSC pour les deux composés (I et II).
- Pour les substances organique la combustion constitue la seule méthode expérimentale pour déterminer les enthalpies standard de formation.
- Les méthodes thermique présentées ont une grande applicabilité pour la caractérisation thermodynamique des composés chimique.

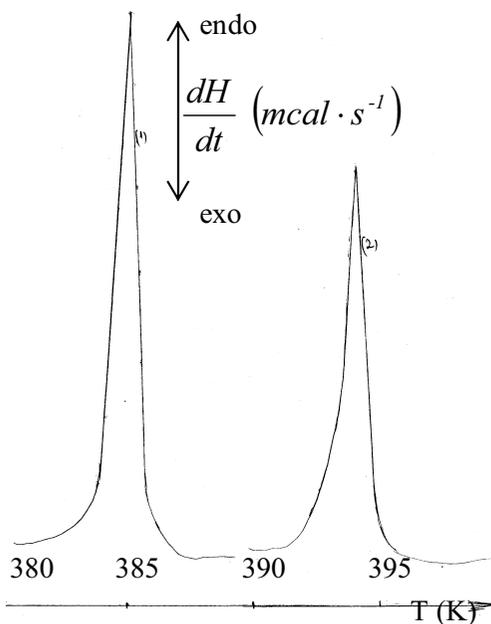


Fig. 1: Les courbes DSC pour: (1) aldehyde 4-hydroxy-5-ethoxy isophtalique  
(2) aldehyde 4-hydroxy-5-methoxy isophtalique

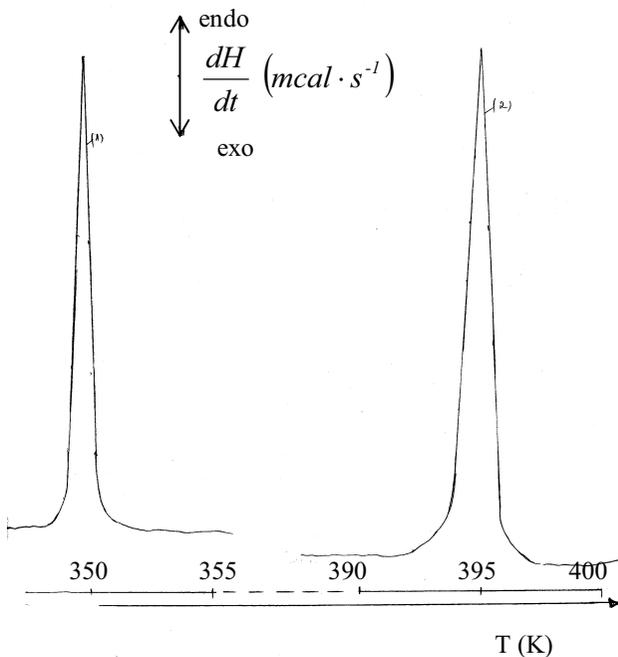


Fig. 2 : Les courbes DSC pour:  
(1) aldehyde 4-hydroxy-5-ethoxy benzoïque (2) aldehyde 4-hydroxy-5-ethoxy isophtalique

## BIBLIOGRAPHIE

1. Nicolae, A., Maior, O. et Draghici, C. (1995) *Revista de chimie* **46**, 13.
2. Barin, I. et Knacke, O. (1977) **Thermochemical properties of inorganic substances**, Springer-Verlag, Berlin.
3. Ciocazanu, I., Dogaru, V. et Zavoianu, D. (1977) *Rev. Roumaine Chim.* **22**, 1369.
4. Vilcu, R., Meltzer, V. et Ciocazanu, I. (1988) *Farmacia* XXXVI **4**, 193.
5. Handrick G.R. (1956) *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1366.