

Received: December 25, 1975

MICROCALORIMETRE POUR L'ETUDE DES REACTIONS EN CHIMIE DU FLUOR

P. BARBERI et P. RIGNY

Division de Chimie, Département de Génie Isotopique CENTRE D'ETUDES
NUCLEAIRES DE SACLAY, B.P.n°2, 91190 GIF sur YVETTE (FRANCE)

RESUME

Un microcalorimètre différentiel miniaturisé (Type M.C.B)^{*}, spécialement adapté à la chimie du fluor, est décrit. Il comprend deux cellules identiques reliées entre elles par une pile thermoélectrique en chromel/constantan; ces deux cellules sont équipées chacune d'une résistance électrique d'étalonnage fixe et d'un thermocouple de mesure de température. La sensibilité de l'appareil est de 70 μ v/mW pour une constante de temps de 30 à 35 secondes. La plage de température utilisable de -200 à + 650°C est fonction de la nature du réactif étudié. L'appareil peut être programmé en température à des vitesses allant jusqu'à 3°C/minute. De par sa conception l'appareil est divisé en deux parties distinctes l'une parfaitement étanche au vide moléculaire reçoit les réactifs l'autre étanche à un vide secondaire permet l'utilisation de l'appareil en atmosphère protégée (oxydation au delà de 600°C). Ce microcalorimètre a été utilisé pour des mesures de chaleurs d'adsorption, de complexation et de décomposition, des chaleurs de transition solide/solide et solide/liquide, des chaleurs spécifiques des composés fluorés et autres.

MICROCALORIMETER FOR THE STUDY OF REACTIONS IN FLUORINE CHEMISTRY

SUMMARY

A miniaturized differential calorimeter (Type M.C.B)^{*} specially fitted for fluorine chemistry is described. It includes two identical cells connected through a chromel/constantan thermo-electric element; these two cells are equiped each with a fixed value calibrating resistance and a thermocouple. The sensivity of the aparatus is 70 μ v/mW with a time lag of

*Brevets Français et étrangers.

30 To 35 secondes the usable temperature range with lies between - 200 To + 650°C depends on the character of the reactant. The temperature variation of system can be programmed up to 3°C/mn. The apparatus has been concerned in two distinct parts, on works in high vacuum and receives the reactants , the other works in a protected atmosphere or vacuum. This microcalorimeter has been used for measurement of heats of adsorption, of complexation and of decomposition : of heats of solid/solid and solid/liquid transitions, of heats of dissolution and of mixing, and also for the determination of spécific heats of fluorinated and other compounds.

1 - INTRODUCTION

La nature et les propriétés particulières des réactifs employés en chimie du fluor s'accomodent toujours mal des appareils commerciaux classiques, si ce n'est qu'au prix de modifications de ceux-ci, altérant irrémédiablement leurs qualités originelles. Pour pallier ces difficultés un calorimètre différentiel entièrement réalisé en Monel est proposé alliant une résistance remarquable aux composés fluorants, une très bonne sensibilité et une miniaturisation poussée de l'ensemble permettant de nombreuses combinaisons d'appareillage.

2 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

2.1 - Généralités

Dans ce type d'appareil (fig.1) la chaleur produite s'écoule de la source chaude (A) vers la source (B) à travers un système de détection qui produit un signal mesurable proportionnel à chaque instant à l'écart

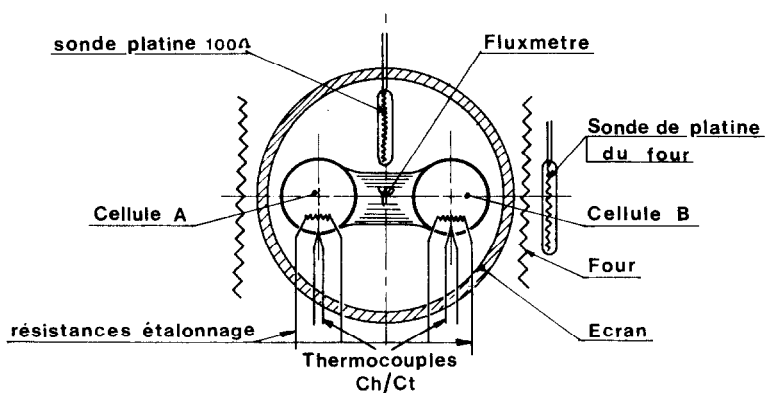


Figure 1.

de température entre les deux sources. Le système de détection a deux fonctions essentielles :

- mesurer l'écart de température entre (A) et (B)
- transmettre la chaleur entre (A) et (B) (retour à zéro)

En l'absence d'effet thermique dans l'une ou l'autre des cellules aucun flux de chaleur ne passe dans le fluxmètre (zéro expérimental). Dès qu'il se produit un effet calorifique dans une cellule (échauffement ou refroidissement) on peut déceler une différence de température entre (A) et (B). Il apparaît ainsi une f.e.m aux bornes de la pile thermo-électrique; le flux de chaleur passant partiellement ou totalement (suivant la qualité du montage) de la source chaude vers la source froide à travers le fluxmètre. On peut remarquer à ce propos que la différence de température entre (A) et (B) sera maximale, en l'absence de fuites parasites, s'il ne passe aucun flux de chaleur dans le fluxmètre! Pour un montage donné, l'amplitude du signal (f.e.m) est proportionnel à la différence de température entre les soudures de la pile thermo-électrique. Depuis les premières applications et utilisations de thermo-couples en série comme fluxmètre par A.TIAN [1et2] de nombreux appareils fonctionnant sur ce principe ont été construits et perfectionnés. Ces calorimètres sont du type "à mesure totale du flux de chaleur" dont l'exemple le plus parfait est celui de E.CALVET [3et4] où "à mesure partielle du flux de chaleur" tel celui de PETIT EYRAUD [5et6] développé par RICHARD [7] et modifié par RADENAC [8]

2.2 - Description de l'appareil

L'appareil est composé de deux cellules (Fig.2) reliées entre elles par des piles thermo-électriques distinctes. Chaque cellule est divisée, dans le sens de la hauteur, en deux compartiments étanches différents :

- à la partie supérieure: celui du contact avec les réactifs ($1,2 \text{ cm}^3$)

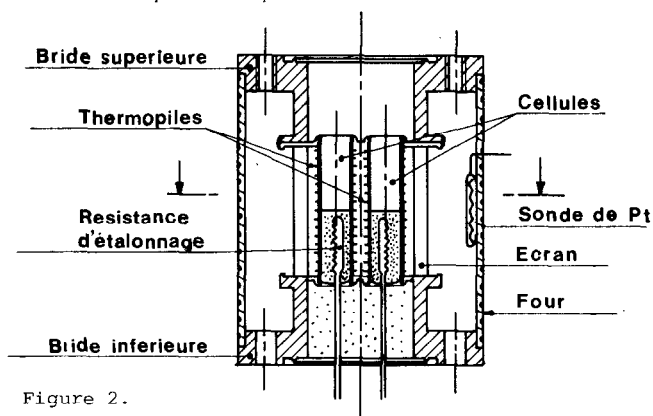


Figure 2.

- à la partie inférieure: le logement de la résistance d'étalonnage et du thermo-couple de mesure de la température.

Les cellules sont aussi semblables que possible (masse, état de surface, équipement, connexions). Les deux cellules sont reliées aux brides par deux flasques minces et flexibles. Celui du haut, au contact des réactifs, est soudé à la fois à la bride supérieure et aux deux cellules; l'ensemble étant éprouvé au vide moléculaire même à haute température. La bride inférieure est simplement encastrée dans les cellules pour faciliter l'assemblage de l'ensemble; le joint thermique de toutes ces pièces étant fait par un ciment. Un écran épais placé entre les deux brides, couple thermiquement ces deux pièces et joue le rôle d'enceinte égalisatrice de température. L'étanchéité entre flasque et écran est assuré par des couteaux et joints métalliques (non représentés sur les figures). L'appareil est construit entièrement en Monel (problème de dilatation des pièces constitutives).

2.3 - Les piles thermo-électriques

Afin que la température des soudures soit la plus proche possible de la source chaude on a eu recours à deux techniques particulières, à savoir: (Fig.3):

- créer une importante zone d'échange de chaleur entre la cellule et les soudures en utilisant à cet effet une partie des fils des thermo-couples au voisinage de la soudure.
- assurer une excellente liaison continue "soudure-cellule" par un matériau (ciment spécial) bon conducteur de la chaleur. Il n'y a pas d'interface solide/air (résistance de contact importante) dans ce montage.

Le calorimètre équipé dans sa version normale de couple chromel-constantan peut couvrir la gamme de température - 200/+1200; en réalité il n'est

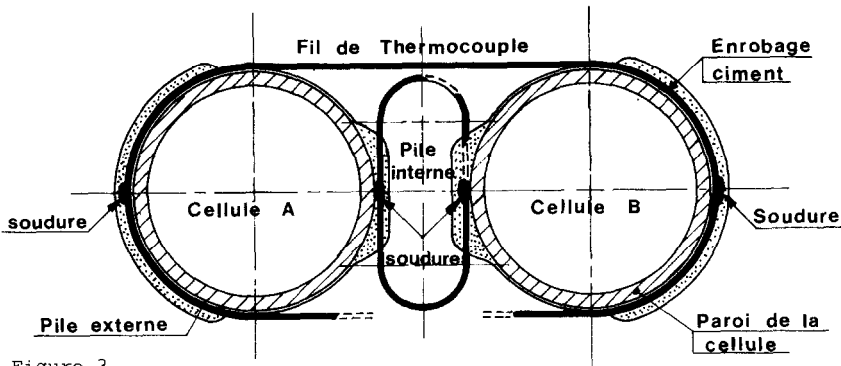


Figure 3.

pas conseillé de dépasser 650/700°C à l'air (oxydation) à moins de protéger les couples en les plaçant en atmosphère neutre ou mieux légèrement réductrice. A cet effet le compartiment "piles", étanche, peut être utilisé avec différents gaz au choix.

2.4 - Les résistances d'étalonnage

La résistance (fil mince) est collée sur la cloison épaisse séparant les deux compartiments par du ciment qui lui assure à la fois un bon contact thermique et une bonne résistance mécanique. Un thermo-couple de mesure de température est également scellé avec la résistance d'étalonnage. Les deux compartiments de chaque cellule sont séparés par une cloison épaisse (1 mn) qui sert de volant "thermique" tant pour les étalonnages que pour la réaction même (substance ou nacelle déposée sur le fond de la cellule) les connexions sont à 2 ou 4 fils au choix.

2.5 - Thermorégulation de l'appareil

Le calorimètre est chauffé par un four tubulaire extérieur prenant appui sur l'enceinte externe. Une sonde de platine placée et collée entre four et écran commande le thermorégulateur du type P.I.D.

3 - CARACTERISTIQUES GENERALES DE L'APPAREIL

| | |
|---|-------------------------------|
| Sensibilités à 20°C (sous air ou azote | 70/75 $\mu\text{V}/\text{mW}$ |
| (sous vide | 75/80 $\mu\text{V}/\text{mW}$ |
| (sous hélium l b | 35/40 $\mu\text{V}/\text{mW}$ |

Coefficient de sensibilité : 0,5 pour 400°C environ

| | |
|--|----------------|
| Constante de temps (sous air ou azote | 35/40 secondes |
| à 20°C (1/2 déviation) sous vide | 40/50 secondes |
| (sous hélium | 20/25 secondes |

Bruit de fond 0,1 μV sur le détecteur (sans amplificateur)

Volume de la cellule : 1,2 cm³

Volume utile conseillé : 1 cm³

Dimensions des cellules : diamètre : 9,4 mm, hauteur 27 mm

Poids des cellules : environ 3 g

Dimensions de la tête de mesure nue : diamètre 70 mm, hauteur 80 mm

Utilisations (en température de - 200 à + 650°C

(en programmation jusqu'à 200°/heure

(en pression jusqu'à 15 bars (cellules spéciales amovibles jusqu'à 100 bars)

Poids total (sans four) : 1 kg

Puissance du four : 250 W sous 220 volts

Puissance maximale des résistances d'étalonnage : 0,4 W

4 - UTILISATIONS

4.1 - Réactions solide/gaz

L'échantillon solide est placé directement dans l'une des cellules du calorimètre optimisant ainsi les transferts thermiques et améliorant la précision des mesures. Ce sont par exemples les chaleurs d'adsorption [12 à 14] ou de complexations [15]. On associe avantageusement le micro-calorimètre à un appareil de volumétrie ou à une thermobalance du type Mc.BAIN par exemple, permettant ainsi de suivre également les variations de poids de l'échantillon et les fluctuations de la pression au cours du phénomène [12].

4.2 - Transformation solide/solide et solide/liquide

En chimie du fluor l'agressivité particulière des réactifs impose souvent un conditionnement des échantillons hors du calorimètre en utilisant des nacelles spéciales à remplissage par des rampes à gaz parfaitement étanches (remplissage par point chaud/point froid). On peut aborder de cette manière l'étude des différentes transformations des composés [16 à 18] et les réactions chimiques solide/solide [19 à 21]

4.3 - Mesure des chaleurs spécifiques

On utilise la propriété du calorimètre d'être sensible au déséquilibre thermique. La méthode de mesure a été décrite par ailleurs [22], elle permet la comparaison directe des chaleurs spécifiques de deux composés, même quand l'échantillon est enfermé dans une nacelle étanche [18].

4.4 - Mesure des chaleurs de mélange et dissolution

La faible masse et l'encombrement réduit de l'appareil offrent la possibilité "d'agiter" le calorimètre lui-même à l'aide d'un mouvement mécanique réglable [23]. Différentes dispositions des échantillons sont possibles depuis la simple nacelle basculante jusqu'aux systèmes complexes d'introduction à seringues ou pompes de circulation.

4.5 - Autres utilisations

Applications à la métallurgie [24], détermination des températures vraies de fusion [17 et 25], étalonnage de sources radio-actives [26], étalonnage d'un faisceau laser continu et observation de certaines transformations du second ordre (point de curie) [22 et 24].

5 - CONCLUSIONS

Ce microcalorimètre est de par construction spécialement adapté aux réactifs fluorants, même les plus énergiques. Il permet de mesurer de faibles, voire d'infimes quantités de chaleur. En général il convient parfaitement pour la plupart des phénomènes physico-chimiques ne mettant en jeu que de moyens ou faibles effets thermiques comme par exemple les chaleurs d'adsorption de neutralisation ou les transformations allotropiques. Par contre les réactions très énergétiques relèvent d'une autre technique calorimétrique (bombe par exemple). La souplesse et la robustesse de l'appareil ainsi que sa miniaturisation poussée lui donne de nombreuses possibilités d'emploi dans une gamme étendue de température avec des conditions expérimentales très variées pour la mesure des effets calorifiques de 1.10^{-3} joule (1.10^{-5} avec amplification) à 1 joule.

BIBLIOGRAPHIE

- | | | |
|------|--|--------------|
| [1] | A.TIAN Micro calorimètre à compensation par effet Peltier et Joule Bull.Soc.Chim. <u>33</u> . 4 . 427 | 1923 |
| [2] | A.TIAN C.R. ac.Sciences <u>178</u> .705. | 1924 |
| [3] | E.CALVET Mesures thermo-chimiques directes en chimie organique Thèse Paris | 1932 |
| [4] | E.CALVET et H.PRAT Micro-calorimétrie MASSON ed. | 1956 |
| [5] | J.L.PETIT, P.SICARD et L.EYRAUD C.R. ac.Sciences <u>252</u> . 1740 | 1961 |
| [6] | J.L.PETIT Thèse Lyon | 1962 |
| [7] | M.RICHARD Thèse Lyon | 1963 |
| [8] | A.RADENAC Brevet français CEA.PV.154.037 Brevet français CEA.PV.154.038 | 1968 1968 |
| [9] | P.BARBERI Brevet français CEA.EN.7019.831 | 1970 |
| [10] | P.BARBERI 3ème Symposium Européen sur la Chimie du Fluor - Aix en Provence-(FRANCE) | 1970 |
| [11] | P.BARBERI Note de travail CEA.N.1623 (1970) | 1974 |
| [12] | P.BARBERI et A.PAILLET Note de travail CEA N.1623 (1971) | 1974 |

- [13] A.PAILLET, P.BARBERI et O.HARTMANSHENN
Bull.Soc.Chim. 8. 3092 1972
- [14] J.C.BARRAL, R.BENOIT et O.HARTMANSHENN
4ème Symposium Européen sur la Chimie du
du Fluor Ljublyana (YUGOSLAVIE) 1972
- [15] A.PAILLET Thèse Lyon 1972
- [16] P.BARBERI et ROUSSON
Comm.Journées Calorimétrie et d'analyse
thermique Caen (FRANCE) 1973
- [17] P.BARBERI Thèse Marseille 1974
- [18] P.BARBERI 5ème Symposium Européen sur la Chimie
du Fluor Aviemore (GRANDE-BRETAGNE) 1974
- [19] Y.MACHETEAU, P.BARBERI, J.GILLARDEAU[†] et J.ODAR
4ème Symposium Européen sur la Chimie du
Fluor Lyublyana (YUGOSLAVIE) 1972
- [20] Y.MACHETEAU Thèse Paris 1973
- [21] Y.MACHETEAU et P.BARBERI
Bull.Soc.Chim. 1.2. - 35 1974
- [22] P.BARBERI et J.T.SEVENAT
Journées de calorimétrie et d'analyse
thermique - Rennes (FRANCE) 1974
- [23] P.BARBERI Note technique CEA.N.1626 (1972) 1974
- [24] J.T.SEVENAT Thèse Paris 1974
- [25] R.CEOLIN Thèse Paris 1974
- [26] AUGUIN, CYTERMAN, DEFRESNE
Com.Journées de calorimétrie et d'analyse
thermique - Grenoble (FRANCE) 1975
- [25] P.BARBERI Note CEA N.1627 (1973) 1974
- [26] P.BARBERI Note CEA N.1624 (1972) 1974