

**MISE AU POINT D'UN APPAREIL D'ANALYSE  
THERMIQUE DANS L'INTERVALLE  $300 < T < 600$  K  
ET SON UTILISATION POUR LA MESURE  
DE LA PURETE DE SUBSTANCES,  
DE LA TEMPERATURE DE LEUR POINT  
TRIPLE ET DE LEUR ENTHALPIE DE FUSION**

*R. Sabbah\* et I. Antipine\*\**

CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET DE MICROCALORIMÉTRIE DU C. N. R. S.  
26, RUE DU 141<sup>e</sup> R. I. A., 13003 MARSEILLE, FRANCE

(Reçu le 21 janvier, 1987)

In this paper is described an apparatus for differential thermal analysis which was conceived realized and tested in authors' laboratory.

The experiments carried on gave results which show that this apparatus can be used to determine with a good accuracy and reproducibility the purity of a compound and the temperature of its triple point and its enthalpy of fusion in the range 300–600 K.

It is clear that this apparatus can also be used to study the stability of a substance in the same range of temperature.

L'amélioration des performances des appareils de mesure au laboratoire permet depuis quelque temps déjà de travailler à quelques dix-millièmes en calorimétrie de combustion classique [1], au millième en calorimétrie de combustion de faibles quantités de substance [2] et du millième à quelques millièmes en calorimétrie de sublimation ou vaporisation [3]. Pour atteindre ces performances, il est indispensable de travailler avec des échantillons les plus purs possibles et de connaître avec précision leur pureté.

L'analyse thermique est l'une des méthodes offrant les plus larges possibilités d'emploi pour contrôler la pureté des substances. A condition que l'échantillon soumis à l'analyse ne se décompose pas à la fusion et que les impuretés soient insolubles dans la phase solide, cette technique a une sensibilité qui est souvent du même ordre de grandeur que celle des autres méthodes de contrôle (spectrographies d'émission, de masse, d'absorption, analyse radiocristallographique, polarographie, chromatographie). De plus, une fois le tour de main acquis (pour préparer une

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

\*\* Stagiaire en détachement, assistant à l'Université Lénine, Kazan, U. R. S. S.

expérience), les manipulations en analyse thermique sont très simples. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait qu'elle donne l'effet global des impuretés.

L'appareil décrit dans la référence 4 et utilisé jusqu'ici au laboratoire, permettait de réaliser uniquement des contrôles de pureté par la méthode de Skau sur des échantillonnages de l'ordre de 0,5 g, ce qui était une quantité non négligeable lorsqu'on avait affaire à des substances onéreuses ou rares. De plus, le mode d'exploitation des courbes conduisant au taux d'impuretés contenues dans l'échantillon nécessitait un certain nombre de corrections si l'on voulait minimiser au mieux les erreurs inhérentes à cette méthode [4].

Souhaitant pouvoir utiliser le moins possible de substance par essai et nous affranchir des corrections imposées par la méthode de Skau dont certaines ne sont pas toujours évidentes, nous avons été amenés à mettre au point un appareil d'analyse thermique différentielle permettant la mesure de la pureté d'un corps mais aussi celle de la température de son point triple et de son enthalpie de fusion dans l'intervalle 300-600 K.

## 1. Appareillage et mode opératoire

### 1.1. Dispositif expérimental

L'échantillon analysé est contenu dans une ampoule en verre pyrex, schématisée sur la figure 1, préalablement lavée avec grand soin et séchée à l'étuve. Avec ce type d'ampoule, il est possible de travailler avec 100 mg de substance pesée à l'aide d'une balance « Mettler » de type M5, sensible au microgramme, dont l'exactitude est de

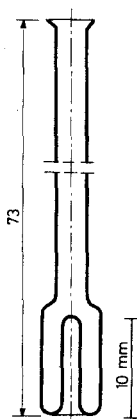
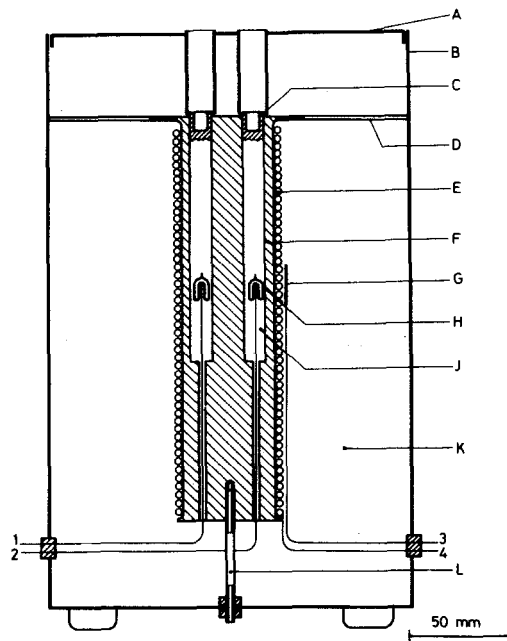


Fig. 1 Ampoule en verre pyrex utilisée comme cellule de mesure et de référence

l'ordre de  $\pm 2 \mu\text{g}$ . Afin d'éviter tout risque de contamination ou d'oxydation, les ampoules, une fois remplies, sont scellées sous vide à l'aide d'un microchalumeau. En conséquence, la pression qui règne à l'intérieur de l'ampoule est la pression de vapeur saturante de la substance qu'elle contient.

Le dispositif expérimental proprement dit (fig. 2) est constitué d'un four cylindrique en AU4G de 50 mm de diamètre et de 200 mm de hauteur, comprenant deux puits de 10 mm de diamètre et de 120 mm de profondeur, au fond desquels sont fixées les soudures chaudes de deux thermocouples chromel-alumel de marque « thermocoax » type 2ABI 15. Les soudures froides sont maintenues dans un vase de Dewar contenant de l'eau à  $19^\circ$ . La fixité de cette température est de  $0,005^\circ$  au cours d'une manipulation.

Autour du four est bobinée une résistance chauffante à spires jointives de marque « silisol » dont la valeur ohmique est de 45 ohms à  $25^\circ$ . Cet ensemble est logé à l'intérieur d'un récipient métallique fermé et isolé de l'extérieur par du « Kwool ».



**Fig. 2** Coupe de l'appareil d'analyse thermique différentielle (version moyenne température : 300–600 K). A : couvercle, B : récipient métallique extérieur, C : bouchon, D : tiges de fixation assurant le centrage du four, E : résistance chauffante, F : four, G : sonde de surface en platine, H : ampoule contenant la substance à étudier ou la substance de référence, J : puits, K : isolation en Kwool, L : vis de fixation du four au cylindre extérieur, 1, 2 : sortie thermocouples, 3 : sortie de la sonde de surface, 4 : sortie de la résistance chauffante.

La montée ou la descente en température du four est assurée par un programmeur de température conçu, réalisé et mis au point au laboratoire, permettant de travailler avec des vitesses comprises entre 3 et 150 deg h<sup>-1</sup>. Son élément sensible est une sonde thermométrique en platine de 100 ohms à 273,15 K, placée entre la surface du bloc et le cordon chauffant ; elle assure le repérage de la température nécessaire à la programmation.

La température de consigne ainsi que la vitesse de montée ou de descente de la température du four (à condition, dans ce dernier cas, d'avoir sa courbe de refroidissement intrinsèque) est fixée en manœuvrant des potentiomètres réglables dont on a réalisé l'étalonnage, dans un premier temps, dans l'intervalle de température 300-600 K.

### 1.2. Mesure de la température

Dans notre cas, il est nécessaire de mesurer la température de l'échantillon (S) (figure 3) et la différence de température entre la référence (R) qui suit celle du four (ici ampoule identique à celle contenant l'échantillon mais remplie d'alumine calcinée,  $m \approx 0,1$  g) et l'échantillon. Cette mesure est réalisée à l'aide de deux thermocouples  $C_1$  et  $C_2$ . Comme nous l'avons dit précédemment, ces deux thermocouples sont en chromel-alumel et développent une f. e. m. d'environ  $41 \mu\text{V K}^{-1}$  dans l'intervalle de température qui nous intéresse. Comme on le verra par la suite, la température précise qui correspond à une f. e. m. mesurée a été déterminée à l'aide de points fixes correspondant à la fusion température du point triple de substances de référence.

La somme de la f. e. m. développée par le couple  $C_2$  et de la f. e. m. délivrée par un potentiomètre Leeds and Northrup, modèle K5, sensible à 1/10e de  $\mu\text{V}$  (fixée dans

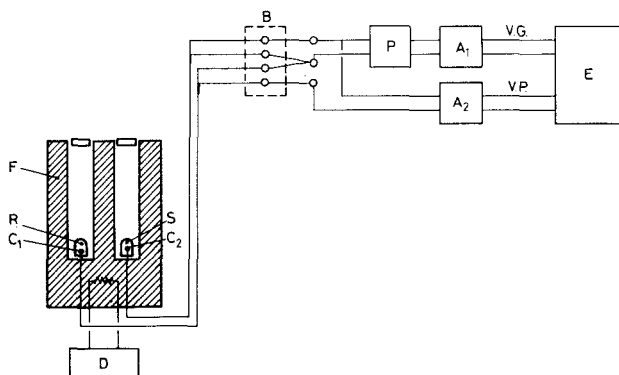


Fig. 3 Schéma de montage et de mesure.  $A_1$  et  $A_2$  : amplificateurs, B : source froide,  $C_1$  et  $C_2$  : thermocouples, D : programmeur de température du four, E : enregistreur, F : four, P : potentiomètre, R : référence, S : substance à étudier

notre cas à 200  $\mu\text{V}$ ) est amplifiée par un microvoltmètre AOIP, type EVA, utilisé sur la sensibilité 300  $\mu\text{V}$ , avant d'être enregistrée sur la voie galvanométrique d'un enregistreur SEFRAM, type Graphirac (100  $\mu\text{V}$  correspondant à une déviation de 79 mm).

La différence des f. e. m. développées par les deux couples  $C_1$  et  $C_2$  est amplifiée par un microvoltmètre AOIP, type EVA, utilisé sur la sensibilité 300  $\mu\text{V}$  avant d'être enregistrée sur la voie potentiométrique d'un enregistreur SEFRAM, type Graphirac.

Ainsi, au cours d'une expérience d'ATD, sont simultanément enregistrées les deux courbes  $T_2 = f(t)$  [courbe de fusion (ou de transition) de l'échantillon] et  $\Delta T = T_1 - T_2 = f(t)$  [courbe différentielle de fusion (ou de transition) de l'échantillon,  $T_1 =$  température de la référence (ou du four)].

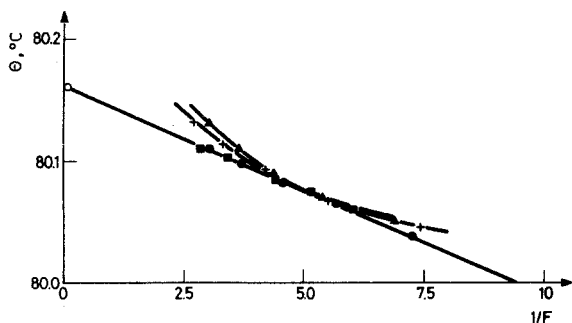
### 1.3. Mode opératoire

La substance préalablement purifiée est pulvérisée dans un mortier en agathe avant son introduction, à l'aide d'un effilé en verre, à l'intérieur de l'ampoule représentée sur la figure 1. Au cours du remplissage, on s'applique de façon à ce que la substance atteigne la partie basse de l'ampoule. Si, par hasard, des traces étaient visibles sur les parois, on chauffe celles-ci de façon à ce qu'une fois fondue la substance puisse couler vers le bas de l'ampoule avant de la sceller.

La détermination de la quantité de substance utilisée s'effectue à partir d'une série de pesées comprenant, dans un premier temps, celle de l'ampoule vide, puis celle de l'ampoule contenant l'échantillon, une fois scellée et enfin celle du tube restant.

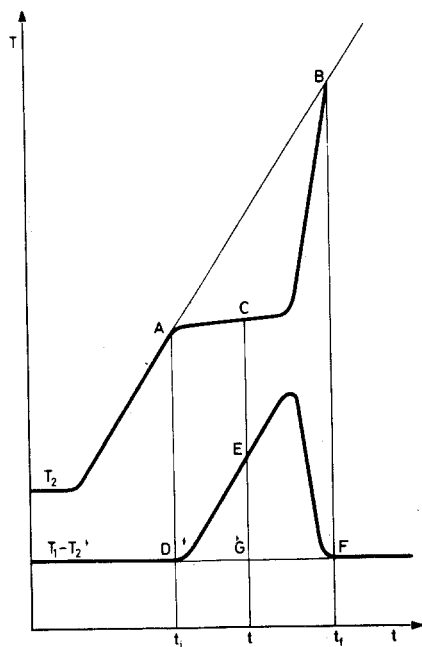
On place l'ampoule contenant la substance scellée (S), on la place dans le puits qui doit la recevoir (figure 3) et on place la seconde ampoule (R) en tout point identique à la première mais contenant de l'alumine calcinée, dans le second puits. On élève alors la température du four jusqu'à une température inférieure de 10 K à la température présumée de la fusion de la substance étudiée, puis on laisse la température de l'ensemble se stabiliser pendant un certain temps (une vingtaine de minutes généralement).

Lorsque la stabilisation est bonne, on commence l'enregistrement de la ligne de base des deux courbes pendant une dizaine de minutes, puis on élève linéairement la température du four à la vitesse  $v$ ,  $\text{deg min}^{-1}$ . Des expériences préliminaires ont montré qu'en règle générale et surtout lorsqu'on veut déterminer la pureté d'une substance et la température de son point triple, il était préférable de travailler avec des vitesses  $v = 0,1$  ou  $0,2 \text{ K min}^{-1}$ . Dans ces conditions, on obtient de bons thermogrammes avec de faibles dérives entre les lignes de base initiale et finale et des courbes  $T$  (température du composé soumis à l'analyse) =  $f(1/F)$  ( $F =$  fraction de produit fondu) pouvant être assimilées à des droites dans un intervalle assez large de



**Fig. 4** Influence de la vitesse de chauffage sur la courbe  $\theta = f(1/F)$  concernant un échantillon de naphthalène. Vitesse de chauffage ■ = 0,1 deg/min, ● = 0,2 deg/min, + = 0,4 deg/min, ▲ = 1 deg/min

$1/F$  (3 à 8 par exemple) (figure 4). A l'aide du potentiomètre K5 (figure 3), on oppose une f. e. m. connue ( $200 \mu\text{V}$ , dans notre cas) à celle qui est développée par le thermocouple  $C_2$  de manière à maintenir la courbe expérimentale de fusion dans les limites de l'échelle du papier enregistreur. On poursuit l'élévation de la température du four jusqu'à juste après la fusion. Les deux courbes obtenues [ $T_2$  et  $T_1 - T_2 = f(t)$ ] sont représentées sur la figure 5.



**Fig. 5** Courbes expérimentales  $T$  ou  $\Delta T = f(t)$

Avec notre appareillage, compte tenu de sa courbe de refroidissement intrinsèque et du fait qu'on ne soit pas obligé de redescendre systématiquement à la température ambiante pour faire redémarrer une expérience, il est possible de faire trois essais par jour.

## 2. Résultats expérimentaux

### 2.1. Substances utilisées

Dans ce travail, nous avons utilisé :

— le fluorène, l'acide diphénylacétique, le dibenzofurane (DBF), le carbazole, l'acide anisique, l'antraquinone, le *p*-nitrotoluène ; toutes ces substances sont des produits Ega-Chemie (Aldrich) ;

— le dibenzothiophène (DBT), produit Koch-Light ;

— le naphthalène et l'acide benzoïque, provenant respectivement de Carlo Erba et du NBS.

A part le naphthalène (échantillon pour calorimétrie), l'acide benzoïque (échantillon 39i, utilisé comme substance d'intercomparaison en calorimétrie de combustion) et le DBF (produit « Gold label ») dont la pureté a été jugée suffisante (cf. tableau 2), toutes les autres substances ont été repurifiées avant utilisation.

Le fluorène, le carbazole et l'acide anisique ont été recristallisés dans l'éthanol puis sublimés deux fois consécutives sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr à  $50^{\circ}$  dans le cas du fluorène, et à  $120^{\circ}$  dans les deux autres cas.

L'acide diphénylacétique, l'antraquinone et le *p*-nitrotoluène ont été recristallisés respectivement dans une solution aqueuse renfermant 50% en volume d'éthanol, dans l'acide acétique et dans le méthanol puis sublimés deux fois consécutives sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr respectivement à  $110^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  et  $40^{\circ}$ .

Quant au DBT, il a été sublimé sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr à  $40^{\circ}$ .

### 2.2. Etalonnage de notre appareil en température

Pour réaliser cette étape très importante de notre travail, nous avons, dans un premier temps, essayé d'utiliser les tables de conversion donnant  $T = f(U)$  pour le couple chromel-alumel ( $U$  étant la f. e. m. de ce couple). A l'usage, nous nous sommes rendus compte que l'exactitude des valeurs interpolées n'était pas satisfaisante. Nous avons alors utilisé nos courbes expérimentales  $U = f(1/F)$  et avons cherché, par extrapolation à  $1/F = 0$ , la valeur de  $U$  la plus proche de  $T_0$ , température du point triple, pour les substances suivantes : naphthalène, fluorène, acide benzoïque, acide diphénylacétique, acide anisique, carbazole et anthraquino-

ne. Précisons que la température du point triple de toutes ces substances est bien connue dans la littérature.

Nous avons alors remarqué que le pouvoir thermoélectrique de notre thermocouple ( $\alpha = \Delta U/\Delta T$ ) restait constant et égal à  $41,5 \mu\text{V K}^{-1}$  entre 300 et 420 K puis baissait régulièrement pour atteindre  $40,7 \mu\text{V K}^{-1}$  à 520 K.

Dans toutes nos expériences, la vitesse de montée en température du four était de  $0,2 \text{ deg min}^{-1}$ .

Dans le tableau 1, nous rassemblons les résultats obtenus concernant la température du point triple des substances utilisées.

**Tableau 1** Température du point triple des substances utilisées pour l'étalonnage en température de notre appareil d'ATD

Substance	Température du point triple, K	
	nos valeurs	valeurs de la littérature
Naphtalène	$353,33 \pm 1,02$	353,39 [5]
Fluorène	$387,47 \pm 0,05$	387,94 [6]
Acide benzoïque	$395,59 \pm 0,03$	395,52 [5]
Acide diphénylacétique	$420,15 \pm 0,03$	420,44 [5]
Acide anisique	$455,91 \pm 0,12$	456,13 [7]
Carbazole	$518,35 \pm 0,10$	518,49 [7]
Anthraquinone	$557,70 \pm 0,09$	557,74 [7]

### 2.3. Détermination de la pureté des substances étudiées

#### 2.3.1. Principe des mesures

La détermination de la pureté d'une substance se fait à partir de la courbe expérimentale,  $T = f(t)$  et est basée sur les deux hypothèses suivantes :

1° le flux calorifique reçu par l'échantillon est, à chaque instant, proportionnel à la différence de température  $T_1 - T_2$ , c'est-à-dire entre celle de la référence (supposée égale à celle du four) et celle de l'échantillon.

2° la quantité d'énergie calorifique reçue sert uniquement à faire fondre la substance analysée.

La fraction du produit fondu  $F$  à un instant donné  $t$  (c'est-à-dire en un point quelconque de la courbe de fusion) est représentée par l'équation :

$$F = \frac{\int_{t_i}^t (T_1 - T_2) dt}{\int_{t_i}^{t_f} (T_1 - T_2) dt} \quad (1)$$

( $t_i$  = début de fusion,  $t_f$  = fin de fusion).



$$F = \frac{\text{quantité d'énergie calorifique fournie entre } t_i \text{ et } t}{\text{quantité d'énergie calorifique nécessaire à la fusion}}$$

En conséquence,  $F$  pourra être déterminé par simple intégration graphique. Ainsi, sur la figure 5, la valeur de  $F$  correspondant au point C de la courbe  $T_2 = f(t)$  s'obtient en calculant le rapport (aire DEGD)/(aire DEFGD), à partir de la courbe  $T_1 - T_2 = f(t)$ .

Signalons qu'une croissance linéaire de la température n'est pas indispensable à l'application de la relation (1); cependant elle facilite considérablement l'exploitation des données.

En réalité, ces hypothèses ne sont pas toujours vérifiées car elles ne tiennent pas compte :

1° des échanges thermiques parasites dus, par exemple, à la conduction et à la convection ;

2° de la quantité d'énergie calorifique qui a servi à élever la température de la substance durant sa fusion. Cette quantité est relativement négligeable si le taux d'impureté est très faible. Même dans le cas d'un corps pur, on constate que le palier de la courbe  $T_2 = f(t)$  n'est pas horizontal au cours de la fusion ;

3° de la quantité de substance déjà fondue à l'instant choisi comme début de la fusion.

Pour déterminer le taux d'impuretés contenues dans une substance donnée (A), on utilise sa courbe de fusion et l'équation de Clausius-Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide-solide de cette substance. On peut donc écrire :

$$d \ln P_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT^2} dT \quad (2)$$

$\Delta_{\text{fus}} H$ : enthalpie molaire de fusion de A

$P_A$ : pression de vapeur saturante de A à la température de fusion.

Soit un mélange de substance A pure et d'une ou plusieurs impuretés B. Si l'on admet que les impuretés présentes sont solubles dans la phase liquide et insolubles dans la phase solide et qu'elles forment dans la phase liquide une solution idéale, la loi de Raoult permet d'écrire :

$$P_A = P_A^0 N_A \quad (3)$$

$P_A^0$ : pression de vapeur saturante de A pur

$N_A$ : fraction molaire de A en phase liquide; elle est égale à :

$$\frac{\text{quantité de A dans la phase liquide}}{\text{quantité de A + B dans la phase liquide}}$$

En conséquence :

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \text{ et } N_A + N_B = 1$$

$n_A$  et  $n_B$  étant le nombre de moles de A et de B dans l'échantillon soumis à l'analyse.

L'équation (2) reste encore applicable dans le cas d'une solution diluée de B dans A en équilibre avec les cristaux de A pur. En intégrant cette équation de  $(T, P_A)$  à  $(T_0, P_A^0)$ , coordonnées du point triple de A pur), on a :

$$\int_{P_A^0}^{P_A} d \ln P_A = \int_T^{T_0} \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT^2} dT \quad (4)$$

En supposant que  $\Delta_{\text{fus}} H$  est indépendante de la température et égale à l'enthalpie de fusion de A pur à la température  $T_0$ , on obtient :

$$\ln \frac{P_A}{P_A^0} = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0 (T_0 - T)}{RTT_0} \quad (5)$$

Comme la solution de B dans A est très diluée, on peut écrire que  $TT_0 = T_0^2$ . Donc l'équation (5) s'écrit, en tenant compte de (3) :

$$\ln N_A = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0 (T_0 - T)}{RT_0^2}$$

$$\ln (1 - N_B) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0 (T_0 - T)}{RT_0^2}$$

De même, comme  $N_B$  est très petit, on peut écrire :

$$\ln (1 - N_B) = -N_B - \frac{N_B^2}{2} - \frac{N_B^3}{3}$$

Soit, en limitant le développement au premier ordre,

$$\ln (1 - N_B) = -N_B$$

D'où :

$$N_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{RT_0^2} (T_0 - T) = K(T_0 - T)$$

en posant

$$K = \Delta_{\text{fus}} H^0 / RT_0^2$$

$N_B$  est la fraction molaire d'impuretés contenues dans la phase liquide à un instant donné. Pour avoir la fraction molaire totale des impuretés  $N_B^*$  dans l'échantillon, il faut multiplier  $N_B$  par la fraction du produit fondu  $F$  à la même température, à condition qu'il n'y ait pas de solution solide entre A et B.

On écrit :

$$N_B^* = N_B F$$

avec

$$F = \frac{\text{quantité de substance en phase liquide}}{\text{quantité totale de substance}}$$

D'où

$$N_B^* = KF(T_0 - T)$$

Soit

$$T = T_0 - (N_B^*/K)(1/F) \quad (6)$$

En portant  $T$  (ou  $\theta$  en °C) en ordonnées et  $1/F$  en abscisses, on obtient une droite dont la pente est égale à  $N_B^*/K$ . En extrapolant cette droite à  $1/F = 0$ , on obtient la température du point triple de A pur (figure 4).

Soulignons, pour terminer, que cette technique, basée sur les relations que nous venons de donner, ne peut être appliquée en toute rigueur que si les deux hypothèses suivantes sont satisfaites :

- les impuretés sont uniquement solubles dans la phase liquide ;
- les substances analysées doivent être aussi pures que possible pour que la phase liquide puisse être considérée comme idéale.

Ainsi et comme nous venons de le voir, la détermination de la pureté passe par le calcul de la grandeur  $N_B^*$  et, par conséquent, nécessite la connaissance de  $\Delta_{\text{fus}}H^0$  et de  $T_0$  pour la substance soumise à l'analyse.

### 2.3.2. Pureté des principales substances étudiées dans ce mémoire

Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences dans le but de mettre en évidence l'influence de la vitesse de chauffage du four sur les thermogrammes et sur les courbes  $\theta = f(1/F)$  où  $\theta$  représente la température de l'échantillon en °C. La figure 4 montre qu'on a tout intérêt à utiliser une vitesse de chauffage ( $v$ ) de l'ordre de 0,1 à 0,2 K min<sup>-1</sup> si l'on veut que la courbe  $\theta = f(1/F)$  soit linéaire dans un intervalle assez large de valeurs de  $1/F$  (excluant, bien entendu, les début et fin de fusion). Avec  $v = 0,2$  deg min<sup>-1</sup>, la courbe  $\theta = f(1/F)$  est linéaire pour  $3 \leq 1/F \leq 8$ , ce qui permet, d'une part, son extrapolation à  $1/F = 0$  pour obtenir la température du point triple du corps pur et, d'autre part, le calcul de la pente de cette droite à partir de laquelle sera déterminée la pureté de l'échantillon.

Toutes les expériences réalisées dans cette partie du travail ont été faites avec  $v = 0,2$  deg min<sup>-1</sup>. Les puretés (en mol %) calculées à partir des courbes expérimentales pour les principales substances étudiées dans ce mémoire, sont consignées dans le tableau 2.

Nous avons voulu chiffrer l'exactitude et la reproductibilité de nos résultats. Pour ce qui est de l'exactitude, nous sommes partis d'un échantillon de naphtalène souillé

**Tableau 2** Pureté des principales substances étudiées

Substance	Pureté, mol %
naphtalène	99,973 ± 0,001
fluorène	99,947 ± 0,003
acide benzoïque	99,994 ± 0,001
acide diphenylacétique	99,972 ± 0,002
DBF	99,984 ± 0,001
DBT	99,52 ± 0,01
Carbazole	99,905 ± 0,004
acide anisique	99,787 ± 0,008

par nos soins avec du fluorène. La préparation a été réalisée en mélangeant deux masses des deux produits en question, déterminées à l'aide d'une balance « Mettler » de type UM3, sensible au 1/10ème de  $\mu\text{g}$  et dont l'exactitude des pesées est de l'ordre de  $\pm 0,2 \mu\text{g}$ . La quantité de naphtalène de l'échantillon préparé était de 99,867 mol %, celle que nous avons trouvée après expérience et calcul de la pureté : 99,862 mol %. La différence observée étant négligeable, nous pouvons en conclure que l'exactitude des les résultats acquis avec notre appareillage est supérieure à 0,01% si l'on considère la pureté et à 4% si l'on considère l'impureté. Quant à la reproductibilité, nous l'avons déterminée, d'une part, sur les valeurs obtenues à partir d'un même échantillon et, d'autre part, sur celles qui sont calculées à partir de deux échantillons d'une même substance. Dans le premier cas, la reproductibilité obtenue accompagne les différents résultats consignés dans le tableau 2. Dans le second cas, nous avons expérimenté deux prise d'un même échantillon de naphtalène et avons trouvé pour leurs puretés respectivement les valeurs suivantes : 99,973 et 99,977. L'examen de tous ces résultats nous permet d'affirmer qu'ils sont bien reproductibles et que la reproductibilité dépend en quelque sorte de la pureté de la substance analysée ; plus celle-ci est élevée, plus le palier et le thermogramme différentiel correspondants sont nets et meilleure est la reproductibilité.

#### *2.4. Etalonnage de notre appareil en vue de pouvoir l'utiliser dans la détermination de l'enthalpie de fusion d'une substance*

##### *2.4.1. Principe des mesures*

Comme substances de référence permettant l'étalonnage souhaité de notre appareil, nous avons utilisé le naphtalène, le fluorène, l'acide benzoïque et l'acide diphenylacétique dont les valeurs de l'enthalpie de fusion sont bien connues.

Nous avons vu au paragraphe 2.3.1. que l'on pouvait déterminer des quantités d'énergie à partir de la courbe  $\Delta T = f(t)$  par intégration des aires correspondantes.

Or, si l'on se reporte au tableau 3, on constate que les rapports  $k = Q/S$  (où  $Q$  représente la quantité d'énergie mise en jeu par la fusion de  $m$  grammes de substance et  $S$  l'aire de la courbe  $\Delta U = f(t)$  correspondante) ne sont pas constants en fonction de la température.

Deux questions peuvent alors se poser : A quoi est due la variation de  $k$  en fonction de  $T$  ? Peut-on déterminer un autre coefficient qui serait constant quelle que soit  $T$  ?

Pour répondre à la première question, il est nécessaire de regarder de plus près le produit  $mc_p$  pour l'ensemble (ampoule + substance). Celui-ci, comme on peut s'en douter, varie avec la température. Afin de connaître les variations de ce produit avec  $T$ , il faut étalonner notre appareil afin qu'il puisse mesurer des capacités thermiques. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé la silice (substance dont les propriétés physiques sont voisines de celles du verre pyrex) et les résultats acquis par Richet et Botinga qui leur ont permis d'établir la relation suivante, consignée dans la référence 9 :

$$C_p(\text{SiO}_2)/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 127,20 + 4,3127 \cdot 10^5 T^{-2} - 1463,9 T^{-0,5} - 10,277 \cdot 10^{-3} T \quad (7)$$

Sur le plan pratique, nous avons commencé par obtenir la courbe  $U = f(t)$  pour l'appareil démuné de ses deux ampoules. comme le montre la figure 6(A), la courbe  $\Delta U = f(T)$ , déduite de la précédente (procédé indiqué ci-dessous), ne présente aucune dérive en fonction de la température et n'est autre que la ligne de base de notre appareil. Nous avons ensuite obtenu, dans un premier temps, la même courbe pour la silice (figure 6(B)) en utilisant un fourreau parfaitement adapté au thermocouple ( $C_2$ ) situé au fond du puits (figure 2), de géométrie égale à celle d'une cellule en verre pyrex puis, cette même courbe (figure 6(C)) pour chacune des quatre substances ci-dessus mentionnées.

La relation donnée par Richet et Botinga permet de calculer les valeurs de  $C_p$  à différentes températures. Connaissant la masse ( $m = 0,356665$  g) du fourreau en silice, on peut alors déterminer le produit  $mc_p$  (masse molaire ( $M$ ) de la silice =  $60,0843$  g mol<sup>-1</sup>) à différentes températures.

En ce qui concerne les températures correspondant à la courbe  $\Delta U = f(t)$ , celles-ci sont calculées en utilisant les valeurs des vitesses d'enregistrement ( $5$  mm min<sup>-1</sup>) et de chauffage ( $2,25$  deg min<sup>-1</sup>). Nous les avons déterminées sur l'axe des abscisses tous les  $20$  mm. Comme à chaque température correspond un  $U$  et une valeur  $mc_p$ , il est alors possible de calculer un coefficient  $k' = mc_p/\Delta U$  (en J K<sup>-1</sup> μV<sup>-1</sup>) pour chacune des valeurs de  $T$  et avoir ainsi la relation  $k' = f(T)$ .

**Tableau 3** Valeurs du rapport  $Q/S$  pour les substances utilisées comme matériaux de référence dans la recherche du coefficient d'étalonnage (en énergie) de l'appareil d'ATD

Substance	Formule brute	$M^*$ , g mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{fus}}H$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$m$ (sub.), g	$Q$ , J	$S^{**}$ , mm <sup>2</sup>	$k = Q/S \times 10^3$ , J mm <sup>-2</sup>
Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,1735	19,060 ± 0,016 [5]	0,090610	13,4741	9921 ± 17	1,358 ± 0,032
Fluorène	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2224	19,578 ± 0,003 [6]	0,103079	12,1468	8073 ± 16	1,504 ± 0,025
Acide benzoïque	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,1234	18,063 ± 0,021 [5]	0,108568	16,0581	10204 ± 12	1,574 ± 0,038
Acide diphenylacétique	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	212,2481	31,271 ± 0,018 [5]	0,095888	14,1274	9054 ± 19	1,560 ± 0,041

\* Masses molaires calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1983 [8].

\*\* Valeurs moyennes obtenues à partir d'au moins trois essais.

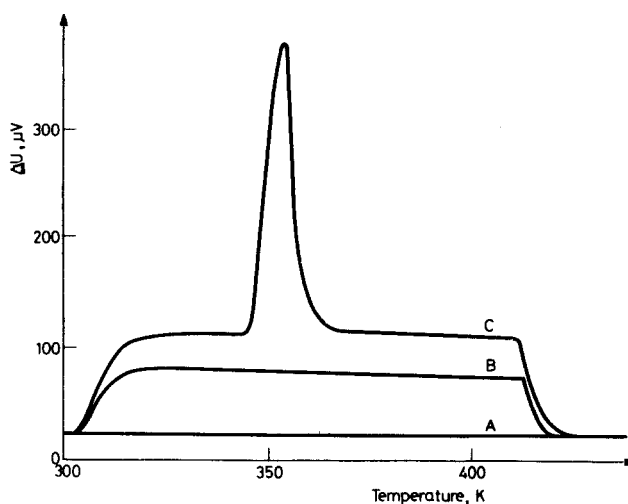


Fig. 6 Courbes représentant la capacité thermique ( $mc_p$ ) en fonction de la température. A : ligne de base, B : silice, C : naphtalène

On établit pour chacune des quatre substances ci-dessus mentionnées la courbe  $\Delta U = f(T)$ . Pour calculer le  $\Delta U$  correspondant à la température de fusion, compte tenu que les lignes de base avant et après la fusion ne sont pas confondues, nous avons pris à la température de fusion un  $\Delta U(\text{moyen}) = 1/2 [\Delta U(\text{solide, calculé au pic de la courbe } \Delta U = f(t) \text{ par rapport à la ligne de base avant la fusion}) + \Delta U = f(T)]$ . Pour calculer le  $\Delta U$  correspondant à la température de fusion, compte fusion)]. Par ailleurs, il est possible, à partir de la relation  $k' = f(T)$  établie précédemment avec la silice, de déterminer le coefficient de  $k'$  correspondant à la température de fusion. La valeur de la capacité thermique au point de fusion s'obtient alors à partir du produit  $mc_p = k' \Delta U$ .

Connaissant, d'une part, le rapport  $k = Q/S$  et, d'autre part, le produit  $mc_p$ , il est facile de calculer le coefficient recherché  $k'' = Q/Smc_p = k/mc_p$  en  $\text{K mm}^{-2}$ . Comme en témoignent les valeurs consignées dans le tableau 4, les valeurs de  $k''$  sont constantes quelle que soit la valeur de  $T$  pour les quatre substances étudiées. Nous avons ainsi pu répondre à la seconde question posée au début de ce paragraphe.

Enfin, nous avons vu dans le paragraphe 2.2, que la valeur du pouvoir thermoélectrique du couple utilisé dépendait de la température. Aussi, est-il nécessaire d'introduire une correction aux valeurs des aires mesurées à partir de la courbe  $\Delta T = f(t)$  et écrire :  $S(T) = S(\text{expérimentale}) \times 41,5/\alpha(T)$ .

L'enthalpie de fusion d'une substance peut alors se calculer à partir de la relation suivante :

**Tableau 4** Détermination du coefficient  $k''$  à partir de l'étude de quelques substances de référence

Substance	$T_0$ (littérature), K	$k'' \times 10^3$ , K mm <sup>-2</sup>
Naphtalène	353,39 [5]	2,940
Fluorène	387,94 [6]	2,920
Acide benzoïque	395,52 [5]	2,909
Acide diphénylacétique	420,44 [5]	2,945

$$k'' \text{ (moyen)} = (2,929 \pm 0,009) 10^{-3} \text{ K mm}^{-2}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H = S(\text{expérimentale}) \times 41,5/\alpha(T_0) \times k'' \times mc_p \times M/m \quad (8)$$

dans laquelle, rappelons-le,  $\Delta_{\text{fus}}H$  est en J mol<sup>-1</sup>,  $S(\text{expérimentale})$  en mm<sup>2</sup>,  $\alpha(T_0)$  en  $\mu\text{VK}^{-1}$ ,  $k''$  en K mm<sup>-2</sup>,  $mc_p$  en J K<sup>-1</sup>,  $M$  en g mol<sup>-1</sup> et  $m$  en g.

#### 2.4.2. Détermination de l'enthalpie de fusion du carbazole, du DBF et du DBT

Ces trois substances ont fait, avec le fluorène, l'objet d'une récente étude thermodynamique au laboratoire (2b).

Les différents facteurs de la relation précédente les concernant ont été déterminés expérimentalement. L'ensemble des résultats et des calculs est consigné dans le tableau 5.

#### 2.5. Cas du *p*-nitrotoluène

Le *p*-nitrotoluène a souvent été pris comme substance de référence dans l'étalonnage en température des appareils d'ATD. Parmi les références relatives à ce sujet, citons trois d'entre elles [7, 11, 12]. Bien situé sur l'échelle des températures puisque son point de fusion est près de 50°, le *p*-nitrotoluène a l'inconvénient de se présenter sous deux formes cristallines différentes. C'est, d'ailleurs, ce que nous avons constaté en étudiant cette substance et c'est aussi ce que révèle la littérature. En effet, la référence 13 confirme l'existence de deux formes dont l'une stable fond à 51,54° et l'autre instable fond à 44,5°. Nous n'avons donc pas poursuivi nos expériences avec cette substance. Cependant, nous pensons qu'il est bon d'attirer sur cette l'attention du lecteur susceptible d'utiliser le *p*-nitrophénol comme substance de référence dans l'étalonnage en température d'un analyseur thermique.

*Note* : les incertitudes qui accompagnent les différents résultats consignés dans ce mémoire représentent l'écart moyen  $\sigma_m$ . Dans les calculs conduisant à cet écart, nous avons tenu compte, chaque fois que cela était nécessaire, des erreurs commises sur les différents facteurs ou termes de la relation à partir de laquelle a été calculé le résultat associé à  $\sigma_m$ .



Tableau 5 Détermination de l'enthalpie de fusion de quelques substances organiques

Substance	Formule brute	$M^*$ , g mol <sup>-1</sup>	$m$ (sub.), g	$S$ (exp.)**, mm <sup>2</sup>	$\alpha(T_0)$ , $\mu\text{V K}^{-1}$	$m_c^{**}$ , J K <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{fus}}H$ , kJ mol <sup>-1</sup>	
							nos valeurs	littérature
DBF	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O	168,1949	0,105710	9161 ± 8	41,5	0,453	19,34 ± 0,18	
DBT	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> S	184,2615	0,113840	9286 ± 18	41,5	0,484	21,31 ± 0,18	21,6 ± 0,2 [10]
Carbazole	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	167,2102	0,093371	7282 ± 18	40,7	0,606	23,60 ± 0,18	

\* Masses molaires calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1983 [8].

\*\* Valeurs moyennes obtenues à partir d'au moins trois essais.

### 3. Conclusion

Au terme de ce travail, il semble que l'analyseur thermique décrit et expérimenté dans ce mémoire, qui a été conçu, réalisé et mis au point au laboratoire, peut être utilisé avec confiance pour déterminer la pureté d'une substance ainsi que la température de son point triple et son enthalpie de fusion dans l'intervalle 300-600 K.

Bien entendu, cet appareil semble tout indiqué pour déterminer aussi, dans le même intervalle de température, l'énergie et la température liées à une transition de phase ainsi que pour suivre le comportement thermique d'une substance.

Nous comptons, dans un très proche avenir, poursuivre nos investigations, d'une part, en associant à la version décrite dans ce mémoire et baptisée « moyenne température » une seconde, s'étendant de 77 à 330 K, appelée « basse température » et, d'autre part, en automatisant l'acquisition et le traitement des données expérimentales à l'aide d'un ordinateur dans un premier temps puis, par la suite, l'ensemble des opérations.

### Bibliographie

1. M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 2a R. Sabbah et M. Coten, *Thermochim. Acta*, 49 (1981) 307.
- 2b R. Sabbah et I. Antipine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1987) 392.
3. R. Sabbah, I. Antipine, M. Coten et L. Davy, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 153.
4. Z. Cisse, P. Cléchet, M. Coten, J. Delafontaine et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 357.
- 5a A. J. Head et R. Sabbah, *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, ed. by K. N. Marsh, *Blackwell Sci. Publ.*, Oxford 1987, p. 219.
- 5b R. Sabbah, *Bull. Inform. B. N. M.*, 59 (1985) 41.
6. H. L. Finke, J. F. Messerly, S. H. Lee, A. G. Osborn et D. R. Douslin, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 937.
7. H. Kienitz et E. Brunner, *Reference Materials for Thermometric Fixed Points*, Chap. 2 in *Experimental Thermodynamics*, Vol. II, ed. by B. Le Neindre and B. Vodar, Butterworths, London, 1975.
8. *Atomic Weights of the Elements 1983*, *Pure and Applied Chemistry*, 56 (1984) 653.
9. P. Richet et Y. Botinga, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* 295 (1982) 1121.
10. D. F. O'Rourke et S. C. Mraw, *J. Chem. Thermodyn.*, 15 (1983) 489.
11. R. J. L. Andon et J. E. Connert, *Thermochim. Acta*, 42 (1980) 241.
12. B. Wunderlich et R. C. Bopp, *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 335.
13. Beilstein, *Handbuch der Organischen Chemie*, Vol. 5, 3rd ed., 1964.

**Zusammenfassung** — Es wird eine zur Differentialthermoanalyse geeignete Apparatur beschrieben, die in den Laboratorien der Autoren entwickelt, gebaut und getestet wurde. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente zeigen, daß dieses Gerät im Bereich von 300 bis 600 K eine genaue und reproduzierbare Bestimmung von Reinheit, Tripelpunkt und Bildungsenthalpie einer Verbindung ermöglicht. Die Apparatur kann natürlich im selben Temperaturbereich auch zur Stabilitätsuntersuchung eines Stoffes dienen.

**Резюме** — Описана аппаратура для дифференциального термического анализа, задуманная, построенная и испытанная в лаборатории авторов. Проведенные опыты показали, что аппаратура может быть использована для определения с достаточной точностью и хорошей воспроизводимостью чистоты соединений, температуры их тройной точки и энтальпии их плавления в области температур 300–600 К. Аппаратура может быть также использована для изучения термоустойчивости соединений в том же самом интервале температур.