

## Thermometry, enthalpimetry

### OPTIMISATION D'UN APPAREIL POUR TITRAGES THERMOMETRIQUES II. — PONT DE MESURE LINEARISE ET SON APPLICATION AUX TITRAGES EN MILIEUX HYDROALCOOLIQUES

J. LUMBIARRES\*, C. MONGAY\*\* et +V. CERDÁ\*\*\*

\* *Département d'Electricité et d'Electronique de la Faculté de Physique. Université de Barcelone.*

\*\* *Département de Chimie Analytique de la Faculté de Chimie. Université de Valence.* \*\*\* *Département de Chimie Analytique de la Faculté de Chimie. Université de Baleares, Palma de Mallorca, Spain*

(Reçu le 15 Mai, 1981)

A temperature measurement bridge for thermometric titrations has been developed. Its main advantage is that the equilibrium temperature can be regulated over a range of 20° always falling within the range of linearity of the bridge. This apparatus has been applied to the study of some neutralization titrations in hydroalcoholic media.

Lors d'un travail antérieur [1] nous avons traité l'optimisation d'un pont de mesure de températures avec thermistor pour son application aux titrages thermométriques (Fig. 1), en étudiant la linéarité de sa réponse et sa répercussion dans les mesures enthalpimétriques.

La linéarisation est fondée sur le fait que la variation du potentiel à la sortie du demi-pont en fonction de la température,  $V_T(t)$ , présente un point d'inflexion où la sensibilité,  $dV_T/dT$ , a un maximum (Fig. 5) et donc le potentiel varie pratiquement linéairement avec la température.

Les valeurs des composantes du circuit ont été calculées de telle façon que le pont se trouve équilibré quand le point d'approximation linéaire coïncide avec la température de travail pour laquelle l'appareil a été conçu ( $t_0 = 20^\circ$ ). Dans ces conditions la variation de la sensibilité résultante est inférieure à 0.5%/ $_{00}$  pour un intervalle de température allant jusqu'à 1° (intervalle supérieur à celui que l'on a habituellement dans les titrages thermométriques) et augmente à mesure que la température de travail s'éloigne de plus en plus de  $t_0$ , la dite variation devenant dix fois plus grande pour une température éloignée de 5° de  $t_0$ . De ce fait, cet appareil a été calculé pour travailler dans un intervalle de températures de  $t_0 \pm 1^\circ$  seulement sans correction de linéarité et de  $t_0 \pm 5^\circ$  avec la correction adéquate que nous indiquons.

Alors que ce circuit est parfaitement valable pour les titrages isopériboliques, s'il est utilisé à des fins analytiques il est préférable de travailler à température ambiante, température qui peut être différente de celle pour laquelle on a conçu l'appareil, atteignant ainsi une plus grande rapidité dans la stabilisation thermique initiale du système.

+ To whom all correspondence should be addressed.

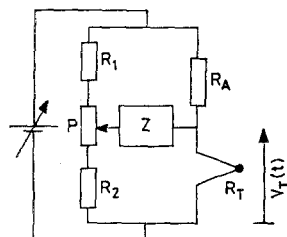


Fig. 1. Schéma du circuit

C'est pour cela que dans le présent travail nous avons conçu un pont dans lequel, contrairement au précédent, les résistances de la branche passive restent fixes, tandis que la température d'équilibre est régulée en faisant varier  $R_A$ .

De cette manière, la température d'équilibre du pont peut varier depuis  $t_0 - 10^\circ$  jusqu'à  $t_0 + 10^\circ$ , en calculant que la température pour laquelle la sensibilité est maximale reste toujours à moins de  $0.35^\circ$  de la température d'équilibre.

Le nouveau circuit a été utilisé pour l'étude de diverses réactions de neutralisation dans plusieurs milieux hydroalcooliques, en déterminant l'influence des différentes proportions d'éthanol sur les enthalpies de neutralisation.

### Circuit modifié

Le nouveau circuit proposé est celui de la figure 2. Pour simplifier les raisonnements nous réaliserons l'étude théorique de son fonctionnement en supposant que l'impédance d'entrée de l'enregistreur,  $Z$ , est infinie. Au cas où elle ne le serait pas, on peut introduire les modifications que nous signalions dans le travail antérieur [1].

Comme  $R_1$  et  $R_2$  sont fixes, dans l'équilibre  $R_1/R_2 = R_A/R_T$ , la relation  $R_A/R_T$  sera toujours la même quelle que soit la température d'équilibre, qui, comme on l'a signalé ci-dessus, peut être modifiée à volonté en faisant varier  $R_A$ .

Comme nous l'avons indiqué dans le travail antérieur, le pont travaille au point d'approximation linéaire quand  $R_A/R_T = (B - 2T)/(B + 2T)$ , relation que nous

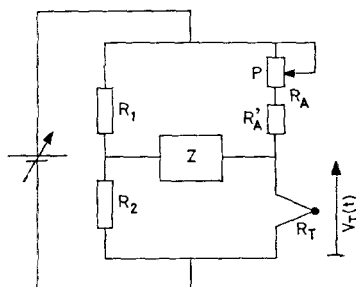


Fig. 2. Schéma du circuit modifié

appelons  $\sigma$ . Ce point coïncidera avec celui d'équilibre seulement si  $R_1/R_2 = \sigma$ . Ceci ne se vérifie exactement qu'à la température centrale de travail,  $t_0$ , pour laquelle le pont a été conçu, et reste vérifié très approximativement pour un intervalle important de températures, puisque  $\sigma$  varie peu avec  $T$ .

Comme l'intervalle de linéarité (dans lequel  $\Delta S/S \leq 0.5\%$ ) embrasse une marge de  $\pm 1^\circ$  autour du point d'approximation linéaire (fig. 5), pour que le pont soit linéaire autour du point d'équilibre il suffira que la distance entre les deux points soit inférieure à  $1^\circ$ . Le point d'équilibre est pris comme référence pour assurer la linéarité pendant les titrages.

#### Choix et étalonnage du thermistor

On a choisi un thermistor miniature, genre thermomètre, de réponse rapide dont la valeur nominale de  $R_T$  est de  $100 \text{ K}\Omega$  à  $25^\circ$ . L'emploi d'un thermistor de haute résistance a l'avantage de posséder une valeur du coefficient  $B$  maximale. Un autre avantage est que pour une même dissipation de puissance la tension d'alimentation, proportionnelle à  $\sqrt{R_T}$ , est plus grande. Ces deux facteurs permettent d'augmenter la sensibilité du pont. En outre, l'augmentation de la valeur de  $B$  implique une plus petite variation de  $\sigma$  avec la température, ce qui nous l'avons vu, est de grand intérêt pour que la température d'équilibre soit toujours proche de celle de l'approximation linéaire.

Pour calculer les caractéristiques réelles du thermistor on a déterminé sa résistance à plusieurs températures (tableau 1).

Tableau 1  
Étalonnage du thermistor

$R, \text{K}\Omega$	$t, ^\circ\text{C}$	$R, \text{K}\Omega$	$t, ^\circ\text{C}$
211	9.7	131.2	20.1
199	10.9	122.0	21.7
191.3	11.9	115.4	22.9
182.5	12.9	110.2	24.0
174.2	13.9	103.6	25.4
165.3	15.0	100.4	26.1
157.2	16.1	96.7	27.0
150.7	17.0	92.1	28.1
143.6	18.1	88.6	29.0
137.8	19.0	84.7	30.1

A partir de ces valeurs on a ajusté, par la méthode des moindres carrés, la droite  $\ln R_T = \ln A + B/T$  en obtenant  $A = 2.5119 \cdot 10^{-4} \text{ K}\Omega$ ,  $B = 3860 \text{ K}$  et un coefficient de corrélation de  $r = 0.99997$ .

De cette équation on a déduit les valeurs de  $R_T$  aux températures centrale et extrêmes de travail, qui sont:

$$R_{20} = 131.37 \text{ K}\Omega; \quad R_{10} = 209.15 \text{ K}\Omega; \quad R_{30} = 85.09 \text{ K}\Omega.$$

*Calcul du circuit*

Connaissant la valeur de la résistance du thermistor à 20.0° et celle du coefficient  $B$ , nous pouvons calculer la valeur de  $\sigma$ , la résistance  $R_C$  de l'équivalent Thévenin et la résistance  $R_A$  (en considérant  $Z' \approx Z = 10 \text{ M}\Omega$ ). Dans le tableau 2 on indique les valeurs pour les températures centrale et extrêmes de travail.

Tableau 2

Valeur de  $R_T$ ,  $\sigma$ ,  $R_C$  et  $R_A$  pour les températures central et extrêmes de travail

$t$ , °C	$R_T$ , K $\Omega$	$\sigma = \frac{B - 2T}{B + 2T}$	$R_C = R_T \cdot \sigma$	$R_A = \frac{Z \cdot R_C}{Z - R_C}$
10.0	209.15	0.7441	155.63	158.09
20.0	131.37	0.7363	96.72	97.67
30.0	85.09	0.7285	61.99	62.37

La valeur de  $R_A$  devra donc être modifiée pour atteindre l'équilibre du pont à différentes températures. Afin d'obtenir un réglage minutieux, on l'a dédoublé en deux composantes:  $R_A = R'_A + P$  (Fig. 2), où  $R'_A$  est une résistance fixe de précision de 10 tours, dont la valeur devra permettre de faire varier  $R_A$  entre ses deux valeurs extrêmes et sera  $R_A = R_{A(10^\circ)} - R_{A(30^\circ)} = 95.72 \text{ K}\Omega$ ; cependant comme il a fallu utiliser un potentiomètre commercialement accessible, celui choisi possédait la valeur nominale de 100 K $\Omega$ .

Pour que l'intervalle de variation de température soit celui que nous avons choisi, nous pouvons prendre la résistance fixe  $R'_A$  égale à la valeur minimale de  $R_A$  (correspondant à 30°). Elle sera donc  $R'_A = 62 \text{ K}\Omega$ .

Connaissant les valeurs de  $R_T$  et de  $R_A$  il est possible de calculer la relation  $R_1/R_2$ . Afin que la résistance de la branche passive du pont soit basse, nous avons choisi une valeur de  $R_1$  de seulement 9.00 K $\Omega$  et donc  $R_2$  vaut:  $R_2 = R_1 \cdot R_{T(20^\circ)}/R_{A(20^\circ)} = 12.11 \text{ K}\Omega$ . De cette façon la valeur de la résistance d'entrée de la branche passive du pont est seulement de  $R_1//R_2 = \frac{9 \cdot 12.11}{9 + 12.11} = 5.16 \text{ K}\Omega$ , valeur négligeable vis-à-vis de celle de  $Z$  (10 M $\Omega$ ) et très basse par rapport à celle de la branche active.

**Sensibilité du pont**

Puisque nous avons utilisé un enregistreur qui pour l'impédance d'entrée de 10 M $\Omega$  a une atténuation maximale de 20 mV et afin que toute l'échelle de l'enregistreur embrasse 0.25° (valeur adéquate pour les travaux analytiques usuels), la sensibilité du pont,  $S_{20^\circ}$ , s'est fixée à 80 mV/° quand il travaille à une température de 20°. Pour cela, le potentiel de l'équivalent Thévenin, calculé par l'équation

(1) devra être  $V'_0 = 7.293$  volt, et donc la valeur de la source d'alimentation, équation (2), devra être  $V_0 = 7.323$  volt, très peu différente de la valeur antérieure, puisque la résistance de l'enregistreur est beaucoup plus grande que celles du pont. Avec cette tension d'alimentation, la puissance dissipée par le thermistor est de 0.134 mW, inférieure à la valeur maximale recommandée [2] et qui n'engendre pas de bruits ni d'erreurs appréciables.

*Variation de la sensibilité avec la température d'équilibre*

Nous avons déjà vu qu'en travaillant autour du point d'équilibre nous travaillons aussi dans la zone de linéarité du pont et donc la sensibilité se maintient pratiquement constante. Cette sensibilité peut se calculer à chaque température d'équilibre au moyen de l'expression :

$$S_t = -V'_0 \frac{R_C \cdot R_T}{(R_C + R_T)^2} \cdot \frac{B}{T^2} \quad (1)$$

$V'_0$  étant le potentiel de l'équivalent Thévenin qui est donné par :

$$V'_0 = V_0 \left( 1 - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \cdot \frac{R_A}{R_A + Z'} \right) \quad (2)$$

$V'_0$  est aussi fonction de la température puisque  $R_A$  est modifié (au moyen du potentiomètre  $P$ ) chaque fois que l'on équilibre le pont pour pouvoir travailler à une autre température.

A cause de cette variation de la sensibilité, l'échelle de l'enregistreur correspondra seulement à 0.25° quand on travaillera en équilibrant le pont à 20°, cette variation étant d'environ 0.7% pour chaque degré de variation de température d'équilibre. Cette variation de sensibilité importe peu si, à chaque mesure, on effectue un étalonnage par effet Joule, comme nous l'avons fait.

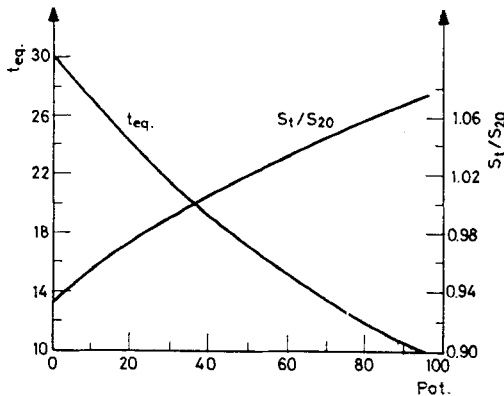


Fig. 3. Détermination de la température d'équilibre et du facteur correctif de la sensibilité

Dans le cas contraire, on peut calculer la sensibilité de l'échelle de l'enregistreur à n'importe quelle température au moyen de l'équation (1).

Une manière plus commode de déterminer dans la pratique cette sensibilité et la température à laquelle on a équilibré le pont consiste à lire la position de l'index du potentiomètre et à utiliser par la suite le graphique de la figure 3. Sur celui-ci, on lit directement le facteur de correction  $S_T/S_{20}$  par lequel il faut multiplier la sensibilité à  $20^\circ$  pour connaître la sensibilité à la température d'équilibre.

Ce graphique a été construit en déterminant pour chaque température la valeur  $R_A = R_T \cdot R_1/R_2$  et à partir de celle-ci la position de l'index du potentiomètre:  $P = R_A - R'_A$ .

#### *Variation entre la température du maximum de sensibilité et celle d'équilibre du pont*

Comme il a déjà été indiqué, avec ce nouveau dispositif, on réussit, en équilibrant le circuit à n'importe quelle température, à ce que le maximum de la courbe de sensibilité se déplace à son tour. Même si la température de ce maximum ne coïncide pas avec celle d'équilibre (excepté à  $20^\circ$ ) on arrive à ce que toutes deux soient très proches.

Pour calculer cette différence à plusieurs températures de linéarité, nous devons d'abord calculer le potentiel de sortie de la branche active du pont,  $V_T = V'_0 \cdot R_T/(R_T + R_C)$ , pour chacune d'elles. Sachant que la tension de la branche passive est indépendante de la température et égale à  $V_{20} = V_0 \cdot R_2/(R_1 + R_2)$ , la différence  $V_T - V_{20}$  nous donnera la sortie du pont aux différentes températures de linéarité et correspondra à la déviation du point d'approximation linéaire par rapport à celui d'équilibre. Pour connaître cette déviation en températures, il suffira de diviser la dite différence de potentiel par la sensibilité calculée au moyen de l'équation (1) à la température à laquelle nous avons équilibré le pont.

Dans le graphe de la figure 4 on représente ces déviations pour diverses impédances d'entrée de l'enregistreur, en observant une déviation maximale (aux extrémités de l'échelle) inférieure à  $0.25^\circ$  pour  $Z = \infty$ , qui devient double pour  $z = 5 \text{ M}\Omega$  si un thermistor de  $R_{20} \approx 130 \text{ K}\Omega$  est utilisé. En fait cette valeur est doublée pour la relation  $R_T/Z \approx 1/40$  quel que soit le thermistor utilisé.

Si l'impédance  $Z$  est toujours beaucoup plus grande que les résistances du pont, les perturbations qu'elle introduit dans le circuit sont d'autant plus petites que la relation  $R_T/Z$  l'est aussi; c'est pourquoi il est convenable d'utiliser des enregistreurs avec une impédance d'entrée la plus grande possible. Dans notre cas nous avons utilisé un enregistreur avec  $Z = 10 \text{ M}\Omega$ , et la déviation maximale entre le point d'approximation linéaire et d'équilibre, obtenue aux extrémités de l'échelle de travail est de  $0.35^\circ$ .

#### *Variation de la sensibilité pendant le titrage*

Pour réaliser un titrage, on fixe tout d'abord la valeur calculée de  $V_0$  et on situe le zéro de l'enregistreur au centre du papier. On fixe la valeur de  $R_A$  au moyen du potentiomètre du pont en plaçant la tige à l'endroit le plus convenable du papier pour que la courbe de titrage reste approximativement centrée.

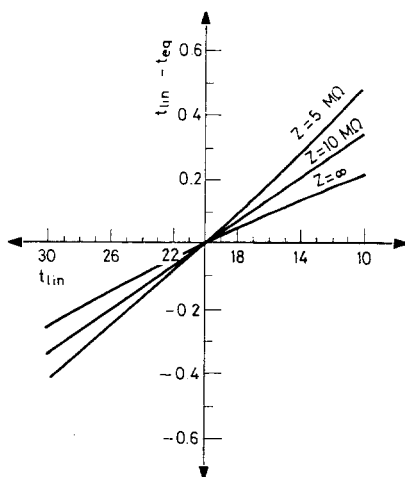


Fig. 4. Relation entre les températures de linéarité et d'équilibre

Dans ces conditions, la variation de la sensibilité pendant le titrage sera donnée par l'équation (1) dans laquelle à présent les seuls paramètres qui varient sont  $T$  et  $R_T$ . La représentation graphique de la variation de la sensibilité relative en fonction de  $\delta t$  (où  $\delta t$  est la différence entre la température du maximum et celle du système dans n'importe quel point le long du titrage) est donnée dans la figure 5.

Comme nous l'avons déjà vu, par la position du dial du potentiomètre on peut connaître la température correspondante au centre du papier et la sensibilité du pont (Fig. 3). Dans notre cas, où l'échelle de l'enregistreur a été fixée à  $0.25^\circ$ , la distance des extrêmes au point d'équilibre sera de  $\pm 0.125^\circ$ . Si la différence entre le point d'équilibre et celui d'approximation linéaire est à la fois plus petite que  $0.35^\circ$  (valeur maximale en travaillant aux extrémités de l'échelle), la distance maximale de n'importe quel point de la courbe de titrage à celui d'approximation

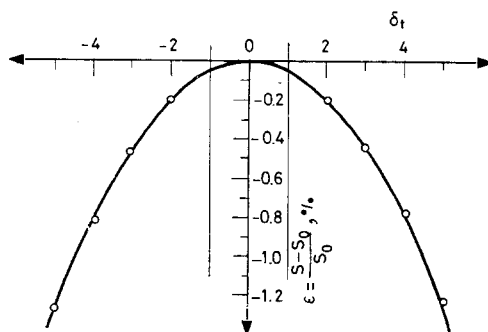


Fig. 5. Variation de la sensibilité relative pendant le titrage

linéaire sera plus petite que  $0.475^\circ$ , ce qui d'après la figure 5 correspond à une variation de sensibilité relative inférieure à  $0.1\%$ . Ceci rend les corrections totalement superflues.

### Partie expérimentale

#### Circuit pratique du pont de mesure de températures

D'après les valeurs calculées antérieurement on a construit le pont pour la mesure de températures dont le schéma est représenté dans la figure 6.

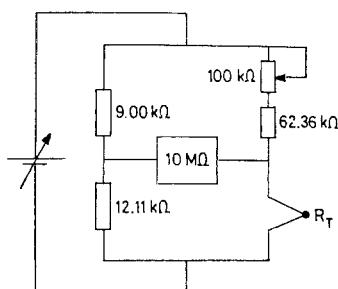


Fig. 6. Circuit partique

Toutes les résistances utilisées, genre film métallique, ont été de précision et présentent une grande stabilité.

On a pu sélectionner à volonté la sensibilité de la réponse du pont au moyen d'une source d'alimentation variable stabilisée, dont le circuit est schématisé dans la figure 7. Les caractéristiques les plus importantes de cette source sont:

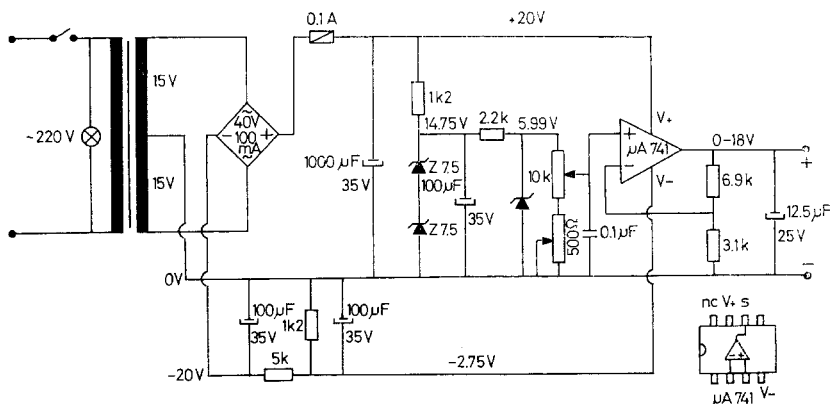


Fig. 7. Circuit de la source d'alimentation



- Tension de sortie réglable entre 0 et 18 volt.
- Intensité maximale de sortie en régime permanent: 6 mA.
- Résistance de sortie inférieure à 0.15  $\Omega$ .
- Tension d'ondulation à pleine charge: 6 mV.
- Tension d'ondulation sans charge: 4 mV.
- Variation de la tension de sortie pour une variation de  $\pm 10\%$  de la tension d'entrée:  $\pm 0.05\%$  (mesuré à 10 volt et charge de 1.2 mA).

#### Application à l'étude de titrages en milieux hydroalcooliques

Le système que nous avons utilisé pour réaliser les titrages thermométriques est constitué par une burette automatique et une cellule de titrage [3], avec le pont de mesure de température antérieurement décrit branché à un enregistreur Servogor, modèle RE-511, avec une impédance d'entrée de 10 M $\Omega$  pour les sensibilités de 2, 5, 10 et 20 mV.

Pour déterminer les enthalpies des réactions nous avons utilisé un système électrique d'étalonnage [1] qui a l'avantage de pouvoir s'appliquer à n'importe quel milieu dissolvant.

#### Réactifs

Dissolvants: on a préparé des solutions hydroéthanoliques à 10%, 20%, 40% et 60% en prenant les volumes indiqués d'éthanol et en complétant à 100 ml avec de l'eau.

- Solutions hydroéthanoliques de NaOH: on a utilisé les mêmes mélanges d'éthanol/eau que ceux qui ont été utilisés pour dissoudre les substances à titrer dans le but d'éviter des chaleurs de mélange. Ces solutions ont été étalonnées thermométriquement par rapport à l'hydrogèno-phthalate de potassium.
- Solutions hydroéthanoliques de HCl: étalonnées thermométriquement par rapport à NaOH.
- Solutions de maléïnimidodioxime et de maléïnimidomonoxime: elles ont été préparées comme les solutions antérieures. Les réactifs ont été obtenus et purifiés selon les méthodes décrites dans la bibliographie [4, 5].

#### Titrages thermométriques

On a utilisé des quantités d'échantillon de l'ordre de 80–140 mg. On les a pesées individuellement dans la même cellule de titrage, en les dissolvant dans 35 ml du mélange hydroalcoolique utilisé comme milieu de titrage.

Le système étant équilibré thermiquement à  $25 \pm 1^\circ$  on a réalisé le titrage avec NaOH, en utilisant un débit de 0.142 ml/min.

Dans le cas de la maléïnimidomonoxime on obtient des courbes bien définies, qui correspondent à la neutralisation d'un seul proton. Les erreurs de titrage obtenues pour les différentes proportions alcool/eau ont été: 1.59% (10% éthanol), 0.87% (20% éthanol), 2.47% (40% éthanol) et 3.67% (60% éthanol), constatant par là même une erreur minimale pour le mélange de 20% d'éthanol.

Tableau 3  
Variation de l'enthalpie des substances avec le % d'éthanol

Substance	- $\Delta H$ , kJ/mol			
	10%	20%	40%	60%
I Acide Chlorhydrique	59.41	61.71	59.16	54.02
II Maléinimidomonoxime	31.92	33.76	31.00	22.80
III Maléinimidodioxime	25.94	25.94	24.27	24.28

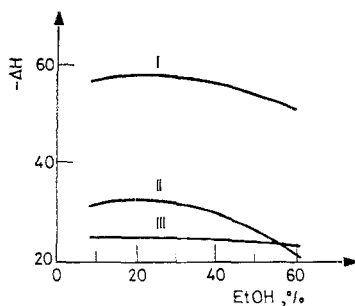


Fig. 8. Variation de l'enthalpie avec le % d'éthanol

Dans le cas de la maléinimidodioxime les enthalpogrammes montrent la neutralisation de deux protons avec une large courbure qui rend totalement impossible la détermination du point final du titrage.

On a déterminé aussi les enthalpies de neutralisation dans les différents milieux de titrage par la méthode de la pente initiale, ce qui dans le cas de la maléinimidodioxime nous a seulement permis de déterminer l'enthalpie du premier proton.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 3 et sont représentés dans la figure 8. Avec HCl et la maléinimidomonoxime on observe une valeur maximale de  $-\Delta H$  pour un milieu d'environ 20% d'éthanol, milieu dans lequel l'erreur de titrage de la maléinimidomonoxime est minimale.

Cette variation des enthalpies de neutralisation dans un milieu hydroéthanolique (où pour une proportion de 50% d'alcool, plus de 90% de la base titrante y est toujours comme hydroxyde et non comme éthoxyde) est encore plus grande dans un milieu de méthanol/eau à 50%, où seulement 15% environ de la base s'y trouve comme hydroxyde et 85% comme méthoxyde [3, 6].

Dans le cas de la maléinimidodioxime l'enthalpie de neutralisation reste pratiquement constante dans tout l'intervalle étudié.

### Bibliographie

1. J. LUMBIARRES, C. MONGAY et V. CERDÁ, *Analysis*, 8 (1980) 62.
2. G. A. VAUGHAN, *Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry*, Van Nostrand, Londres 1973.

3. V. CERDÁ, E. CASASSAS et F. GARCIA-MONTELONGO, *Thermochim. Acta*, 47 (1981) 343.
4. F. BUSCARONS et H. ITURRIAGA, *An. Real Soc. Esp. Fis. Quim.*, 62-B (1966) 601.
5. F. BUSCARONS et C. MONGAY, *Inf. Quim. Analit.*, 26 (1972) 1.
6. R. G. BURNS et B. D. ENGLAND, *Tetrahedron Letters*, 24 (1960) 1.

ZUSAMMENFASSUNG — Eine Temperaturmessbrücke für thermometrische Titrations wurde entwickelt. Ihr Hauptvorteil besteht darin, dass die Gleichgewichtstemperatur in einem Bereich von 20° geregelt werden kann und zwar stets in dem Bereich der Linearität der Brücke. Dieses Gerät wurde zum Studium einiger Neutralisationstitrations in hydroalkoholischem Medium eingesetzt.

Резюме — Разработан температурный измерительный мост для термометрических титрований. Его главным преимуществом является то, что равновесная температура может регулироваться в пределах 20°C, всегда лежащих в области линейности моста. Аппаратура была использована при изучении некоторых титрований в спиртовой среде.