

**DETERMINATION DE LA PURETE DES SUBSTANCES CHIMIQUES
PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (A. C. D.)
Utilisation de l'équation thermodynamique de
Schröder--Van Laar sans simplifications**

G. Golonka, P. Kaczala, P. Lamy et D. Siguret*

RHONE-POULENC RECHERCHES, 24 AV. JEAN JAURES 69150 DECINES,
* ECOLE CENTRALE DE LYON, 36 AV. GUY COLLONGUE 69130 ECULLY, FRANCE

(Reçu le 26 septembre 1983; sous forme révisée le 19 Mars 1984)

Purity determination by DSC is possible if the impurity concentration lies within the limits 0.01 to 20 mole %. The thermodynamic equation of Schröder--Van Laar was used.

This equation takes into account the effect of the departure of solutions from ideality, and the difference between the heat capacities in the solid and molten states.

La détermination de pureté par A. C. D. a déjà fait l'objet de nombreuses publications. En effet, le thermogramme de fusion d'un échantillon fournit un ensemble de couples température-fraction fondue qui, introduit dans l'équation du liquidus d'un diagramme de phases, permet de calculer le taux d'impuretés.

Il est surprenant de noter que les analystes ont toujours simplifié cette équation afin d'utiliser une loi linéaire dite de Van t'Hoff.

Si cette approximation était justifiée dans le passé par la faiblesse des moyens de calcul [1, 2], l'apparition des microcalculateurs sur le marché est l'occasion d'une remise en question des méthodes couramment développées.

Ainsi, il paraît plus judicieux d'utiliser l'équation thermodynamique, non linéaire, du processus de fusion, plutôt que d'effectuer des corrections plus ou moins empiriques visant à prendre en considération la non-linéarité des courbes expérimentales température-inverse de la fraction fondue [3–5].

Equation de Schröder--Van Laar et application à la détermination de pureté

Cette équation ne peut être séparée de son hypothèse d'application: le changement de phases a lieu très lentement, on peut donc admettre que la fusion est pratiquement réversible et que l'équilibre thermodynamique est réalisé au sein du mélange [6]:

$$\log \gamma_1 X_1 = \frac{\Delta H_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0^1} \right] + \frac{\Delta C_{p1}}{R} \left[1 - \frac{T_0^1}{T} + \log \frac{T_0^1}{T} \right]$$

avec: X_1 = fraction molaire du produit 1 dans la phase liquide, γ_1 = coefficient d'activité du produit 1 dans la phase liquide, ΔH_1 = enthalpie de fusion du produit 1 (J mol^{-1}), R = constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = température de l'échantillon (K), T_0^1 = température de fusion du produit 1 (K), ΔC_{p1} = différence de capacité calorifique molaire du produit pur (l) entre l'état solide et l'état liquide à T_0^1 ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Plusieurs modèles de coefficient d'activité ont été proposés dans la littérature [7]. Nous avons retenu les plus simples (solution idéale, solution régulière 1ère ou 2ème espèce).

L'équation de Van t'Hoff citée précédemment est obtenue en supposant que:

$$\Delta C_{p1} = 0 \quad T_0^1 T \cong (T_0^1)^2 \quad \gamma_1 = 1 \quad (\text{solution idéale})$$

$$X_1 \cong 1 - \log X_1 = 1 - X_1$$

d'où

$$T = T_0^1 - \frac{R(T_0^1)^2}{\Delta H_1} (1 - X_1)$$

Les hypothèses simplificatrices suffisent à mettre en évidence les faiblesses d'une telle méthode, nous ne l'utiliserons donc pas.

Nous supposerons par la suite que la fusion d'un corps impur peut être modélisée comme celle d'un mélange de deux constituants formant un diagramme simple à eutectique, les différentes impuretés jouant le rôle d'un seul constituant. Ceci veut dire que

- les phases liquides sont miscibles;
- les phases solides sont les corps purs et ne forment pas de solutions solides.

Dans ces conditions, on peut écrire qu'à chaque température T correspond une fraction fondue F de l'échantillon avec:

$$X_1 = 1 - \frac{X_0^2}{F} \quad (X_0^2 = \text{taux d'impuretés}).$$

Méthodologie

Le thermogramme de fusion de l'échantillon est enregistré sur un analyseur thermique différentiel Du Pont 990 couplé à un calculateur HP 86. Lorsque cela est possible, le traitement s'effectue sur la deuxième fusion, afin d'améliorer les transferts thermiques. La vitesse de programmation de température est faible afin que l'échantillon soit en équilibre thermique [8]. Enfin, la fréquence d'acquisition est fixée de manière à déterminer le pic de fusion avec un minimum de 100 points.

Les couples $T, \Delta T$, enregistrés sont alors filtrés numériquement, puis le programme de traitement calcule de variation de capacité calorifique, l'enthalpie de fusion de l'échantillon et pour chaque valeur de température T la fraction fondue correspondante F .

Pour cela, la cellule Du Pont a été préalablement étalonnée dans les mêmes conditions opératoires que l'analyse (programmation de température, capsule porte-échantillon, masse, atmosphère) avec un produit pur dont la température de fusion est proche de celle de l'échantillon. Les températures T sont ainsi corrigées et le coefficient d'étalonnage permet de calculer la variation de capacité calorifique (ΔCp) et les enthalpies de fusion (ΔH). Les surfaces partielles, déterminées par la méthode des trapèzes en tenant compte de l'inertie de l'appareillage [9], sont proportionnelles aux fractions fondues F : une valeur approchée de la température T_0^1 est obtenue en linéarisant la courbe $T = f(1/F)$ sur une portion du domaine et en recherchant l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées ($1/F = 0$).

Le domaine utilisé pour la linéarisation est celui préconisé par Barnard et col. [10], la limite inférieure correspond au point à mi-hauteur, la limite supérieure correspond au sommet du pic. Les auteurs justifient cette méthode par la mauvaise définition du début de pic. Nous avons pour notre part évalué inférieure au degré l'incertitude absolue sur la température de fusion T_0^1 , obtenue par ce traitement. Cette précision est suffisante pour notre application.

Dans le cas d'une solution régulière de deuxième espèce, l'équation de Schröder-Van Laar s'écrit:

$$\frac{a + bT}{RT} \left[\frac{X_0^2}{F} \right] - \log \left[1 - \frac{X_0^2}{F} \right] = \frac{\Delta H_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0^1} \right] + \frac{\Delta Cp_1}{R} \left[1 - \frac{T_0^1}{T} + \log \frac{T_0^1}{T} \right]$$

Dans cette équation, pour tous les couples T, F ne figurent plus que trois inconnues: X_0^2, a et b . Il est donc aisé de déterminer X_0^2 en combinant une méthode itérative sur l'inconnue et une recherche par la méthode des moindres carrés de a et b .

Résultats expérimentaux

Dans les tableaux suivants figurent les résultats obtenus avec la méthode exposée ci-dessus et la méthode proposée par Gustin [11]. Nous pouvons ainsi comparer les deux types de traitement, l'un thermodynamique, l'autre empirique. Rappelons que Gustin applique la loi de Van t'Hoff au point où l'accélération du processus de fusion est maximale.

Choix de modèle

Parmi les différentes modélisations de l'écart à l'idéalité possibles, nous avons testé les modèles réguliers de première et deuxième espèce en regard du modèle idéal. Pour cela, nous avons analysé des mélanges synthétiques de 2,3 et 3,4 dichloronitrobenzène

Tableau 1 Choix du modèle. Mélanges synthétiques de dichloronitrobenzène 2.3/3.4

	Taux global	X_0^2 idéal	X_0^2 1ère esp.	X_0^2 2ème esp.	X_0^2 Gustin	γ_1 1ère esp.
D. C. N. B. 2.3		0.34	0.38	0.34	0.31	1.000
D. C. N. B. 3.4		0.48	0.62	0.56	0.76	1.000
D. C. N. B. 2.3 + 4.03% 3.4	4.4%±0.4	4.7	5.1	5.1	4.5	0.993
D. C. N. B. 2.3 + 9.22% 3.4	9.6%±0.4	7.4	9.3	9.5	8.7	0.983
D. C. N. B. 3.4 + 5.25% 2.3	5.8%±0.4	3.9	5.2	3.5	4.9	0.996
D. C. N. B. 3.4 + 9.22% 2.3	9.8%±0.4	8.0	9.4	8.7	9.1	0.989

(Tableau 1). L'examen de ce tableau montre bien l'insuffisance du modèle idéal. Il apparaît aussi que les deux modèles réguliers sont équivalents et fournissent des valeurs proches de la valeur théorique.

La comparaison de la courbe expérimentale $T = f(1/F)$ avec les courbes simulées à partir des différents modèles permet de choisir, le plus judicieusement possible, la correction d'écart à l'idéalité. Nous avons reporté sur la Figure 1 l'évolution de la

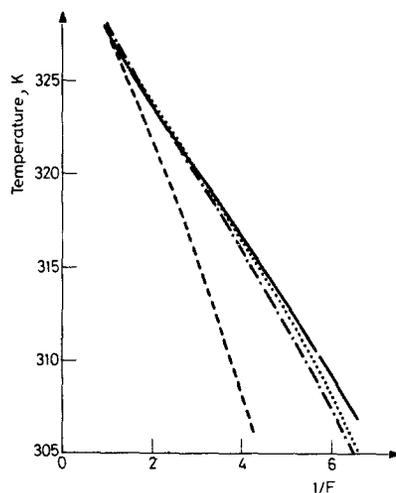


Fig. 1 $T = f(1/F)$ pour le taux réel d'impuretés. — courbe expérimentale, - - - simulation sol. idéale, - . - . simulation sol. régulière 1ère espèce, simulation sol. régulière 2ème espèce. $H_1 = 17720 \text{ J mol}^{-1}$, $Cp_1 = 0.46 \text{ J K mol}^{-1}$, $T_0^1 = 332.7 \text{ K}$, $X_0^2 = 0.096$

température de l'échantillon en fonction de l'inverse de la fraction fondue pour le mélange synthétique 90.4% D. C. N. B. 2.3/9.6% D. C. N. B. 3.4. Les courbes simulées ont été calculées en utilisant les paramètres ΔH_1 , ΔCp_1 , T_0^1 , a et b , déterminés sur le thermogramme expérimental et le taux d'impuretés X_0^2 réel (9.6%). Il apparaît que les deux modèles réguliers permettent une représentation correcte des courbes $T = f(1/F)$. La courbe simulée du modèle idéal est très décalée.

Nous avons représenté sur la Figure 2 les mêmes courbes, mais en introduisant pour les courbes simulées le taux d'impuretés déterminé expérimentalement avec le modèle correspondant. Le modèle idéal apparaît très mal adapté puisqu'il est impossible d'ajuster correctement la courbe expérimentale même en s'écartant beaucoup du taux réel.

Il semble donc que l'on ne puisse pas négliger l'écart à l'idéalité et qu'il n'y a pas lieu à ce jour de compliquer le traitement numérique en utilisant la correction de deuxième espèce. Nous retenons pour la suite le modèle régulier de première espèce.

Domaine de validité

Des mélanges synthétiques phénacétine/benzamide ont été réalisés avec des teneurs de benzamide allant jusqu'à 38% molaire (Tableau 2).

Le modèle choisi est cohérent jusqu'à des teneurs de l'ordre de 30%.

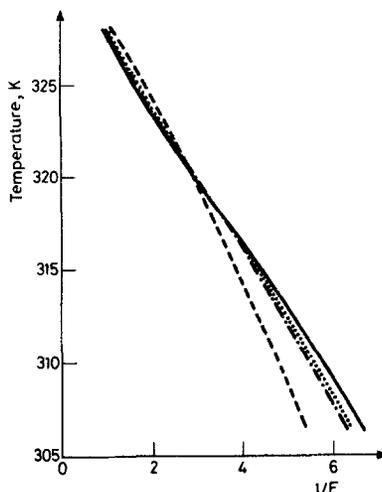


Fig. 2 Courbes $T = f(1/F)$ pour le taux d'impuretés calculé. — Courbe expérimentale, --- simulation sol. idéale ($X_0^2 = 0.074$, $a = b = 0$), -.-.- simulation sol. régulière 1ère espèce ($X_0^2 = 0.093$, $a = 650$, $b = 0$), simulation sol. régulière 2ème espèce ($X_0^2 = 0.095$, $a = 225$, $b = 15$), $H_1 = 17720 \text{ J mol}^{-1}$, $Cp_1 = 0.46 \text{ J K mol}^{-1}$, $T_0^1 = 332.7 \text{ K}$

Tableau 2 Domaine de validité. Mélanges synthétiques de Phénacétine/Benzamide

X_0^2 pesée, %	X_0^2 1ère esp.	X_0^2 Gustin	γ_1 1ère esp.
0.9±0.4	1.1	1.0	1.000
2.5±0.4	2.4	1.7	1.000
4.1±0.4	4.2	3.9	0.998
8.1±0.3	7.9	8.0	0.98
10 ±0.3	12.9	9.0	0.96
13.5±0.3	12.1	14.2	0.96
17.7±0.3	16.1	17.6	0.96
20 ±0.3	20.5	20.9	0.95
24.4±0.3	22.8	24.1	0.94
29 ±0.3	27.2	25.5	0.94
38 ±0.3	Thermogramme inexploitable		

Reproductibilité

Dix essais de reproductibilité ont été effectués sur un mélange synthétique de phénacétine/benzamide à 4.1% molaire.

Pour la méthode de Schröder–Van Laar (correction modèle régulier 1ère espèce) l'intervalle de confiance à 95% est égal à $3.8 \pm 0.5\%$.

Pour la méthode de Gustin cet intervalle est égal à $3.7 \pm 0.3\%$.

Il a été également vérifié sur un mélange ternaire (phénacétine 95%, benzamide 2.5%, stilbène 2.5%) que les impuretés présentes dans l'échantillon se comportent comme un seul constituant.

Conclusions

Pour la recherche du taux d'impuretés d'échantillons inconnus, il semble dommage de se priver des possibilités aujourd'hui offertes par les micro-ordinateurs en se limitant à l'utilisation de la loi de Van t'Hoff. En effet, l'équation thermodynamique complète de Schröder–Van Laar semble mieux adaptée pour représenter la non-linéarité des courbes expérimentales $T = f(1/F)$.

La détermination de pureté par la méthode exposée dans cet article présente l'avantage d'utiliser une loi thermodynamique, sans corrections plus ou moins empiriques. Elle permet ainsi d'étendre considérablement le domaine d'application des déterminations habituellement effectuées par A. C. D. (20 à 30% molaire au lieu de 3 à 5%), contrairement au lissage des courbes expérimentales effectué par des équations purement mathématiques sans réalité physique.

La limite de cette méthode provient de l'erreur systématique que l'on fait en assimilant l'enthalpie de fusion du corps pur à l'enthalpie de fusion de l'échantillon.

Le traitement sur microcalculateur est extrêmement rapide. De plus la confrontation des méthodes de Schröder—Van Laar et de Gustin permet de déceler des anomalies.

Références

- 1 J. P. McCullough et G. Waddington, *Anal. Chim. Acta*, 17 (1957) 80.
- 2 C. Plato et A. R. Glasgow, *Anal. Chem.*, 41 2 (1969) 331.
- 3 E. M. Barrall II et R. Diller, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 509.
- 4 E. F. Palermo et J. Chiu, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 1.
- 5 M. Draguet-Brughmans et R. Bouche, *J. Thermal Anal.*, 20 (1981) 14.
- 6 P. Clechet et P. Tachoire, *Actualité chimique*, 7 (1974) 14, 8 (1974) 21.
- 7 E. Hala, *Vapour liquid equilibrium in real systems*, Pergamon Press éd., 1967.
- 8 E. E. Marti, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 173.
- 9 P. Baumgartner et P. Duhaut, *Bull. Soc. Chem. France*, (1960) 1187.
- 10 E. F. Joy, J. D. Bonn et A. J. Barnard, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 57.
- 11 G. M. Gustin, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 81.

Zusammenfassung — Eine Reinheitsbestimmung mittels DSC ist möglich, wenn die Konzentration der Verunreinigung zwischen 0.01 und 20 Mol-% liegt. Es wurde die thermodynamische Gleichung von Schröder—Van Laar angewandt. Diese Gleichung berücksichtigt den durch die Abweichung der Lösungen vom idealen Zustand bedingten Effekt und den Unterschied der Wärmekapazität im festen Zustand und in der Schmelze.

Резюме — Определение методом ДСК чистоты соединений представляется возможным, если концентрация примесей находится в пределах 0.01–20 мольных %. Было использовано термодинамическое уравнение Шрёдера—Ван-Лаара, учитывающее эффект отклонения растворов от идеальных и различия между теплоемкостями в твердом и расплавленном состояниях.