

## DÉVELOPPEMENT DU DOMAINE D'APPLICATION DE LA CALORIMÉTRIE À CONDUCTION ET DE L'ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE EN THERMODYNAMIQUE ET EN CINÉTIQUE

J. P. DUBES, M. BARRES et H. TACHOIRE

*Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence,  
Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3 (France)*

(Reçu le 24 juin 1976)

### ABSTRACT

In a previous paper<sup>1</sup> we reported first results concerning the simultaneous determination of equilibrium constants and enthalpies of reaction by titration conduction microcalorimetry. The high sensitivity of the calorimeters (Calvet type), its excellent long time stability, allow, under certain conditions an accurate analysis of equilibria.

If the calorimeter is corrected for inertia, the application field of the titration method is enlarged. In this paper, the description of an electronic on-line corrector is given. The application field of such an apparatus is interesting for example in titration microcalorimetry, differential calorimetric analysis and for the calorimetric measurement of kinetic parameters.

### RÉSUMÉ

Dans de nombreux domaines, l'emploi de la calorimétrie à conduction (flux-métrie) est souvent limité par l'inertie, souvent élevée, des instruments utilisés.

Les auteurs décrivent un dispositif qui permet de «corriger» instantanément cette inertie. La technologie décrite conduit à un développement très important du domaine d'application potentiel de la calorimétrie à conduction et de l'analyse calorimétrique différentielle (études d'équilibres en solution, études thermocinétiques, ...).

La division par plus de trente de leur constante de temps donne aux instruments un pouvoir de visualisation et d'analyse considérable.

### INTRODUCTION

Etant donné le principe même des mesures calorimétriques, tout calorimètre possède un vase réactionnel et un système détecteur qui permet de comparer les

effets liés aux processus mis en œuvre au cours de l'étalonnage et de la mesure proprement dite.

Lorsqu'une réaction se déroule dans un vase calorimétrique, initialement à une certaine température, de l'énergie a naturellement tendance à traverser la paroi de ce récipient. La plupart des dispositifs calorimétriques sont fondés sur l'un ou l'autre des principes suivants.

Dans un premier cas, on rend cette fuite soit pratiquement nulle et négligeable (appareils adiabatiques) soit très petite mais calculable effectivement; on maîtrise alors les pertes par rayonnement, conduction et convection (appareils à jaquette isotherme). Le système détecteur est un thermomètre disposé à l'intérieur du vase calorimétrique.

Dans un second cas, on cherche à rendre totale la fuite thermique. Le système détecteur-comparateur est un fluxmètre qui permet de calculer l'intégrale du flux d'énergie échangé entre le vase réactionnel et un puits de chaleur (thermostat).

L'inertie des appareils calorimétriques à conduction fait que les thermogrammes enregistrés ne représentent pas exactement la thermogenèse des processus étudiés. L'emploi de ces appareils est cependant très répandu. Le détecteur étant un fluxmètre, ils bénéficient d'une sensibilité élevée; en outre, un montage différentiel leur confère, le plus souvent, une très grande sensibilité dans le temps. Leur inertie, parfois très importante, constitue cependant un handicap quand on souhaite utiliser ces instruments pour des études cinétiques. Ainsi, le problème général de l'obtention de la thermogenèse doit être résolu dans de nombreux domaines, par exemple, celui de la détermination de paramètres cinétiques réactionnels, celui de la description d'équilibres en solution par titrage...

Il faut cependant signaler que l'inertie de la plupart des calorimètres à fluxmètre n'est pas une inertie intrinsèque: elle résulte essentiellement de la présence, au sein du vase réactionnel, d'un dispositif expérimental plus ou moins élaboré dont la diffusivité thermique peut être importante: lorsqu'on mesure des chaleurs de combustion à l'aide d'une bombe adaptée à un microcalorimètre Calvet équipé de cellules de 100 ml, on obtient des thermogrammes qui présentent une elongation maximale 200 sec environ après la mise de feu, la constante de temps de l'exponentielle décrivant la partie finale du graphe étant de l'ordre de 800 sec.

Au contraire, si le choc thermique détecté est produit au niveau même de la paroi intérieure de la cellule expérimentale, les valeurs numériques obtenues n'excèdent pas, respectivement, 2 et 50 sec.

Ainsi, bien qu'adaptés a priori aux études cinétiques puisque ce sont des fluxmètres thermiques, les calorimètres à conduction donnent parfois des thermogrammes qui fournissent une image déformée des phénomènes étudiés (surtout lorsque les variations correspondantes du débit thermique sont rapides).

Dès 1955, Laville<sup>1</sup> développe une théorie générale du fonctionnement du calorimètre à conduction fondée sur l'assimilation de l'appareil à un système

linéaire. Il montre que la détermination de la fonction de transfert du système permet d'obtenir la puissance thermique dissipée dans la cellule laboratoire à un instant  $t$ . Toutes les méthodes de « correction des thermogrammes » décrites depuis dérivent, plus ou moins directement, de cette théorie.

Parmi les travaux publiés, on peut citer ceux de Calvet et Camia<sup>2</sup> qui proposent une méthode graphique de correction, ceux de Rose<sup>3</sup> et de Thouvenin et al.<sup>4</sup>, qui rendent automatique l'application de la méthode précédente en utilisant des circuits électroniques à plusieurs étages, ceux de Brie et al.<sup>5</sup> qui ont mis au point une méthode de correction en temps réel faisant appel aux techniques de l'automatique, ceux de Navarro et al.<sup>6</sup> qui utilisent la transformation de Fourier pour résoudre l'équation différentielle adoptée comme « modèle » du système calorimétrique, ceux de Romanetti et Zahra<sup>7</sup> sur la déconvolution.

#### PRINCIPE ET DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE MISE AU POINT

Dans un travail précédent, nous avons développé une méthode de titrage microcalorimétrique<sup>8</sup> qui permet d'obtenir, à la fois, les constantes et les accroissements d'enthalpie liés à des équilibres en solution. Cette méthode est fondée sur l'analyse des thermogenèses correspondant au déplacement de ces équilibres.

Lorsque le débit thermique ( $dQ/dt$ ) varie lentement dans le temps, les thermogrammes obtenus sont une bonne image de la thermogenèse, c'est l'inverse dans le cas contraire<sup>9</sup>. En jouant sur les concentrations relatives du titrat et du titrant, sur le débit du titrant, on peut souvent obtenir des thermogrammes qui entrent dans le premier cas. L'emploi d'autres artifices permet encore d'obtenir des graphes  $s(t)$  qui, à un simple décalage près  $\varepsilon$  dans le temps représentent la thermogenèse véritable  $e(t)$  (réf. 10).

$$s(t) = e(t - \varepsilon)$$

Tous les travaux que nous avons réalisés jusqu'à présent entrent dans le cadre de ce cas particulier.

Pour généraliser l'application du titrage microcalorimétrique et développer l'usage de la calorimétrie en cinétique, nous avons été amenés à nous intéresser au problème de l'obtention des thermogenèses à partir des thermogrammes expérimentaux.

Dans une première étape, nous avons développé une technique d'analyse mathématique des thermogrammes<sup>11</sup>. Cette technique est fondée sur la théorie des asservissements et sur l'utilisation de la transformation de Laplace pour résoudre l'équation différentielle (linéaire, à coefficients constants) adoptée pour lier les variations des signaux d'entrée  $e(t)$ , thermogenèse, et de sortie  $s(t)$ , thermogramme expérimental.

Si  $E(p)$  et  $S(p)$  sont les transformées de Laplace de  $e(t)$  et  $s(t)$ , on peut mettre l'équation précédente sous la forme

$$S(p) = H(p) \times E(p)$$

$H(p)$  est une grandeur caractéristique du système calorimétrique; elle est indépendante de la forme de  $e(t)$  et  $s(t)$ . Il suffit de déterminer cette fonction de transfert dans un cas particulier où  $e(t)$  et  $s(t)$  sont connus :  $H(p)$  étant déterminé et  $s(t)$  connu, on obtient  $e(t)$  dans n'importe quel cas pourvu que la « géométrie » du dispositif expérimental soit la même.

On peut procéder de deux manières différentes :

(1) A l'aide d'hypothèses liées à la nature du phénomène chimique étudié, on attribue à  $e(t)$  une expression analytique dépendant de  $n$  paramètres. On exprime  $E(p)$  et  $H(p)$  par la transformation de Laplace. On obtient  $S(p)$  par un simple produit puis  $s(t)$  par une transformation de Laplace inverse. Enfin, une régression non linéaire effectuée sur les thermogrammes permet d'attribuer une valeur numérique aux  $n$  paramètres.

(2) Dans certains cas, les transformations de Laplace précédentes sont difficiles à réaliser. On peut alors attribuer une forme analytique à  $s(t)$ . Une régression non linéaire appliquée aux thermogrammes donne la valeur numérique des paramètres de l'expression analytique choisie. On exprime alors, successivement,  $S(p)$ ,  $H(p)$  par transformation de Laplace, puis  $E(p)$ . La transformée inverse de  $E(p)$  donne  $e(t)$  qui représente la thermogénèse.

Comme les autres méthodes analytiques, cette méthode exige des calculs assez longs. En outre, elle fait intervenir des hypothèses relativement subjectives quant au choix des expressions décrivant soit les thermogénèses  $e(t)$  soit les thermogrammes expérimentaux  $s(t)$ .

Pour nous libérer de ces contraintes, nous avons déduit de cette méthode, une technique de « correction » automatique et instantanée de la réponse calorimétrique  $s(t)$ .

Soit un circuit électronique constitué par deux éléments 1 et 2 d'impédance  $Z_1$  et  $Z_2$  et un amplificateur de gain  $A$  (Fig. 1). Dans la mesure où le gain de cet amplificateur est très élevé, où son impédance d'entrée est très supérieure à  $Z_1$ , on obtient facilement, en notation de Laplace,

$$S(p) = \frac{Z_2(p)}{Z_1(p)} \cdot E(p)$$

La fonction de transfert de deux systèmes placés en série étant le produit de leurs fonctions de transfert respectives, il suffit de choisir des impédances  $Z_1$  et  $Z_2$  telles que la fonction de transfert du circuit électronique correcteur soit

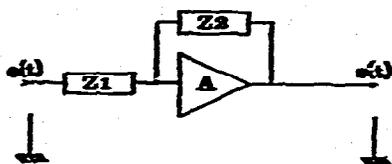


Fig. 1. Circuit analogique fondamental.

l'inverse de celle du système calorimétrique : le signal de sortie sera directement proportionnel au signal décrivant réellement la thermogenèse étudiée.

Dans le cas où l'on adopte une équation différentielle du second degré pour lier les signaux  $e(t)$  et  $s(t)$ , on peut montrer que la fonction de transfert  $H(p)$  du système calorimétrique est de la forme

$$H(p) = \frac{\omega_1 \cdot \omega_2}{(p - \omega_1)(p - \omega_2)}$$

$\omega_1$  et  $\omega_2$  sont les pulsations correspondant aux constantes de temps qu'on introduit habituellement<sup>12</sup>. Il est évident que le raisonnement suivi est valable dans le cas général d'une équation de degré  $n$ .

On réalise un circuit correcteur possédant une fonction de transfert inverse de la précédente en associant, en série, deux circuits du type représenté par la Fig. 2. En fait, il est difficile d'utiliser ce schéma théorique : pour éviter une amplification considérable des bruits et parasites électriques, il est nécessaire de rendre le circuit intégrateur en plaçant un condensateur en parallèle avec la résistance  $R_2$ . La valeur de sa capacité doit être choisie avec soin de façon à intégrer les signaux parasites sans que la fonction de transfert soit modifiée de manière sensible.

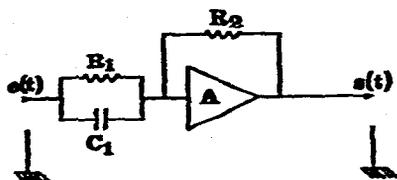


Fig. 2. Circuit correcteur d'inertie; schéma de principe.

Cette « correction » électronique automatique ne permet évidemment pas d'obtenir rigoureusement la thermogenèse cherchée. Cependant, une réduction apparente de l'inertie du dispositif calorimétrique est obtenue à peu de frais et sans grandes difficultés. On obtient facilement une division par 20 à 25 de ce qu'on a coutume d'appeler constante de temps de l'appareil, cela sans affaiblir l'intensité de la réponse calorimétrique.

Le gain du circuit correcteur (en courant continu et régime permanent) est déterminée par la valeur du rapport  $R_1/R_2$ ; l'adaptation de sa fonction de transfert est obtenue par la seule modification de la valeur ohmique de  $R_1$  : l'utilisation d'un potentiomètre double permet de maintenir ce gain constant au cours de toutes les opérations d'adaptation.

Ce correcteur contient des composants *actifs*; son gain est voisin de l'unité<sup>13</sup>.

On peut préciser la place de la technique décrite par rapport à certains travaux antérieurs. Tous les auteurs admettent que les variations des signaux

d'entrée du calorimètre (thermogenèse  $e(t)$ ) et de sortie (thermogramme  $s(t)$ ) sont reliés par une équation différentielle de la forme :

$$A_n \frac{d^n e(t)}{dt^n} + \dots + A_1 \frac{de(t)}{dt} + A_0 e(t) = B_n \frac{d^n s(t)}{dt^n} + \dots + B_1 \frac{ds(t)}{dt} + B_0 s(t)$$

équivalente à l'équation

$$e(t) = s(t) + \sum_{i=1}^n \frac{1}{\omega_i} \frac{ds(t)}{dt} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{\omega_i \omega_j} \frac{d^2 s(t)}{dt^2} + \dots + \frac{1}{\prod_{i=1}^n \omega_i} \frac{d^n s(t)}{dt^n} \quad (1)$$

Les coefficients  $\omega_i$  apparaissent dans l'expression analytique des thermogrammes relatifs à des échelons de puissance.

Cette équation (1) est équivalente au système d'équations

$$\begin{aligned} s_1(t) &= s(t) + \tau_1 \frac{ds(t)}{dt} = s(t) + \frac{1}{\omega_1} \frac{ds(t)}{dt} \\ &\vdots \\ s_k(t) &= s_{k-1}(t) + \tau_k \frac{ds_{k-1}(t)}{dt} = s_{k-1}(t) + \frac{1}{\omega_k} \frac{ds_{k-1}(t)}{dt} \\ &\vdots \\ s_n(t) &= s_{n-1}(t) + \tau_n \frac{ds_{n-1}(t)}{dt} = s_{n-1}(t) + \frac{1}{\omega_n} \frac{ds_{n-1}(t)}{dt} \end{aligned}$$

Le terme  $s_n(t)$  représente d'autant mieux la thermogenèse réelle  $e(t)$  que  $n$  est élevé ( $s(t)$  représente le thermogramme expérimental).

Dans la méthode de correction graphique proposée par Calvet et Camia<sup>2</sup>, on admet que  $s_2(t)$  représente la thermogenèse cherchée car il est matériellement difficile de procéder à une « correction » supplémentaire. La technique de correction automatique développée par Rose<sup>3</sup> procède des mêmes principes : on utilise, dans ce cas, des circuits dérivateurs RC (1 étage). Thouvenin procède de même<sup>4</sup> mais emploie quatre étages correcteurs constitués par des circuits dérivateurs *passifs* (avec amplification entre chaque étage car chacun d'eux affaiblit le signal traité). Chaque circuit est composé d'un condensateur et d'une résistance en parallèle (constante de temps  $RC = \tau$ ) en série avec une résistance  $r$  très petite devant  $R$ .

Si l'on applique aux bornes de ce circuit une tension  $s_{k-1}(t)$ , on recueille aux bornes de la résistance  $r$  une tension

$$s_k(t) = \frac{r}{R} \left[ s_{k-1}(t) + \tau \frac{ds_{k-1}(t)}{dt} \right]$$

En reliant en série  $n$  étages identiques et en appliquant à l'entrée de l'ensemble le signal  $s(t)$  issu du système calorimétrique, on doit obtenir un signal  $s_n(t)$  qui

répond à l'équation différentielle linéaire de degré  $n$  (équation 1) et qui approche la grandeur  $e(t)$  cherchée. Au niveau de chaque «étage correcteur», l'intensité du signal est multipliée par le rapport  $r/R$  qui, pratiquement, est de l'ordre de  $1/100$  (cette valeur, relativement faible, permet de rendre négligeable la constante de temps intrinsèque du circuit correcteur par rapport à celle du système calorimétrique). Ainsi, dès qu'on dispose en série trois ou quatre étages, le signal est très affaibli. Si on l'amplifie, on amplifie également les bruits et parasites électriques de toutes natures (d'autant plus qu'on utilise des circuits dérivateurs qui accentuent sélectivement les signaux à variations rapides).

Le système de correction qu'on vient de décrire et de situer parmi l'ensemble des procédés développés jusqu'à présent permet d'accroître de façon considérable le pouvoir séparateur de plusieurs techniques calorimétriques d'analyse.

En effet, si la sensibilité des calorimètres à fluxmètres (ou des analyseurs calorimétriques différentiels) est la plupart du temps suffisante, une constante de temps élevée vient très souvent limiter les possibilités d'investigations.

Nous allons donner des exemples de cet accroissement du pouvoir de visualisation et d'analyse.

Le premier concerne le titrage microcalorimétrique : il s'agit de la description des équilibres d'association des germanates en solution aqueuse. Le titrat est une solution de germanate de sodium, dont la concentration est comprise entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $1,5 \cdot 10^{-2}$  mole (de germanium) par litre, et d'hydroxyde de sodium (milieu perchlorate de sodium  $[Na^+] = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ); le titrant une solution d'acide perchlorique (0.085 mole par litre dans le même solvant).

La Fig. 3 représente un ensemble de thermogrammes correspondant à différentes concentrations de germanate et obtenus sans utilisation du dispositif «corrigeant» l'inertie du système calorimétrique. Le même réseau de titrage réalisé par potentiométrie<sup>14</sup> donne un ensemble de graphes dont l'allure est très peu affectée par une modification de la concentration du titrat : la technique calorimétrique fournit un signal qui est fonction des constantes *et* des accroissements d'enthalpie liés aux différents équilibres qui interviennent, la technique potentiométrique une grandeur qui est seulement fonction des constantes d'équilibre.

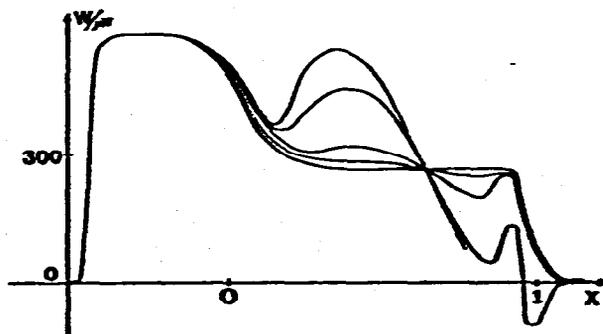


Fig. 3. Déplacement des équilibres d'association des germanates (milieu  $[Na^+] = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ). Influence de la concentration en germanate sur l'allure des thermogrammes, concentration variant dans l'intervalle  $3 \cdot 10^{-3}$  à  $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ .  $x$  = taux de protonation du germanate.

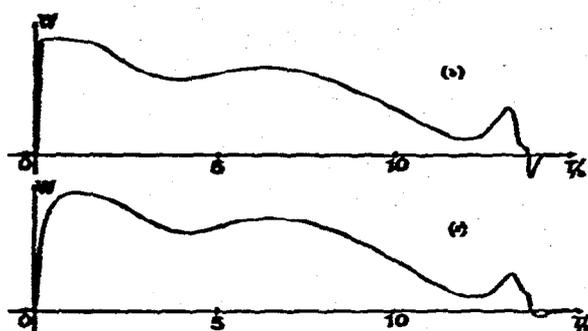


Fig. 4. Déplacement des équilibres d'association des germanates (milieu  $[\text{Na}^+] = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ). (a) Allure des thermogrammes sans correction de l'inertie du calorimètre; (b) allure des thermogrammes avec correction de l'inertie du calorimètre.

La Fig. 4 illustre l'accroissement de ce « pouvoir séparateur » qui constitue l'un des intérêts du titrage microcalorimétrique; elle donne l'allure de deux thermogrammes relatifs au même titrage. Le premier (a) est directement fourni par le système calorimétrique (calorimètre à conduction du type Calvet); le second (b) est donné par le dispositif de correction automatique qui, dans ce cas particulier, fait seulement passer la constante de temps apparente du système calorimétrique de 1000 à 100 sec environ.

On peut constater que, lorsque le taux de variation du débit thermique est lent, le système correcteur apporte peu de modifications au signal; c'est l'inverse dans le cas contraire. Cet accroissement du pouvoir séparateur de la technique calorimétrique est fondamental pour la description d'équilibres en solution: il apporte des éléments déterminants dans le choix du modèle qui doit décrire le milieu étudié.

Le second exemple concerne les équilibres de protonation de l'anion citrate. Le titrage d'une solution de citrate tripotassique par des ions  $\text{H}^+$  (milieu  $[\text{K}^+] = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ) fournit des thermogrammes dont l'allure est représentée par la Fig. 5. On constate l'intérêt du dispositif décrit qui permet une visualisation du déplacement des équilibres concernés.

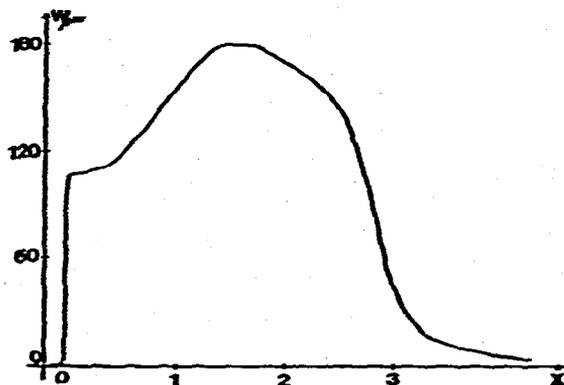


Fig. 5. Déplacement des équilibres de protonation des ions citrates (milieu  $[\text{K}^+] = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ). Allure des thermogrammes.  $x$  = taux de protonation.

Le dernier exemple que nous donnerons concerne l'emploi de l'analyse calorimétrique différentielle dont le pouvoir séparateur conditionne, en grande partie, la qualité des mesures effectuées.

Des appareils récents permettent de distinguer des phénomènes qui se produisent dans un intervalle de température largement inférieur au degré. Cette qualité, propre à l'analyse thermique, est particulièrement intéressante pour l'étude cinétique de certaines transformations<sup>15</sup>. Cependant, lorsque plusieurs transformations ou réactions se produisent dans un domaine de température très limité, une constante de temps élevée constitue un handicap certain (cas de l'étude de la stabilité thermique par exemple).

La Fig. 6 montre les résultats fournis par l'adaptation de notre système de correction d'inertie à l'analyseur calorimétrique différentiel type MCB.

Le graphe c représente le thermogramme expérimental fourni par l'instrument lorsqu'une puissance thermique (dont la variation est donnée par le gra-

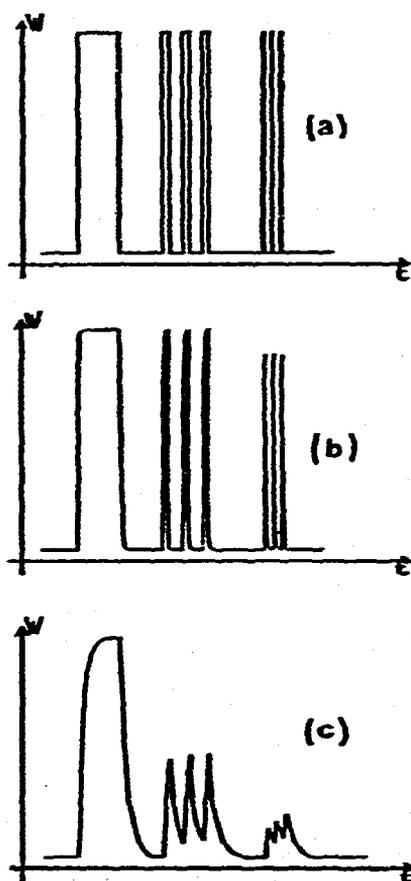


Fig. 6. Correction de l'inertie des instruments en analyse calorimétrique différentielle. (a) Thermogramme réelle du phénomène étudié; (b) thermogramme expérimental avec correction d'inertie; (c) thermogramme obtenu sans correction d'inertie.

phe a) est dissipée dans la cellule laboratoire. Le graphe b représente le thermogramme obtenu à l'aide du système correcteur : la constante de temps de l'appareil a été réduite, dans le cas particulier considéré, de 80 à 5 sec environ.

#### CONCLUSION

Très grande sensibilité, stabilité élevée pendant de longues périodes sont deux des principales caractéristiques des calorimètres à conduction. Fournissant des résultats reproductibles et exempts d'erreur systématique lorsque leur étalonnage est convenablement réalisé, ces instruments possèdent souvent une inertie qui limite leur domaine d'application. Le système qu'on vient de décrire étend de façon très importante ce domaine; il rend ces appareils pratiquement polyvalents et permet une utilisation optimale de leur fonction de débitmètre thermique : leur emploi peut ainsi rendre de grands services dans l'étude cinétique et l'analyse d'un très grand nombre de phénomènes.

Parallèlement, une réduction importante de l'inertie des calorimètres entraîne, dans tous les cas, une réduction simultanée des périodes de stabilisation thermique précédant chaque manipulation.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Laville, *C.R. Acad. Sci.*, 240 (1955) 1060.
- 2 E. Calvet et F. M. Camia, *J. Chim. Phys.*, 55 (1958) 818.
- 3 O. Rose, *Thèse*, 3<sup>e</sup> cycle, Marseille, 1964.
- 4 Y. Thouvenin, C. Hinen et A. Rousseau, *Colloque Int. du CNRS, Marseille*, 1965.
- 5 C. Brie, *Thèse*, Lyon, 1972;  
C. Brie, J. L. Petit et P. C. Gravelle, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 1107; 70 (1973) 1115; 70 (1973) 1122.
- 6 E. Rojas, *Thèse*, Barcelone, 1971;  
J. Navarro, V. Torra et E. Rojas, *A. Fis.*, 67 (1971) 367.
- 7 R. Romanetti et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 343.
- 8 M. Barres, J. P. Redoute, R. Romanetti, C. Zahra et H. Tachoire, *C.R. Acad. Sci.*, 276 (1973) 363.  
M. Barres, J. P. Dubes, R. Romanetti, C. Zahra et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 11 (1976) 235.
- 9 C. Zahra, *Thèse*, Marseille, 1972.
- 10 M. Barres, G. Lesgards, J. P. Dubes et H. Tachoire, *Rev. Chim. Miner.*, 12 (1975) 527.
- 11 M. Barres, J. P. Dubes, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *3<sup>e</sup> Conférence Int. Thermodyn. Chimique, Vienne (A), 3/7 Septembre 1973*.
- 12 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
- 13 Anvar-J.P. Dubes, *Brevet français n° 76/11 963*.
- 14 M. Barres, E. Boitard et J. P. Dubes, *Société de Chimie Physique, Montpellier, 12 décembre 1975*.
- 15 P. Barberi, *Conférence de Thermocinétique, Cadarache, 5/6 mars 1976*.