

## MESURE DES CHALEURS DE MÉLANGE DE DEUX LIQUIDES, SANS PROGRAMMATION DES DÉBITS, AVEC LE MICROCALORIMÈTRE PICKER À ÉCOULEMENT

AMERICO INGLESE\* ET JEAN-PIERRE E. GROLIER

*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.,*

*Section de Thermodynamique des Alliages et des Mélanges Moléculaires,*

*26, rue du 141<sup>e</sup> R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 2 juin 1976)

### ABSTRACT

A method is proposed for using the Picker microcalorimeter without programming of the flow rates of the reactant liquids. From the measurements of the three systems (carbon tetrachloride + benzene, + *n*-heptane and + cyclopentane) it is shown that the excess enthalpy curves obtained point by point are better defined than those obtained directly in the scanning mode, especially in the dilute regions.

### RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode d'utilisation du microcalorimètre Picker, sans programmation des débits des liquides réactifs. A partir des mesures faites avec les trois systèmes (tétrachlorure de carbone + benzène, + heptane *n* et + cyclopentane), ils montrent que les courbes d'enthalpies d'excès déterminées point par point sont mieux définies que celles obtenues avec programmation des débits, surtout dans les régions diluées.

### INTRODUCTION

Des travaux récents<sup>1-3</sup>, effectués avec un microcalorimètre Picker à écoulement continu, ont montré que la mesure en dynamique, avec programmation des débits, des chaleurs de mélange entraîne de faibles distorsions aux extrémités des courbes de chaleur de mélange tracées directement en fonction de la composition. Pour mettre en évidence l'importance de ce phénomène, que l'on attribue à la diffusion mutuelle des liquides, nous avons utilisé cet appareil de façon à construire la courbe d'enthalpie de mélange point par point, sans programmation des débits. D'autre part, étant donné qu'il n'est pas possible d'obtenir directement, lors du « scanning », les extrémités des courbes que l'on extrapole alors graphiquement<sup>1-3</sup>, il nous a paru intéressant de définir une méthode d'utilisation du microcalorimètre Picker sans programmation des débits. Ce qui nous a permis de comparer les résultats obtenus suivant la méthode dynamique (« scanning ») ou statique (point par point).

\*En stage post-doctoral; Institut de Chimie Physique de l'Université de Bari, Italie.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Microcalorimètre*

Nous avons utilisé le même microcalorimètre que précédemment<sup>1,2</sup>. C'est la version commerciale, fabriquée par Setaram (Lyon, France) du microcalorimètre élaboré par Picker<sup>4,5</sup>. Cet appareil permet de tracer directement la courbe représentant la variation d'énergie thermique, due au mélange, en fonction de la composition exprimée en fraction volumique. Pour cela, la base de temps X d'un enregistreur X-Y sert à programmer les débits des liquides réactifs et simultanément le signal électrique provenant de la détection thermique est envoyé en Y. Avec ce dispositif, on peut soit mesurer en continu l'effet thermique dû au mélange des deux liquides dont on fait varier les concentrations volumiques, soit mesurer cet effet thermique pour certaines concentrations fixes déterminées par la position du bras de l'enregistreur. C'est cette dernière façon d'opérer que nous avons considérée au cours de ce travail.

*Injection des liquides réactifs; détermination des concentrations*

Afin d'éviter le contact prolongé des liquides réactifs avec les petits joints toriques en viton, situés dans les micropompes d'injection, nous avons utilisé des séparateurs<sup>2</sup> intercalés dans le système d'injection entre le calorimètre et les micropompes (voir Fig. 1). Ces séparateurs servent en quelque sorte d'interface entre un liquide « pousseur », inerte vis-à-vis des micropompes qui contrôlent son débit, et les liquides réactifs « poussés » dans le microcalorimètre par l'intermédiaire d'une fine membrane de téflon<sup>2</sup>.

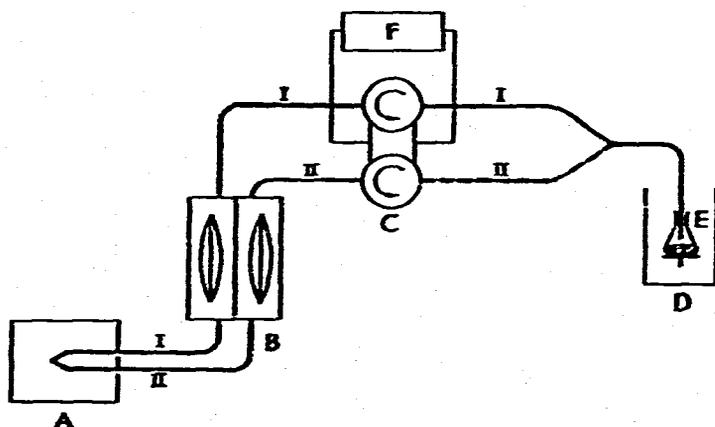


Fig. 1. Schéma du système d'injection. A, microcalorimètre; B, séparateurs; C, micropompes; D, balance; E, flacon d'aspiration utilisé lors de l'étalonnage des pompes; F, fréquence-mètre.

L'appareil étant utilisé dans les mêmes conditions que lors du « scanning », le débit du liquide « pousseur » délivré par les micropompes est toujours fixé par la position du bras de l'enregistreur X-Y. Il en est de même pour les débits des liquides

réactifs injectés dans le calorimètre; donc la concentration du mélange étudié est toujours connue à partir de la position du bras de l'enregistreur. Un jeu de calles métalliques permet, à partir d'une base fixe solidaire de l'enregistreur, de choisir différentes positions parfaitement reproductibles, donc de sélectionner un certain nombre de rapports de débits des liquides réactifs (le débit volumique total restant toujours constant).

Les concentrations correspondant à ces différentes positions sont calculées à partir d'un étalonnage en débit effectué sur chacun des ensembles micropompes + séparateurs, I et II, + calorimètre (voir Fig. 1), afin d'obtenir les mêmes conditions de perte de charge que lors du mélange. Cet étalonnage a été effectué avec de l'eau (distillée et dégazée) comme liquide « pousseur », ainsi qu'à la place des liquides « réactifs ». Les micropompes aspiraient directement l'eau d'un flacon placé sur le plateau d'une balance de précision (Fig. 1). Pour toutes les positions sélectionnées, les débits de chacun des ensembles I et II ont été déterminés séparément par pesée (à  $\pm 0,5$  mg) du liquide aspiré pendant des temps connus avec une précision de l'ordre de  $10^{-6}$  sec. Cette précision a été obtenue grâce à l'utilisation, comme compteur de temps, d'un fréquencemètre commandé par la mise en marche et l'arrêt du moteur des micropompes. Les pesées ont été effectuées à niveau constant du liquide, dans le flacon placé sur le plateau de la balance, de façon à supprimer les effets de tension superficielle sur le tube d'aspiration.

Le débit volumique total des liquides réactifs, calculé à partir des débits nominaux de chaque ensemble I et II, est constant à  $\pm 0,4\%$ . Les fractions volumiques que l'on déduit, sont connues à  $\pm 1.10^{-3}$ . Cette précision est supérieure à celle estimée ( $\approx \pm 3.10^{-3}$ ) lors du « scanning »; mais on sait que, dans ce cas, l'extrapolation graphique des courbes entraîne une incertitude plus grande.

#### *Produits utilisés*

Le tétrachlorure de carbone (Fluka), le benzène (Fluka) et l'heptane *n* (Phillips), substances choisies parmi les plus pures disponibles dans le commerce, étaient les mêmes que celles utilisées précédemment<sup>1,2</sup> pour faciliter la comparaison des résultats. Le cyclopentane était un produit Phillips research grade (lot 1336) avec une pureté de 99,96% indiquée par le fabricant. Tous ces produits ont été utilisés comme précédemment<sup>1,2</sup> sans purification supplémentaire; ils ont été partiellement dégazés sous pression réduite avant d'être introduits, à l'aide d'une seringue, dans les compartiments correspondants des séparateurs.

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les enthalpies molaires d'excès,  $H^E$ , que nous avons déterminées, ont été exprimées en fonction de la fraction molaire  $x_1$ , à l'aide de l'équation:

$$H^E (\text{J mol}^{-1}) = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^{n-1} A_i(2x_1-1)^i \quad (1)$$

Seules les  $H^E$  des systèmes tétrachlorure de carbone + benzène et + heptane  $n$  sont données dans le Tableau 1\*.

TABLEAU 1  
ENTHALPIES D'EXCÈS À 298,15 K

$x_1$	$H^E$ (J mol <sup>-1</sup> )	$x_1$	$H^E$ (J mol <sup>-1</sup> )
<i>Tétrachlorure de carbone (1) + benzène (2)</i>		<i>Tétrachlorure de carbone (1) + heptane n (2)</i>	
0,0505	26,7 <sub>1</sub>	0,0807	80,0 <sub>1</sub>
0,1401	59,9 <sub>1</sub>	0,2118	194,5 <sub>5</sub>
0,2205	83,5 <sub>5</sub>	0,3182	274,2 <sub>7</sub>
0,3085	100,2 <sub>6</sub>	0,4239	323,2 <sub>7</sub>
0,3899	110,9 <sub>3</sub>	0,5132	346,8 <sub>8</sub>
0,4732	115,1 <sub>2</sub>	0,5971	347,4 <sub>9</sub>
0,5597	113,8 <sub>6</sub>	0,6771	327,7 <sub>0</sub>
0,6457	105,3 <sub>9</sub>	0,7504	390,0 <sub>1</sub>
0,7399	88,6 <sub>8</sub>	0,8243	233,8 <sub>9</sub>
0,8285	65,9 <sub>5</sub>	0,8885	161,7 <sub>9</sub>
0,8866	48,7 <sub>8</sub>	0,9280	112,3 <sub>8</sub>

Un même poids statistique, égal à 1, a été affecté à tous les points (en général leur nombre est  $N = 10$ ). Les erreurs sur les  $n$  coefficients  $A_i$ , consécutives au lissage, de même que l'écart standard  $\sigma$  défini par:  $\sigma = \{\sum (H_{\text{exp}}^E - H_{\text{calc}}^E)^2 / (N - n)\}^{1/2}$  sont indiqués dans le Tableau 2.

TABLEAU 2  
VALEURS DES COEFFICIENTS  $A_i$  (J mol<sup>-1</sup>) DE L'ÉQN (1),  
AVEC LEURS ERREURS, ET L'ÉCART STANDARD  $\sigma$

Mélanges	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$\sigma$
Tétrachlorure de carbone (1) + benzène (2)	460,1 ± 2,0	-17,8 ± 3,9	51,8 ± 9,0	0,9 <sub>4</sub>
Tétrachlorure de carbone (1) + heptane $n^a$ (2)	1378,1 ± 2,3	347,1 ± 6,1		1,4 <sub>0</sub>
Tétrachlorure de carbone (1) + cyclopentane (2)	320,2 ± 0,2	18,8 ± 1,6	21,0 ± 3,6	0,3 <sub>8</sub>

\* Cette série de coefficients sert de référence ( $H_{\text{calc}}^E$ ) dans la représentation de la Fig. 3; les deux courbes 2 et 3 de cette figure correspondent respectivement aux séries de coefficients suivantes:  $1382 \pm 4,5$ ;  $317,0 \pm 11,7$  ( $\sigma = 2,6$ ) et  $1360,5 \pm 4,2$ ;  $347,8 \pm 10,9$  ( $\sigma = 2,5$ ).

Pour vérifier l'ensemble microcalorimètre + système d'injection, nous avons surtout utilisé le système test tétrachlorure de carbone + benzène que nous considérons<sup>1,2</sup> comme le mieux adapté à la vérification de ce type de calorimètre. En

\* Les valeurs de  $H^E$  pour le mélange tétrachlorure de carbone + cyclopentane sont publiées ailleurs<sup>11</sup> sous forme de table de données numériques (« tables DATA »).

effet, les différences de densité  $\rho$  et de viscosité  $\eta$  entre les deux liquides sont plus grandes dans le cas de ce système ( $\Delta\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) = 0,7107 et  $\Delta\eta$ (cP) = 0,2972) que dans le cas des deux autres systèmes test: benzène+cyclohexane ( $\Delta\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) = 0,0998 et  $\Delta\eta$ (cP) = 0,2061) et cyclohexane+hexane  $n$  ( $\Delta\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) = 0,1191 et  $\Delta\eta$ (cP) = 0,0982).

On voit (Fig. 2) que pour le mélange tétrachlorure de carbone+benzène les valeurs de  $H^E$  obtenues suivant le mode statique sont légèrement plus faibles que celles obtenues lors du « scanning », surtout dans les milieux riches en benzène (qui correspondaient au début<sup>1</sup> du « scanning ») et en accord à mieux que 1%, dans presque tout le domaine de concentration, avec les valeurs de Marsh<sup>6</sup>.

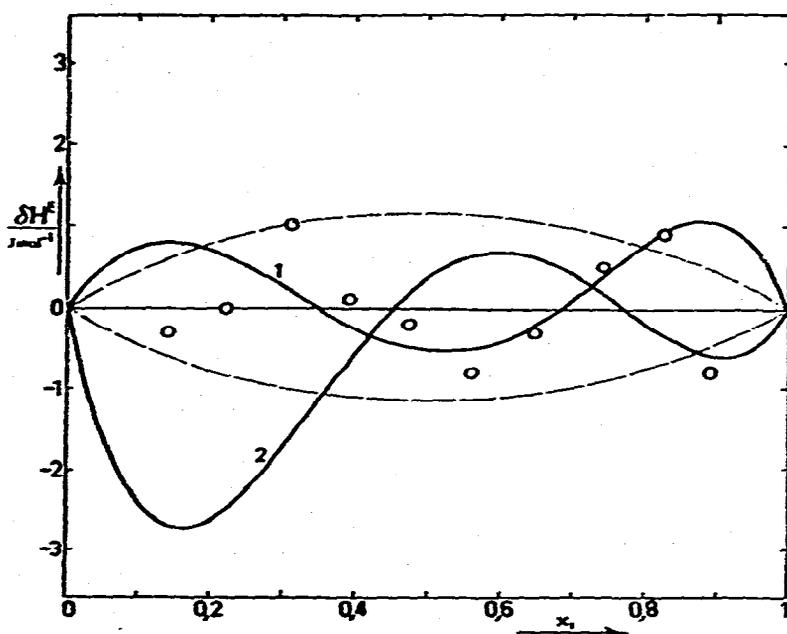


Fig. 2. Comparaison des enthalpies d'excès pour le mélange tétrachlorure de carbone (1) + benzène (2) à 298,15 K.  $\delta H^E = H_{\text{calc}}^E - H_{\text{lit}}^E$  où  $H_{\text{calc}}^E$  représente nos valeurs, obtenues suivant le mode statique, lissées avec l'éqn. (1) et  $H_{\text{lit}}^E$  représente : pour la courbe 1, les valeurs de Marsh<sup>6</sup>; pour la courbe 2, les valeurs<sup>1</sup> obtenues en « scanning ». Les points, O, représentent les écarts de nos valeurs expérimentales par rapport aux valeurs lissées  $H_{\text{calc}}^E$ . La courbe en tirets représente une déviation de  $\pm 1\%$ .

Les enthalpies d'excès que nous avons obtenues, en « scanning », pour les mélanges du tétrachlorure de carbone avec les alcanes normaux<sup>2</sup>, et plus particulièrement dans le cas du mélange avec l'heptane  $n$ , sont légèrement plus grandes que la moyenne des résultats obtenus par les autres auteurs. La Fig. 3 montre, pour ce dernier système, l'écart entre les résultats obtenus suivant le mode dynamique et suivant le mode statique. Les enthalpies d'excès mesurées dans ce dernier cas sont légèrement plus faibles, surtout dans les milieux riches en heptane  $n$ , et en accord, en général à mieux que 2%, avec les valeurs de Bissel et al.<sup>7</sup>. La Fig. 3 montre également la très bonne reproductibilité obtenue avec ce système: 1% environ dans tout le

domaine de concentration, pour les courbes 2 et 3 de la Fig. 3. Rappelons que ce mélange est aussi un excellent système pour la vérification de ce type de calorimètre, étant donné les grandes différences de densité et de viscosité des deux liquides ( $\Delta\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) = 0,9049 et  $\Delta\eta$ (cP) = 0,6033).

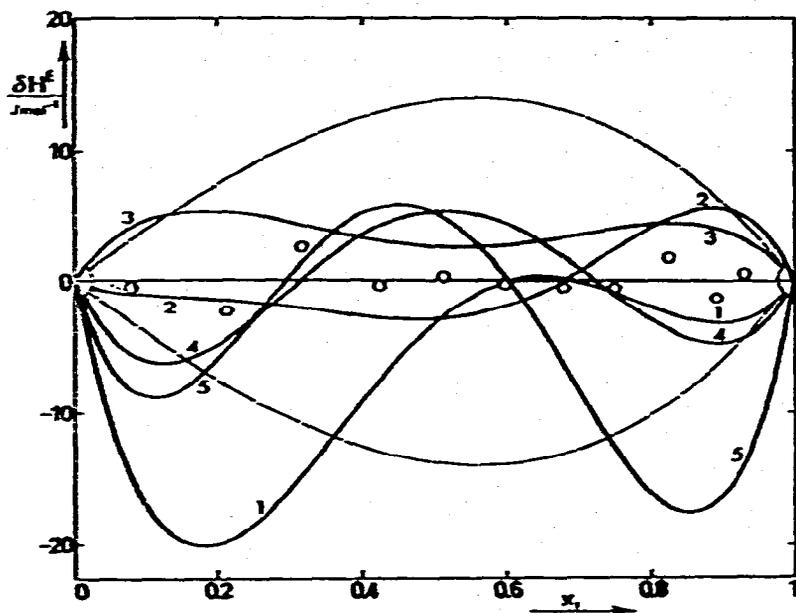


Fig. 3. Comparaison des enthalpies d'excès pour le mélange tétrachlorure de carbone (1) + heptane (2) à 298,15 K.  $\delta H^E = H_{\text{calc}}^E - H_{\text{lit}}^E$  où  $H_{\text{calc}}^E$  représente nos valeurs, obtenues suivant le mode statique, lissées avec l'éqn. (1) et  $H_{\text{lit}}^E$  représente : pour la courbe 1, les valeurs<sup>1</sup> obtenues en « scanning »; pour les courbes 2 et 3, nos valeurs obtenues suivant le mode statique avec différents mélanges (voir<sup>2</sup> dans le Tableau 2); pour la courbe 4, les valeurs de Bissel et al.<sup>7</sup>; pour la courbe 5, les valeurs de Moon<sup>1,2</sup>. Les points, O, représentent les écarts de nos valeurs expérimentales par rapport aux valeurs lissées  $H_{\text{calc}}^E$ . La courbe en traits représente une déviation de  $\pm 4\%$ .

Enfin, ayant initié récemment l'étude des enthalpies d'excès de mélanges de cycloalcanes avec différents solvants<sup>8</sup>, nous nous sommes intéressés au mélange  $\text{CCl}_4$  + cyclopentane déjà étudié par Boublik et al.<sup>9</sup> ainsi que par Marsh<sup>10</sup>. Ce système est également intéressant parce que les deux produits peuvent être obtenus très purs, ils donnent une faible enthalpie d'excès positive ( $H_{x=0,5}^E \approx 80 \text{ J mol}^{-1}$ ) et ils présentent aussi d'assez grandes différences de densité et de viscosité ( $\Delta\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) = 0,8439 et  $\Delta\eta$ (cP) = 0,484). On constate à nouveau (Fig. 4) que les enthalpies d'excès mesurées en statique sont en bon accord avec celles de Marsh<sup>10</sup> mais légèrement plus élevées.

Pour un mélange équimolaire, notre valeur de  $H^E = 80,0 \text{ J mol}^{-1}$  est très proche de celle de Marsh ( $79,7 \text{ J mol}^{-1}$ ), mais plus grande que celle de Boublik et al. ( $77,5 \text{ J mol}^{-1}$ ). Cependant, comme l'indiquent Ewing et Marsh<sup>10</sup>, ces différences ne sont pas anormales dans le cas de ce système, vu la différence de densités des deux liquides.

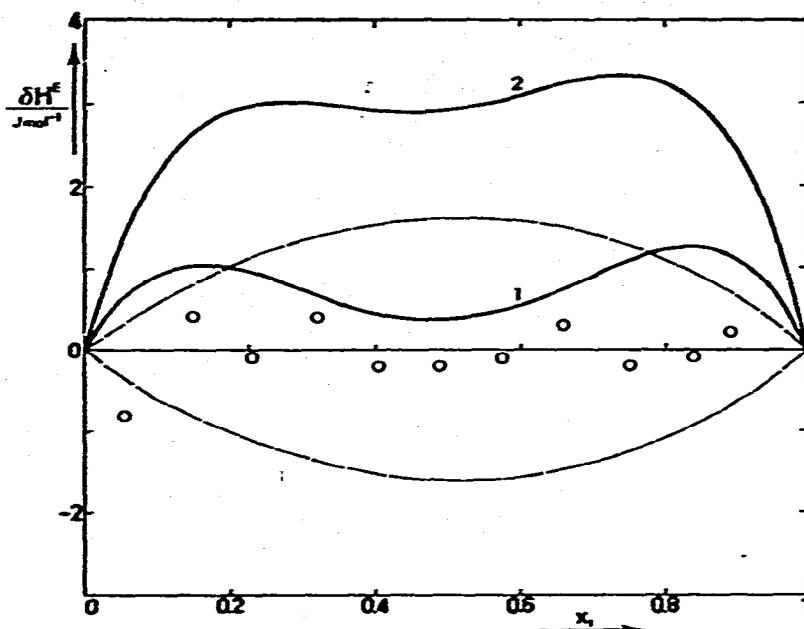


Fig. 4. Comparaison des enthalpies d'excès pour le mélange tétrachlorure de carbone (1) + cyclopentane (2) à 298,15 K.  $\Delta H^E = H_{\text{calc}}^E - H_{\text{lit}}^E$  où  $H_{\text{calc}}^E$  représente nos valeurs, obtenues suivant le mode statique, lissées avec l'éqn. (1) et  $H_{\text{lit}}^E$  représente : pour la courbe 1, les valeurs de Marsh<sup>10</sup>; pour la courbe 2, les valeurs de Boublik et al.<sup>9</sup>. Les points, O, représentent les écarts de nos valeurs expérimentales par rapport aux valeurs lissées  $H_{\text{calc}}^E$ . La courbe en tirés représente une déviation  $\pm 2\%$ .

## CONCLUSION

L'utilisation du microcalorimètre Picker suivant le mode statique permet de mieux définir les courbes d'enthalpie, surtout dans les régions diluées. Pour des mesures plus précises, il est donc recommandé d'utiliser l'appareil de cette façon, bien que la quantité de chaque produit nécessaire pour obtenir une courbe, avec une dizaine de points, soit de l'ordre de 25 à 30 cm<sup>3</sup>. Néanmoins, pour des études de routine ou lorsque seul le maximum des courbes d'enthalpie est recherché, l'utilisation en « scanning » du microcalorimètre est parfaitement justifiée, d'autant plus que les quantités de liquide requises sont très faibles ( $\approx 15$  cm<sup>3</sup>), pour obtenir très rapidement une courbe complète.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.-P. E. Grolier, *Thermochim. Acta*, 16 (1976) 27.
- 2 J.-P. E. Grolier et A. Ingles, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1952.
- 3 J.-P. E. Grolier, G. C. Benson et P. Picker, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 89.
- 4 P. Picker, C. Jolicoeur et J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 469.
- 5 P. Picker, *Can. Res. Devel.*, 7(1) (1974) 11.
- 6 K. N. Marsh, *Int. DATA Ser., Selected Data Mixtures (A)*, 1 (1973) 3; R. H. Stokes, K. N. Marsh et R. P. Tomlins, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 211.
- 7 T. G. Bissel, G. E. Okafor et A. G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 393.

- 8 A. Inglese, J.-P. E. Grolier et H. V. Kehiaian, à paraître.
- 9 T. Boublík, V. T. Lam, S. Murakami et G. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2356.
- 10 K. N. Marsh, *Int. DATA Ser., Selected Data Mixtures (A)*, 1 (1973) 39; M. B. Ewing et K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 351.
- 11 A. Inglese et J.-P. E. Grolier, *Int. DATA Ser., Selected Data Mixtures (A)*, 2 (1975) 8.
- 12 A. Moon, *Ph.D. Thesis*, University of Georgia, Ga., U.S.A., 1972.