

**DETERMINATION CALORIMETRIQUE DES ENTHALPIES PARTIELLE
ET INTEGRALE DE MELANGE PAR INJECTION EN CONTINU.
EXEMPLE D'APPLICATION: LE SYSTEME EAU—*n*-PROPANOL A 298
ET 303 K**

PIERRE LEYDET

*Laboratoire de Thermodynamique des Systèmes Métalliques, Université de Provence,
Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cédex 3 (France)*

(Reçu le 20 décembre 1980)

ABSTRACT

In this paper we give a very general calorimetric method for the determination of the partial and integral enthalpies of formation for binary liquid mixtures. The principle is based on the recording, in terms of time, of heat flow emanating from the continuous injection of one liquid into another. The sensing device used is a Tian—Calvet microcalorimeter. We give as an example the results obtained at 298 and 303 K for the mixture *n*-propanol—water.

RESUME

Dans cet article nous exposons une méthode calorimétrique très générale de détermination des enthalpies partielle et intégrale de formation de mélanges liquides binaires. Le principe est basé sur l'enregistrement en fonction du temps du flux thermique créé lors de l'injection en continu d'un liquide dans un autre. L'appareil détecteur de flux utilisé est un microcalorimètre Tian—Calvet. Nous indiquons à titre d'exemple les résultats obtenus à 298 et 303 K pour le mélange eau—*n*-propanol.

INTRODUCTION

L'étude, en fonction du temps, au microcalorimètre Tian—Calvet [1], du flux de chaleur ϕ mis en jeu lors de l'introduction en continu d'un liquide B dans un liquide A permet de déterminer les enthalpies molaires intégrales ainsi que les enthalpies partielles. Cette technique est applicable à l'étude de mélanges moléculaires, ioniques et métalliques [2] sur un domaine de température compris entre 300 et 700 K.

A partir d'un exemple — étude du système eau—*n*-propanol — pour lequel des résultats on déjà été publiés par d'autres-auteurs, nous décrirons le principe de cette méthode et l'appareillage utilisé. Nous comparerons nos résultats obtenus à 298 et 303 K à ceux proposés par Dodé et coll. [3] et Goodwin et Newsham [4].

PRINCIPE

Soit n_A le nombre de moles du solvant A contenu dans la cellule et D le débit molaire du soluté B contenu dans la burette

$$D = \frac{\partial n_B}{\partial t}$$

Au bout du temps t , le nombre de moles injectées dans la cellule est égal à Dt et la somme totale des moles dans celle-ci à $n_A + Dt$. A cet instant t , la valeur du dégagement thermique enregistré — courbe $\phi = f(t)$ — est

$$Q = \int_0^t \phi dt$$

Si nous ramenons cette grandeur à une mole de mélange, nous obtenons la valeur de l'enthalpie de formation du mélange considéré, soit

$$\Delta H_M = \frac{\int_0^t \phi dt}{n_A + Dt}$$

correspondant à la fraction molaire en soluté.

Cette méthode d'injection nous permet aussi d'évaluer les enthalpies partielles $\Delta \bar{H}_A$ et $\Delta \bar{H}_B$ en fonction de la fraction molaire. En effet, nous avons montré dans une note précédente [5] que

$$\phi = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad \text{et} \quad D = \frac{\partial n_B}{\partial t}$$

donc

$$\Delta \bar{H}_B = \frac{\partial Q}{\partial n_B} = \frac{\phi}{D}$$

La mesure de ϕ se fait sur la courbe corrigée par la méthode Calvet—Camia [7]. Les résultats de ces corrections sont calculés soit graphiquement soit à l'ordinateur.

Toutefois, et nous le verrons plus loin à l'aide d'un exemple, cette méthode ne peut donner la valeur de ΔH_M sur tout le domaine de concentration. La partie manquante du résultat enthalpique doit être tirée de la seconde partie du diagramme d'injection (injection de A dans B) par application de la relation

$$\Delta H_M = x_A \Delta \bar{H}_A + x_B \Delta \bar{H}_B$$

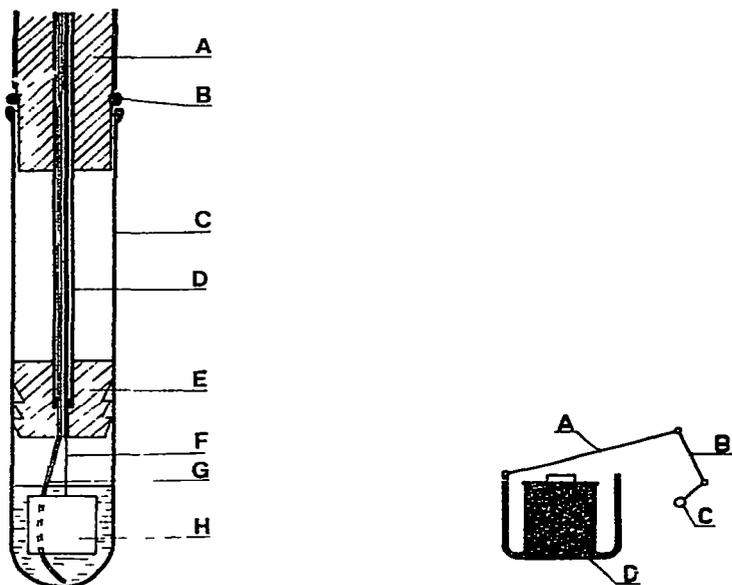


Fig. 1. Montage microcalorimétrique. A, Guide en téflon; B, joint torique; C, cellule calorimétrique; D, tube guide; E, bouchon à lèvres en téflon; F, tige d'agitation; G, tube d'injection du soluté; H, palette d'agitation.

Fig. 2. Mécanisme d'agitation. A, Plaque magnétique; B, levier articulé, C, axe de la tige d'agitation; D, bobine.

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Appareillage

Nous utilisons un microcalorimètre Tian—Calvet comme détecteur de flux; les cellules ont un diamètre de 17 mm et une hauteur de 80 mm. Le système d'injection se compose essentiellement d'une seringue dont le piston est entraîné par un dispositif propulseur actionné par un moteur synchrone [5]. Dans le cas présent cette burette automatique injecte 2 cm^3 en 10 h. La Fig. 1 est un schéma de la partie inférieure du montage calorimétrique. La cellule (C) en verre Pyrex, en contact avec les thermocouples, est maintenue par le bouchon (A) traversé par le tube d'injection (G), la commande d'agitation (F) et le tube de retour d'air. L'ensemble est parfaitement étanche.

Afin d'assurer à tout instant une homogénéité parfaite de la solution liquide, nous avons utilisé une agitation à impulsions dérivée du montage électromagnétique précédemment décrit [6,8]. Les impulsions verticales ont été remplacées par des impulsions rotatives obtenues à l'aide d'un système à bielle et manivelle dont nous donnons le schéma ci-contre (Fig. 2). La fréquence des impulsions est de 12 à la min; dans ces conditions le dégagement de chaleur enregistré est de l'ordre de $0,2 \text{ cal h}^{-1}$.

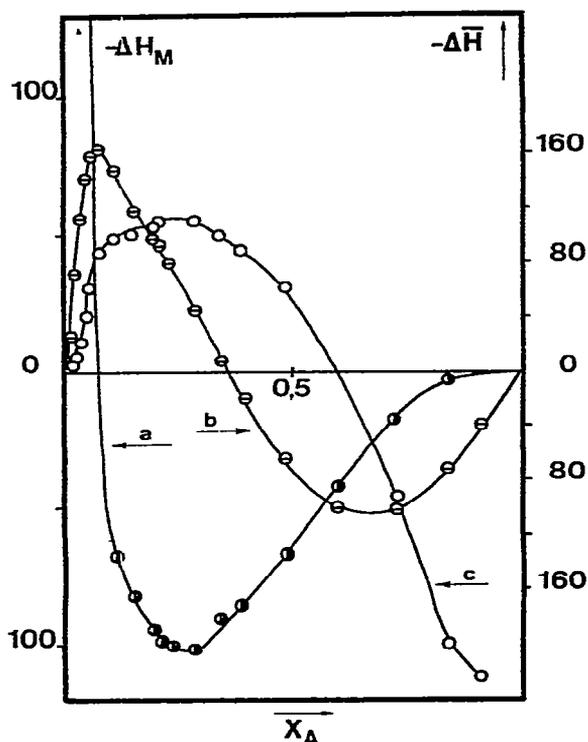


Fig. 3. Diagramme des chaleurs de mélange eau—*n*-propanol à 298 K. a, Enthalpie molaire partielle du *n*-propanol; b, enthalpie molaire intégrale de mélange; c, enthalpie molaire partielle de l'eau.

Mode opératoire*

Comme exemple d'application nous avons choisi l'étude du binaire eau—*n*-propanol. En pratique l'expérience est réalisée de la façon suivante: nous mettons 2 cm³ d'eau dans la cellule et 2 cm³ de *n*-propanol dans la seringue. L'agitation est déclenchée au début du temps de stabilisation. Dès que le calorimètre est thermiquement stable (aucune dérive enregistrée), nous branchons le moteur de la burette et nous enregistrons l'effet thermique en fonction du temps. Pour obtenir l'autre partie de la courbe $\Delta H_M = f(x)$, nous mélangeons 2 cm³ d'eau dans les 2 cm³ de *n*-propanol contenus dans la cellule.

RESULTATS EXPERIMENTAUX **

Tous les résultats obtenus à 298 et 303 K sont rassemblés sur la Fig. 3 et les Tableaux 1 et 2.

La courbe de l'enthalpie intégrale de mélange (courbe b, Fig. 3) présente un maximum exothermique et un minimum endothermique séparés par une portion quasi-linéaire. Nous indiquons ci-dessous les coordonnées de ces extremums.

* Pour ce travail nous avons utilisé de l'eau bidistillée et du propanol vendu par la société Fluka.

** Dans ce travail les résultats sont exprimés en calories: 1 cal = 4,184 J.

| Ref. 3 | | Ref. 4 | | Nos valeurs | |
|--------|--------------|--------|--------------|-------------|--------------|
| x_A | ΔH_M | x_A | ΔH_M | x_A | ΔH_M |
| 0,066 | -72,5 | 0,073 | -75,5 | 0,068 | -73,5 |
| 0,63 | 62,0 | 0,66 | 60,9 | 0,648 | 64,5 |

Le maximum correspondant à la réf. 4 a été déterminé par extrapolation.

Nous avons comparé nos résultats à ceux déjà publiés: seuls ceux obtenus à la température de 303 K nous ont permis d'établir une comparaison puisque tous les auteurs cités ont opéré à cette température.

Ces résultats sont relativement proches les uns des autres. Il en est de même du point d'ordonnée nulle ($\Delta H_M = 0$) qui a pour abscisse 0,315 (ref. 3), 0,307 (ref. 4) et 0,30 (nos mesures).

Précision

Pour déterminer les enthalpies de formation d'un mélange binaire en utilisant les formules précédemment exposées, il faut connaître les différents paramètres avec une bonne précision.

Le débit D est le débit molaire horaire du liquide injecté. En appelant d le débit volumétrique horaire de la burette, le débit molaire sera égal à d/V , V

TABLEAU 1

Eau-*n*-propanol à 298 K (variations d'enthalpie exprimées en cal mole⁻¹)

| x_A | ΔH_M | $\Delta \bar{H}_A$ | $\Delta \bar{H}_B$ |
|--------|--------------|--------------------|--------------------|
| | | Valeurs mesurées | Valeurs calculées |
| 0,0059 | -12,9 | -1767 | -2,5 |
| 0,0177 | -36,9 | -1497 | -10,6 |
| 0,0291 | -56,5 | -1211 | -21,9 |
| 0,0403 | -70,5 | -814 | -39,3 |
| 0,051 | -78,5 | -432 | -59,5 |
| 0,071 | -81,3 | 0 | -87,5 |
| 0,105 | -73,4 | +137 | -98,1 |
| 0,149 | -59,5 | +167 | -99,1 |
| 0,189 | -48,8 | +190 | -104,5 |
| | | Valeurs calculées | Valeurs mesurées |
| 0,203 | -46,6 | +209,0 | -111,7 |
| 0,229 | -39,8 | +202,4 | -111,7 |
| 0,280 | -22,6 | +205,7 | -111,4 |
| 0,337 | -4,1 | +183,0 | -99,3 |
| 0,384 | +9,6 | +173,0 | -92,1 |
| 0,478 | +32,6 | +135,5 | -61,7 |
| 0,592 | +49,7 | +84,0 | 0 |
| 0,714 | +51,9 | +34,8 | +94,5 |
| 0,833 | +35,7 | +3,2 | +198 |
| 0,909 | +18,9 | -1,47 | +222 |

TABLEAU 2

Eau—*n*-propanol à 303 K (variations d'enthalpie exprimées en cal mole⁻¹)

| x_A | ΔH_M | $\Delta \bar{H}_A$ | $\Delta \bar{H}_B$ |
|--------|--------------|--------------------|--------------------|
| | | Valeurs mesurées | Valeurs calculées |
| 0,0096 | -19,9 | -1933 | -1,3 |
| 0,0190 | -32,9 | -1664 | -1,3 |
| 0,0374 | -55,7 | -1041 | -17,3 |
| 0,0551 | -65,9 | -326 | -50,8 |
| 0,0680 | -73,5 | -73,5 | -73,5 |
| 0,0689 | -66,6 | +30,6 | -73,7 |
| 0,0885 | -62,4 | +226,5 | -90,4 |
| 0,1083 | -56,5 | +255,5 | -94,4 |
| 0,1272 | -50,7 | +255,5 | -95,3 |
| 0,1627 | -39,4 | +250,0 | -95,6 |
| | | Valeurs calculées | Valeurs mesurées |
| 0,2539 | -14,2 | +232,6 | -98,2 |
| 0,2851 | -4,18 | +224,3 | -95,3 |
| 0,3422 | +13,3 | +205,3 | -86,5 |
| 0,4131 | +32,6 | +177,3 | -69,3 |
| 0,5574 | +58,9 | +109,2 | -4,4 |
| 0,6480 | +64,5 | +64,5 | +64,5 |
| 0,7267 | +61,5 | +36,5 | +128,1 |
| 0,8568 | +34,9 | +0,7 | +239,2 |
| 0,9229 | +20,7 | +0,19 | +266,2 |

Nota: dans ces Tableaux les valeurs relatives au *n*-propanol sont affectées de l'indice A, celles relatives à l'eau de l'indice B.

étant le volume molaire à 298 K du liquide injecté. Cette valeur *D* peut être connue avec une grande précision; sa mesure qui a donné la valeur de 0,1998 cm³ h⁻¹ avec des écarts de 0,2% a été obtenue gravimétriquement en injectant de l'eau par fraction de 1 cm³ environ. La valeur de *V* — tirée des tables correspondantes — peut être connue avec une précision de 0,1%. *D* est donc obtenu avec une erreur maximale de 0,4%. Il est à noter que la valeur de *D* est une valeur moyenne, les variations sur le débit instantané sont plus importantes et se situent autour de 1%. Ces variations se traduisent par un léger bruit de fond sur le diagramme.

Le temps *t* nous est donné par la longueur de papier d'enregistrement déroulé; la vitesse de déroulement, assuré par un moteur synchrone, est de 2 cm h⁻¹. Comme l'erreur due à la variation de fréquence du courant est négligeable (réseau compensé), nous voyons que la principale erreur sur la détermination du temps est due à la mesure de celui-ci par l'opérateur. L'erreur absolue sur la mesure des longueurs sur le papier est de l'ordre de 0,25 mm, aussi, si l'erreur relative peut atteindre 1% pour des durées d'une heure, elle ne dépasse pas 0,1% pour une expérience de 10 h.

Pour la mesure de la surface des thermogrammes, nous utilisons un planimètre (planimètre Ott). Les tranches sont intégrées à partir de l'origine des temps. Comme nous utilisons des courbes non corrigées [6], nous ne pouvons faire un découpage par tranches verticales. Ce découpage doit être fait selon

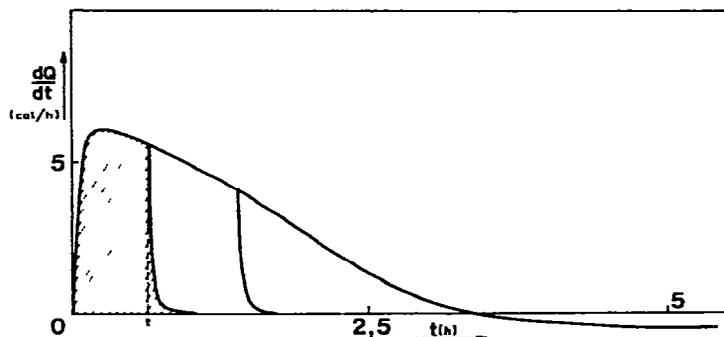


Fig. 4. Mode d'exploitation et découpage des thermogrammes.

des exponentielles décroissantes dont la constante de temps est celle du calorimètre (Fig. 4). Nous avons réalisé pour cela un pochoir représentant la courbe de retour au zéro expérimental du calorimètre. Un contrôle nous a permis de constater que l'erreur introduite par ce découpage ne saurait excéder quelques millimètres carrés et qu'elle devient négligeable lorsque les courbes d'injection durent plus de 5 h.

Un test de reproductibilité basé sur la mesure de la partie exothermique de la courbe enregistrée eau-*n*-propanol et établi sur cinq expériences a montré que l'écart maximum entre les diverses valeurs était inférieur à 1%. L'étalonnage du calorimètre a été réalisé en utilisant un étalon secondaire: la chaleur de neutralisation de la soude normale par l'acide chlorhydrique normal [9].

Puisque le test de reproductibilité sur les surfaces se situe aux alentours de 1%, il ressort que, s'il est possible de garantir une erreur relative de 1,5% au centre de la courbe, elle se situe aux environs de 2-2,5% au début et à la fin.

La méthode exposée a l'avantage de permettre le tracé des courbes enthalpies intégrale et partielle de mélange à partir d'une expérience effectuée obtenue par le calcul qu'avec une précision de 4% environ, précision supérieure à celle atteinte en utilisant la méthode des tangentes à la courbe $\Delta H_M = f(x)$.

CONCLUSION

La méthode exposée a l'avantage de permettre le tracé des courbes enthalpies intégrale et partielle de mélange à partir d'une expérience effectuée en continu. Cette méthode, testée sur le mélange eau-*n*-propanol, a pu être utilisée, après quelques modifications, pour l'étude des enthalpies de formation des mélanges métalliques et ioniques jusqu'à une température de 750 K.

Toutefois dans l'état actuel, cette méthode ne donne de bons résultats qu'avec des liquides assez peu volatils comme les mélanges des alcools dans l'eau. Des études sont en cours pour supprimer totalement l'espace vapeur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson Ed., Paris, 1955; *Récents Progrès en Microcalorimétrie*, Dunod Ed., Paris, 1958.

- 2 E. Bose, *Z. Phys. Chem.*, 58 (1907) 585.
- 3 F. Frignet, M. Ratouis et M. Dode, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7 (1967) 2458.
- 4 S.R. Goodwin et D.M.T. Newsham, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 325.
- 5 P. Leydet, *C.R. Acad. Sci. Fr., Ser. C*, 262 (1966) 48.
- 6 P. Leydet, *C. R. Acad. Sci. Fr., Ser. C*, 265 (1967) 1016.
- 7 E. Calvet et F. Camia, *J. Chim. Phys.*, 55 (1958) 818.
- 8 P. Leydet, *Thèse 3ème Cycle*, Marseille, 1963.
- 9 S.R. Gunn, *Symp. Thermodyn. Thermochem., Sect. 2*, Lund, juillet 1963.