

DESCRIPTION D'UN APPAREIL D'ANALYSE THERMIQUE APPLICATION A L'ETUDE DE DEUX DIAGRAMMES BINAIRES: HEXAMETHYLPHOSPHOROTRIAMIDE–BENZENE ET HEXAMETHYLPHOSPHOROTRIAMIDE–CYCLOHEXANE

MARIE-ANNIE MICHOU-SAUCET, JACQUES JOSE et LOUIS M. RIOLLOT *

Laboratoire de Chimie Analytique I, Université Lyon I, 69622-Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 29 mars 1983)

ABSTRACT

An apparatus for thermal analysis derived from that of Smit is described. The originality of this apparatus consists essentially in the conception of the cell and in the use of a highly sensitive PID temperature monitoring system enabling perfect control of the heating or cooling of the sample.

An original method for the identification of the transmittance of the apparatus was used. The apparatus was tested by determining the first cryometric constant of benzene. The results were in good agreement with literature. Two binary systems, hexamethylphosphorotriamide–benzene and hexamethylphosphorotriamide–cyclohexane, were then studied.

RESUME

Les auteurs décrivent un ensemble destiné à l'analyse thermique dérivé de l'appareil de Smit. L'originalité du dispositif réside essentiellement dans la conception de la cellule ainsi que dans l'utilisation d'une régulation de température PID performante permettant un contrôle parfait de l'échauffement (ou du refroidissement) de l'échantillon.

Une méthode d'identification originale de la transmittance de l'appareil a été utilisée. La mesure de la première constante cryométrique du benzène a permis de constater le bon fonctionnement de l'appareil. Ce dernier a été utilisé pour l'étude de deux systèmes binaires.

SYMBOLES UTILISES

$H_{(p)}$	en °C J ⁻¹ transmittance de l'appareil
P	opérateur de Laplace (d/dt)
K	en °C J ⁻¹ gain de l'appareil
TR	retard de propagation
T	constante de temps principale

* Qui participait à la détermination des paramètres de la transmittance de l'appareil.

a	constante de dispersion (ou d'écart)
n	ordre global de la transmittance
Σ	signal de régulation
Δe	signal d'écart
K'	gain du régulateur
$T_i(s)$	constante de temps du circuit intégrateur
$T_d(s)$	constante de temps du circuit dérivateur dans l'algorithme de régulation PID

$$\Sigma = \left[K' \Delta e + \frac{1}{T_i} \int_0^t \Delta e dt + T_d \frac{d\Delta e}{dt} \right]$$

$t, T(K)$	température en degré Celsius, en Kelvin
$t_{F_0}, T_{F_0}(K)$	température de fusion du solvant pur en degré Celsius, en Kelvin.
$t_f, T_f(K)$	température de fusion finissante d'un échantillon en degré Celsius, en Kelvin.
Δt_r	différence de température entre le centre et la périphérie de l'échantillon.
N_2^0	fraction molaire totale des impuretés
Z	temps (origine prise 5 min environ après la fin de la fusion)
Z_1	instant correspondant à la fin de la fusion
x	$= Z - Z_f$
α, β, γ	coefficients de l'hyperbole de lissage
A	première constante cryométrique

INTRODUCTION

L'analyse thermique est une méthode très générale pour la détermination de la pureté des substances organiques ou minérales. La méthode décrite par Rossini et ses collaborateurs [1] est largement utilisée au laboratoire depuis 1964 [2]. Certains d'entre nous [3] ont mis au point un ensemble thermométrique qui permet d'obtenir des courbes de cristallisation dont la reproductibilité est aussi parfaite que possible, soit sous atmosphère inerte, soit sous la propre tension de vapeur des produits. Malgré les qualités présentées par un tel appareillage, il ne peut être utilisé lorsqu'on dispose de faible quantité de produit. Son emploi est par ailleurs, peu commode pour des substances présentant des points de transition à l'état solide. Dans de tels cas, l'obtention d'une valeur correcte de la température de cristallisation commençante peut être délicate si la transition se fait lentement (le maintien de l'échantillon à une température légèrement supérieure à celle de la transition étant difficile avec un tel appareillage).

Dans la perspective de déterminer la pureté d'échantillons dont la masse est de l'ordre de 500 mg, et en vue d'étudier les équilibres liquide-solide de divers systèmes binaires, nous avons réalisé un appareillage opérant par fusion dont le principe est dérivé de la méthode de Smit [4]. Comme le veut cette méthode, pour assurer des refroidissements et des fusions à vitesse contrôlée, nous avons réalisé un système thermorégulateur à action proportionnelle, intégrale, dérivée (PID). Il permet de maintenir une différence de température constante, donc un flux thermique constant entre l'enceinte chauffante et l'échantillon.

La transmittance de l'appareil a été déterminée en utilisant une méthode originale de caractérisation des systèmes mis au point par Riollot [5]. Cette méthode d'identification permet de vérifier dans quelle mesure les paramètres du modèle mathématique associé au dispositif calorimétrique demeurent constants. On contrôle ainsi l'invariance des conditions expérimentales.

Les études théoriques de Smit [6] sur les caractéristiques géométriques d'une cellule de mesure limitant au maximum les gradients de température dans le produit ont été faites sur des échantillons contenus dans des espaces annulaires de 3 mm d'épaisseur environ. Afin de nous rapprocher de ces conditions, nous avons opté pour une cellule cylindrique remplie de bourre d'or. Cette configuration favorise le transfert thermique préconisé par Smit et améliore la dispersion du solide dans la phase liquide lors de la fusion. Sur du benzène, nous avons déterminé le domaine où la courbe de fusion est celle d'une branche d'hyperbole équilatère. Ceci permet d'évaluer dans quelle mesure les températures expérimentales correspondent à des équilibres réels entre phases liquide et solide.

Afin de contrôler le bon fonctionnement de l'ensemble, nous avons mesuré la première constante cryométrique du benzène en utilisant du naphthalène comme soluté. Nous avons enfin utilisé l'appareil pour étudier les diagrammes de phases de deux systèmes binaires: hexaméthylphosphorotriamide–benzène, hexaméthylphosphorotriamide–cyclohexane.

APPAREILLAGE

L'ensemble est constitué par:

la cellule de mesure recevant l'échantillon et les thermocouples de mesure et de régulation;

l'enceinte maintenue à une température légèrement supérieure à celle de la cellule;

le système thermorégulateur réglant la vitesse d'échange thermique entre l'enceinte et la cellule;

le système de détection de la température dans la cellule.

Cellule de mesure (Fig. 1)—description

La cellule (a) se présente sous forme d'un cylindre en verre contenant de la bourre d'or. Un puits central de 1 mm de diamètre permet le passage du thermocouple de mesure (T_1).

Une des soudures du second thermocouple (T_2) est collée contre la paroi externe de la cellule, l'autre (T_2') est en contact avec la paroi externe de l'enceinte (g). Le signal délivré par ce thermocouple différentiel commande le système thermorégulateur.

Une tige de verre (c) fixée sur le bouchon de la cellule permet son

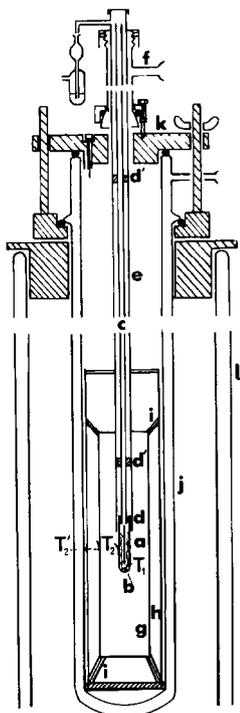


Fig. 1. a, Cellule de mesure en verre "Pyrex" (diamètre extérieur = 9 mm; épaisseur = 1 mm; hauteur = 40 mm). b, Bourre d'or constituée par un fil de 0,05 mm de diamètre et de masse = 700 mg. c, Tige de verre creuse (diamètre extérieur = 5 mm, épaisseur = 1,5 mm). d, Bouchon en téflon; d' rondelle en téflon. e, Guide en verre (diamètre extérieur = 12 mm, épaisseur = 1 mm). f, Tubulure d'arrivée d'azote sec. g, Cylindre en cuivre chromé (diamètre extérieur = 40 mm, épaisseur = 2 mm, hauteur = 18 cm) sur lequel est bobinée une résistance non inductive de 30 Ω). h, Cylindre en cuivre chromé (diamètre extérieur = 56 mm, épaisseur = 2 mm, hauteur = 25 cm). i, Tiges en téflon servant de support (diamètre = 6 mm, longueur = 2 cm). j, Double enceinte en verre. k, Bouchon en aluminium. l, Dewar contenant de l'azote liquide; T_1 thermocouple cuivre-constantan (fils de soie isolés: diamètre = 0,1 mm) solidaire de la tige c; T_2 , T_2' , Thermocouple différentiel.

introduction à travers un guide (e). Ce dispositif assure un positionnement constant de la cellule dans l'enceinte conduisant ainsi à une meilleure reproductibilité des courbes de fusion.

Pour éviter la condensation de vapeur d'eau à l'intérieur de la cellule, les cristallisations et fusions sont conduites sous atmosphère d'azote sec, ce dernier arrivant par la canalisation f.

Enceinte thermique (Fig. 1)—description

L'enceinte thermique est constituée par deux cylindres coaxiaux (g, h) en cuivre chromé. Le cylindre (g), équipé d'une résistance chauffante non

inductive, comporte à mi-hauteur une des soudures T'_2 du thermocouple différentiel. Il repose par trois supports en téflon (i) sur l'écran cylindrique (h) dont le rôle est de régulariser les transferts thermiques avec l'extérieur. Les deux jaquettes métalliques sont placées dans un vase à double paroi de verre (j) plongeant dans un milieu réfrigérant (air ou azote liquide, glace-sel). Les échanges thermiques entre ce milieu et l'enceinte chauffante sont ajustés en fixant la pression dans la double paroi (j) à une valeur comprise entre 760 et 10^{-2} torr.

Détermination des paramètres de la transmittance de l'ensemble "enceinte thermique et cellule"

Méthode de modélisation

Le modèle retenu est issu de celui de Strejc [7] après adjonction d'un pôle auxiliaire. Il s'adapte donc bien à l'identification de système "thermique". La transmittance correspondante a la forme

$$H_{(p)} = \frac{K e^{-TR_r}}{(1 + T_p)^{n-1} (1 + aT_p)}$$

Les cinq coefficients (K , TR , T , n et a) de ce modèle sont déterminés à partir de relevés graphiques (ou de calculs) effectués sur le début de la réponse indicielle du système (jusqu'à 70% de la valeur finale). Ces relevés et les paramètres de forme qui en sont issus sont comparés avec les valeurs théoriques calculées pour tous les systèmes $H_{(p)}$ d'ordre 2 à 11 avec a variant de 0,01 à 100 [5]. A chaque étape, l'influence des incertitudes de lecture sur l'enregistrement est prise en compte pour encadrer les valeurs des coefficients dans des fourchettes (mini-maxi).

Obtention de la réponse indicielle

La régulation étant mise hors circuit, la résistance chauffante de l'enceinte thermique est alimentée à puissance constante. La température de la cellule se stabilise à une certaine valeur (comprise entre -50 et $+20^\circ\text{C}$). On procède à une brusque variation (environ 5%) de la puissance de chauffage. La réponse indicielle est obtenue en enregistrant la température de la cellule (contenant du n -hexane) en fonction du temps. Nous avons procédé à 10 essais dans la gamme des températures -50°C , $+20^\circ\text{C}$. Entre chacun de ces essais la cellule est démontée. La Fig. 2 donne l'allure d'une des réponses indicelles.

Valeurs des paramètres

Le détail du mode de calcul des coefficients a déjà été publié [5]. Pour un modèle du second ordre ($n = 2$), du dispositif de mesure, on obtient les

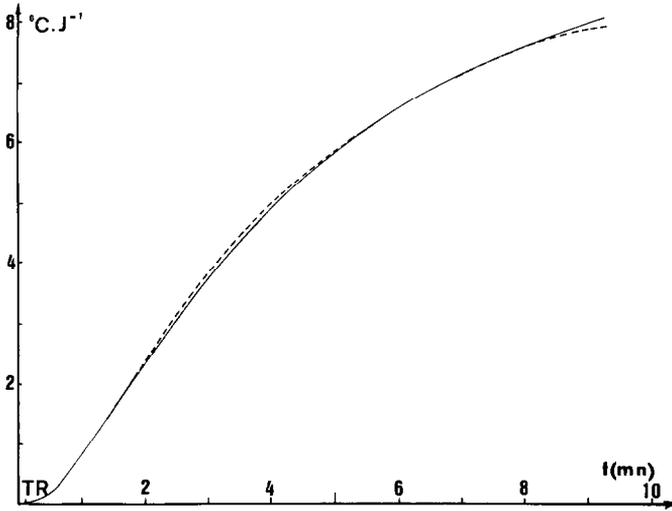


Fig. 2. Réponse indicielle de l'ensemble enceinte thermique-cellule. —, Tracé expérimental; - - - - - tracé simulé au moyen des paramètres $K = 8,6 \pm 0,2^\circ\text{C J}^{-1}$, $\text{TR} = 0,7 \pm 0,4$ mm, $T = 5,2 \pm 0,1$ mm, $a = 4 \pm 2$.

valeurs suivantes:

$$K = 8,6 \pm 0,2^\circ\text{C J}^{-1}$$

$$\text{TR} = 0,7 \pm 0,4 \text{ min}$$

$$T = 5,2 \pm 0,1 \text{ min}$$

$$a = 4 \pm 2$$

L'amplitude des fourchettes d'incertitude sur les paramètres est apparemment élevée; en fait un tracé par simulation de la réponse indicielle correspondant à la transmittance identifiée (en prenant les valeurs centrales des paramètres) est pratiquement indiscernable de tout relevé expérimental (Fig. 2). Ces résultats nous permettent de conclure à l'invariance de la réponse de l'appareil quelle que soit la température de fonctionnement, malgré les opérations de montage et démontage de la cellule.

La présente étude nous permet également de donner une valeur "réaliste" du retard TR. Les méthodes classiques qui consistent à repérer l'abscisse où la courbe de réponse "décolle" de l'axe des temps sont en effet assez "hasardeuses". Ce retard TR a été rendu le plus petit possible après diverses modifications de l'enceinte thermique ayant conduit à la forme précédemment décrite.

Système thermo-régulateur (Fig. 3)

Ce système permet de maintenir un écart de température constant entre l'enceinte thermique et l'échantillon quel que soit le phénomène physico-

chimique dont celui-ci est le siège. Le thermocouple différentiel (T_2, T'_2) est inséré dans un circuit potentiométrique d'opposition. Le signal Δe , une fois amplifié par C, commande le régulateur à action PID déjà décrit [8] (schématiquement représenté par un simple amplificateur D sur la Fig. 3).

Le courant issu de ce dernier est envoyé dans un transistor de puissance dont la résistance de charge est constituée par le circuit de chauffage G de l'enceinte (g) (Fig. 1).

Un Δe différent de zéro conduit à une variation de la température de la soudure T'_2 jusqu'à apparition d'une d.d.p. thermoélectrique égale à celle qui lui est opposée. On conçoit que le choix de la valeur de R_x fixe l'écart de température entre T_2 et T'_2 .

La cellule se trouve ainsi soumise à un échauffement (ou refroidissement) à vitesse constante. Cette dernière doit cependant être exempte de toute fluctuation due à l'action même du régulateur. Dans ce but, les performances du dispositif électronique doivent être optimisées. Un réglage satisfaisant des trois paramètres du régulateur a été obtenu en utilisant la méthode du gain critique de Ziegler et Nichols [9].

La méthode consiste à mettre en service l'action proportionnelle seule. On augmente progressivement le gain K' jusqu'à la valeur critique de K'_c conduisant à l'apparition d'oscillations entretenues de période T_c . Les valeurs optimales des coefficients de régulation sont données par les relations

$$K' = 0,6 K'_c$$

$$T_1 = \frac{T_c}{2}$$

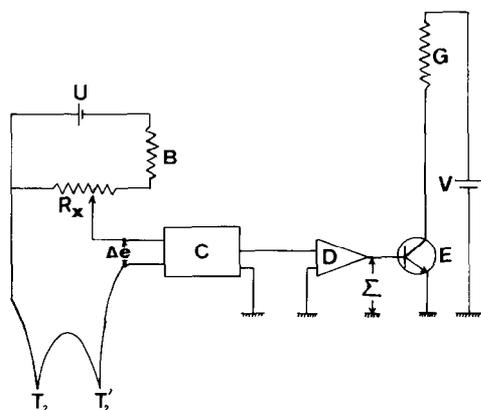


Fig. 3. Système thermostatique. Δe (μV), Signal d'erreur, commandant le système thermostatique. T_2, T'_2 , Thermocouple différentiel. R_x Résistance ajustable ($11 \times 1 \Omega$ et $11 \times 0,1 \Omega$). U, Alimentation stabilisée 1 V. B, Résistance 20 000 Ω . C, Amplificateur (Leeds and Northrup Co. 9835 A). D, Ensemble PID: impédance d'entrée 1000 Ω , tension de sortie ≤ 15 V, courant de sortie ≤ 100 mA. E, Transition de puissance (BOY 76). G, Résistance chauffante non inductive 30 Ω (constituée par du fil de cuivre de diamètre = 0,4 mm, isolé par de la soie). V, Alimentation stabilisée (tension < 50 V, 100 W).

$$T_d = \frac{T_c}{8}$$

Les mesures ont donné

$$K'_c = 20$$

$$T_c = 30 \text{ s}$$

Ce qui conduit aux paramètres

$$K' = 12$$

$$T_i = 15 \text{ s}$$

$$T_d = 4 \text{ s}$$

Le choix de ces valeurs conduit à un bon fonctionnement du dispositif: le signal d'écart Δe reste inférieur ou égal à $2 \mu\text{V}$ pendant toute la durée de l'analyse, sauf en fin de fusion. A ce moment Δe est voisin de $6 \mu\text{V}$ (durée de la perturbation: environ 30 s) pour un palier de fusion de 150 min environ (Fig. 4).

Mesure de la température

La température de l'équilibre liquide-solide est mesurée au moyen d'un thermocouple cuivre-constantan de faible diamètre (0,1 mm) dont l'une des soudures plonge dans le coeur de l'ampoule et l'autre dans une cellule à point triple de l'eau. L'utilisation d'un potentiomètre Cambridge (type 44299) équipé d'un détecteur de zéro (Keithley Ref. 155) conduit à une incertitude sur la f.e.m. du thermocouple de $\pm 0,1 \mu\text{V}$.

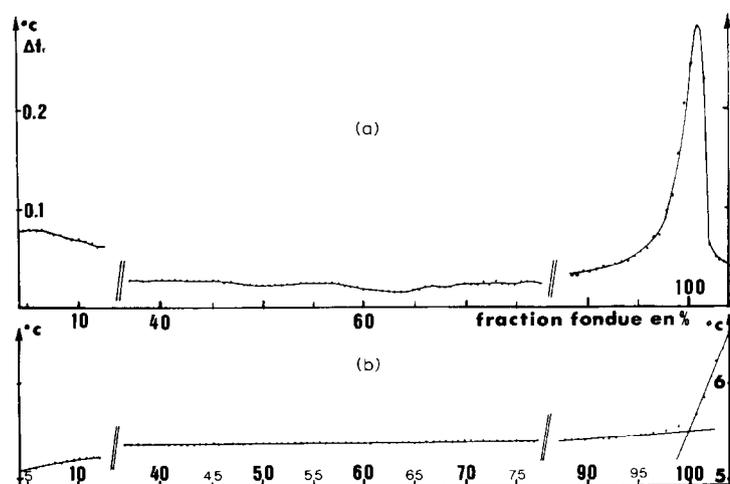


Fig. 4. (a) Δt_r en fonction de la fraction fondue en benzène. (b) Courbe de fusion du benzène en fonction de la fraction fondue. ●, Points expérimentaux.

L'étalonnage de ce dernier a été effectué par mesure de la température de fusion de divers produits:

mercure	$t_{F_0} = -38,87^\circ\text{C}$ [16]
tétrachlorure de carbone	$t_{F_0} = -22,78^\circ\text{C}$ [17]
benzène	$t_{F_0} = +5,525^\circ\text{C}$ [14]
cyclohexane	$t_{F_0} = +6,550^\circ\text{C}$ [17]
	point de transition: $-87,07^\circ\text{C}$ [17]
HMPT	$t_{F_0} = 7,189^\circ\text{C}$ [3]

Leur pureté a été contrôlée au moyen d'un appareil d'analyse thermique déjà décrit [3]. La relation liant la f.e.m. e du thermocouple à la température t est

$$e = 3,747 \cdot 10^{-2}t + 1,736 \cdot 10^{-4}t^2 + 3,910 \cdot 10^{-6}t^3 \quad (1)$$

e en mV, et t en degré Celsius pour $-40^\circ\text{C} < t < +10^\circ\text{C}$.

OBTENTION ET ANALYSE D'UNE COURBE DE FUSION

Obtention

L'appareil permet aussi bien des trempes que des refroidissements lents ou des cycles de refroidissement et de réchauffement à vitesse contrôlée sur le même échantillon. En premier lieu, l'enceinte (g, h), maintenue sous légère surpression d'azote sec est mise en équilibre thermique avec le milieu réfrigérant. Cette opération est favorisée par l'introduction d'air sec à pression atmosphérique dans la double enveloppe (j). Par la suite, cette pression est fixée à 10^{-2} torr. La cellule contenant l'échantillon et la bourre d'or est ensuite introduite dans l'appareil. En cas de trempe, le système thermorégulateur est hors circuit. Cette trempe, préconisée par Lyashkevich [10] assure une distribution uniforme d'éventuelles impuretés dans l'échantillon. Un tel protocole s'adapte bien à l'étude des fusions de corps purs tels que le benzène, l'hexane, le HMPT, etc. Par contre, pour certaines substances, ce refroidissement brusque favorise la formation de cristaux imparfaits ou de formes métastables de la phase solide. Dans ce cas un réchauffement lent de l'ordre de $0,3^\circ\text{C min}^{-1}$ jusqu'à 50% de la fusion, suivi d'une recristallisation à la même vitesse permet en général la formation de phases solides stables. On choisit donc pour chaque corps pur ou système étudié, le protocole le mieux adapté après avoir comparé les courbes de fusion obtenues pour différentes vitesses de refroidissement.

D'une manière générale, durant l'opération de fusion, on fixe une différence de température de 1 à 2°C entre la substance étudiée et l'enceinte

thermique en opposant une d.d.p. de l'ordre de 60 à 80 μV aux bornes du thermocouple T_2 , T'_2 (Fig. 3). Ceci entraîne une vitesse d'échauffement avant et après la fusion qui n'excède pas 0,1 à 0,2°C min^{-1} et un palier de fusion d'environ 150 min (dans le cas du benzène). Un refroidissement lent est évidemment obtenu en inversant les polarités du thermocouple T_2 , T'_2 dans le montage de la Fig. 3.

Analyse

La température de fusion du benzène pur étant une donnée les plus sûres de la littérature, nous avons testé la méthode d'analyse sur ce produit. L'exploitation des couples de données: température de l'échantillon–temps est faite de façon automatique à l'aide d'un programme déjà décrit par Clechet et collaborateurs [11]. Ce programme ajuste l'hyperbole équilatère

$$t = \alpha - \frac{\beta}{1 - \gamma x}$$

aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés itérative (méthode de Lagrange). Il permet aussi d'obtenir la température de fusion du produit pur t_{F_0} ainsi que son incertitude. Les auteurs [11] montrent que la portion de la courbe de cristallisation où l'équilibre liquide–solide est réalisé varie d'un échantillon à l'autre dans des limites allant de 30 à 60 min pour une durée moyenne de cristallisation de 2 h. Seuls les points expérimentaux répartis sur cette portion sont exploitables et conduisent à des valeurs extrapolées de t_{F_0} correctes à $\pm 0,029^\circ\text{C}$.

Le problème de l'obtention d'un équilibre thermodynamique "vrai" présente une acuité particulière en l'absence de système d'agitation comme cela est le cas dans la méthode de Smit. Ce dernier [4] montre l'existence d'un gradient de température de 0,1°C en début de fusion, de part et d'autre de la couche mince. Ce gradient devient négligeable lorsque la fraction fondue atteint 2% [6]. Ce même auteur préconise le rejet du dernier quart de la courbe de fusion en raison de la sédimentation observée [4]. D'autres auteurs [12,13] exploitent les courbes de fusion dans les limites 30–70% de la fraction fondue.

Afin d'apprécier de manière rigoureuse les gradients de température durant le processus de fusion, nous avons introduit dans la cellule de mesure,

TABLEAU 1

Exploitation des courbes des Fig. 4(a) et (b).

Nombre de points expérimentaux	Domaine de la fraction fondue	Δt_r , max. dans le domaine ($^\circ\text{C}$)	t_{F_0} ($^\circ\text{C}$)	Ecart type en $^\circ\text{C}$
60	30–70	0,04	5,41 ₇	$1,7 \times 10^{-2}$
34	54–77	0,02	5,51 ₉	4×10^{-3}

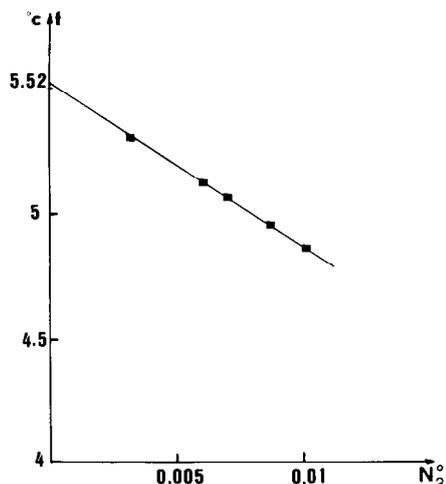


Fig. 5. Température de fusion finissante du benzène en fonction de la fraction molaire totale en soluté. ■. Points expérimentaux.

un thermocouple différentiel mesurant l'écart de température entre le centre de l'échantillon et la paroi interne de la cellule. Nous observons sur la Fig. 4 qu'en début de fusion, cette différence de température radiale Δt_r atteint une valeur de $0,07^\circ\text{C}$ pour décroître à $0,015^\circ\text{C}$ à 50% de la fusion, s'y maintenir jusqu'à 75% de la fusion, puis augmenter jusqu'à $0,25^\circ\text{C}$ en fin de fusion.

Nous avons donc exploité successivement la courbe de fusion dans le domaine préconisé par des auteurs précédemment cités [12,13] de 30 à 70% de fraction fondue, puis dans une portion délimitée en prenant Δt_r minimum comme critère. Nous constatons (Tableau 1) que l'exploitation de la courbe présentant un Δt_r faible (inférieur ou égal à $0,020^\circ\text{C}$) conduit à un t_{F_0} très voisin de celui de la littérature t_{F_0} [14] = $5,5246^\circ\text{C}$. L'écart type du lissage, de plus, est bien meilleur.

TABLEAU 2

Résultats expérimentaux $N_2^0 - t_F$

N_2^0	t_F
0,0104	4,84 ₈
0,00877	4,95 ₀
0,00731	5,06 ₄
0,00630	5,12 ₈
0,00331	5,30 ₀

DETERMINATION DE LA CONSTANTE CRYOMETRIQUE DU BENZENE

L'ensemble a été testé en mesurant la constante cryométrique du benzène par analyse de cinq mélanges benzène (1)–naphtalène (2) de composition connue. Les résultats (température de fusion finissante–fraction molaire totale des impuretés) sont consignés dans le Tableau 2.

Les points expérimentaux $t_F = f(N_2^0)$ (Fig. 5) s'alignent sur une droite de pente $1/A$ et d'ordonnée à l'origine t_{F_0} . La pente est déterminée par la méthode des moindres carrés. On obtient: $A = 0,01554^\circ\text{C}^{-1}$; $t_{F_0} = 5,52_2^\circ\text{C}$.

Le résultat se compare favorablement à la valeur de A calculée à partir des données calorimétriques: $A = 0,01523^\circ\text{C}^{-1}$ [15].

ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES

HMPT (1)–benzène (2) et HMPT (1)–cyclohexane (2)

Les produits utilisés ont une pureté minimale de 99,95% (contrôlée par analyse cryométrique). Le HMPT a été purifié selon la méthode déjà décrite [3]. Le benzène et le cyclohexane (produit Merck 99,7 et 99,5% min.) ont subi une double rectification sur colonne adiabatique ayant une efficacité de 20 plateaux théoriques.

Les résultats expérimentaux: fraction molaire $X(1)$ –température de fusion finissante T_F sont indiqués dans les Tableaux 3 et 4.

Les systèmes HMPT–benzène (Fig. 6) et HMPT–cyclohexane (Fig. 7)

TABLEAU 3

Résultats expérimentaux $X(1)$ – $T_F(\text{K})$ pour le système HMPT(1)– $\text{C}_6\text{H}_6(2)$

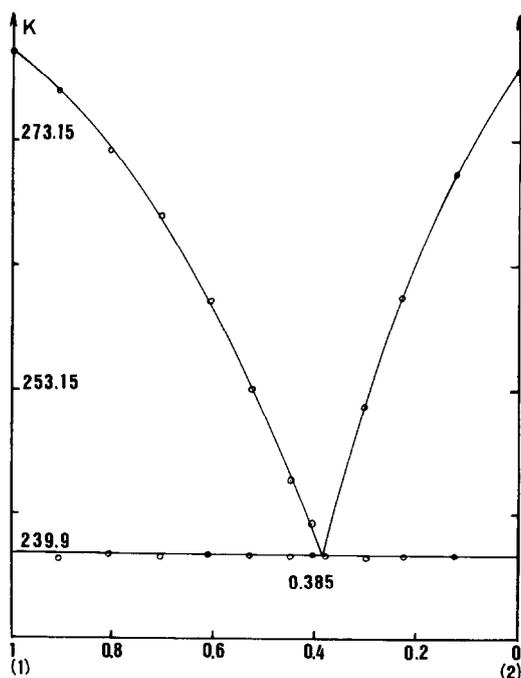
$X(1)$	$T_F(\text{K})$
0	278,67
0,12423	270,15
0,22676	260,83
0,30431	251,81
0,37187	244,73
0,38545	239,90 ^a
0,40151	242,37
0,44870	245,87
0,52750	253,77
0,60345	260,38
0,70378	267,15
0,80873	272,36
0,90147	277,00
1,00000	280,34

^a Point eutectique.

TABLEAU 4

Résultats expérimentaux $X(1)-T_F(K)$ pour le système HMPT(1)- C_6H_{12} (2)

$X(1)$	$T_F(K)$
0	279,70
0,02005	276,20
0,04993	272,97
0,08026	269,81
0,10000	268,57
0,20099	261,89
0,25620	259,40 ^a
0,30154	260,65
0,34228	261,23
0,40195	262,96
0,51141	265,28
0,59862	268,10
0,70029	270,79
0,79321	273,59
0,86332	275,87
0,89805	276,86
0,92800	277,88
1,00000	280,34

^a Point eutectique.Fig. 6. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système HMPT (1)- C_6H_6 (2). \circ , Points expérimentaux.

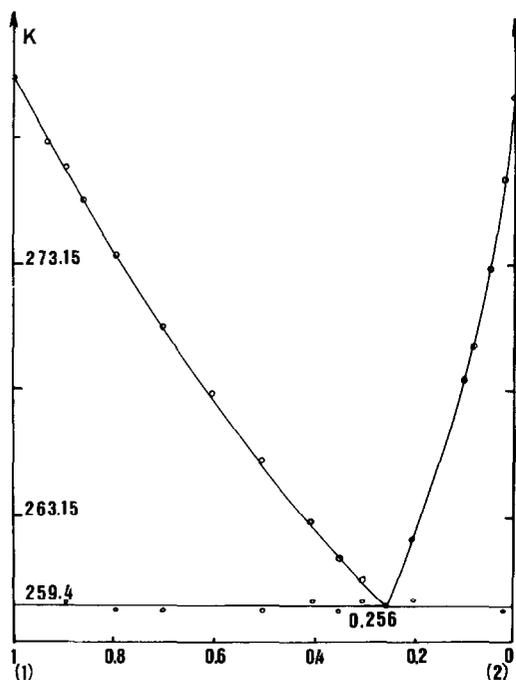


Fig. 7. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système HMPT (1)- C_6H_{12} (2). \circ , Points expérimentaux.

présentent des diagrammes à eutectique simple. La miscibilité à l'état solide est nulle pour l'ensemble des concentrations étudiées. Les coordonnées des deux points eutectiques sont respectivement

$$\begin{array}{l} T_{(K)} = 239,9 \\ X(1) = 0,385 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} T_{(K)} = 259,4 \\ X(1) = 0,256 \end{array}$$

Le système HMPT-cyclohexane comporte pour toute composition un point de transition à l'état solide, $T_{(K)} = 186,08$ transformation allotropique du cyclohexane solide. Ce point n'est pas représenté sur le diagramme. Pour ce système, on constate une légère dispersion de la température eutectique, certainement due à une transformation allotropique incomplète ou à la formation de cristaux imparfaits.

CONCLUSION

La simplicité de réalisation et d'utilisation ainsi que la fiabilité des résultats font de l'appareil précédemment décrit un ensemble particulièrement bien adapté à l'analyse thermique et à l'étude des diagrammes de phases. Son principal inconvénient est la nécessité, par suite de l'utilisation

manuelle du pont potentiométrique, d'un relevé fastidieux de températures. Cependant l'apparition récente sur le marché de voltmètres numériques de précision ($\pm 0,1 \mu\text{V}$) de coût modéré (environ 10 000 F.) permet d'envisager une acquisition automatique de données.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B.J. Mair, A.R. Glasgow, Jr. et F.D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 26 (1941) 591.
- 2 P. Clechet et J.C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1964) 2644.
- 3 J. Jose, C. Michou-Saucet, P. Clechet, C. Jambon, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 123.
- 4 W.M. Smit, *Rec. Trav. Chim.*, 75 (1956) 1309.
- 5 L.M. Riollot, Thèse 3^o Cycle, Spécialité Électronique, Lyon, 1979; *Regelungstechnik*, 1 (1982) 27.
- 6 W.M. Smit, *Anal. Chim. Acta*, 17 (1957) 23.
- 7 W. Strejc, *Automatisme*, 3 (1960).
- 8 J. Jose, Thèse Doctoratès-Sciences Physiques, Lyon, 1978.
- 9 D.P. Eckman, *Régulation Automatique Industrielle*, Dunod, Paris, 1963, p. 124.
- 10 N.I. Lyashkevich, *Neftekhimiya*, 2 (1962) 795 (en russe).
- 11 B. Loiseleur, P. Clechet et J.C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1967) 1057
- 12 N.D. Lebedeva, I.N. Kuznetsova et N.P. Lyadova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 44 (1970) 153.
- 13 A.K. Boultskaya, S.M. Skuratov et A.S. Monaenkova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1 (1959) 113.
- 14 Report of the Organizing Committee of the Cooperative Project on Purity Control, Ottawa, 14 juillet 1961.
- 15 A.R. Glasgow, Jr., G.S. Ross, A.T. Horton, D. Enagonic, H.D. Dixon, C.P. Saylor, G.T. Furukawa, M.L. Reilly et J.M. Henning, *Anal. Chim. Acta*, 17 (1957) 54.
- 16 R.M. Wilhelm, *J. Franklin Inst.*, 182 (1916) 525.
- 17 J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Vol. I, 1950, et Vol. II, 1965, Elsevier, Amsterdam.