

## **COUPLAGE "ELECTROCHIMIE-CALORIMETRIE". III. OBTENTION DES EFFETS THERMIQUES INTERESSANTS DANS UNE CELLULE D'ELECTROLYSE ADIABATIQUE A DOUBLE COMPARTIMENT \***

PHILIPPE BOUDEVILLE et JEAN-LOUIS BURGOT

*Laboratoire de Chimie Analytique, U.E.R. du Médicament, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 2, avenue du Professeur Léon Bernard, 35043 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 7 juillet 1986)

### **ABSTRACT**

To study the thermal effects dissipated during the course of electrochemical reactions in a double-compartment adiabatic electrolysis cell, the authors propose relationships to describe the temperature variations in the two half-cells. These relationships are established using equations which take into account every heat transfer in the system. They infer a rigorous method to correct the different rogue thermal effects which is checked experimentally.

### **RESUME**

Afin d'étudier les effets thermiques dissipés lors de réactions électrochimiques dans leur cellule d'électrolyse adiabatique à double compartiment, les auteurs proposent des relations qui décrivent les variations de la température dans les deux demi-cellules. Ces relations sont établies en se basant sur des équations qui prennent en compte l'ensemble des transferts de chaleur dans un tel appareillage. Ils en déduisent une méthode rigoureuse de correction des différents effets thermiques parasites qui est vérifiée expérimentalement.

### **INTRODUCTION**

Si les réactions chimiques ont été et sont toujours beaucoup étudiées par calorimétrie, ce n'est pas le cas des réactions électrochimiques qui ne l'ont été que très épisodiquement (voir par exemple: réf. 3–11). Ceci tient principalement au fait que les critères auxquels doivent répondre une cellule d'électrolyse et un calorimètre sont très différents et que, quelle que soit la solution technique retenue pour coupler ces deux méthodes, on se heurte à des difficultés d'exploitation des résultats calorimétriques.

---

\* Précédents mémoires: références 1 et 2. Extrait de la thèse de Doctorat es Sciences Physiques de P. Boudeville.

Dans une communication préliminaire [2] nous avons décrit, notamment, un ensemble "calorimètre adiabatique/cellule d'électrolyse" à double compartiment. Nous y avons aussi présenté nos premiers résultats concernant trois applications possibles d'un tel appareillage: analytique par l'utilisation d'un titrant électrogénéré; thermodynamique par l'étude de l'effet thermique associé à une réaction d'électrode (mesure de la chaleur molaire de Peltier électrochimique) et cinétique par l'étude d'une réaction chimique catalysée par transfert d'électron sur une électrode.

Toutes les mesures calorimétriques avec des appareillages de titrimétrie thermométrique nécessitent de s'affranchir des effets thermiques parasites afin d'obtenir, à partir des résultats bruts, ceux qui permettent de suivre les divers phénomènes intéressants (voir par exemple, réf. 12, 13 et 14). La difficulté supplémentaire avec notre cellule électrochimique adiabatique réside dans le fait que, lors des corrections, il faut non seulement tenir compte des échanges de chaleur avec l'extérieur, mais aussi de ceux qui interviennent entre les deux compartiments.

Il s'est avéré, à l'usage, que les équations calorimétriques que nous avons proposées dans réf. 2 ne représentent qu'imparfaitement les phénomènes thermiques dissipés dans ce calorimètre particulier. Nous décrivons donc dans cette publication un nouveau mode d'obtention des effets thermiques "utiles" dissipés dans chaque compartiment à partir des effets thermiques bruts enregistrés. Le principe des corrections est établi à partir d'équations exprimant les bilans calorimétriques dans les deux compartiments. Ce nouveau procédé, plus général, a été testé dans des conditions expérimentales diverses.

## PARTIE THEORIQUE

### *Symbolisme*

Les paramètres relatifs au compartiment de travail et au contre compartiment portent les indices T et C.

$T_T, T_C$	températures effectivement mesurées dans les deux compartiments par rapport à la température $T_T^0$ mesurée dans le compartiment de travail à l'instant initial (Fig. 1)
$t_0$	temps initial: temps pour lequel les deux ponts de Wheatstone sont équilibrés. Par commodité, nous prenons $t_0 = 0$ s (usuellement au temps $t_0$ , les deux compartiments sont isothermes au $10^{-2}$ K près)
$\theta$	température extérieure constante
$\delta$	différence de température éventuelle entre les deux compartiments au temps initial $t_0$ ( $\delta = T_T^0 - T_C^0$ )
$\Delta$	différence de température entre l'intérieur du compartiment de travail et le milieu extérieur, au temps $t_0$ ( $\Delta = T_T^0 - \theta$ )

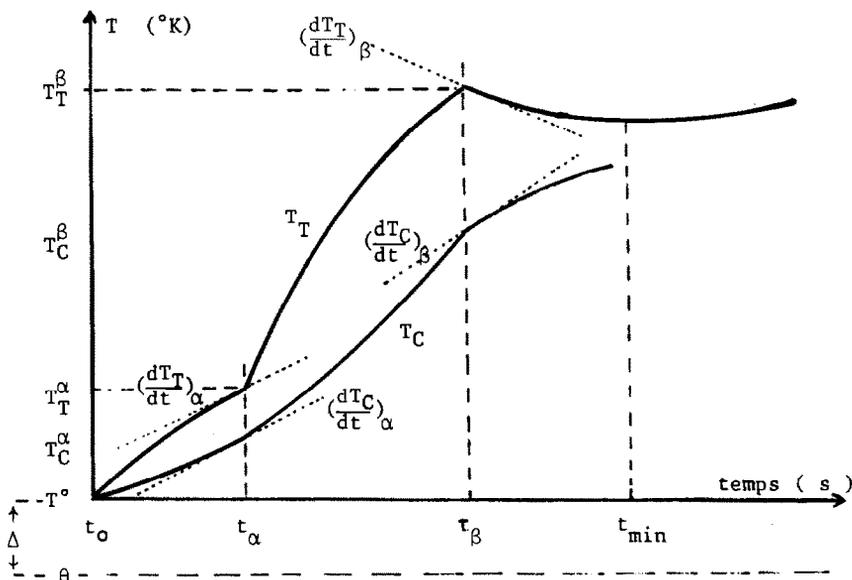


Fig. 1. Courbes  $T = f(t)$  dans le compartiment de travail ( $T_T$ ) et le contre compartiment ( $T_C$ ). Les arrondis ont été volontairement accentués pour mieux apprécier les tangentes  $(dT/dt)$  aux divers points.

- $t_\alpha$  temps à partir duquel se dissipent les effets thermiques intéressants (début de la période réactionnelle en titrimétrie thermométrique classique)
- $t_\beta$  temps à partir duquel cessent d'être effectifs les effets thermiques intéressants (fin de la période réactionnelle en titrimétrie thermométrique classique)
- $T_T^\alpha, T_C^\alpha, T_T^\beta, T_C^\beta$  températures correspondant à ces temps dans les deux compartiments
- $t_i$  instant donné de la manipulation
- $T_T^i, T_C^i$  températures correspondantes dans les deux compartiments
- $\kappa_T, \kappa_C$  modules d'échange de la chaleur des deux compartiments vers l'extérieur, suivant la loi de Newton (Fig. 2) ( $J K^{-1} s^{-1}$ )
- $\bar{\kappa}$  approximation pour les deux modules précédents:  $\bar{\kappa} \approx \kappa_T \approx \kappa_C$  ( $J K^{-1} s^{-1}$ )
- $k$  module d'échange entre les deux compartiments (Fig. 2) ( $J K^{-1} s^{-1}$ )
- $W_T, W_C$  puissances thermiques d'agitation (pas forcément égales) dissipées dans chacun des compartiments ( $J s^{-1}$ )
- $g(t)$  puissance thermique intéressante d'origine chimique et (ou) électrochimique dissipée dans le compartiment de travail ( $J s^{-1}$ )

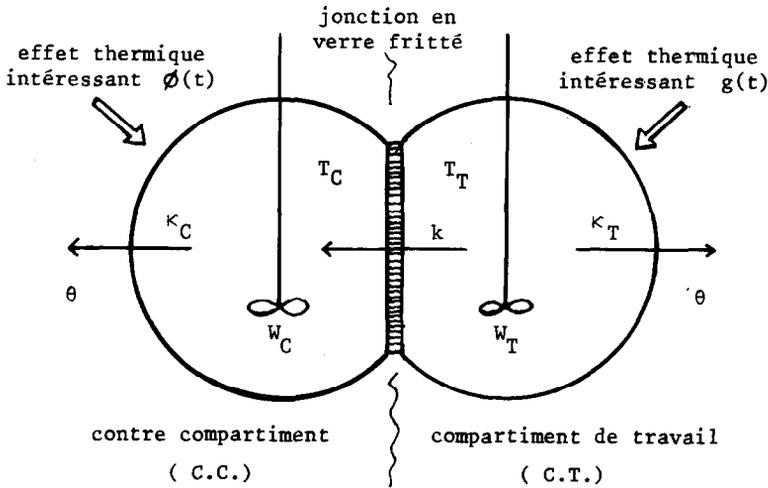


Fig. 2. Flux thermiques dans une cellule à deux compartiments.

$\phi(t)$  puissance thermique d'origine chimique et (ou) électrochimique dissipée dans le contre-compartiment ( $J s^{-1}$ )  
 $C_T, C_C$  capacités thermiques des deux compartiments

### Bilans calorimétriques: équations différentielles

Nous ne prenons en compte pour les bilans que les puissances  $g(t)$ ,  $\phi(t)$ ,  $W_T$ ,  $W_C$  et les échanges de chaleur internes et externes, car ces effets sont les plus importants. La cohérence des résultats expérimentaux (voir ci-dessous) en est une justification a posteriori. D'autre part, les capacités thermiques  $C_T$  et  $C_C$  sont constantes puisqu'il n'y a pas addition de solution titrante. Les équations différentielles de départ sont les suivantes:

(1) Pour le compartiment de travail

pré-période et post-période:  $t_0 \leq t \leq t_\alpha$  et  $t \geq t_\beta$

$$C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right) = W_T - k(T_T - T_C) - \kappa_T(T_T - \theta) \quad (1)$$

période réactionnelle:  $t_\alpha \leq t \leq t_\beta$

$$C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right) = g(t) + W_T - k(T_T - T_C) - \kappa_T(T_T - \theta) \quad (2)$$

(2) Pour le contre compartiment

pré-période et post-période:  $t_0 \leq t \leq t_\alpha$  et  $t \geq t_\beta$

$$C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right) = W_C + k(T_T - T_C) - \kappa_C(T_C - \theta) \quad (3)$$

période réactionnelle:  $t_\alpha \leq t \leq t_\beta$

$$C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right) = \phi(t) + W_C + k(T_T - T_C) - \kappa_C(T_C - \theta) \quad (4)$$

*Principe de l'obtention des effets thermiques utiles*

L'intégration des équations (2) et (4) permet d'exprimer les effets thermiques intéressants dissipés aux temps  $t_i$  dans les deux compartiments, soit:

(1) pour le compartiment de travail

$$\int_{t_\alpha}^{t_i} g(t) dt = C_T(T_T^i - T_T^\alpha) - \int_{t_\alpha}^{t_i} [W_T - k(T_T^i - T_C^i) - \kappa_T(T_T^i - \theta)] dt \quad (5)$$

(2) pour le contre compartiment

$$\int_{t_\alpha}^{t_i} \phi(t) dt = C_C(T_C^i - T_C^\alpha) - \int_{t_\alpha}^{t_i} [W_C + k(T_T^i - T_C^i) - \kappa_C(T_C^i - \theta)] dt \quad (6)$$

$C_T(T_T^i - T_T^\alpha)$  et  $C_C(T_C^i - T_C^\alpha)$  sont immédiatement accessibles puisque  $T_T^i - T_T^\alpha$  et  $T_C^i - T_C^\alpha$  sont lus directement sur les enregistrements. La difficulté est l'évaluation des deux sommes des membres de droite des équations (5) et (6). Le problème se simplifie considérablement si l'on pose:

$$\bar{\kappa} = \kappa_T = \kappa_C$$

Cette simplification est a priori légitime étant donné que les deux compartiments sont construits dans le même matériau, sont symétriques et de volumes quasiment identiques [2]. En introduisant  $\bar{\kappa}$  dans les relations (1) et (3) et en faisant successivement leur somme et leur différence, nous aboutissons aux équations (7) et (8)

$$C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right) + C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right) = W_T + W_C - 2\bar{\kappa} \Delta - \bar{\kappa}(T_T + T_C) \quad (7)$$

$$C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right) - C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right) = W_T - W_C - (2k + \bar{\kappa})(T_T - T_C) \quad (8)$$

En procédant de même avec les équations (2) et (4), nous obtenons après intégration les relations (9) et (10)

$$C_T(T_T^i - T_T^\alpha) + C_C(T_C^i - T_C^\alpha) = \Sigma^i + \int_{t_\alpha}^{t_i} [W_T + W_C - 2\bar{\kappa} \Delta - \bar{\kappa}(T_T^i + T_C^i)] dt \quad (9)$$

$$C_T(T_T^i - T_T^\alpha) - C_C(T_C^i - T_C^\alpha) = \Delta^i + \int_{t_\alpha}^{t_i} [W_T - W_C - (2k + \bar{\kappa})(T_T^i - T_C^i)] dt \quad (10)$$

en appelant:

$$\Sigma^i = \int_{t_\alpha}^{t_i} g(t) dt + \int_{t_\alpha}^{t_i} \phi(t) dt \quad (11)$$

et

$$\Delta^i = \int_{t_\alpha}^{t_i} g(t) dt - \int_{t_\alpha}^{t_i} \phi(t) dt \quad (12)$$

Les deux membres de gauche des équations (9) et (10) sont immédiatement accessibles à partir des données des enregistrements. L'obtention de  $\Sigma^i$  et de  $\Delta^i$  nécessite l'évaluation des sommes des deux membres de droite.

Ces sommes sont calculées à partir des relations affines (7) et (8). En effet, les droites représentant  $C_T(dT_T/dt) + C_C(dT_C/dt)$  en fonction de  $T_T + T_C$  d'une part et  $C_T(dT_T/dt) - C_C(dT_C/dt)$  en fonction de  $T_T - T_C$  d'autre part peuvent être tracées sans ambiguïté en se plaçant aux points  $[t_\alpha, T_T^\alpha]$ ,  $[t_\alpha, T_C^\alpha]$ ,  $[t_\beta, T_T^\beta]$ ,  $[t_\beta, T_C^\beta]$  pour lesquels il est possible de tracer les quatre tangentes  $(dT_T/dt)_\alpha$ ,  $(dT_C/dt)_\alpha$ ,  $(dT_T/dt)_\beta$  et  $(dT_C/dt)_\beta$  aux pré et post périodes avec une bonne précision (Fig. 1). En vertu des relations (7) et (8), le calcul des quantités  $C_T(dT_T/dt)_i + C_C(dT_C/dt)_i$  et  $C_T(dT_T/dt)_i - C_C(dT_C/dt)_i$  pour chaque point  $t_i$  de la période réactionnelle pour lesquels il règne les températures  $T_T^i$  et  $T_C^i$  lues sur les enregistrements, est rapide et aisé. Comme dans le procédé classique de Christensen et Izatt [13], nous approximations les valeurs des deux sommes des membres de droite des équations (9) et (10) aux quantités:

$$\frac{\Delta t}{2} \Sigma_{t_\alpha}^{t_i} \left[ C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right)_i + C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right)_i \right] + \left[ C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right)_{i+1} + C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right)_{i+1} \right] \quad (13)$$

et

$$\frac{\Delta t}{2} \Sigma_{t_\alpha}^{t_i} \left[ C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right)_i - C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right)_i \right] + \left[ C_T \left( \frac{dT_T}{dt} \right)_{i+1} - C_C \left( \frac{dT_C}{dt} \right)_{i+1} \right] \quad (14)$$

Ces approximations sont d'autant meilleures que les intervalles de temps choisis  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$  sont plus petits. Dès lors,  $\Sigma^i$  et  $\Delta^i$  sont obtenus d'après les équations (9) et (10) et les effets thermiques intéressants  $\int_{t_\alpha}^{t_i} g(t) dt$  et  $\int_{t_\alpha}^{t_i} \phi(t) dt$  à partir des systèmes d'équations (11) et (12).

### Remarques

Il n'est absolument pas nécessaire de connaître  $\theta$ ,  $k$ ,  $\bar{k}$  et  $\Delta$  pour réaliser le dépouillement selon ce principe. Ceci est particulièrement intéressant car si  $k$  et  $\bar{k}$  sont connus (voir partie expérimentale),  $\Delta$  varie d'une manipulation à l'autre et il peut régner sur sa mesure une certaine incertitude.

Il peut arriver qu'il n'y ait libération d'un effet thermique intéressant que dans un seul compartiment; dans ce cas là  $\phi(t) = 0$ . Il n'est plus utile de raisonner à la fois sur la somme et la différence. L'un des deux procédés suffit. Ce n'est évidemment pas le cas d'une expérience électrochimique où il y a des effets thermiques aux électrodes et des échauffements par effet Joule dus au passage du courant. Mais c'est le cas lorsqu'on provoque un échauffe-

ment en faisant passer un courant constant dans une résistance plongée dans un seul des compartiments (voir partie expérimentale).

### Equations des thermogrammes

La bonne concordance entre la forme des thermogrammes obtenus expérimentalement et les expressions analytiques des relations  $T_C$  et  $T_T$ /temps, issues de l'intégration des équations (1), (2) et (4), peut servir d'argument supplémentaire en faveur de la justesse des bilans calorimétriques que nous venons d'adopter. Nous donnons juste ici les solutions obtenues pour le compartiment de travail; celles relatives au contre compartiment sont données dans réf. 3.

(1) Prépériode ( $t_0 \leq t \leq t_\alpha$ )

$$T_T = \frac{W_T C_C + C_T (k + \bar{\kappa}) \Delta + k C_C (\Delta - \delta)}{C_T C_C (m - n)} \{e^{-nt} - e^{-mt}\} + \frac{W_T (k + \bar{\kappa}) + k W_C}{C_T C_C mn} + \Delta \left\{ \frac{m}{m - n} e^{-mt} - \frac{n}{m - n} e^{-nt} \right\} - \Delta \quad (15)$$

(2) Période réactionnelle ( $t_\alpha \leq t \leq t_\beta$ ):  $t' = t - t_\alpha$

$$T_T = L^{-1} \left\{ \frac{s \bar{g}(t')}{C_T (s + m)(s + n)} + \frac{\bar{g}(t')(k + \bar{\kappa})}{C_T C_C (s + m)(s + n)} + \frac{k \bar{\phi}(t')}{C_T C_C (s + m)(s + n)} \right\} + \frac{W_T C_C + C_T (T_T^\alpha + \Delta)(k + \bar{\kappa}) + k C_C (T_C^\alpha + \Delta)}{C_T C_C (m - n)} \{e^{-nt'} - e^{-mt'}\} + \frac{W_T (k + \bar{\kappa}) + k W_C}{C_T C_C (m - n)} \left\{ \frac{e^{-mt'}}{m} - \frac{e^{-nt'}}{n} \right\} + \frac{W_T (k - \bar{\kappa}) + k W_C}{C_T C_C mn} + (T_T^\alpha + \Delta) \left\{ \frac{m}{m - n} e^{-mt'} - \frac{n}{m - n} e^{-nt'} \right\} - \Delta \quad (16)$$

(3) Postpériode ( $t \geq t_\beta$ ):  $t'' = t - t_\beta$

$$T_T = \frac{W_T C_C + C_T (T_T^\beta + \Delta)(k + \bar{\kappa}) + k C_C (T_C^\beta + \Delta)}{C_T C_C (m - n)} \{e^{-nt''} - e^{-mt''}\} + \frac{W_T (k + \bar{\kappa}) + k W_C}{C_T C_C (m - n)} \left\{ \frac{e^{-mt''}}{m} - \frac{e^{-nt''}}{n} \right\} + \frac{W_T (k + \bar{\kappa}) + k W_C}{C_T C_C mn} + (T_T^\beta + \Delta) \left\{ \frac{m}{m - n} e^{-mt''} - \frac{n}{m - n} e^{-nt''} \right\} - \Delta \quad (17)$$

où  $m$  et  $n$  sont des constantes qui ne dépendent que de l'appareillage telles que

$$m + n = \frac{C_T + C_C}{C_T C_C} (k + \bar{\kappa}) \text{ et } mn = \frac{2k\bar{\kappa} + \bar{\kappa}^2}{C_T C_C}$$

et  $\bar{g}(t')$  et  $\bar{\phi}(t')$  sont les transformées de Laplace de  $g(t')$  et  $\phi(t')$ . Les transformées de Laplace sont utilisées essentiellement par souci de commodité. Elles permettent de n'introduire qu'au dernier moment les puissances thermiques  $g(t)$  et  $\phi(t)$  et de présenter ainsi des solutions tout à fait générales. Incontestablement, l'existence des échanges de chaleur d'un compartiment à l'autre complique considérablement les expressions mathématiques des thermogrammes (voir par exemple, réf. 12, 15 et 16).

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Appareillage*

L'appareillage et ses caractéristiques sont décrits dans réf. 2. Les capacités thermiques  $C_T$  et  $C_C$  des deux compartiments ont été déterminées en les chauffant également à l'aide des résistances de calibrage afin de supprimer les échanges thermiques d'un compartiment à l'autre. Elles sont de  $467 \pm 3$  et  $456 \pm 3 \text{ J K}^{-1}$  respectivement.

### *Vérifications expérimentales du mode de dépouillement*

Trois types de vérifications ont été effectués:

(1) Vérification de la constance des pentes des droites représentant les relations (7) et (8). En effet, ces pentes faisant intervenir uniquement les modules  $k$  et  $\bar{\kappa}$  qui ne dépendent que de la construction du calorimètre, des expériences conduites dans des conditions expérimentales différentes (puissances thermiques d'agitation  $W_T$  et  $W_C$  égales ou non, compartiments et ambiance externe isothermes ou non à l'instant initial) doivent mener à des pentes identiques.

(2) Comparaison des effets thermiques obtenus après dépouillement à ceux mis en oeuvre.

(3) Vérification de la présence de points singuliers sur les thermogrammes prévisibles à partir des solutions intégrales (15), (16) et (17). En particulier, la relation (17) qui représente la variation de température dans le compartiment de travail pendant la postpériode peut s'écrire schématiquement sous la forme

$$T_T = A e^{-nt''} + A' e^{-mt''} + B \quad (18)$$

TABLEAU 1  
Vérifications expérimentales du mode de dépouillement proposé

n°	Conditions expérimentales										Résultats	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	
	$W_T$ et $W_C$	$g(t)$ ( $J s^{-1}$ )	$\phi(t)$ ( $J s^{-1}$ )	$\Delta$ (K)	$g(t) + \phi(t)$ ( $J s^{-1}$ )	$g(t) - \phi(t)$ ( $J s^{-1}$ )	$(\times 10^{-2} J K^{-1} s^{-1})$ $\bar{\kappa}$	$(\times 10^{-2} J K^{-1} s^{-1})$ $k$	$g(t)$ en % (a)	$g(t)$ en % (b)	$\phi(t)$ (%)	
1	<	-1	0	0	-1,004 *	-1,010 *	10,25	29,3	100,4	101,0		
2	=	-1	0	0	-1,001	-1,020	6,54	33,4	100,1	102,0		
3	=	-1	-0,563	0	-1,565	-0,450 *	9,19	36,2	100,7		99,0	
4	=	-1	0	0	-0,996	-1,020	9,11	33,3	99,6	102,0		
5	=	-1	0	0	-1,005	-1,012	7,65	29,1	100,5	101,2		
6	=	-1	0	0	-1,009	-1,014	7,57	31,8	100,9	101,4		
7	=	-1	0	0	-1,002	-1,004	9,57	30,2	100,2	100,4		
8	=	-0,118	-1	0	-1,119 *	+0,881 *	5,61	14,9	98,5		99,7	
9	=	-1	0	0,9	-1,011	-1,004	6,40	26,7	101,0	100,4		
10	>	-1	0	1,9	-1,000	-1,014	8,85	26,9	100,0	101,4		
11	≥	-0,640	-0,624	2	-1,258	-0,010 **	5,62	42,1	99,1		98,8	

Valeurs moyennes:  $7,9 \pm 1,6$   $30,1 \pm 3,3$   $100,1 \pm 0,7\%$

$W_T$ ,  $W_C$ ,  $g(t)$ ,  $\phi(t)$ ,  $\bar{\kappa}$ ,  $k$  sont définis dans le texte.  $\Delta = T_T^0 - \theta$  extérieure à  $\pm 0,1$  K et pour toutes ces expériences,  $\delta = T_T^0 - T_C^0 \approx 0$  à  $\pm 10^{-2}$  K. (a)  $g(t)$  est calculé à partir de  $g(t) + \phi(t)$ ; (b)  $g(t)$  calculé à partir de  $g(t) - \phi(t)$ . Les coefficients de corrélation des régressions qui ont permis de calculer  $g(t) + \phi(t)$  et  $g(t) - \phi(t)$  sont toujours supérieurs à 0,99999 pour 30 points sauf pour \*:  $r > 0,9999$  et \*\*:  $r = 0,907$ .

La température passe par une valeur minimale au temps  $t^*$  (Fig. 1) tel que:

$$(t_{\min} - t_{\beta}) = t^* = \frac{1}{m-n} \ln\left(-\frac{mA'}{nA}\right) \quad (19)$$

L'existence de ce minimum est d'ailleurs prévisible intuitivement. En effet, durant la post période, l'agitation ( $W_T$ ) chauffe le compartiment de travail de façon constante alors que, si  $T_T$  est supérieure à  $T_C$ , les fuites thermiques internes et externes le refroidissent. Quand la différence de température  $T_T - T_C$  entre les deux compartiments est importante, les fuites thermiques peuvent être supérieures (en valeur absolue) à la puissance thermique d'agitation: la température  $T_T$  décroît. Le contre compartiment se réchauffe, la différence  $T_T - T_C$  diminue et au bout d'un certain temps, les fuites thermiques sont inférieures à la puissance thermique d'agitation: la température  $T_T$  croît. Le temps  $t_{\min}$  (Fig. 1) auquel nous remarquons ce minimum correspond au moment où les fuites thermiques sont égales à la puissance thermique d'agitation.

## RESULTATS

Dans le Tableau 1 sont rassemblées les conditions expérimentales de chaque expérience (colonnes A et D) et les résultats obtenus à l'aide du mode de dépouillement que nous venons de décrire (colonnes E à K).

La somme  $g(t) + \phi(t)$  (colonne E) et la différence  $g(t) - \phi(t)$  (colonne F) sont obtenues en traitant les fonctions  $\Sigma^i = f(t'_i)$  et  $\Delta^i = f(t'_i)$  à l'aide d'une méthode de régression linéaire sur 30 points. Ces régressions, effectuées sur les 10 premiers points, les 10 suivants et les 10 derniers donnent à moins de 1% près les mêmes valeurs que sur l'ensemble des 30 points ce qui confirme la parfaite linearité des points obtenus après dépouillement; les coefficients de corrélation sont toujours supérieurs à 0,9999.

Les pentes  $-\bar{k}$  et  $-(2k + \bar{k})$  des droites représentant les relations affines (7)  $C_T(dT_T/dt) + C_C(dT_C/dt) = f(T_T + T_C)$  et (8)  $C_T(dT_T/dt) - C_C(dT_C/dt) = f(T_T - T_C)$  permettent de calculer pour chaque expérience les modules d'échange externe  $\bar{k}$  et interne  $k$  (colonnes G et I du Tableau 1).

Les puissances thermiques  $g(t)$  et  $\phi(t)$  sont calculées à partir des valeurs de  $g(t) + \phi(t)$  (colonne E) et de  $g(t) - \phi(t)$  (colonne F). Elles sont exprimées en pour cent (% = valeur expérimentale  $\times$  100/valeur théorique).

## DISCUSSION

Les valeurs des modules d'échange interne  $k = 0,301 \pm 0,033 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et externe  $k = 0,079 \pm 0,016 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$  déterminées pour chaque expérience

TABLEAU 2

Valeurs de  $W_T$ ,  $W_C$ ,  $t^*$  expérimental et  $t^*$  calculé

n°	$\Delta \pm 0,1$ K	$W_T$ (J s <sup>-1</sup> )	$W_C$ (J s <sup>-1</sup> )	$t^* \pm 20$ s expérimental	$t^*$ (s) calculé	$t^*$ exp. extrapolé <sup>a</sup>
1	0	0,131	0,281		(-1)	(-50 à 0)
2	0	0,115	0,114	120	184	
3	0	0,136	0,136		(-387)	(-240 à -100)
4	0	0,166	0,154		(-74)	(-100 à -60)
5	0	0,093	0,102	180	298	
6	0	0,112	0,115	70	180	
7	0	0,125	0,126	50	121	
8	0	0,113	0,107			
9	0,9	0,163	0,138	70	158	
10	1,9	0,268	0,212	190	445	
11	2	0,227	0,135			

<sup>a</sup> Il n'existe plus de minimum pour la courbe  $T_T = f(t)$  à  $t > t_\beta$ .

Les valeurs entre parenthèses sont estimées en extrapolant la courbe avant  $t_\beta$ .

sont effectivement très proches les unes des autres quelles que soient les conditions expérimentales. Ceci légitimise l'approximation  $\bar{\kappa} \approx \kappa_T \approx \kappa_C$ .

De même, quelles que soient les conditions expérimentales, nous avons toujours retrouvé toute la chaleur mise en jeu comme le montrent les valeurs des pourcentages réunis dans les trois dernières colonnes. En particulier, lorsque la puissance thermique développée dans le contre compartiment est nulle ( $\phi(t) = 0$ ) nous trouvons des valeurs identiques (moins de 2%) pour la somme  $f(t) + \phi(t)$  et la différence  $f(t) - \phi(t)$  (colonnes E, F, I et J).

Enfin, dans certaines conditions, la courbe  $T_T = f(t)$  relative à la postpériode présente effectivement un minimum, celui-ci est plus ou moins net suivant les valeurs respectives de  $W_T$ ,  $W_C$ ,  $\Delta$  et  $\delta$ . Dans nos expériences nous avons toujours essayé d'avoir  $\delta = T_T^0 - T_C^0 \approx 0$  ( $< 10^{-2}$  K). Les paramètres A et A' qui permettent de calculer  $t^* = t_{\min} - t_\beta$  (équation 19) faisant intervenir les puissances thermiques d'agitation  $W_T$  et  $W_C$ , celles-ci sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine des droites représentant les relations affines (7) et (8).

Nous donnons dans le Tableau 2 les puissances thermiques d'agitation  $W_T$  et  $W_C$  ainsi calculées pour lesquelles nous retrouvons les ordres de grandeur relatifs donnés dans le Tableau 1; le temps du minimum  $t^*$  déterminé expérimentalement à partir des enregistrements et le temps  $t^*$  calculé grâce à la relation (19). Pour certaines courbes (n° 1, 3 et 4) nous obtenons des  $t^*$  calculés négatifs; ces valeurs, entre parenthèses dans le Tableau 2, sont confirmées en extrapolant la courbe  $T_T = f(t'')$  pour des temps inférieurs à  $t_\beta$  (dernière colonne du Tableau 2). Bien que  $t^*$  calculé soit systématiquement supérieur à  $t^*$  expérimental, la concordance est malgré tout satisfaisante.  $W_T$ ,  $W_C$  et  $\Delta$  étant liés pour leur détermination à

partir de l'ordonnée à l'origine de la relation affine (7), nous n'avons pas pu évaluer par itération une nouvelle valeur  $\Delta'$  pour laquelle  $t_{\text{exp}}^* = t_{\text{calc}}^*$ ; en effet, les calculs avec divers  $\Delta$  conduisent à des valeurs différentes de  $W_T$  et  $W_C$  mais toujours à une même valeur de  $t^*$  calculé.

*Remarque: méthode non rigoureuse de correction des effets thermiques parasites*

La méthode de dépouillement des thermogrammes que nous venons d'exposer nécessite l'enregistrement simultané de la température dans les deux compartiments. Il faut donc posséder deux systèmes complets de prise de données. Dans certains cas précis, c'est à dire lorsque le phénomène étudié est rapide et de courte durée et si la puissance thermique dissipée dans le contre compartiment est nulle ou à peu près égale à celle dissipée dans le compartiment de travail, il est possible de ne suivre que la température de celui-ci et de corriger les thermogrammes à l'aide de la méthode classique de Christensen et Izatt comme s'il n'y avait qu'un seul compartiment.

Les résultats obtenus de cette façon sur plus de 30 expériences effectuées dans différentes conditions ont tous été compris entre 98,5 et 101,5%.

## CONCLUSION

La prise en compte de l'ensemble des transferts de chaleur dans notre cellule d'électrolyse "adiabatique" a permis d'établir les équations qui représentent d'une manière générale la variation de la température des deux compartiments en fonction du temps pendant chaque période et de mettre au point une méthode de correction rigoureuse des effets thermiques parasites. Les vérifications expérimentales effectuées ont montré leur fiabilité confirmant ainsi a posteriori le bien-fondé des hypothèses de départ.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Boudeville, J.L. Burgot et Y. Chauvel, *Analisis*, 11 (1983) 406.
- 2 P. Boudeville et J.L. Burgot, *J. Therm. Anal.*, 30 (1985) 5.
- 3 P. Boudeville, Thèse Doctorat Es Sciences Physiques, Rennes, 1986.
- 4 E. Lange et J. Monheim, *Handbuch der Exp. Phys.*, Leipzig, 1933, Vol. XII, Chap. 2, pp. 327-353.
- 5 J.N. Agar, Thermogalvanic cells, dans P. Delahay (Editeur), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, Interscience, New York, 1963, pp. 31-121.
- 6 A.T. Kuhn et A.M. Schams El Din, *Surf. Technol.*, 20 (1983) 55.
- 7 T. Ozeki, N. Ogawa, K. Aikawa, I. Watanabe et S. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.*, 145 (1983) 53.
- 8 D.V. Subrahmanyam et B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1477.

- 9 N.B.S. Spec. Publ. (U.S.), 400-50 (1979) 6, 10, 17, 23.
- 10 V.J. Vajgand, F.F. Gall et S.S. Brusin, *Talanta*, 17 (1970) 415.
- 11 I.J. Zsigrai et D.B. Bartusz, *Talanta*, 1 (1983) 54.
- 12 J. Barthel, *Thermometric Titrations*, Wiley, New York, 1975.
- 13 J.J. Christensen, R.M. Izatt, L.D. Hansen et J.A. Partridge, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2003.
- 14 J.K. Grime, *Analytical Solution Calorimetry*, Wiley, New York, 1985.
- 15 P.W. Carr, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 3 (1972) 491.
- 16 J.L. Burgot, thèse Doctorat Es Sciences Pharmaceutiques, Rennes, 1980.