

CALORIMETRIE A CONDUCTION ET DEBIT DE REACTIF: MESURE DES ENTHALPIES MOLAIRE PARTIELLES D'EXCES EXTRAPOLATION A DILUTION INFINIE

E. CESARI et LI. MAÑOSA

Departament de Termologia, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, E-08028 Barcelona (Spain)

J.P. DUBÈS et H. TACHOIRE

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

(Reçu le 18 août 1986)

ABSTRACT

Heat-conduction-flow calorimetry permits direct measurement of partial molar excess enthalpies. Deconvolution methods, applied on thermograms corresponding to continuous addition of one liquid substance into another, extend the domain of low concentrations where these values can be determined (molar fraction $x \approx 0.001$).

With a localized-constants model, the response of the calorimeter has been generated by integrating numerical balance equations for a given power corresponding to a binary mixture of liquids.

In this paper, we state adequate criteria and limitations in obtaining excess enthalpy values at infinite dilution from extrapolation of values obtained by deconvolution. Simultaneously, we study the influence of inverse filtering, which takes account of the non-invariance of the system, in obtaining these values.

RESUME

La calorimétrie à conduction de chaleur et flux de réactif permet de mesurer directement les enthalpies molaires partielles d'excès des constituants d'un mélange moléculaire.

La déconvolution des thermogrammes correspondant à l'addition continue d'un réactif étend, jusqu'à des fractions molaires de l'ordre de 10^{-3} , le domaine de composition où les mesures sont possibles.

A l'aide d'un modèle à constantes localisées, on a simulé la réponse d'un calorimètre en intégrant numériquement les équations décrivant le comportement de l'appareil lors du mélange continu de deux liquides.

Dans cet article, nous examinons les limites de l'estimation des enthalpies d'excès à dilution infinie, par extrapolation, à partir de valeurs obtenues par déconvolution. Nous étudions aussi l'influence de la non-invariance du système calorimétrique dans l'obtention de ces valeurs.

INTRODUCTION

Les calorimètres à conduction de chaleur sont a priori particulièrement bien adaptés à l'étude cinétique des processus. Etant donné l'inertie des appareils, la réponse instrumentale doit cependant subir un traitement analogique ou numérique qui permet de restituer la thermogenèse des phénomènes. Dans ce domaine, de nombreux travaux ont été réalisés qui concernent les méthodes d'identification et de déconvolution [1,2,3]. Des études comparatives ont été présentées, en particulier dans le cas de systèmes invariants.

Le traitement du signal calorimétrique se révèle très intéressant en cinétique [4] mais aussi en thermodynamique des solutions et des mélanges moléculaires: la calorimétrie à flux de réactif permet de mesurer directement, en continu, les enthalpies molaires partielles d'excès et les enthalpies molaires apparentes relatives, en particulier, dans le domaine des grandes dilutions (fractions molaires de l'ordre de 10^{-3} pour un système binaire) [5].

Le contenu de la cellule calorimétrique évoluant dans le temps, il peut être nécessaire de tenir compte de l'évolution de la fonction de transfert instrumentale et d'utiliser un formalisme adapté aux systèmes non-invariants.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la restitution de la partie initiale des thermogrammes liés aux mélanges, c'est-à-dire à l'obtention des grandeurs thermodynamiques à dilution infinie (problème de l'extrapolation à partir des valeurs obtenues à très basse concentration grâce à la déconvolution des thermogrammes). Nous avons utilisé des fonctions particulièrement simples.

Dans un mémoire ultérieur, nous étudierons le domaine des très grandes dilutions que ne restitue pas directement la déconvolution des thermogrammes: nous comparerons les résultats fournis par les ajustements à l'aide de fonctions simples et des fonctions habituellement utilisées pour représenter l'enthalpie molaire d'excès H_m^E d'un système binaire, par exemple:

$$H_m^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i$$

On s'intéressera à l'obtention des grandeurs molaires partielles d'excès à dilution infinie mais aussi à celle des grandeurs molaires par intégration de la partie extrapolée des thermogrammes déconvolués.

TRAITEMENTS NUMERIQUES

Nous avons retenu quatre systèmes binaires pour lesquels nous disposons

d'une expression décrivant l'évolution de l'enthalpie molaire d'excès H_m^E avec la composition du mélange. A l'aide des relations classiques

$$H_1^E = H_m^E - x_2 (\partial H_m^E / \partial x_2)$$

$$H_2^E = H_m^E + x_1 (\partial H_m^E / \partial x_2)$$

on obtient des expressions pour les enthalpies molaires partielles d'excès H_1^E et H_2^E des constituants 1 et 2 du système.

Si le dispositif d'addition continue de réactif introduit le constituant 1 dans une certaine quantité du constituant 2 placée dans la cellule calorimétrique, la puissance instantanée P liée au mélange (thermogenèse) est égale au produit $H_1^E d_1$ (d_1 est le débit molaire du composé 1) [6].

A l'aide d'un modèle à constante localisées décrivant le comportement dynamique du calorimètre [7], on peut donc générer les thermogrammes correspondant à l'absorption de la puissance P dans la cellule calorimétrique. Pour s'approcher, au mieux, des conditions expérimentales, on fait intervenir un bruit d'amplitude convenable: en pratique, le rapport signal/bruit excède difficilement soixante décibels.

Pour déconvoluer ces thermogrammes, on a utilisé la technique du filtrage inverse qui permet de "compenser" les deux ou trois premières constantes de temps du dispositif expérimental en tenant compte, éventuellement, de leur variation au cours de la manipulation simulée [8].

Cette compensation fournit une bonne restitution de la dynamique du processus étudié puisque, on vient de l'indiquer, le rapport signal/bruit est en général inférieur à soixante décibels.

Il est clair que cette technique ne fournit pas directement la puissance P_0 liée à l'instant initial du mélange, grandeur particulièrement intéressante à connaître puisque, au facteur $1/d_1$ près, elle représente l'enthalpie molaire partielle d'excès à dilution infinie $(H_1^E)^\infty$ (si le constituant ajouté est le composé 1).

C'est au problème de l'obtention de cette grandeur par extrapolation que nous nous intéressons dans ce travail.

MODELE CALORIMETRIQUE—GENERATION DES THERMOGRAMMES

Pour représenter le dispositif expérimental, nous avons utilisé un modèle linéaire à trois éléments semblable à celui qui a été décrit au cours de travaux précédents [9].

La puissance P est développée dans le premier élément (qui simule le contenu de la cellule-laboratoire). La température mesurée est celle du troisième élément. L'évolution de cette grandeur dans le temps constitue le thermogramme expérimental.

Nous avons d'abord admis l'invariance de la fonction de transfert instru-

mentale et choisi un ensemble de capacités calorifiques et de coefficients de couplage qui permettent de simuler le comportement du calorimètre Arion-Électronique de type BCP utilisé à Marseille. Capacités calorifiques: $C_1 = 53 \text{ J K}^{-1}$; $C_2 = 30 \text{ J K}^{-1}$; $C_3 = 20 \text{ J K}^{-1}$; coefficients de couplage: $P_{12} = 0,35 \text{ W K}^{-1}$; $P_{23} = 1,25 \text{ W K}^{-1}$; $P_3 = 0,79 \text{ W K}^{-1}$. (P_3 décrit le couplage entre le troisième élément et le thermostat calorimétrique dont la température est prise pour référence.) Ces valeurs numériques conduisent aux constantes de temps suivantes: $\tau_1 = 299,33 \text{ s}$; $\tau_2 = 41,29 \text{ s}$; $\tau_3 = 7,44 \text{ s}$.

Pour tenir compte de l'addition continue de l'un des constituants (1 ou 2), il faut introduire, dans l'équation décrivant le bilan thermique du premier élément, un terme de la forme $(dC_1/dt)T_1$ soit $\dot{C}_1 T_1$ qui a été estimé à partir d'une vitesse d'injection de $2,5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ et des valeurs des capacités calorifiques des constituants ajoutés.

On a généré des thermogrammes correspondant aux quatre systèmes suivants (à 25°C) [10].

- (a) Benzène (1)–cyclohexane (2)
- (b) Diméthylsulfoxyde (1)–tétrachlorure de carbone (2)
- (c) Tri-n-dodécylamine (1)–n-octane (2)
- (d) Tri-n-octylamine (1)–benzène (2)

Le "titrant" est toujours le composé 1. Dans chaque cas, la cellule-laboratoire est supposée contenir initialement 10 g de la substance 2. Le débit du "titrant" est pris égal à $2,5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Comme, dans le modèle de base, le contenu de la cellule-laboratoire a une capacité calorifique C_1 égale à 53 J K^{-1} , on a pu obtenir, pour chaque système, la relation entre la valeur de C_1 et la capacité des 10 g de "titrat" placés initialement dans la cellule calorimétrique.

Cette relation a été utilisée comme "facteur d'échelle" qu'on a également appliqué à la vitesse d'addition du "titrant".

Le même modèle, et donc le même comportement dynamique du calorimètre, est ainsi utilisé pour comparer les possibilités de la déconvolution pour les différents systèmes étudiés, c'est-à-dire pour différentes évolutions de la thermogenèse P avec la composition du mélange.

Dans le cas de chaque système, on peut mesurer le débit molaire du "titrant" (en mol s^{-1}) et, en utilisant le facteur d'échelle précédent, le traduire en termes de \dot{C}_1 pour le modèle. En faisant intervenir cette grandeur, on peut résoudre les équations représentant le modèle non-invariant au début du mélange ($C_1 = 53 \text{ J K}^{-1}$) et étudier son influence sur la valeur de la sensibilité dynamique et des constantes de temps.

Le Tableau 1 donne les résultats liés aux quatre systèmes étudiés.

On peut observer que, pour un débit de titrant égal à $2,5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, l'évolution de la sensibilité (par rapport à la sensibilité statique $1/P_3 = 1,266 \text{ K W}^{-1}$) n'est pas négligeable. On a tenu compte de cette évolution pour réaliser la déconvolution de la réponse instrumentale simulée.

Si l'on peut déterminer, expérimentalement, la sensibilité du dispositif en

TABLEAU 1

Résultats des quatre systèmes étudiés

Système	\dot{C}_1 (W K^{-1})	S (K W^{-1})	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)
(a)	$2,89 \times 10^{-3}$	1,248	295,27	41,27	7,44
(b)	$6,72 \times 10^{-3}$	1,225	290,07	41,24	7,44
(c)	$5,70 \times 10^{-4}$	1,262	298,52	41,28	7,44
(d)	$8,09 \times 10^{-4}$	1,261	298,19	41,28	7,44

présence d'une addition de titrant, il n'est pas possible d'effectuer, dans ces mêmes conditions, une identification rigoureuse (mesure des constantes de temps). C'est pour cette raison qu'on n'a pas utilisé systématiquement les constantes de temps correspondant au début du mélange (bien que le modèle fournisse ces grandeurs).

Les thermogénèses étant calculés, la fonction P correspondant à chaque système binaire a été déterminée par intégration numérique des équations représentant le modèle (en tenant compte de l'évolution de la capacité calorifique C_1 au cours du mélange). Cette intégration donne l'évolution de la température T_3 qui constitue le thermogramme (on a tenu compte de l'évolution de la capacité calorifique C_1 au cours du mélange).

La période d'échantillonnage est égale à 1 s: on procède à l'"acquisition" de 4100 points qui correspondent à une addition de titrant pendant 2050 s suivie d'un retour au zéro expérimental.

Les thermogrammes une fois générés, on ajoute différents niveaux de

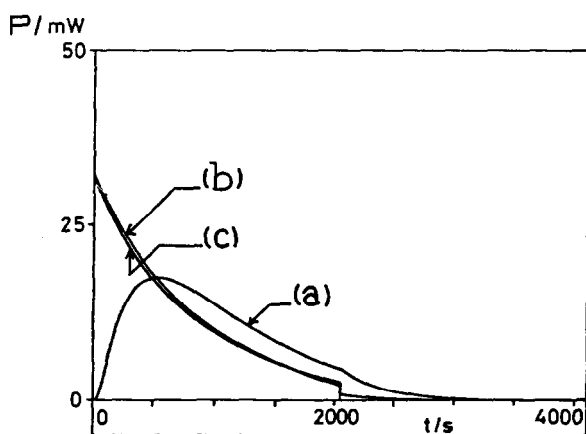


Fig. 1. Système diméthylsulfoxyde (1)-tétrachlorure de carbone (2) à 25°C. (a) Thermogramme lié à l'addition de (1) dans (2); (b) thermogénèse "théorique" obtenue en l'absence de bruit (avec sensibilité (ou gain statique) invariante); (c) thermogénèse restituée par filtrage inverse à l'aide des constantes de temps du système invariant (299,3; 41,3; 7,4 s) et la même sensibilité (1,266 K W^{-1}).

bruit correspondant, successivement, à des rapports signal/bruit de 80, 60 et 40 dB.

La Figure 1 concerne le système diméthylsulfoxyde (1)–tétrachlorure carbone (2). On a représenté la thermogenèse liée à l'addition du premier des deux composés, le thermogramme obtenu en l'absence de bruit, en utilisant la sensibilité invariante (ou statique) et le signal déconvolué par filtrage inverse à l'aide des constantes de temps du système invariant (299,3, 41,3 et 7,4 s) et la même sensibilité ($1,266 \text{ K W}^{-1}$).

RESULTATS

On a donc effectué la compensation par filtrage inverse d'une, deux ou trois constantes de temps sur les thermogrammes affectés de différents niveaux de bruit.

Comme on cherche à restituer la valeur de l'enthalpie molaire partielle d'excès du "titrant" à dilution infinie (représentée, à un facteur connu près, par la thermogenèse développée à l'instant initial ($t = 0$)), on a utilisé les constantes de temps du modèle invariant (sans faire intervenir une évolution de ces grandeurs). On est ainsi dans des conditions proches de la réalité expérimentale.

A l'aide des thermogrammes déconvolués et de fonctions simples (droites, paraboles, exponentielles, hyperboles, etc.), on a réalisé des ajustements qui permettent des extrapolations à dilution infinie. On peut comparer les résultats obtenus aux valeurs fournies par l'expression de chaque thermogenèse (valeurs exactes d'après notre simulation). On a étudié, en fonction du nombre de constantes de temps compensées, l'influence sur les résultats de la quantité de données utilisées dans l'ajustement numérique et de leur situation sur les thermogrammes (certaines données sont éliminées dans la partie initiale des graphes).

Pour contrôler la fiabilité des techniques d'ajustement numériques, on a traité des thermogrammes ne comportant pas de bruit. Cela nous a permis d'estimer la quantité de données à utiliser, à éliminer et l'influence de la constante de temps τ_3 .

Le résultat fourni par un ajustement de type parabolique est très sensible à la quantité de données utilisées, ce qui le rend peu intéressant en général: les autres types de fonction conduisent à des résultats très voisins.

La compensation de τ_3 n'a pas une influence significative sur la valeur de la grandeur mesurée. On peut s'attendre à un tel résultat puisque l'incrément de temps qu'il faut utiliser dans les dérivations numériques est de l'ordre de τ_3 (si l'on ne veut pas accroître l'amplitude du bruit).

En ne traitant pas les 30 premiers points des thermogrammes, on obtient une erreur de 0,5% environ sur la valeur de P à l'instant initial ($t = 0$) en

utilisant 200–300 données (cas de la compensation des deux premières constantes de temps).

Si la puissance P liée aux mélanges ne varie pas très rapidement dans le temps (système (a), (c) et (d) dans le cas de cette simulation), on peut traiter plus de 1000 données et, ainsi, utiliser l'ensemble des thermogrammes jusqu'à l'arrêt de l'addition de "titrant". L'erreur obtenue est, dans ce cas, inférieure à 0,5% (si l'on utilise la sensibilité dynamique).

Dans le cas où du bruit affecte la réponse instrumentale simulée, on a étudié l'influence de la quantité de données utilisées, de leur emplacement, du nombre de lissages effectués sur les thermogrammes (lissages sur 9 points), cela pour un rapport signal/bruit égal à 40 dB. Pour le système (b), qui présente un taux de variation \dot{C}_1 élevé, on a étudié aussi l'influence sur les résultats de l'utilisation des constantes de temps du modèle non invariant.

On a vérifié que l'effet des lissages sur les extrapolations à dilution infinie est pratiquement nul: cet effet est notable sur les "thermogrammes filtrés", pour des rapports signal/bruit peu favorables.

De l'ensemble des résultats obtenus en utilisant les constantes de temps du modèle invariant et la sensibilité statique, on peut déduire les conclusions suivantes.

(a) Si le rapport signal/bruit lié aux thermogrammes excède 60 dB, l'erreur sur l'enthalpie d'excès du titrant à dilution infinie n'excède pas 1 à 2% lorsqu'on utilise de l'ordre de 200 données pour effectuer l'ajustement numérique après avoir éliminé soit les 150 à 200 premières, si l'on compense une seule constante de temps, soit les 30 à 50 premières si l'on compense τ_1 et τ_2 .

Lorsque le rapport signal/bruit n'excède pas 40 dB, cette erreur atteint 5%.

Ces résultats sont valables, dans le cas des systèmes étudiés, avec des ajustements par fonctions linéaires, exponentielles et hyperboliques (Tableau 2).

(b) Pour des systèmes qui fournissent une thermogénèse $P(t)$ variant lentement avec la fraction molaire x_1 du titrant, on peut réduire l'erreur obtenue en utilisant un plus grand nombre de données (400–800) et en faisant donc intervenir la sensibilité dynamique du dispositif expérimental.

On obtient des résultats de qualité comparable en traitant 200 données et en utilisant les constantes de temps du système invariant et la sensibilité statique. Cela introduit deux effets qui se compensent pratiquement: le filtrage inverse entraîne une surcorrection dans la partie initiale des thermogrammes alors que, la sensibilité statique étant supérieure à la sensibilité dynamique, son utilisation sous-estime la thermogénèse $P(t)$.

On constate en effet qu'on obtient des résultats voisins de ceux que fournit l'utilisation des constantes de temps du modèle non-invariant et de la sensibilité dynamique.

TABLEAU 2

Exemple des erreurs obtenues sur l'enthalpie molaire partielle d'excès du titrant à dilution infinie—ajustement à l'aide de quatre fonctions. Compensation de deux constantes de temps (supposées invariantes ainsi que le gain statique). Rapport signal/bruit = 60 dB. Nombre de données utilisées = 200. Nombre de données initiales éliminées = 30.

Erreur exprimée en % de la valeur cherchée					
Système	Droite	Parabole	Exponen- tielle	Hyperbole	Domaine de fraction molaire (x_1)
(a)	0,2	0,3	0,3	0,5	$1,8 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-2}$
(b)	0,6	0,3	0,4	1,5	$4 \times 10^{-3} - 2,7 \times 10^{-2}$
(c)	0,8	0,8	0,7	0,7	$3,7 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3}$
(d)	0,6	0,5	0,4	0,4	$3,8 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3}$
Rapport signal/bruit = 40 dB, nombre de données utilisées = 200, nombre de données initiales éliminées = 30					
(a)	1,1	1,4	1,0	2,8	$1,8 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-2}$
(b)	0,3	1,4	0,5	1,1	$4 \times 10^{-3} - 2,7 \times 10^{-2}$
(c)	3,0	4,0	3,3	5,1	$3,7 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3}$
(d)	3,5	3,1	5,2	6,9	$3,8 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3}$

Cette compensation est évidemment intéressante sur le plan pratique puisqu'elle permet d'utiliser des grandeurs facilement accessibles.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Navarro, E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, Bull. Soc. Chim. Fr., I (1982) 49.
- 2 J. Navarro, E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, Bull. Soc. Chim. Fr., I (1982) 54.
- 3 E. Cesari, A. Planes, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubès, R. Kéchavaz et H. Tachoire, Bull. Soc. Chim. Fr., I (1983) 89. Les trois mémoires précédents donnent une synthèse des travaux réalisés.
- 4 Voir, par exemple, A. Planes, J.L. Macqueron, M. Morin et G. Guenin, Mater. Sci. Eng., 50 (1981) 53.
- 5 R. Kéchavaz, J.P. Dubès et H. Tachoire, Thermochim. Acta, 53 (1982) 39.
- 6 J.P. Dubès, Thèse Sciences Physiques, Marseille, 1985; R. Kéchavaz, Thèse Sciences Physiques, Marseille, 1985.
- 7 J. Navarro, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubès et H. Tachoire, Thermochim. Acta, 52 (1982) 175.
- 8 E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, Thermochim. Acta, 53 (1982) 1.
- 9 J. Ortín, A. Ramos et V. Torra, Thermochim. Acta, 84 (1985) 255.
- 10 Int. Data Ser., Ser. A, Sel. Data Mixtures, 1 (1973) 2, 45; 3 (1974) 210.