

ÉTUDE ENTHALPIQUE DES SOLUTIONS ET DES MÉLANGES MOLÉCULAIRES: ÉTALONNAGE DES INSTRUMENTS LORS DE MESURES MICROCALORIMÉTRIQUES

ÉLISABETH BOITARD, JEAN-PAUL DUBÈS, RÉZA KÉCHAVARZ
et HENRI TACHOIRE

Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, F-13331 Marseille Cedex 03 (France)

(Reçu le 10 septembre 1986)

ABSTRACT

The calibration of instruments is an essential step in the experimental process of the microcalorimetry of molecular mixtures and aqueous solutions. The reliability of the results is directly related to it.

In this paper we describe the experimental processes which allow systematic errors to be eliminated.

RÉSUMÉ

Dans le mémoire précédent, nous avons présenté une technique de mesure des enthalpies molaires partielles d'excès et des enthalpies molaires apparentes relatives par microcalorimétrie à conduction de chaleur et débit de réactif. Nous décrivons ici des protocoles expérimentaux permettant d'étalonner, sans erreurs systématiques, les dispositifs calorimétriques.

INTRODUCTION

La calorimétrie est l'une des techniques physicochimiques les plus anciennes et l'une de celles qui, très tôt, ont bénéficié d'une précision et d'une exactitude élevées dans certaines de leurs applications.

Cette qualité élevée des résultats nécessite que les instruments soient étalonnés de façon convenable afin d'éliminer les erreurs systématiques, d'éviter qu'un résultat précis ne soit grossièrement faux.

Dans certains domaines, comme la calorimétrie de combustion à la bombe, l'instrumentation est normalisée: un étalonnage fondé sur l'emploi d'un effet Joule ou de substances de référence permet d'obtenir des résultats très satisfaisants. L'acide benzoïque fourni par le National Bureau of Standards constitue un véritable étalon primaire étant donné la précision et l'exactitude qui sont attachées à sa chaleur de combustion, à 25 °C, dans l'oxygène [1]. Ainsi, dans le cas où l'on étudie la chaleur de combustion de substances solides contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène,

éventuellement de l'azote, c'est la connaissance du bilan chimique des réactions (pureté des échantillons) qui, plus que la mesure calorimétrique elle-même, peut constituer le facteur limitant la qualité des résultats.

La calorimétrie des solutions et des mélanges moléculaires intéresse de nombreux physicochimistes et biochimistes. Dans le vaste domaine de ses applications, l'instrumentation est diversifiée. De nombreux appareils très élaborés sont commercialisés mais beaucoup de chercheurs utilisent des appareils conçus et réalisés au laboratoire.

Dans les deux cas (utilisation d'instruments "clefs en mains" ou de prototypes), et comme dans toute mesure physicochimique, l'emploi de systèmes de détection et d'acquisition de grande qualité ne garantit pas un résultat final d'égale qualité (influence de la pureté des échantillons, de l'efficacité du dispositif de mélange des réactifs, de l'étalonnage, ...).

On peut toujours envisager, a priori, un étalonnage électrique des appareils: il est parfois difficile à mettre en oeuvre soit que l'on ne dispose pas d'instruments de qualité suffisante soit que, lors de cet étalonnage, la fonction de transfert instrumentale ne soit pas identique à celle qui intervient dans la mesure proprement dite (position différente de la source de la thermogenèse, pertes différentes, ...).

Dans ces conditions, une excellente précision dans la détermination du paramètre d'étalonnage (équivalent énergétique) signifie seulement que l'expérimentateur reproduit, avec beaucoup de soins, les mêmes erreurs systématiques. Une précision de 5%, sans erreur systématique, est préférable à une précision de 1% affectée d'une erreur systématique de plusieurs pour cent.

Il est donc souvent recommandé de substituer à l'étalonnage électrique un étalonnage fondé sur l'emploi de processus de solution et de mélange dont la thermicité est bien connue (dilution de solutions salines [2], de solutions de saccharose [3], dissolution du THAM (tris(hydroxyméthyl)-amino-méthane [4]), mélanges benzène-cyclohexane [5a], cyclohexane-hexane [5b], ...). Tous ces processus ont fait l'objet de nombreuses mesures réalisées à l'aide d'instruments variés. Ils permettent soit de contrôler l'exactitude d'un étalonnage électrique soit de procéder à l'étalonnage même des instruments.

On s'intéressera ici à ce type d'étalonnage dans le cas de la calorimétrie à conduction de chaleur et débit continu de réactif, technique particulièrement bien adaptée à la mesure des enthalpies molaires partielles et intégrales d'excès, à la description thermodynamique des associations moléculaires et des complexes (milieux inorganiques, solutions de tensioactifs ioniques et non-ioniques, ...).

RAPPEL DU FORMALISME THERMODYNAMIQUE [6]

Les dispositifs expérimentaux ont été décrits par ailleurs: à un calorimètre à conduction Arion-Électronique de type BCP, sont associés des systèmes

d'addition continue de réactif et d'agitation. Comme aucun flux de réactif ne quitte la cellule-laboratoire, on obtient, en une seule manipulation, le "balayage" d'un large domaine de composition [7].

Mesure des enthalpies molaires partielles d'excès H_1^E dans les mélanges moléculaires

Plaçons nous dans le cas où la cellule-laboratoire contient des quantités connues des constituants 1 et 2 d'un système binaire. H_1 et H_2 sont les enthalpies molaires partielles respectives de ces constituants dans la solution "titrat". Le dispositif d'addition de réactif délivre, à débit molaire constant d_2 , la substance 2 à l'état pur. Son enthalpie molaire est égale à H_2^* .

On montre [7] que, lors du mélange continu, le rapport de la puissance P absorbée au débit d_2 représente l'enthalpie molaire partielle d'excès H_2^E du constituant 2. Si c'est le composé 1 qui joue le rôle de "titrant", son débit molaire étant égal à d_1 , le rapport P/d_1 est égal à la grandeur partielle d'excès H_1^E .

Ces grandeurs partielles sont liées à la grandeur intégrale H_m^E par les expressions

$$\begin{aligned} H_1^E &= H_m^E - x_2 \left(\partial H_m^E / \partial x_2 \right)_{T,P} \\ H_2^E &= H_m^E + x_1 \left(\partial H_m^E / \partial x_2 \right)_{T,P} \end{aligned} \quad (I)$$

Mesure des enthalpies molaires apparentes relatives ϕL_1 dans les solutions

L'introduction des concepts d'enthalpie molaire apparente ϕH et d'enthalpie molaire apparente relative ϕL est intéressante lorsque, un constituant 2 étant solide à l'état pur, on est amené à traiter les données calorimétriques liées à l'addition continue d'une solution de 2 (dans un solvant 1) à une quantité donnée soit de solvant 1 pur soit de solution (de 2 dans 1) placée dans la cellule calorimétrique laboratoire.

A l'expression

$$H = n_1 H_1 + n_2 H_2$$

fondée sur l'utilisation des enthalpies molaires partielles H_1 et H_2 pour décrire l'enthalpie H du système, on doit substituer la relation

$$H = n_1 H_1^* + n_2 \phi H_2$$

puisqu'on reporte sur le seul constituant 2 l'évolution de la fonction H avec la composition du système (n_1 et n_2 représentent les quantités de matière, H_1^* l'enthalpie molaire du constituant 1 pur).

Si la cellule calorimétrique laboratoire contient, initialement, une certaine quantité de solvant 1 et si la molalité du constituant 2 dans la solution-titrant est égale à m_i , on peut montrer qu'à dilution infinie, au début du titrage, le

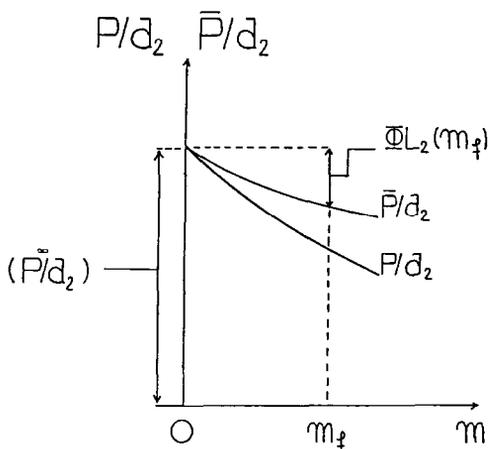


Fig. 1. Description d'une dilution en termes d'enthalpie molaire apparente relative $\phi L(m)$ du soluté. Interprétation de la puissance absorbée P .

rapport (P^∞/d_2) de la puissance P^∞ absorbée au débit molaire d_2 du soluté est égal, au signe près, à l'enthalpie molaire apparente relative de 2 dans la solution de titrant [8].

$$(P^\infty/d_2) = -\phi L_2(m_i)$$

En cours de dilution, lorsque la molalité du soluté 2 dans la cellule-laboratoire est égale à m_f , à l'instant t , on mesure une puissance moyenne absorbée \bar{P} (entre les instants 0 et t) telle que [8]

$$(\bar{P}/d_2)_{m_f} = \phi L_2(m_f) - \phi L_2(m_i)$$

On déduit de cette relation

$$\phi L_2(m_f) = (\bar{P}/d_2)_{m_f} + \phi L_2(m_i) = (\bar{P}/d_2)_{m_f} - (P^\infty/d_2)$$

La Fig. 1 représente l'interprétation graphique de cette expression ($\bar{P} = (1/t) \int_0^t P \, d\tau$).

ÉTALONNAGE DES DISPOSITIFS CALORIMÉTRIQUES

Mesure des enthalpies molaires partielles d'excès dans les mélanges moléculaires

Les tables de grandeurs thermodynamiques donnent l'enthalpie molaire d'excès de plusieurs systèmes binaires que l'on peut retenir pour effectuer l'étalonnage des dispositifs calorimétriques (ou contrôler l'exactitude d'un étalonnage électrique).

Dans les International Data Series, Selected Data on Mixtures [9], on trouve l'expression de ces grandeurs sous forme polynomiale

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

Le plus souvent, on donne la valeur des trois ou quatre premiers coefficients a_i de cette somme. Pour les systèmes benzène (1)–cyclohexane (2) et cyclohexane (1)–hexane (2) par exemple, on relève (à 25 °C) [5]:

(1) benzène–cyclohexane

$$a_0 = 3197,3 \text{ J mol}^{-1} \quad a_1 = 160,3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$a_2 = 121,4 \text{ J mol}^{-1} \quad a_3 = 39,2 \text{ J mol}^{-1}$$

(2) cyclohexane–hexane

$$a_0 = 864,67 \text{ J mol}^{-1} \quad a_1 = 249,51 \text{ J mol}^{-1}$$

$$a_2 = 99,06 \text{ J mol}^{-1} \quad a_3 = 33,22 \text{ J mol}^{-1}$$

De ces expressions, et des relations (I), on déduit une expression analytique de la puissance P (thermogenèse) absorbée lors de l'addition continue de l'un des constituants à l'autre. Si c'est le composé 1 qui joue le rôle de "titrant", on a

$$P/d_1 = H_1^E \quad \text{et} \quad P = H_1^E d_1$$

La déconvolution du thermogramme expérimental $s(t)$, par filtrage inverse par exemple [10], fournit un signal $e(t)$ dont l'amplitude est exprimée en volts. L'étalonnage du dispositif calorimétrique permet de passer de l'échelle des volts à l'échelle des watts. Soit S le coefficient nécessaire à cette transformation (exprimé en watt par volt). On peut écrire

$$e(t)S = H_1^E d_1 = P$$

et obtenir la valeur du paramètre d'étalonnage S en ajustant à cette équation les valeurs expérimentales échantillonnées $e(t)$.

Lors d'une mesure sur un système inconnu, c'est le protocole inverse qui est suivi.

Connaissant la valeur de S et la thermogenèse $e(t)$ liée au mélange (restituée par déconvolution du thermogramme brut), on peut exprimer en watts la grandeur $e(t)S$ représentant la puissance P absorbée.

L'enthalpie molaire partielle d'excès H_1^E est obtenue en calculant la valeur du rapport P/d_1 (si c'est la constituant 1 qui joue encore le rôle de "titrant").

Les Figs. 2–4 illustrent ce protocole expérimental. La Fig. 2 montre l'évolution des fonctions H_m^E , H_1^E et H_2^E pour le système benzène (1)–cyclohexane (2) à 25 °C [5]. La Fig. 3 représente un thermogramme expérimental lié à l'addition continue de benzène à du cyclohexane et le

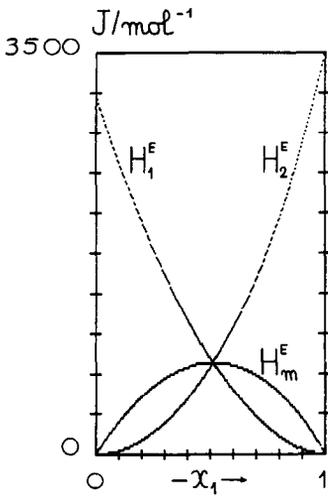


Fig. 2. Système benzène (1)–cyclohexane (2). Graphes des fonctions enthalpie molaire d'excès H_m^E et enthalpies molaires partielles d'excès H_1^E et H_2^E à 25°C [5a].

signal $e(t)$ restitué par compensation des deux premières constantes de temps τ_1 et τ_2 du dispositif calorimétrique. La Fig. 4 montre l'ajustement des données calorimétriques $e(t)$ échantillonnées à l'équation

$$e(t)S = H_1^E d_1$$

On constate qu'à l'aide d'une même valeur de S ($2,28 \times 10^{-3} \text{ W V}^{-1}$, dans le cas particulier décrit) on représente l'ensemble des résultats expérimentaux dans un vaste domaine de composition.

Les Figs. 5 et 6 se rapportent à l'utilisation de l'étalonnage précédent pour l'étude du système endothermique cyclohexane (1)–hexane (2) à 25°C . La

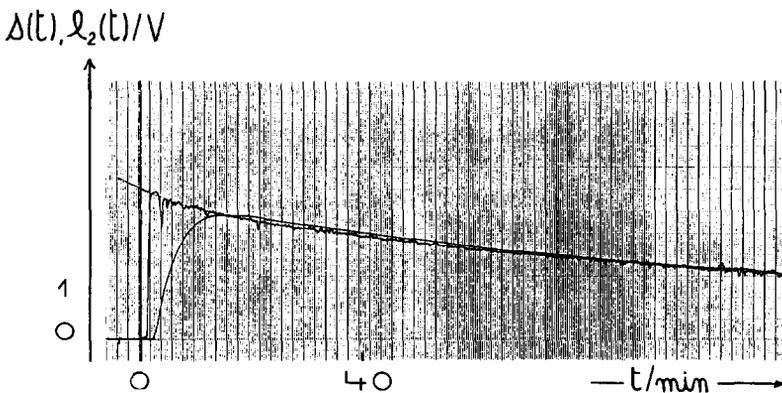


Fig. 3. Addition de benzène à du cyclohexane. Thermogramme expérimental et thermogénèse $e(t)$ restituée par filtrage inverse.

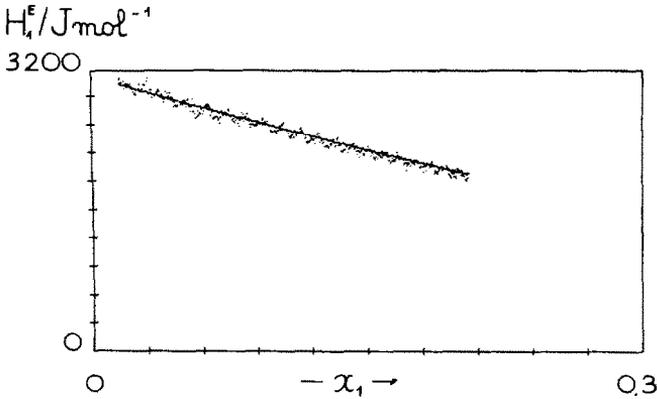


Fig. 4. Addition de benzène à du cyclohexane. Ajustement de la valeur du paramètre d'étalement S aux données calorimétriques $e(t)$.

première montre l'évolution du signal $e(t)$ restitué par déconvolution du thermogramme brut (graphe a) et celle de la fonction H_1^E (graphe b), la seconde le graphe de la grandeur intégrale d'excès H_m^E obtenue à partir des

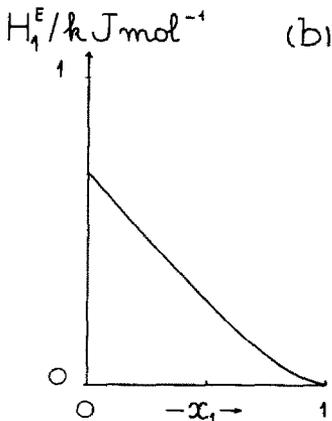
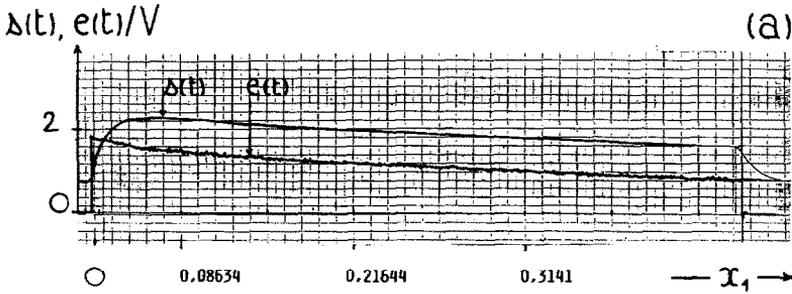


Fig. 5. Addition de cyclohexane (1) à de l'hexane (2). (a) Thermogramme brut et signal $e(t)$ restitué par filtrage inverse. (b) Graphe de la fonction H_1^E .

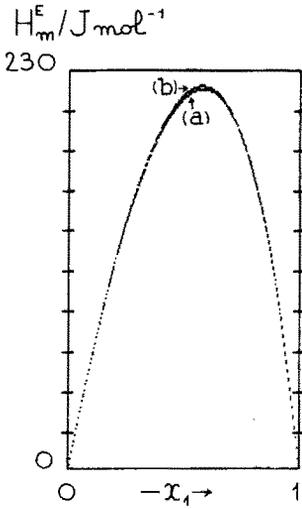


Fig. 6. Système cyclohexane (1)-hexane (2). Graphe de la fonction H_m^E à 25°C. Nos résultats (b) et résultats de Marsh et Stokes (a) [5b].

grandeurs partielles H_1^E et H_2^E . On a choisi ce système de référence pour illustrer l'absence d'erreurs systématiques dans la détermination du paramètre d'étalonnage: l'écart maximal observé entre les valeurs de référence relevées dans la littérature [5b] et les valeurs obtenues expérimentalement n'excède pas quelques joules par mole de mélange.

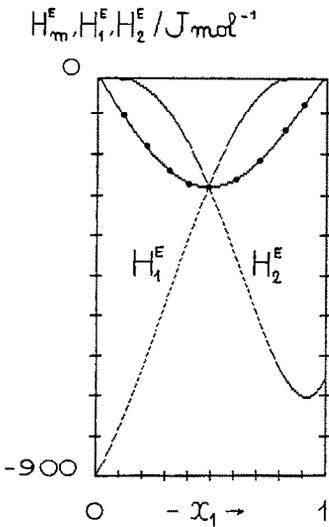


Fig. 7. Système tétrachlorométhane (1)-1,4 dioxane (2). Graphes des fonctions H_m^E , H_1^E et H_2^E . (Nos résultats et résultats de Benson ●.)

Un autre exemple est donné par la Fig. 7 qui se rapporte au système exothermique tétrachlorométhane (1)–1,4 dioxanne (2). Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs de référence retenues actuellement [11].

Ce protocole expérimental a été utilisé pour décrire des dizaines de systèmes [12].

Remarque

Au cours d'une manipulation, le volume du contenu de la cellule-laboratoire évolue sensiblement puisqu'aucun flux de réactif ne quitte cette cellule. Si cette évolution entraîne un accroissement notable de la constante de temps principale τ_1 du dispositif calorimétrique, elle ne produit aucun changement significatif du paramètre d'étalonnage S . D'autre part, l'effet thermique dû au mélange créé un (très faible) gradient de température entre le "titrant" et le "titrat". On peut négliger celui-ci puisqu'étalonnage et mesure sont effectués dans des conditions identiques (mesures relatives) [10], [11].

Mesure des enthalpies molaires apparentes relatives dans les solutions

Comme processus-étalon, on a retenu la dilution, dans l'eau, de solutions aqueuses de chlorure de sodium. Plusieurs travaux [2] rapportent des valeurs cohérentes pour l'enthalpie molaire apparente relative ϕL_2 de ce sel dans l'eau (solvant 1). Les résultats que nous présentons ici ont été obtenus à 30 °C; ils ont été utilisés en effet dans le cadre d'une étude de l'association (continue ou micellaire) de plusieurs drogues amphiphiles, étude qui devait être réalisée à cette température.

Fortier et coll. [2] donnent une expression analytique $\phi L_2(m)$ à 25 °C (m est la molalité du sel dans la solution aqueuse). Messikomer et Wood [2] ont obtenu et publié des valeurs discrètes pour cette fonction à 30 °C. A l'aide d'un programme de régression, nous avons ajusté ces valeurs numériques à une expression analytique du type proposé par Fortier et collaborateurs. Nous avons obtenu, pour la fonction $\phi L_2(m)$, à 30 °C,

$$\phi L_2(m)/J \text{ mol}^{-1} = 2109(d_0 m)^{1/2} - 3318,1m + 2625,6m^{3/2} \\ - 2096,3m^2 + 802,4m^{5/2}$$

(d_0 est la masse volumique de l'eau à 30 °C).

La molalité m_i du sel dans la solution-titrant étant égale à 3 mol kg⁻¹, le rapport (P^∞/d_2) de la puissance absorbée à dilution infinie (début du titrage) au débit molaire d_2 du sel est égal à $-\phi L_2$ (3 mol kg⁻¹). Par la suite, en cours de dilution, lorsque la molalité du chlorure de sodium dans la cellule-laboratoire est égale à m_f , on a

$$\phi L_2(m_f) = (\bar{P}/d_2)_m - (P^\infty/d_2) = \{[\bar{e}(t)/d_2]_{m_f} - [e(t)/d_2]^\infty\} S$$

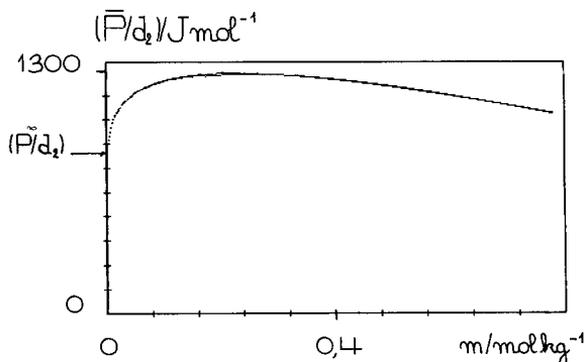


Fig. 8. Dilution d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (3 M) à 30 °C. Ajustement de la valeur du paramètre d'étalonnage S aux données calorimétriques. La valeur retenue pour S permet de décrire l'ensemble de ces données.

Un ajustement permet encore de déterminer le paramètre d'étalonnage S exprimé en watts par volt. La Fig. 8 montre qu'à l'aide d'un tel paramètre, invariant, on décrit, sans erreurs systématiques, le rapport \bar{P}/d_2 obtenu à partir du signal déconvolué $e(t)$.

On va illustrer, sur cet exemple, l'évolution de la première constante de temps τ_1 du dispositif calorimétrique avec le volume du contenu de la cellule-laboratoire et l'effet de cette évolution sur l'opération de déconvolution des thermogramme $s(t)$.

La Fig. 9 montre l'évolution de τ_1 au cours d'une manipulation: au début de l'expérience, la cellule calorimétrique contient 15 cm³ d'eau. La solution saline de titrant (3 mol kg⁻¹) est injectée avec un débit voisin de 2 cm³ h⁻¹. Pour obtenir le graphe représentant l'évolution de τ_1 , on a interrompu, à plusieurs reprises, l'addition de "titrant" et analysé les thermogrammes correspondant au retour de la réponse calorimétrique au zéro expérimental

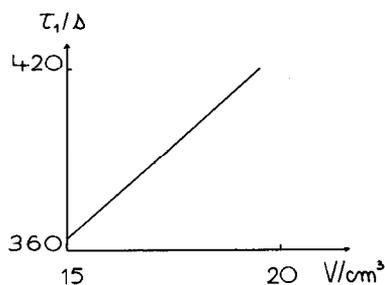


Fig. 9. Evolution de la constante de temps principale τ_1 du dispositif calorimétrique au cours de la dilution d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (3 M). La cellule-laboratoire contient initialement 15 cm³ d'eau.

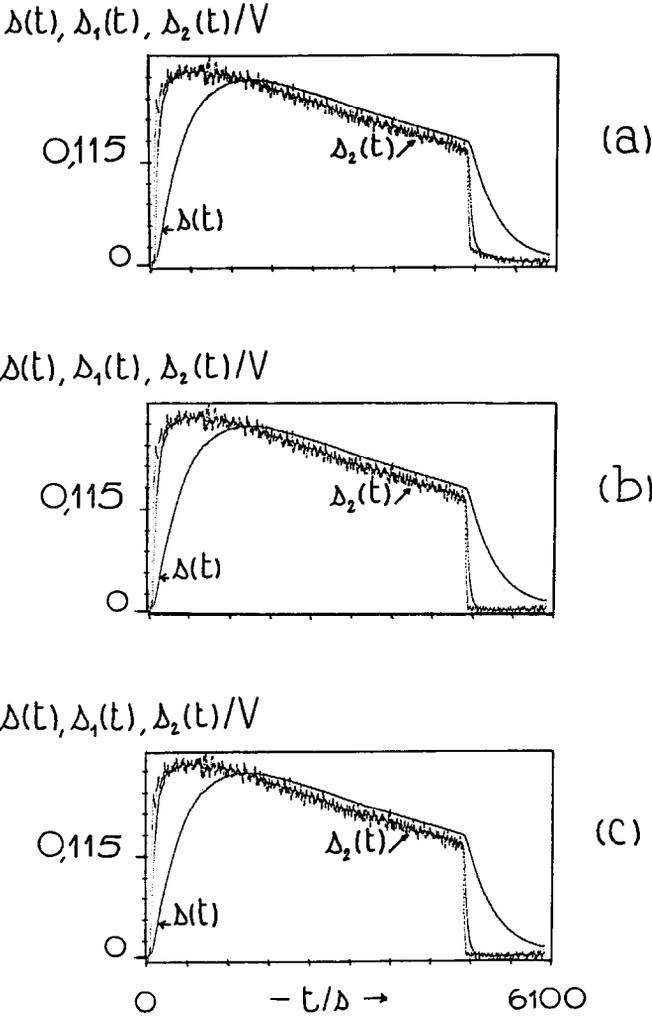


Fig. 10. Déconvolution, par un filtrage inverse à deux étapes, d'un thermogramme lié à la dilution d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (3 M). La valeur de τ_1 utilisée dans le filtre correspond: (a) à la configuration initiale de la cellule-laboratoire (365 s); (b) à la configuration finale de la cellule-laboratoire (425 s). Le graphe (c) est obtenu à l'aide d'un filtrage qui tient compte de l'évolution continue de τ_1 au cours de la dilution.

[13]. Aucune modification notable n'est observée pour les constantes de temps $\tau_2, \tau_3 \dots$

Si, pour déconvoluer par filtrage inverse le signal $s(t)$ et atteindre $e(t)$, on utilise la valeur "finale" $\tau_{1,f}$ de τ_1 (Fig. 10), on obtient une très bonne restitution de la partie finale de $e(t)$ mais un résultat moins satisfaisant dans sa partie initiale (domaine de la dilution infinie et du début du titrage) (Fig. 10a). Au contraire, si l'on utilise la valeur "initiale" $\tau_{1,i}$ de τ_1 , on obtient une

meilleure restitution dans la partie initiale que dans la partie finale (Fig. 10b). Un filtrage inverse évolutif [14] permet de restituer correctement le signal $e(t)$ dans tout le domaine de la mesure (Fig. 10c). Il faut noter cependant que cette évolution de τ_1 n'a pas une influence significative sur le signal lui-même en dehors des régimes transitoires.

CONCLUSION

On a décrit, dans ce mémoire, des protocoles qui permettent d'étalonner les dispositifs expérimentaux en calorimétrie à conduction de chaleur et débit de réactif. Leur utilisation rend possible la mesure directe, en continu, d'enthalpies molaires partielles d'excès dans les mélanges moléculaires et d'enthalpies molaires apparentes relatives dans les solutions (en particulier, dans le domaine des grandes dilutions).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Office of Standard Reference Materials, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, 20234, U.S.A.
- 2 a V.B. Parker, Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes, NSRD Series, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 20234, 1965.
b J.E. Fortier, P.A. Leduc, P. Picker et J.E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 2 (1973) 467.
c E.E. Messikomer et R.H. Wood, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 119.
- 3 R.N. Goldberg, *Pure Appl. Chem.*, 40 (1974) 436.
- 4 a R.J. Irving et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 195.
b J.O. Hill, G. Ojelund et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 1 (1969) 111.
c J.J. Christensen, G.L. Kimball et R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 5 (1973) 293.
- 5 a K.N. Marsh, International Data Series, Selected Data on Mixtures, Ser. A, no. 1 (1973) 2.
b K.N. Marsh, International Data Series, Selected Data on Mixtures, Ser. A, no. 1 (1973) 1.
- 6 a G.N. Lewis et M. Randall, dans K.S. Pitzer et L. Brewer (Eds.), *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961.
b I. Klotz, *Chemical Thermodynamics*, Benjamin, New York, 1964.
- 7 R. Kéchavarz, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 39.
- 8 a H. Tachoire et V. Torra, Progress report on thermokinetics by heat-conduction-calorimetry, Proc. 8th Int. Conf. on Thermal Analysis, Bratislava, 1985, *Thermochim. Acta*, 110 (1987) 171.
b E. Boitard, J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 116 (1987) 1.
- 9 International Data Series, Selected Data on Mixtures, Ser. A, Thermodynamic Research Center, Texas A & M University, College Station, TX 77843, U.S.A.
- 10 a E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 1.
b J.P. Dubès, Thèse Sciences Physiques, Marseille, 1985.
- 11 G.C. Benson, International Data Series, Selected Data on Mixtures, Ser. A, no. 1 (1974) 23.

- 12 R. Kéchavarz, Thèse Sciences Physiques, Marseille, 1985.
- 13 J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 15.
- 14 a J. Rodriguez, C. Rey, V. Perez-Villar, J.P. Dubès, H. Tachoire et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 75 (1984) 51.
b C. Rey, J. Rodriguez, V. Perez-Villar, J. Ortín, V. Torra, J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 97.