

QUELQUES REFLEXIONS A PROPOS DE LA MESURE CALORIMETRIQUE DE L'ENTHALPIE DE SUBLIMATION OU VAPORISATION

RAPHAËL SABBAH *, IGOR ANTIPINE **, MAURICE COTEN et LOÏC DAVY

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26, Rue du 141ème R.I.A., 13003 Marseille (France)

(Reçu le 26 septembre 1986)

ABSTRACT

In order to determine the enthalpy of sublimation or vaporization of a compound with a vapour pressure between 10^{-5} and some tens of Torr by calorimetry in the range 298–498 K, an experimental set-up associated with a Tian–Calvet calorimeter is described. With regard to a previously described apparatus, this set-up is of differential type and presents many advantages, especially in the practical field. The reproducibility and accuracy of the first results obtained are satisfying.

A careful study of the influence of the conditions on the evaluation of enthalpy of sublimation or vaporization is also done. The results obtained with some classical compounds illustrated the influence of vaporization rate on the value of $\Delta_{\text{sub or vap}} H(T)$.

RESUME

Dans le but de déterminer par calorimétrie l'enthalpie de sublimation ou vaporisation d'une substance dont la pression de vapeur saturante est comprise entre 10^{-5} et quelques dizaines de torrs dans un intervalle de température assez large (298–498 K), les auteurs mettent au point un montage expérimental associé au calorimètre Tian–Calvet. Contrairement à un précédent montage, celui qui est décrit ici est différentiel et présente par rapport à l'ancien plusieurs avantages, en particulier d'ordre pratique. Les premiers résultats acquis avec ce nouveau montage sont prometteurs du point de vue exactitude et reproductibilité.

Une étude approfondie est aussi faite de la valeur de l'enthalpie de sublimation ou vaporisation en fonction des conditions expérimentales dans lesquelles elle est obtenue. Elle permet de se rendre compte, à partir des résultats acquis avec des substances classiques, de l'influence de la vitesse d'effusion sur la valeur de $\Delta_{\text{sub ou vap}} H(T)$.

* A qui doivent être adressées les demandes de tirés à part.

** Stagiaire en détachement, Assistant à l'Université Lénine, Kazan, U.R.S.S.

I. INTRODUCTION

Comme on le sait, la connaissance de l'enthalpie de sublimation (ou vaporisation) permet la détermination de plusieurs grandeurs thermodynamiques: enthalpie de formation d'une substance à l'état condensé, enthalpie de solvatation d'une espèce dans un solvant donné ou de transfert d'un solvant vers un autre, énergie de cohésion des molécules dans la maille cristalline. Par ailleurs, il est possible de mettre en évidence (et de les calculer) les interactions dans les mélanges en phase gazeuse à partir des enthalpies de vaporisation.

Toutefois, pour que toutes les grandeurs citées dans le paragraphe précédent aient toute leur signification, il faut s'assurer qu'elles aient été déterminées avec exactitude. D'où la nécessité de posséder un appareillage qui soit, d'une part, suffisamment sensible pour pouvoir mesurer les enthalpies de sublimation de substances peu volatiles ($P_{\text{sat}}(T) = 10^{-5}$ Torr) et, d'autre part, précis. On a généralement l'habitude de faire appel aux substances et réactions d'intercomparaison pour évaluer la précision (ou exactitude) des mesures faites avec un appareil donné. Ces substances peuvent éventuellement être utilisées pour étalonner un calorimètre dans des conditions aussi identiques que possible à la mesure. L'occasion se prête pour rappeler ici que l'un de nous (R.S.) a rencontré une grande difficulté à proposer des substances d'intercomparaison en calorimétrie de sublimation dans un article de mise au point et de synthèse réalisé à la demande de l'IUPAC [1], à cause de la rareté, pour une substance donnée, des mesures calorimétriques et du manque de convergence dans les résultats publiés, souvent à partir de mesures de pression de vapeur en fonction de la température.

Au laboratoire, nous avons, depuis plusieurs années, associé un micro-calorimètre Tian-Calvet à une cellule d'effusion de Knudsen et travaillé sous vide dynamique pour mesurer les enthalpies de sublimation (ou vaporisation) de substances dont la pression de vapeur s'étend de 10^{-5} à plusieurs torrs dans l'intervalle de température 298–500 K [2,3]. Avec cet appareillage, nous avons toujours essayé de travailler aussi près que possible des conditions d'effusion moléculaire afin que la phase gazeuse soit pratiquement en équilibre avec la phase condensée. Dans ces conditions, nous avons estimé que la grandeur mesurée pouvait être considérée comme étant pratiquement égale à l'enthalpie de sublimation (ou vaporisation) (voir la raison plus loin dans le texte). Or, malgré toutes ces précautions, les valeurs obtenues au laboratoire, bien que comprises dans l'intervalle souvent assez large de celles de la littérature, étaient toujours inférieures aux rares valeurs obtenues par mesures calorimétriques, l'écart observé étant plus grand à 298,15 K qu'à plus haute température et plus important pour les substances de faible pression de vapeur saturante.

Au cours de ces dernières années, nous avons essayé de rechercher les

causes de notre observation ce qui nous a amenés à modifier notre appareillage dans le but d'accroître l'exactitude et la reproductibilité des mesures, de rendre son utilisation plus aisée et d'avoir ultérieurement la possibilité d'automatiser certaines étapes (acquisition des données dans un premier temps).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Appareillage

Tous les expérimentateurs soucieux de l'exactitude de leurs mesures recommandent de faire en sorte que les variations du signal en fonction du temps, obtenues pendant l'étalonnage et pendant la réaction ou le changement de phase que l'on étudie, soient aussi voisines que possible du point de vue cinétique et grandeur. Une identité totale entraînerait, bien entendu, la compensation de certaines erreurs communes aux deux expériences. Nous avons tenu compte de cette recommandation au moment de la conception de notre nouvel appareillage, ce qui a eu pour effet de faire en sorte de rendre les chemins thermiques empruntés par le signal thermique au moment de l'étalonnage et de la mesure aussi identiques que possible (Fig. 1b). A part ce point qui a toute son importance dans la reproductibilité et l'exactitude des mesures, nous avons tenu à éviter les raccords verre-métal et les rodages en verre ce qui nous a conduits à concevoir un montage entièrement métallique dont les parties sont interchangeable et faciles à démonter (Fig. 1a). Avec ce nouveau montage les risques d'entrée d'air dans la canalisation maintenue sous vide sont minimisés et la pression résiduelle est faible et stable. De plus, et pour aller dans le même sens, nous avons utilisé une balance électronique (Mettler, modèle UM 3), sensible au $1/10^8$ de μg , pour effectuer nos pesées d'échantillons dont la masse est généralement de l'ordre de quelques milligrammes.

Afin de pouvoir utiliser cette balance dont la portée est de 3 g, nous avons, d'une part, diminué la masse de nos cellules d'effusion tout en diminuant aussi leur volume et, d'autre part, modifié le couvercle. Enfin, et toujours dans le même souci d'augmenter l'exactitude et la reproductibilité des mesures, nous avons rendu notre montage différentiel, ce qui a pour effet de compenser les fuites thermiques, de réduire l'écart entre zéro expérimental (lignes de base initiale et finale) et absolu, d'augmenter la stabilité de ces lignes de base et, par là même, de réduire l'incertitude sur l'aire des thermogrammes.

Le dispositif expérimental associé au calorimètre Tian-Calvet que nous avons utilisé dans le présent travail est représenté sur la Fig. 1a,b et c. Il diffère de celui qui a été précédemment décrit [2] par les points essentiels suivants:

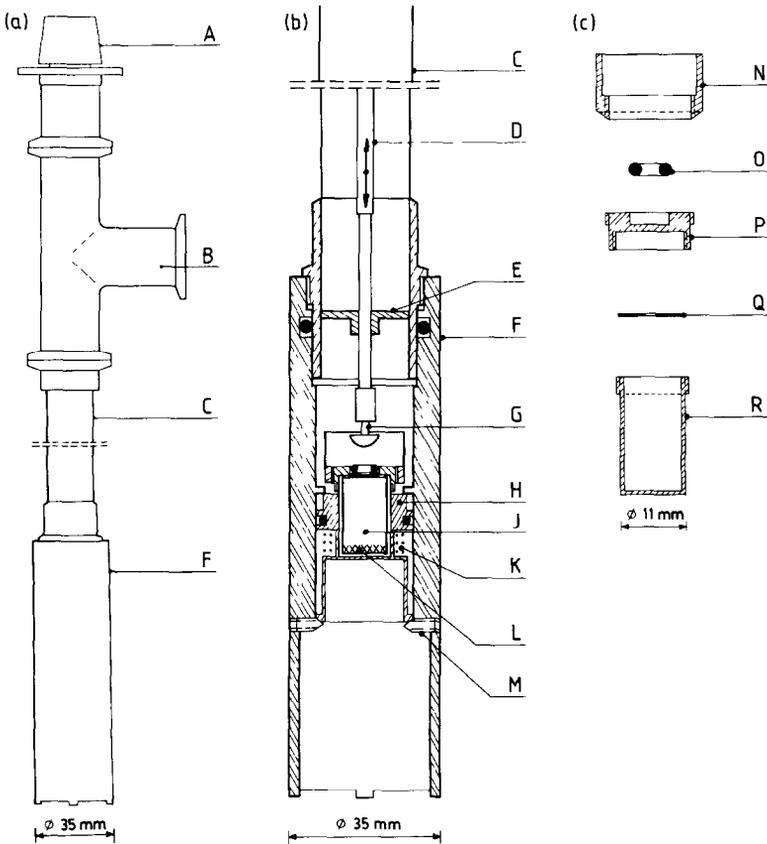


Fig. 1. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure calorimétrique de l'enthalpie de sublimation ou vaporisation d'une substance. (a) Vue extérieure, (b) coupe de la partie inférieure, (c) cellule d'effusion (coupes des principales parties). A, bouton de manoeuvre de la tige porte-obturateur; B, raccord en té en aluminium; C, tube en acier inoxydable; D, tige porte-obturateur; E, guide de la tige D; F, cylindre en AU4G; G, obturateur; H, fourreau en AU4G; J, cellule d'effusion; K, résistance d'étalonnage; L, substance soumise à l'étude; M, vis de fixation du fourreau H; N, partie supérieure du couvercle; O, joint torique en viton; P, partie inférieure du couvercle; Q, joint en téflon; R, corps de la cellule.

(1) Le cylindre (F) (de 35 mm de diamètre extérieur, 120 mm de hauteur) et le tube qui lui est solidaire (24 mm de diamètre extérieur, 795 mm de longueur, 1 mm d'épaisseur) sont respectivement en AU4G et en acier inoxydable (NS 22S). L'épaisseur du tube a été considérablement réduite sur une grande partie de sa longueur de façon à diminuer les fuites thermiques vers l'extérieur [$T(\text{calorimètre}) \geq 298 \text{ K}$, $T(\text{salle thermorégulée}) = 293 \text{ K}$]. Pour raccorder les tubulures sortant des deux cellules du calorimètre, nous avons utilisé des té en aluminium et des raccords souples en acier inoxydable ayant pour effet de minimiser, d'une part, les contraintes mécaniques et, d'autre part, les vibrations émises par le bloc de pompage vers le calorimètre.

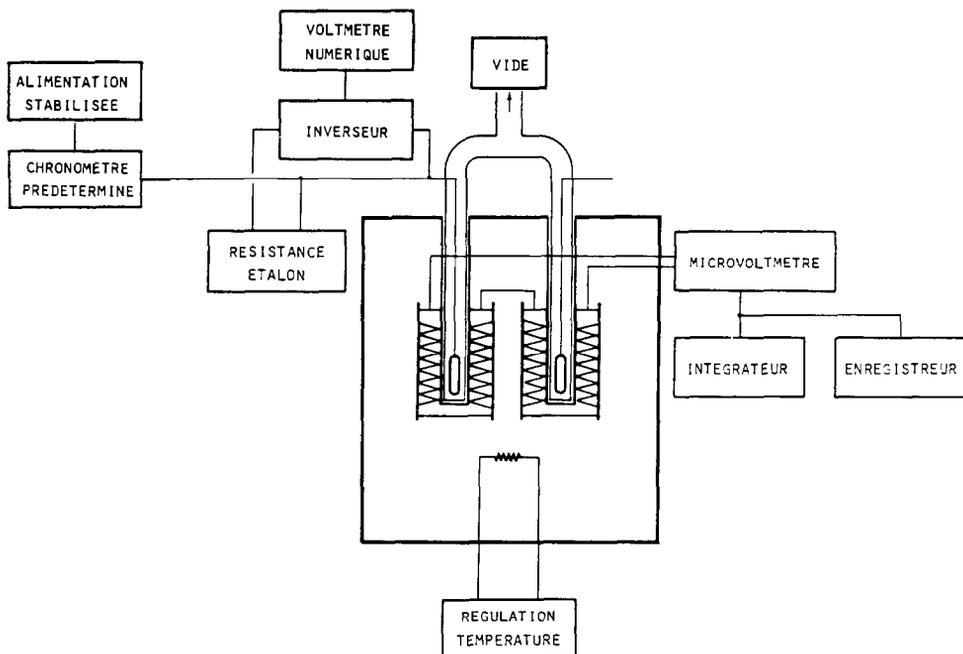


Fig. 2. Montage différentiel d'étalonnage et de mesure.

(2) Le cylindre abrite un fourreau (H) en AU4G. A sa partie inférieure est bobinée une résistance en isotan de 180Ω . C'est un alliage Cu (55%)–Ni (44%)–Mn(1%) dont le diamètre de fil est de 0,1 mm et sa résistance au mètre de $61,1 \Omega$. La résistance (K) sert à étalonner notre système calorimétrique. Deux fils en cuivre de 0,6 mm de diamètre assurent la continuité entre la résistance et les quatre fils de sortie en alumel de 0,3 mm de diamètre qui partent du haut du cylindre vers l'extérieur. Ce type de connexion présente l'avantage de tenir compte de l'énergie dissipée dans les fils situés à l'intérieur de la cellule calorimétrique, de mesurer (K) avec exactitude et de minimiser les fuites thermiques vers l'extérieur. Deux des quatre fils sont reliés à un voltmètre numérique (AOIP, MNK 191) et les deux autres à un circuit comprenant une résistance étalon (AOIP, RE 4) de 10Ω à 293 K, une alimentation stabilisée (Sodilec, type SDR 202) et un chronomètre (Syrelec, type 1000 P2) sur lequel on peut prédéterminer les intervalles de temps au $1/10^{\text{e}}$ de seconde (Fig. 2). Comme le montre la Fig. 1c, la cellule d'effusion est placée à l'intérieur du fourreau (H) dans le logement prévu à cet effet. On remarquera que le fourreau (H) et la cellule d'effusion (J) sont en excellent contact thermique et que cet ensemble est mal couplé avec le cylindre. Cette conception a été nécessaire de façon à éviter les fuites thermiques entre le calorimètre et l'extérieur et à rendre les chemins thermiques empruntés par le signal au moment de l'étalonnage et de la mesure aussi identiques que possible.

(3) Les substances à étudier sont placées dans l'une des deux cellules d'effusion. La seconde, en tout point identique à la première, ne contient aucun matériau. Chacune des deux cellules est constituée de trois parties: un corps (R) sur lequel est vissé un couvercle (P) comportant en son centre un trou de 3,5 mm, surmonté d'un joint torique en viton (O) assurant l'étanchéité de l'obturateur (II.1.4). Sur le couvercle est vissée une pièce cylindrique creuse (N) permettant à l'aide d'une pince appropriée de placer ou de retirer les cellules de leur logement situé à l'intérieur du dispositif expérimental. Les cellules sont cylindriques. Elles ont été réalisées en AU4G. Elles ont une masse de 2 g environ (corps + couvercle), un diamètre de 11 mm, une épaisseur de 0,5 mm et une hauteur hors-tout de 29 mm. L'étanchéité des cellules est assurée par une rondelle en téflon (Q) de 0,2 mm d'épaisseur dans laquelle est percé l'orifice d'effusion (celui-ci est compris entre 0,1 et 3 mm) (Fig. 1c).

(4) L'ouverture et la fermeture de l'orifice de la cellule d'effusion sont assurées par un obturateur (G), solidaire d'une tige métallique (D) qui traverse la ligne de vide et que l'on peut manoeuvrer de l'extérieur à l'aide d'un bouton (A). On a réduit au maximum la masse et la section de la tige et de l'obturateur afin de diminuer le plus possible l'effet de drain thermique entre l'intérieur et l'extérieur du calorimètre.

(5) La détection des signaux thermiques est assurée par un amplificateur (Keithley modèle 147) et un enregistreur potentiométrique (Sefram, modèle Servotrace). La sensibilité de ce système détecteur était comprise, suivant le cas, entre 0,4 et 12 $\mu\text{V mm}^{-1}$; celle des piles du calorimètre à 298,15 K était de 63 $\mu\text{V mW}^{-1}$. L'aire des thermogrammes est déterminée à l'aide d'un intégrateur électronique conçu et construit au laboratoire.

(6) Afin d'éviter autant que possible les vibrations au moment de l'ouverture des cellules d'effusion, les tiges porte-obturateurs sont guidées (E) à l'intérieur des tubulures et celles-ci sont fixées sur le couvercle du calorimètre. On réduit ainsi de façon non négligeable les énergies parasites difficiles à déterminer du fait qu'elles sont généralement peu reproductibles.

2. Produits

Les substances utilisées dans le présent travail sont le naphthalène (produit Carlo Erba pour calorimétrie), le benzo-2,3 thiophène (produit Koch-Light), le pyrazole (produit Fluka), le biphényle (produit Koch-Light), l'eau déminéralisée sur colonnes Millipore et le benzène (produit Fluka). Seuls le benzo-2,3 thiophène et le pyrazole ont été répurifiés par sublimation.

3. Mode opératoire

Comme nous l'avons déjà dit, la substance à étudier est placée dans l'une des deux cellules d'effusion et sa masse est déterminée par double pesée. On

descend chaque cellule dans le logement prévu à cet effet dans les cylindres des deux branches du montage différentiel logés à l'intérieur des deux piles calorimétriques et on obture les orifices d'effusion.

On réduit la pression résiduelle dans la canalisation pendant une heure environ puis, dans le cas de substance peu volatile, en manoeuvrant les tiges porte-obturateurs, on retire des deux cellules l'air qui s'y trouve. On les rebouche ensuite et on attend la mise en équilibre de la température et de la pression résiduelle à l'intérieur de la canalisation. Celles-ci se manifestent au bout de quelques heures par un palier que l'on enregistre et qui correspond à la ligne de base initiale du thermogramme $dW/dt = f(t)$.

On déclenche alors l'opération d'évaporation en manoeuvrant simultanément les tiges porte-obturateurs des cellules laboratoire et témoin. A ce moment-là intervient un changement de drain thermique que nous avons rendu aussi faible et identique que possible (II.1.4) dans les cellules laboratoire et témoin et qui s'est avéré reproductible d'une expérience à l'autre.

Afin d'éviter toute incertitude sur la masse de substance utilisée, toutes nos expériences sont réalisées jusqu'à disparition complète de produit placé dans la cellule laboratoire.

Comme il sera question au paragraphe suivant (III), afin de ne pas perturber le changement de phase par l'apport d'énergie extérieure, l'étalonnage de notre système calorimétrique est fait par effet Joule avant et après chaque série de mesures.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Notre problème tel qu'il a été évoqué dans l'introduction consistait à essayer de mettre en évidence la ou les raisons faisant que les résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici au laboratoire à 298,15 K étaient toujours inférieurs aux rares résultats de la littératures obtenus par calorimétrie.

Parmi les facteurs éventuellement responsables de la différence observée, nous avons pensé, en premier lieu, à l'étalonnage électrique de notre système calorimétrique. Fallait-il l'effectuer pendant la manipulation, avant ou après? Où fallait-il placer la résistance d'étalonnage par rapport à la cellule? Etait-il nécessaire qu'elle soit sous $P = 1$ atm ou sous pression réduite?

A partir de plusieurs expériences réalisées dans différentes conditions, nous avons pu constater que le coefficient d'étalonnage (k) est indépendant:

- de la pression résiduelle qui entoure la résistance d'étalonnage,
- de l'emplacement de celle-ci par rapport à la cellule d'effusion (des essais ont été réalisés avec la résistance placée sous la cellule d'effusion ou bobinée autour de celle-ci),
- du moment où est réalisé l'effet Joule (avant, pendant ou après l'expérience). On remarquera qu'il est peut-être préférable avec certaines substances

d'éviter l'étalonnage pendant l'expérience afin d'empêcher une éventuelle accélération de l'évaporation, ce qui se traduirait par un changement de la ligne de base et l'introduction d'une erreur dans la détermination de l'aire du thermogramme correspondant. Toutefois et afin d'accroître l'exactitude sur k , il est recommandé de faire en sorte que l'énergie dissipée (W) et l'aire (S) du thermogramme qui la matérialise soient déterminées le plus exactement possible. D'où la nécessité de réduire au maximum le bruit de fond qui accompagne le signal sortant du calorimètre et de veiller à ne pas descendre au-dessous d'un certain seuil pour W et S qui est fonction des appareils de mesure que l'on utilise et du moment où est pratiqué l'effet Joule.

Toutefois, pour que l'étalonnage du calorimètre et les mesures qui le suivront soient effectuées dans les meilleures conditions possibles, il est indispensable que:

—les contacts thermiques entre la cellule d'effusion et la résistance (K) soient excellents,

—les chemins thermiques empruntés par le flux de chaleur pendant l'étalonnage et les mesures soient aussi identiques que possible,

—les fuites thermiques que l'on ne peut supprimer (causées, par exemple, par les fils d'amenée du courant et de mesure de la tension aux bornes de K) soient les mêmes pendant l'étalonnage et les mesures.

N'ayant pas pu expliquer la différence observée entre nos résultats expérimentaux et ceux de la littérature par une éventuelle erreur systématique commise sur le coefficient d'étalonnage, nous avons alors essayé de comparer notre mode opératoire à celui de certains auteurs de résultats calorimétriques [4–6]. Nous nous sommes alors rendu compte qu'ils étaient généralement obtenus avec des vitesses d'effusion plus grandes que les nôtres, ce qui nous a poussés à entreprendre un certain nombre d'expériences avec des substances dont la pression de vapeur saturante est relativement élevée à 298,15 K afin de pouvoir agir sur la vitesse d'évaporation par l'intermédiaire du diamètre du trou d'effusion. C'est ainsi que nous avons étudié le naphthalène et le benzo-2,3 thiophène. La première de ces deux substances a une pression de vapeur saturante égale à 0,082 Torr à 298,15 K et sa sublimation a été suffisamment étudiée aussi bien par calorimétrie que par mesures de pression de vapeur en fonction de la température [7–10]. Par ailleurs, les valeurs de $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298,15 \text{ K})$, consignées dans la littérature, sont assez convergentes et oscillent autour d'une valeur moyenne de $(72,6 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui a permis à l'un de nous (R.S.) de proposer le naphthalène comme substance d'intercomparaison en calorimétrie de sublimation (1). Quant au benzo-2,3 thiophène, [$P_{\text{sat}}(298,15 \text{ K}) = 0,22 \text{ Torr}$], son étude par calorimétrie de sublimation avait été précédemment réalisée au laboratoire [11]. Les résultats de la présente étude sont consignés dans le Tableau 1.

Quelle que soit la substance, nous constatons, en premier lieu, que la valeur de $\Delta_{\text{sub}}H$ dépend de la vitesse d'effusion. Lorsque celle-ci est faible,

TABLEAU 1

 $\Delta_{\text{subou vap}} H(298,15 \text{ K})$ de quelques substances en fonction de la vitesse d'effusion

$m(\text{eff})$ (mg)	$t(\text{eff})$ (s)	$v(\text{eff})$ (mol s ⁻¹)	ϕ (mm)	P_i (Torr)	P (Torr)	$\Delta_{\text{subou vap}} H^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
<i>Naphtalène (C₁₀H₈)</i>						
13,1427	42600	$0,24 \times 10^{-8}$	0,1			69,37
12,2046	52800	0,18	0,1			69,61
10,5189	24000	0,34	0,1	$4,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	69,40
13,2511	41100	0,25	0,1			69,97
11,6194	41400	0,22	0,1			69,62
13,4831	40500	0,26	0,1			69,89
24,4440	28800	0,66	0,3			70,46
25,4667	23700	0,84	0,3	$4,5 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-4}$	70,43
24,6612	22500	0,86	0,3			70,73
81,3339	12300	5,2	0,6			71,71
110,4117	14400	6,0	0,6	$7,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-2}$	71,74
75,2340	11700	5,0	0,6			71,99
84,1729	6600	10,0	2,0			72,01
73,3302	6000	9,5	2,0	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-2}$	71,96
57,3433	4680	9,6	2,0			72,08
<i>Benzo-2,3 thiophène(C₈H₆S)</i>						
22,1676	32700	$0,51 \times 10^{-8}$	0,1			65,18
14,9178	21300	0,52	0,1	$4,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	65,38
16,2812	22800	0,53	0,1			65,11
23,7991	18300	1,0	0,2			65,98
24,2860	15300	1,2	0,2	$3,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-4}$	65,71
24,8372	22500	0,8	0,2			66,08
73,0925	22800	2,4	0,3			66,19
53,4619	17700	2,2	0,3	$3,5 \times 10^{-5}$	$7,0 \times 10^{-4}$	66,51
58,2906	16800	2,5	0,3			66,58
75,9975	10500	5,4	0,45			66,99
67,5918	9300	5,4	0,45	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-2}$	66,83
71,4982	9600	5,5	0,45			66,80
76,0283	4200	13,5	3,0			67,10
73,1196	3600	15,1	3,0	$6,0 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-2}$	66,92
79,9327	3900	15,3	3,0			67,08
<i>Eau (H₂O)</i>						
90,0590	26700	$18,7 \times 10^{-8}$	< 0,1			43,86
141,2820	24300	32,3	< 0,1			43,81
155,0083	25800	33,3	< 0,1	$1,5 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-2}$	43,81
146,3125	24600	33,0	< 0,1			43,77

TABLEAU 1 (continué)

$m(\text{eff})$ (mg)	$t(\text{eff})$ (s)	$v(\text{eff})$ (mol s ⁻¹)	ϕ (mm)	P_i (Torr)	P (Torr)	$\Delta_{\text{sub ou vap}} H^0(298,15 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
<i>Benzène (C₆H₆)</i>						
101,6616	4380	$29,7 \times 10^{-8}$	< 0,1			33,64
438,4814	11 700	48,0	< 0,1	$3,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-1}$	33,80
521,0390	12 900	51,8	< 0,1			33,76
378,1721	7500	64,6	< 0,1			33,75

Dans ce tableau, $m(\text{eff})$, $t(\text{eff})$, $v(\text{eff})$, ϕ , P_i , P , $\Delta_{\text{sub ou vap}} H^0(298,15 \text{ K})$ représentent respectivement la masse de substance effus e, le temps et la vitesse d'effusion, le diamètre du trou d'effusion, la pression dans la canalisation avant l'ouverture du trou d'effusion et pendant l'effusion, l'enthalpie standard de sublimation ou vaporisation à 298,15 K.

on remarque que la pression résiduelle dans la canalisation varie peu lorsqu'on débouche le trou d'effusion, ce qui n'est pas le cas lorsque la vitesse d'effusion est grande (cf. colonnes 5 et 6 du Tableau 1). Par ailleurs, si on analyse de près les derniers résultats calorimétriques en date, obtenus pour le naphthalène avec un appareillage pratiquement identique au nôtre [4], on se rend compte qu'à vitesse d'effusion égale, nos valeurs coïncident avec ces résultats.

En conséquence, il y a tout lieu de croire qu'à une température donnée, l'énergie mesurée expérimentalement au calorimètre ne représente l'enthalpie de sublimation de la substance sous sa pression de vapeur saturante que lorsque la vitesse d'effusion est la plus faible possible. Par contre, lorsque cette vitesse croît, nous avons vu au paragraphe précédent que la pression résiduelle dans la canalisation augmentait brusquement à l'ouverture de l'orifice d'effusion, ce qui nous éloigne des conditions d'effusion moléculaire précisées par Knudsen et d'autres chercheurs et rappelées dans réf. 2. Dans ce cas, l'expérience montre qu'une quantité d'énergie, de même signe que celle de sublimation et dont la valeur croît avec la vitesse d'effusion, est prise en compte par le calorimètre. On pourrait ainsi expliquer la raison pour laquelle les valeurs de la littérature obtenues par calorimétrie sont toujours supérieures aux nôtres. Quant aux valeurs déterminées par voie indirecte, c'est-à-dire à partir de mesures de pression de vapeur en fonction de la température, celles-ci, comme on le sait, sont calculées en utilisant la pente de la courbe $\log P = f(1/T)$ pour un intervalle de température plus ou moins grand, souvent situé hors de $T = 298,15 \text{ K}$. Ce procédé introduit inévitablement des erreurs dans le calcul de l'enthalpie de sublimation et rend, de ce fait, sa valeur moins précise que celle qui est obtenue par calorimétrie.

Nous avons poursuivi notre travail en effectuant quelques essais avec le pyrazole [$P_{\text{sat}}(298,15 \text{ K}) = 0,12 \text{ Torr}$] [12] et le biphényle [$P_{\text{sat}}(298,15 \text{ K}) = 8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$] [13], substances précédemment étudiées au laboratoire, en

modifiant la vitesse d'effusion et avons constaté le même phénomène qu'avec le naphthalène et le benzo-2,3 thiophène. Nous aurions souhaité pouvoir réaliser aussi des expériences dans le même but avec l'acide benzoïque, la benzophénone, mais les pressions de vapeurs saturantes de ces substances sont trop faibles pour pouvoir les sublimer avec diverses vitesses d'effusion. Cependant, en analysant les seules données calorimétriques de la littérature pour le biphenyle, la benzophénone et l'acide benzoïque obtenus à 298,15 K [5] qui sont, rappelons-le, supérieures aux valeurs obtenues au laboratoire, nous constatons que les vitesses d'effusion sont, dans tous les cas, très largement supérieures aux nôtres.

Enfin, nous avons entrepris la détermination de l'enthalpie de vaporisation de deux liquides ayant une pression de vapeur saturante relativement élevée à 298,15 K: l'eau ($P_{\text{sat}} = 23,8$ Torr) et le benzène ($P_{\text{sat}} = 95$ Torr) et pour lesquels les résultats de la littérature sont convergents. C'est la raison pour laquelle ils font partie des matériaux de référence proposés par l'IUPAC [1] pour tester les appareils utilisés pour la mesure des enthalpies de vaporisation.

Dans nos expériences, nous avons utilisé un diamètre de trou d'effusion inférieur à 0,1 mm et une pression résiduelle dans la canalisation de l'ordre de 10^{-2} Torr (vide primaire). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1. Ils sont légèrement plus faibles que ceux de la littérature parce qu'obtenus avec des vitesses d'effusion de 10 à 1000 fois moins grandes tout en étant quand même relativement élevées (cf. Tableau 1, 4^e colonne). Bien qu'étant, malgré tout, compatibles avec les valeurs de la littérature (pour l'eau $43,96 \leq \Delta_{\text{vap}}H(298,15 \text{ K}) \leq 44,06$ kJ mol⁻¹ [14–20], pour le benzène $33,80 \leq \Delta_{\text{vap}}H(298,15 \text{ K}) \leq 33,90$ kJ mol⁻¹ [16,17,19,21,22], ces résultats doivent, en tout état de cause, être supérieurs aux valeurs réelles pour la raison évoquée précédemment dans le texte.

Enfin, nous avons testé notre nouveau montage différentiel à 354 K [23]. Il présente par rapport à l'ancien un grand avantage, celui de pouvoir utiliser le même mode opératoire qu'à 298,15 K et s'affranchir ainsi de l'effet de détente de la colonne d'air qui introduisait une incertitude supplémentaire dans le calcul de l'enthalpie de sublimation [3].

IV. CONCLUSION

A part Morawetz qui, dans certaines de ses publications [20,24] a essayé d'apporter un terme correctif pour calculer, à partir des données expérimentales, les enthalpies de sublimation et dont la nature n'est pas toujours évidente et quelquefois difficile à comprendre, aucun expérimentateur, à notre connaissance, ne s'est préoccupé du problème exposé dans ce mémoire. Ainsi, par exemple, pour les valeurs obtenues à vitesse d'effusion élevée, conscient qu'elles ne correspondaient pas à une enthalpie mais plutôt à une

énergie de sublimation, Morawetz [20,24] introduisait un terme correctif ayant pour expression:

$$\delta\Delta_{\text{sub ou vap}}H = RT\left(1 - \frac{P}{P_{\text{sat}}}\right)$$

dans laquelle P est la pression qui règne dans la cellule d'effusion. La valeur de ce terme oscillait entre 0 (pour $P = P_{\text{sat}}$) et $2,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ (pour $P = 0$) à $298,15 \text{ K}$ et était ajoutée aux valeurs expérimentales brutes. Or, nous avons montré dans ce mémoire que, dans un tel cas, il y avait, à côté de l'énergie de sublimation mesurée au calorimètre, un terme de même signe que celle-ci, dont la valeur augmentait avec la vitesse d'effusion qu'il y avait tout lieu de soustraire du résultat brut pour se rapprocher des valeurs obtenues lorsqu'à l'intérieur de la cellule régnait un équilibre solide \rightleftharpoons gaz et la pression au-dessus de la phase solide était bien la pression de vapeur saturante de la substance étudiée.

Si on admet ce qui précède, on se rend bien compte que la valeur calorimétrique la plus précise pour l'enthalpie de sublimation d'une substance est celle qui serait obtenue avec une vitesse d'effusion nulle. Cette condition étant pratiquement irréalisable, il faut donc admettre que les valeurs expérimentales obtenues avec les vitesses d'effusion les plus faibles sont les plus proches de la valeur réelle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 a A.J. Head et R. Sabbah, in Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, Chap. 9, Blackwells, Oxford.
- b R. Sabbah, Bull. Inform. B.N.M., 59 (1985) 41.
- 2 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, Thermochem. Acta, 5 (1972) 117.
- 3 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, Can. J. Chem., 52 (1974) 2201.
- 4 S. Murata, M. Sakiyama et S. Seki, J. Chem. Thermodyn., 14 (1982) 707.
- 5 E. Morawetz, J. Chem. Thermodyn., 4 (1972) 455.
- 6 R.J. Irwing, J. Chem. Thermodyn., 4 (1972) 793.
- 7 P.J. Van Ekeren, M.H.G. Jacobs, J.C.A. Offringa et C.G. de Kruif, J. Chem. Thermodyn., 15 (1983) 409.
- 8 M. Colomina, P. Jimenez et C. Turrion, J. Chem. Thermodyn., 14 (1982) 779.
- 9 D. Ambrose, I.J. Lawrenson et C.H.S. Sprake, J. Chem. Thermodyn., 7 (1975) 1173.
- 10 G.A. Miller, J. Chem. Eng. Data, 8 (1963) 69.
- 11 R. Sabbah, Bull. Soc. Chim. Fr., (1979) I-434.
- 12 R. Sabbah, Thermochem. Acta, 41 (1980) 33.
- 13 R. Sabbah, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 289 (1979) 153.
- 14 N.S. Osborne, H.F. Stimson et D.C. Ginnings, J. Res. Natl. Bur. Stand., 23 (1939) 197.
- 15 J. Polak et C.G. Benson, J. Chem. Thermodyn., 3 (1971) 235.
- 16 V. Majer, V. Svoboda, V. Hynek et J. Pick, Collect. Czech. Chem. Commun., 43 (1978) 1313.
- 17 N.S. Osborne et D.C. Ginnings, J. Res. Natl. Bur. Stand., 39 (1947) 453.
- 18 I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 536.

- 19 J. Konicck, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1496.
- 20 E. Morawetz, *Chem. Scr.*, 1 (1971) 103.
- 21 S.S. Todd, I.A. Hossenlopp et D.W. Scott, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 641.
- 22 V. Svoboda, F. Vesely, R. Holub et J. Pick, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 3539.
- 23 R. Sabbah et I. Antipine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.
- 24 a E. Morawetz, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1509.
b E. Morawetz et S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 473.