

## UN NOUVEAU CALORIMETRE DE SOLUTION: LE CALSOL

MAX GANTEAUME, MAURICE COTEN et MARTINE DECRESSAC

*Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, UPR-CNRS 7461, 26, Rue du 141ème  
RIA, 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 19 juin 1990)

### ABSTRACT

A new solution calorimeter (the Calsol) is described. This conduction calorimeter (heat fluxmeter) is differential and rotating. The sensitive part of the temperature regulator is placed between the thermostat and the outer case, and a microcomputer controls the experiment and processes the data.

The Calsol is especially useful for the measurement of heats of solution although heat capacities can also be determined. Its performance has been tested by electrical calibration, intercomparison reactions (dissolution of KCl and THAM; protonation of THAM) and measurements of heat capacities ( $H_2O$  and  $n-C_7H_{16}$ ).

### RESUME

Un nouveau calorimètre de solution (le Calsol) est décrit; c'est un calorimètre à conduction (fluxmètre thermique), différentiel et rotatif. La partie sensible du régulateur de température est placée à l'intérieur de l'appareil entre le thermostat et la cuve externe. Un microordinateur pilote l'expérience et traite les données.

Le Calsol est particulièrement adapté à la mesure des chaleurs de dissolution; il permet également de déterminer les capacités calorifiques.

La qualité de l'appareillage est testée par étalonnages électriques, réactions d'intercomparaison (dissolution de KCl et du THAM; protonation du THAM) et mesures de capacités calorifiques ( $H_2O$  et  $n-C_7H_{16}$ ).

### INTRODUCTION

En calorimétrie de solution, l'agitation est la technique généralement employée pour mélanger en permanence les divers réactifs et homogénéiser la température dans la cellule. Une bonne agitation doit être à la fois efficace, notamment lorsque l'une des phases est un solide (dissolution, suspension, adsorption), et peu énergétique (afin de diminuer le plus possible les chaleurs parasites); il existe actuellement deux voies pour résoudre ce problème.

La première consiste à placer un agitateur (commandé de l'extérieur) dans le vase réactionnel; c'est la procédure généralement adoptée et pour laquelle divers dispositifs sont utilisés:

- rotation régulière ou intermittente d'une tige portant des ailettes ou une hélice [1];
- rotation d'un barreau aimanté [2,3];
- translation d'une tige portant des plateaux [4,5], dispositif qui présente un très bon rapport efficacité-thermicité.

La deuxième consiste à faire tourner le calorimètre autour de l'un de ses axes [6-9], la première rotation déclenchant l'expérience. Ce type d'agitation est certainement le meilleur de tous; cependant, il est peu répandu car il doit répondre à des impératifs stricts au niveau de la conception et de la construction des appareils: légèreté, faible encombrement, rigidité dans l'assemblage et, surtout, équilibre thermique parfait du calorimètre lors de ses rotations.

Le Calsol réalise la synthèse des qualités du microcalorimètre Tian-Calvet [10] et du calorimètre CRMT [7]. Son originalité réside, en outre, dans la conception de son mode de thermorégulation.

#### CRITIQUES DE LA CONCEPTION DU CALORIMETRE CRMT

Décrit dans la littérature, il y a une vingtaine d'années [7], l'ensemble CRMT comporte trois parties principales (Fig. 1):

- le calorimètre dont l'élément détecteur (P), une pile thermoélectrique, est inclus dans le bloc (A) régulé en température; entre ce dernier et la cuve externe (C), se trouve l'isolant (I) destiné à diminuer les échanges thermiques avec l'ambiance;

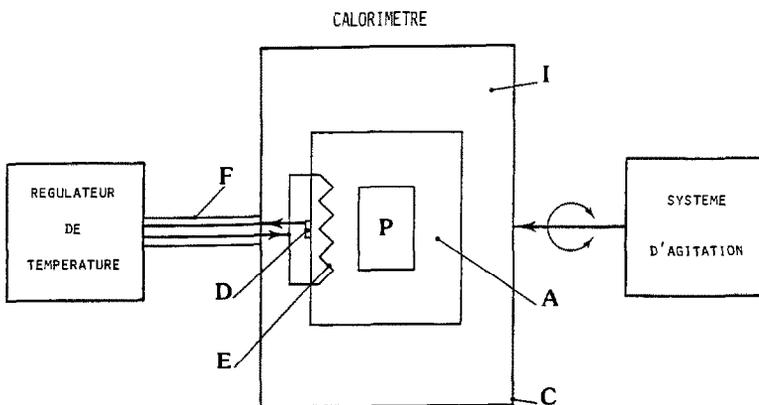


Fig. 1. Schéma bloc du calorimètre CRMT. A, bloc thermorégulé; C, cuve externe; D, capteur de température; E, résistance chauffante; F, cordon de liaison; I, isolant thermique; P, pile thermoélectrique détectrice.

- le régulateur électronique de température relié au calorimètre par un cordon (F) principalement constitué du fil portant le signal du capteur de température (D) et de celui qui alimente la résistance chauffante du bloc (E);
- le système électro-mécanique d'agitation permettant la rotation de l'appareil.

Une telle conception possède plusieurs points sensibles qui sont soumis à divers facteurs perturbants:

- facteurs d'ordre électrique (capacités parasites) agissant surtout sur le câble du capteur de température;
- facteurs d'ordre mécanique inhérents aux systèmes en rotation (torsion des fils, déplacement des connecteurs) s'appliquant sur le câble du capteur de température et sur celui qui alimente la résistance chauffante du bloc;
- facteurs d'ordre thermique influant à la fois sur le câble du capteur et sur le régulateur lui-même.

Que le régulateur électronique soit à courant continu ou alternatif, tous ces facteurs perturbent la thermorégulation de l'ensemble et, par voie de conséquence, le calorimètre dont le signal est parasité (bruit de fond, dérive), même si son isolation thermique est parfaite.

#### CONCEPTION DE L'APPAREIL CALSOL

En plaçant la plaquette électronique de régulation à l'intérieur de l'appareil, la plupart des points à risque du montage n'est plus soumise aux facteurs perturbants décrits précédemment; en effet, les liaisons incriminées sont fixes et à l'abri des variations de température, de même que la partie sensible du régulateur.

L'appareil Calsol comporte lui aussi trois parties principales (Fig. 2) mais avec, pour deux d'entre elles, des dispositions différentes de celles de l'ensemble CRMT:

- le calorimètre dont les éléments détecteurs (L et T), deux piles thermoélectriques montées en différentiel, sont inclus dans le bloc (A); ce dernier n'est pas directement régulé en température comme c'est le cas pour le CRMT, mais par l'intermédiaire de la première cuve (B), un cylindre épais qui sert de thermostat; c'est à partir de la plaquette électronique (G) que se font les liaisons vers le capteur de température (D) et la résistance chauffante (E);
- l'alimentation de puissance réglable est simplement destinée à fournir à la plaquette électronique une puissance continue par le canal du câble (H) situé à l'intérieur du cordon de liaison (F);
- le système d'agitation à vitesse réglable très proche de celui qui manoeuvre le calorimètre CRMT.

Dans une telle conception, l'arrivée du courant de puissance n'est pas critique; en effet, du fait de la présence de la plaquette de régulation à

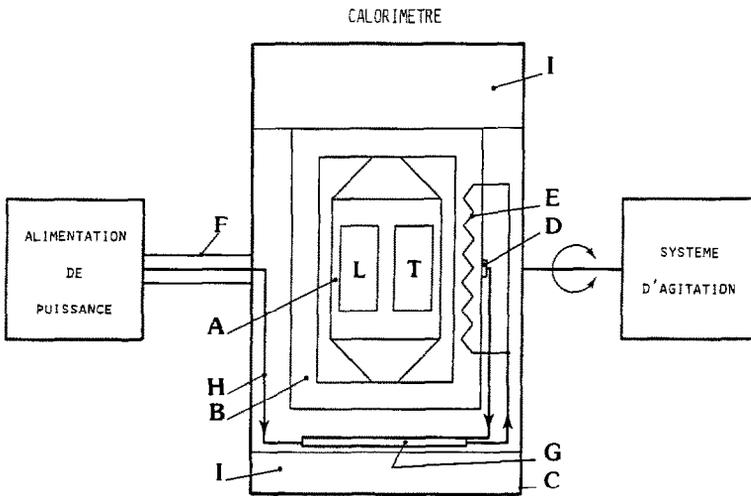


Fig. 2. Schéma bloc du Calsol. A, bloc; B, cuve épaisse thermorégulée; C, cuve externe; D, capteur de température; E, résistance chauffante; F, cordon de liaison; G, plaque électronique de régulation; H, fil d'alimentation de puissance; I, isolant thermique; L et T, piles thermoélectriques détectrices (laboratoire et de référence).

l'intérieur du calorimètre, la température maximale d'utilisation de celui-ci est relativement basse ( $50^{\circ}\text{C}$ ), ce qui demande une puissance assez faible pour réguler l'appareil.

Il faut remarquer que le Calsol, même s'il s'en inspire, n'est pas une copie en réduction du microcalorimètre Tian-Calvet (Fig. 3). La régulation en

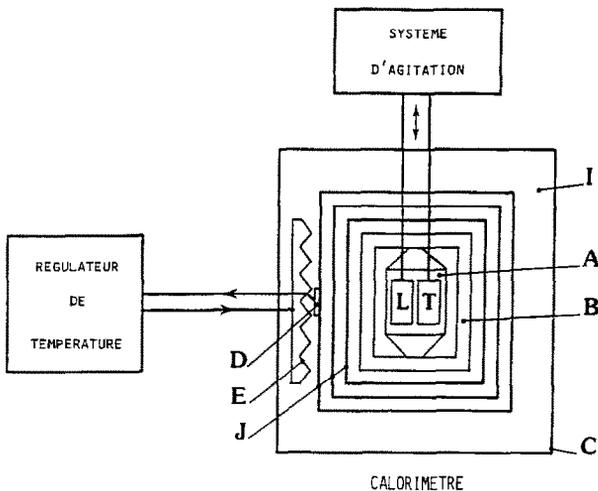


Fig. 3. Schéma bloc du microcalorimètre Tian-Calvet. A, bloc; B, cuve épaisse; C, cuve externe; D, capteur de température; E, résistance chauffante; I, isolant thermique; J, thermostat à enceintes multiples; L et T, piles thermoélectriques détectrices (laboratoire et de référence).

température de ce dernier est réalisée grâce à un thermostat à enceintes multiples (J) chauffé à sa périphérie par une résistance (E) directement reliée au régulateur.

Un tel système, par son encombrement et son manque de rigidité, se prête mal à la rotation si bien que la mise en oeuvre de cette technique dans le cas du microcalorimètre Tian-Calvet, tentée par le passé, a été abandonnée. La plupart des montages comporte un mécanisme d'agitation du contenu des cellules mû de l'extérieur.

De plus, la très grande inertie thermique de l'ensemble, si elle présente des avantages indéniables en ce qui concerne la thermorégulation du calorimètre, est parfois un inconvénient non négligeable dans l'utilisation de l'appareil.

## APPAREILLAGE

Le schéma synoptique de l'appareillage Calsol est donné à la Fig. 4.

### Calorimètre

La coupe du calorimètre est représentée à la Fig. 5.

### Bloc calorimétrique et piles détectrices

Le signal calorimétrique est fourni par deux piles thermoélectriques (L et T) associées en opposition (montage différentiel). Dans le prototype décrit

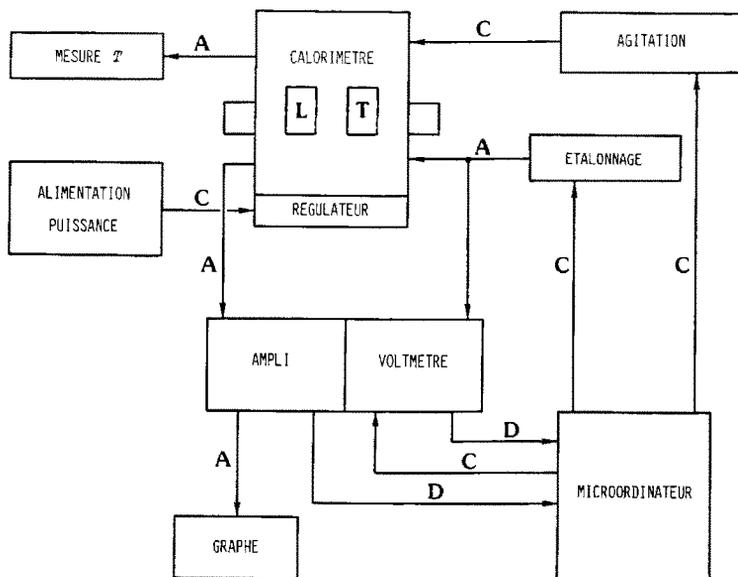


Fig. 4. Schéma synoptique de l'appareillage Calsol. A, signal analogique; C, signal de commande; D, signal digital; L et T, piles détectrices.

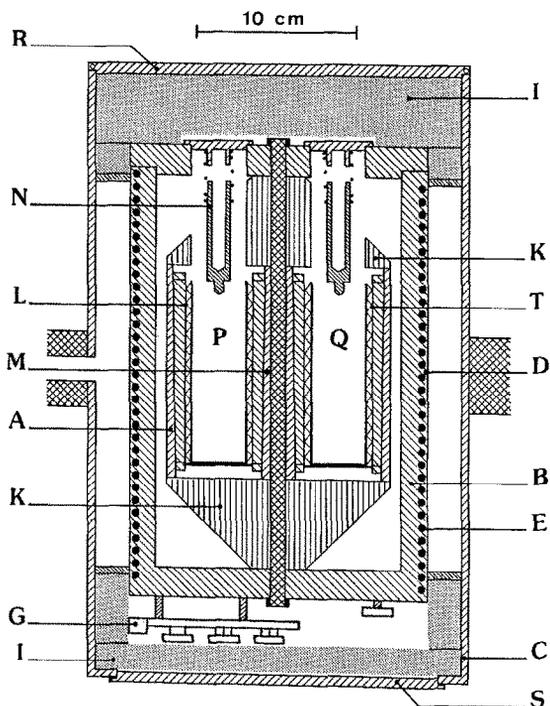


Fig. 5. Coupe du calorimètre. A, bloc; B, cuve épaisse thermorégulée; C, cuve externe; D, capteur de température du régulateur; E, résistance chauffante à double enroulement; G, plaque électronique de régulation; I, isolant thermique; K, cônes équirépartiteurs des perturbations thermiques; L et T, piles thermoélectriques détectrices; M, thermistance de mesure de la température du calorimètre; N, tige de blocage de la cellule; P et Q, emplacements des cellules réactionnelles à l'intérieur des piles détectrices; R et S, couvercles de la cuve externe.

ici, chacune d'elles est constituée de 660 thermocouples chromel-constantan (nombre optimal pour un maximum de sensibilité) montés en série et bobinés en grecque entre la douille de 35 mm de diamètre intérieur et la coquille (22 spires de 30 couples), avec isolation électrique par aluminitage; leur inertie thermique est plus faible que celle des piles Calvet classiques [10,11]. La résistance de ces détecteurs atteint une quarantaine d'ohms (respectivement 41 et 42  $\Omega$ ) et leur sensibilité intrinsèque est d'environ  $3 \cdot 10^{-2} \text{ V W}^{-1}$  (respectivement  $3,23 \cdot 10^{-2}$  et  $3,32 \cdot 10^{-2} \text{ V W}^{-1}$ ); une symétrie presque parfaite (écart entre les sensibilités de l'ordre de 0,2%) est obtenue à l'aide d'un jeu de potentiomètres placé dans le circuit.

Les piles sont logées dans des alvéoles pratiquées dans un bloc cylindrique en duralumin (A); elles sont disposées symétriquement par rapport au plan diamétral perpendiculaire à l'axe de rotation. Afin d'égaliser à chaque instant la température au niveau de celles-ci, conformément à la procédure utilisée dans le microcalorimètre Tian-Calvet [10], ce bloc est placé entre les bases des deux cônes équirépartiteurs des perturbations

thermiques (K), de même métal, dont les sommets tronqués sont les seules parties du montage en contact avec le thermostat.

La température du coeur du calorimètre est mesurée par une thermistance de précision Fenwal UUT 43 JI ( $30\text{ k}\Omega$  à  $25^\circ\text{C}$ ) préalablement étalonnée (M); elle est placée au centre du bloc et reliée à un ohmmètre numérique de haute résolution.

### *Thermostat*

Le thermostat est constitué par une cuve épaisse en duralumin (B). Dans la paroi verticale de ce cylindre, la résistance chauffante (Thermocoax INCI20 fabriqué par Philips), d'une soixantaine d'ohms, est bobinée en hélice suivant un double enroulement anti-inductif (E).

Le capteur de température (D) du régulateur est placé exactement sur l'axe de rotation du calorimètre, en très bon contact thermique avec le thermostat.

### *Cuve externe*

L'ensemble précédent est fixé d'une manière rigide à l'enveloppe du calorimètre (C). Cette cuve fine en duralumin est munie de deux couvercles qui permettent d'accéder d'une part aux piles (couvercle supérieur R) d'autre part à la plaquette électronique de régulation (G) placée sous le thermostat (couvercle inférieur S).

L'isolation thermique à l'intérieur de l'appareil est réalisée soit par des lames d'air, soit grâce à des plaques de polyuréthane expansé (I).

L'ensemble est suspendu, suivant un axe médiant, aux bras du châssis sur lequel est fixé le moteur d'agitation; la rotation s'effectue, autour de cet axe, par l'intermédiaire d'un jeu de poulies et de courroies.

### *Cellules réactionnelles*

Le calorimètre est équipé de cellules réactionnelles étanches dont la conception s'inspire du modèle imaginé et construit au laboratoire pour le calorimètre CRMT [5].

Celle dont la coupe est représentée à la Fig. 6, est équipée d'un godet amovible (D), fixé au bouchon (G) par une tige rigide et coulissant le long du doigt de gant (B) protecteur de la résistance d'étalonnage (C). Cette nacelle, appelée à contenir un réactif, possède un couvercle (E) dont la base, logée dans une rainure, peut assurer l'étanchéité de l'ensemble, quand cela s'avère nécessaire, grâce à un joint liquide (J) (dont la nature dépend du type d'expérience pratiqué).

Tous les éléments de la cellule sont en kel'f (PTFE) exception faite du couvercle de la nacelle qui est en platine ou en acier inoxydable; en effet, ce dernier doit être lourd et peu volumineux afin de pouvoir s'ouvrir facilement lors de la rotation de l'appareil.

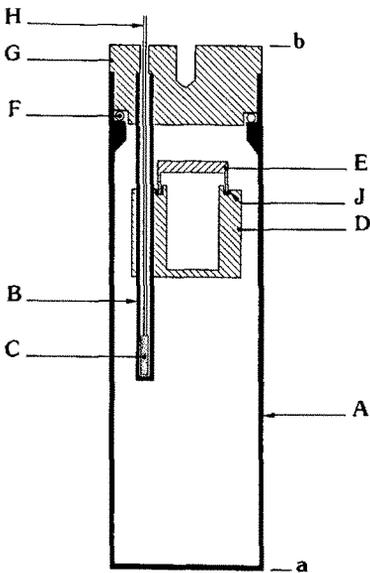


Fig. 6. Coupe d'une cellule réactionnelle. A, corps de la cellule; B, doigt de gant; C, résistance d'étalonnage électrique; D, godet; E, couvercle du godet; F, joint torique d'étanchéité en viton; G, bouchon de la cellule; H, fils de jonction de la résistance avec le circuit d'étalonnage électrique; J, joint liquide d'étanchéité; ab, partie du montage située dans la pile détectrice.

Suivant le modèle de nacelle utilisé (contenance 1, 2 ou 10 ml; avec ou sans couvercle), le volume utile de la cellule varie de 40 à 80 ml.

Afin d'éviter tout mouvement de la cellule lors de la rotation du calorimètre, celle-ci est bloquée, au niveau du bouchon, par une tige en matériau isolant (céloron) montée sur ressort (N, Fig. 5). De plus, cet élément, solidaire de la partie supérieure du thermostat, obture le puits conduisant à la pile, rendant ainsi négligeable l'effet de cheminée créé par cette ouverture.

### *Alimentation de puissance*

Ce dispositif est composé de trois alimentations réglées: deux (de 15 V) pour les amplificateurs, la troisième (réglable de 7–50 V par bouton compte-tour) pour le transistor de puissance de la plaquette électronique.

Par sécurité, le courant délivré ne dépasse pas 800 mA grâce à un limiteur d'intensité. Ce dernier fournit également un signal qui actionne un système à deux LEDs destiné à faciliter le réglage de la puissance; celui-ci est optimal (la puissance fournie compense les fuites thermiques vers l'ambiance) quand les LEDs sont allumées en même temps (rapport cyclique entre 40 et 60%).

## Régulateur de température

### Description

Afin de minimiser ses dérives thermiques, le régulateur électronique est du type: modulation d'impulsion en durée (PWM), de période 0,2 s. De cette manière, le transistor de puissance, placé en sortie, travaille en régime de commutation; il ne peut donc pas dériver.

Le capteur de température (thermistance Fenwal UUT 43 JI, 30 k $\Omega$  à 25°C) constitue l'un des bras d'un pont de Wheatstone; il est alimenté par un courant de 50  $\mu$ A. Un jeu de résistances et un potentiomètre permettent de régler la température de consigne entre 20 et 50°C. De plus, une résistance, commutable par un interrupteur situé sur la paroi du calorimètre, est incluse dans le pont; son adjonction dans le circuit crée un saut de température, connu et reproductible (par exemple: 0,86°C à 25°C), utilisable pour la mesure des capacités calorifiques.

Le traitement du signal a lieu ensuite, à l'aide d'un amplificateur (Analog Devices 510 KH).

Le reste du montage n'appelle aucun commentaire particulier, sauf pour les arrivées des trois alimentations sur la plaquette qui sont pourvues de larges condensateurs réservoirs.

Un tel régulateur est peu sensible aux fluctuations de la température puisqu'une élévation de 10°C, au niveau de la plaquette électronique, n'entraîne qu'une variation de puissance de 1%.

### Caractéristiques

La tension d'alimentation, stabilisée et réglable de 7–50 V, délivre, à la résistance chauffante du calorimètre, une puissance comprise entre 0,8 et 39,7 W. Cette dernière n'est pas affectée de manière significative par des variations de secteur de  $\pm 10\%$  qui, d'ailleurs, ne jouent pas sur la durée des créneaux de chauffage.

L'ensemble pont de Wheatstone–amplificateur possède un gain de 1300. La bande proportionnelle du régulateur est d'environ 0,065°C pour délivrer la puissance de 0–100%. La cuve régulée a une résistance thermique, par rapport à l'ambiance, qui varie de 2,1°C W<sup>-1</sup> (à 20°C) à 1,4°C W<sup>-1</sup> (à 50°C). Suivant l'écart de température consigne-extérieur, le gain de boucle du système complet (régulateur et thermostat) est donc compris entre 175 et 700.

Enfin, la constante de temps de la sonde de température est d'environ 2,7 s.

### Système d'agitation

La partie principale du système est constituée par le moteur à deux sens de rotation (Leroy-Sommer, 50 W) permettant au calorimètre un tour

complet aller-retour; un compteur prédéterminé sélectionne le nombre de rotations à effectuer (de 1–9999) et un rhéostat commande la vitesse (de 0,5–5 tours par minute). Le démarrage est déclenché par impulsion manuelle ou par télécommande.

Au cours de l'agitation, la qualité du signal calorimétrique n'est pas affectée par des parasites électriques dus au moteur.

### *Acquisition des données et pilotage d'une expérience*

Le signal calorimétrique, détecté par les piles, est amplifié par un nanovoltmètre (Keithley 181).

Par l'intermédiaire de la sortie analogique de ce dernier, il est transmis à un enregistreur potentiométrique (Sefram Servotrace PE); le thermogramme ainsi obtenu permet de visualiser le déroulement de l'expérience.

Grâce à la sortie codée de l'amplificateur (IEEE 488), le signal est envoyé, pour y être traité, dans un microordinateur (Commodore CBM 4032). Ce dernier pilote aussi l'expérience. Ainsi, il détermine le début et la fin de l'acquisition des données; il commande le déclenchement de l'agitation, celui de l'étalonnage électrique (le courant étant fourni par une alimentation stabilisée Sodilec SDE 181), la lecture de la tension de l'effet Joule (mesurée à l'aide de la voie voltmètre du Keithley 181), l'impression des résultats (imprimante Commodore 4022P).

## TESTS DE L'APPAREILLAGE

Afin d'améliorer les performances du Calsol, ce dernier est utilisé dans une salle thermorégulée à  $(20,5 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

### *Étalonnages électriques*

La conception des cellules réactionnelles, équipées en permanence d'une résistance électrique de très bonne qualité ( $1000 \Omega \pm 1\%$  à  $20^\circ\text{C}$ , coefficient de température 50 ppm par degré), autorise un étalonnage in situ donc exactement dans les conditions expérimentales. Par contre, le montage à deux fils de sortie implique de connaître la valeur de ces résistances avec précision:  $995,9 \Omega$  (cellule laboratoire) et  $996,7 \Omega$  (cellule de référence). Il suffit alors de mesurer la tension aux bornes de celles-ci (accessibles, hors du calorimètre, à l'extrémité du cordon de liaison) pour déterminer la puissance mise en jeu; en effet, l'erreur due aux fils de jonction (environ  $0,3 \Omega$ ) est négligeable étant donné la valeur élevée des résistances d'étalonnage.

L'étalonnage électrique est mis en oeuvre après chaque expérience suivant la procédure la mieux adaptée au profil de cette dernière:

– *en régime permanent* [5,10] pour les effets thermiques de longue durée ( $t > 3000$  s) comme dans le cas d'une mesure de capacité calorifique;

TABLEAU 1

Tests du Calsol par étalonnages électriques

Puissance (W)	Durée (s)	Energie (J)	Reproductibilité ( $2\sigma_m$ en %)
0,15	2000	300	$\pm 0,01$
0,066	300	20	$\pm 0,03$
0,10	100	10	$\pm 0,05$
0,05	100	5	$\pm 0,07$
0,01	100	1	$\pm 0,40$
0,005	100	0,5	$\pm 0,82$
0,002	100	0,2	$\pm 0,85$
0,001	100	0,1	$\pm 1,06$
0,0006	100	0,06	$\pm 4,08$
0,20	10	2	$\pm 0,30$
0,05	10	0,5	$\pm 0,83$

– en régime transitoire [5] pour les effets thermiques de moyenne durée ( $3000 \text{ s} > t > 100 \text{ s}$ ) comme ceux qui sont mis en jeu lors des dissolutions; c'est le type d'étalonnage le plus fréquemment employé;

– en régime balistique [5,10] pour les effets thermiques de courte durée ( $t < 100 \text{ s}$ ) qui se manifestent, par exemple, au cours du mélange, presque instantané, de réactifs en solution.

Le Tableau 1 rend compte des différents tests du calorimètre effectués par étalonnage électrique; les données de la troisième colonne concernent la reproductibilité (deux fois l'écart moyen  $\sigma_m$ ) de l'aire délimitée par le thermogramme enregistré et la ligne de base.

Les résultats obtenus sont très bons même pour des effets thermiques faibles; ils démontrent l'excellente qualité du Calsol.

### Réactions d'intercomparaison

La fiabilité de l'appareillage est contrôlée à l'aide de quelques systèmes de référence reconnus en calorimétrie: dissolution du chlorure de potassium dans l'eau comme test pour les processus endothermiques, dissolution du THAM dans l'acide chlorhydrique et protonation d'une solution de THAM comme tests pour les processus exothermiques.

Le mode opératoire retenu pour mesurer ces chaleurs de réaction est semblable à la procédure mise en oeuvre avec le calorimètre CRMT [5]. Après établissement de l'équilibre thermique (3 h environ), le contenu du godet est mis en contact avec la solution placée dans la cellule par retournement de l'appareil. Pour que l'état final soit identique à l'état initial (calorimètre non agité), la rotation est arrêtée dès que l'agitation n'est plus

TABLEAU 2

Tests du Calsol par réactions d'intercomparaison (dissolution KCl et THAM)

Test	Conditions expérimentales	Enthalpie de réaction ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	
		Ce travail ( $\Delta H \pm 2\sigma_m$ )	Littérature
Dissolution KCl/H <sub>2</sub> O	$R = 1/10\,000$	$17,34 \pm 0,01$ (1)	$17,19 \pm 0,03$ [14]
	$Q \approx -7$ J		$17,21 \pm 0,09$ [15]
à 25 °C	$R = 1/200$	$17,54 \pm 0,01$ (2)	$17,22 \pm 0,04$ [12]
	$Q \approx -340$ J		$17,53 \pm 0,03$ [14]
Dissolution THAM/HCl à 25 °C	$R = 1/7000$	$-30,19 \pm 0,05$ (3)	$17,55 \pm 0,04$ [20]
	$I = 0,12$ M		$17,58 \pm 0,01$ [19]
	$Q \approx 20$ J		$-29,75 \pm 0,01$ [21a]
			$-29,76 \pm 0,02$ [21e]
			$-29,77 \pm 0,01$ [21d]
Dissolution THAM/H <sub>2</sub> O à 25 °C	$R = 1/7000$	$17,17 \pm 0,02$	$17,70$ [21d]
	$Q \approx -10$ J		$17,75$ [21a]

nécessaire (toujours avant la fin de la prise des données). Les étalonnages électriques sont conduits de la même manière.

Les résultats concernant ces diverses expériences sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3.

TABLEAU 3

Tests du Calsol par réactions d'intercomparaison (protonation THAM/HCl à 25 °C)

Conditions expérimentales	Enthalpie de réaction ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	
	Ce travail ( $\Delta H \pm 2\sigma_m$ )	Littérature
THAM 0,12 M $I = 0,12$ M $Q \approx 5$ J	$-46,93 \pm 0,13$	$-47,07 \pm 0,20$ [6]
THAM 0,37 M $I = 0,12$ M $Q \approx 30$ J	$-47,39 \pm 0,08$ (4)	$-47,44 \pm 0,50$ [1h] $-47,48 \pm 0,03$ [23] $-47,53 \pm 0,17$ [22]
Dissolutions <sup>a</sup> THAM/HCl (L) THAM/H <sub>2</sub> O (T)	$-47,37 \pm 0,05$ (5)	
Calcul à partir des enthalpies de dissolution <sup>b</sup>	$-47,36 \pm 0,07$ (6)	$-47,47$ [21d] $-47,50$ [21a]

<sup>a</sup> Mêmes conditions expérimentales que les dissolutions du Tableau 2.

<sup>b</sup> Valeurs du Tableau 2.

*Enthalpie de dissolution du chlorure de potassium dans l'eau*

Les mesures, effectuées à 25 °C, portent sur un échantillon finement broyé (taille des grains inférieure à 100 μm), séché à 110 °C pendant 24 h et stocké dans un dessiccateur au CaCl<sub>2</sub>. Les valeurs trouvées ( $N = 5$ )

$$\Delta H = (17,34 \pm 0,01) \text{ kJ mol}^{-1} \left( R = \frac{n(\text{KCl})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{10\,000} \right) \quad (1)$$

$$\Delta H = (17,54 \pm 0,01) \text{ kJ mol}^{-1} \left( R = \frac{n(\text{KCl})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{200} \right) \quad (2)$$

sont en bon accord avec celles de la littérature pour des conditions expérimentales très proches (dilution infinie au lieu de  $R = 1/10\,000$ ) [1e, 12–15] ou identiques ( $R = 1/200$ ) [2,14,16–20].

*Enthalpie de dissolution du THAM dans l'acide chlorhydrique*

L'enthalpie de dissolution du THAM (amino-2 hydroxyméthyl-2 propane-diol-1,3) est mesurée, à 25 °C, à partir d'un échantillon commercial séché à 110 °C pendant 24 h et stocké dans un dessiccateur au CaCl<sub>2</sub>. L'écart (de l'ordre de 1,5%), entre le résultat obtenu dans ce travail ( $N = 5$ )

$$\Delta H = -(30,19 \pm 0,04) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3)$$

et les données bibliographiques [21], est vraisemblablement dû à des différences significatives, d'une part entre l'échantillon dissous ici et celui qu'utilise la plupart des auteurs (n° 724 du NBS), d'autre part dans les conditions expérimentales (dilution du THAM, force ionique).

*Enthalpie de protonation du THAM*

Dans cette étude, l'accès à l'enthalpie de protonation du THAM se fait suivant trois voies différentes.

*Expérimentalement, par protonation d'une solution aqueuse de THAM.* A 25 °C, en milieu HCl de force ionique  $I = 0,12 \text{ M}$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), l'enthalpie de protonation du THAM mesurée est ( $N = 8$ )

$$\Delta H = -(47,39 \pm 0,08) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4)$$

Ce résultat, déterminé à partir d'expériences d'environ 30 J et corrigé en tenant compte des chaleurs de dilution parasites de HCl et du THAM, est en bon accord avec les données bibliographiques obtenues dans des conditions expérimentales voisines [1h,3,5,22–25].

La reproductibilité des mesures est encore acceptable pour une énergétique d'environ 5 J, ce qui confirme la qualité de l'appareillage.

*Expérimentalement, par dissolutions simultanées du THAM dans l'acide chlorhydrique (cellule laboratoire) et dans l'eau (cellule de référence).* Cette procédure opératoire est analogue à la méthode différentielle optimale décrite

dans le cas des titrages au microcalorimètre Tian–Calvet [5]. L'enthalpie de protonation ainsi obtenue ( $N = 5$ )

$$\Delta H = -(47,37 \pm 0,05) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5)$$

est très proche des valeurs (4) et (6). Un tel résultat démontre la fiabilité de l'appareillage lors de son utilisation au maximum des possibilités du montage différentiel.

*Par le calcul, à partir des enthalpies de dissolution du THAM dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau.* Les enthalpies de dissolution du THAM solide dans HCl aqueux (2) et dans H<sub>2</sub>O (température des expériences: 25 °C) permettent de calculer l'enthalpie de protonation. La valeur trouvée

$$\Delta H = -(47,36 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6)$$

est voisine de celle qui est calculée à partir du travail de Prosen et Kilday (sur l'enthalpie de dissolution du THAM) [21d] et du résultat publié par Hill et al. [21a].

### Capacités calorifiques

#### *Méthode de détermination*

La méthode utilisée ici s'inspire de celle qui est couramment employée avec le calorimètre CRMT [26].

L'appareil étant stabilisé, un saut de température, reproductible et mesurable avec précision (à mieux que 10<sup>-2</sup> °C), est appliqué à la consigne. Le signal calorimétrique enregistré représente l'énergie absorbée par les cellules au cours de l'élévation de température ainsi programmée. L'amplitude du saut qui, d'un point de vue fondamental, doit être faible, est choisie de manière à pouvoir effectuer, à la fois, une mesure correcte de la température et de l'effet thermique; sa valeur varie de 0,50 °C (à 20 °C) à 2,60 °C (à 50 °C). Il n'est pas nécessaire d'agiter au cours de l'expérience.

*Mesure absolue.* La mesure absolue d'une capacité calorifique s'opère par référence à la constante d'étalonnage électrique de l'appareil.

Au calorimètre CRMT, la mesure est réalisée en deux étapes successives:

- l'une avec la cellule contenant l'échantillon à analyser,
- l'autre avec la cellule vide (la capacité calorifique de l'air est considérée comme négligeable vis-à-vis de celles de l'échantillon et de la cellule).

Tous les éléments sont réunis pour calculer la capacité calorifique suivant la formule

$$c_x = \frac{Q_1 - Q_0}{\Delta T \cdot m_x}$$

avec  $c_x$ : capacité calorifique de l'échantillon étudié,  $Q_1$ : énergie nécessaire à la cellule contenant l'échantillon de masse  $m_x$  pour élever sa température du saut  $\Delta T$  et  $Q_0$ : énergie nécessaire à la cellule vide pour élever sa température du même saut  $\Delta T$ .

Il est possible d'appliquer directement la méthode précédente au Calsol, comme le fait Le Parlouër pour d'autres calorimètres différentiels [8,27]. Dans ce cas, les deux étapes de la mesure se déroulent avec la cellule de référence vide.

La mesure peut se faire en une seule étape si les ensembles L et T (vides) sont identiques du point de vue de leur capacité calorifique (l'énergie  $Q_0$  mesurée au cours d'une expérience à blanc est alors nulle ou négligeable). Il suffit de réaliser une seule expérience: la cellule laboratoire contenant l'échantillon à analyser, la cellule de référence étant vide; c'est la procédure adoptée ici. La capacité calorifique est donnée par la formule

$$c_x = \frac{Q_x}{\Delta T \cdot m_x}$$

avec  $Q_x$ : énergie nécessaire à l'échantillon de masse  $m_x$  pour élever sa température du saut  $\Delta T$ .

*Mesure relative.* Au Calsol, la mesure relative d'une capacité calorifique s'effectue suivant une procédure analogue à celle qui est employée avec le calorimètre CRMT [26] pour des échantillons de capacités calorifiques différentes. La cellule témoin étant vide, elle se réalise en deux étapes:

- l'une avec la cellule laboratoire contenant la substance de référence (en général l'eau),
- l'autre avec la cellule laboratoire contenant le composé à analyser.

Cette méthode de mesure est comparative; elle ne nécessite pas la connaissance des valeurs respectives du saut de température  $\Delta T$  et de la constante d'étalonnage de l'appareil. L'équation publiée par Laffitte et Coten [26] se simplifie pour donner

$$c_x = c_e \cdot \frac{A_x}{A_e} \cdot \frac{m_e}{m_x}$$

avec  $c_e$ : capacité calorifique de la référence,  $A_x$  et  $A_e$ : aires des thermogrammes relatifs à chacune des expériences,  $m_x$  et  $m_e$ : masses respectives de l'échantillon et de la référence.

### Résultats

Compte tenu de l'importance de la constante de temps de chauffage (environ 4000 s), facteur lié au mode de régulation du calorimètre, la durée d'une mesure est doublée par rapport à celle d'une détermination de chaleur de réaction (5 h contre 2,5 h en moyenne).

Les résultats des tests, relatifs aux mesurés absolues de capacités calorifiques, sont rassemblés dans le Tableau 4; ils concernent uniquement des substances d'intercomparaison liquides.

*Eau.* La valeur trouvée à 25°C ( $N = 7$ )

$$C_{\text{sat}} = (75,68 \pm 0,28) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (7)$$

TABLEAU 4

Tests du Calsol par mesures de capacités calorifiques

Test	Conditions expérimentales	Capacité calorifique (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	
		Ce travail ( $C_{\text{sat}} \pm 2\sigma_m$ )	Littérature
Eau	$Q \approx -275$ J		75,14 [30]
à 25 °C	$\Delta T = +0,86$ K	$75,68 \pm 0,28$ (7)	75,29 [28] 75,30 [29]
<i>n</i> -Heptane	$Q \approx -105$ J	$224,48 \pm 0,26$ (8)	224,65 [33] 224,70 [32]
à 25 °C	$\Delta T = +0,86$ K	$(225,97 \pm 0,46)^a$	224,74 [31]
<i>n</i> -Heptane	$Q \approx -240$ J		240,90 [33]
à 40 °C	$\Delta T = +1,89$ K	$232,79 \pm 0,30$	241,10 [31]

<sup>a</sup> Mesure relative (substance de référence: eau).

et les données de la littérature [28–30] sont en bon accord.

*n*-Heptane. Le résultat des expériences effectuées à 25 °C ( $N = 5$ )

$$C_{\text{sat}} = (224,48 \pm 0,26) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (8)$$

est très proche des valeurs rencontrées dans la littérature [31–33].

Par contre, il n'en est pas de même pour celui qui correspond aux investigations conduites à 40 °C, l'écart avec les données publiées par d'autres chercheurs [31,33] étant de l'ordre de 3,5%.

Les réactifs utilisés sont décrits dans le Tableau 5.

## CONCLUSION

Les résultats des multiples tests auxquels le Calsol a été soumis, montrent que ce calorimètre est très fiable tant dans le domaine de la mesure des

TABLEAU 5

Réactifs utilisés

Réactif	Marque	Pureté
Acide chlorhydrique	Prolabo	R.P. Normapur HCl $\geq 37\%$
Chlorure de potassium	JMC	Puratronic, Grade 1, Lot S90944A
<i>n</i> -Heptane	Prolabo	Chromatographie C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> $\geq 99,5\%$
THAM	Fluka	Puriss. p.a.; NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> $\geq 99,7\%$
Eau		Déminéralisée sur appareil Millipore ( $\rho \approx 15 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) et bouillie

chaleurs de réaction que dans celui de la détermination des capacités calorifiques. Cet appareil qui allie les qualités du microcalorimètre Tian-Calvet (grande sensibilité et stabilité dans le temps) à celles du calorimètre CRMT (agitation par rotation efficace bien que peu énergétique et mise en oeuvre simple), est donc un instrument de choix pour l'étude des solutions, notamment dans le cadre de la détermination des grandeurs thermodynamiques des phases condensées.

## NOTATIONS

$A$	aire comprise entre la courbe calorimétrique et la ligne de base
$c$	capacité calorifique massique
$C_{\text{sat}}$	capacité calorifique molaire à saturation (liquide en équilibre avec sa vapeur saturante)
$\Delta H$	variation d'enthalpie intervenant au cours d'un processus donné
$I$	force ionique du milieu
$L$	pile ou cellule laboratoire
$m$	masse
$n$	quantité de matière (nombre de moles)
$N$	nombre d'expériences
$Q$	énergie mise en jeu au cours d'un processus donné
$R$	rapport nombre de moles de soluté par nombre de moles de solvant
$t$	temps
$T$	pile ou cellule de référence (ou témoin)
$T$	température
$\Delta T$	saut de température
$\rho$	résistivité
$\sigma_m$	écart moyen

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) J.J. Christensen, R.M. Izatt et L.D. Hansen, *Rev. Sci. Instrum.*, 36 (1965) 779.
- (b) S. Sunner et I. Wadsö, *Sci. Tools*, 13 (1966) 1.
- (c) P. Leydet, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 265 (1967) 1016.
- (d) A.D. Jones et D.R. Williams, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 3138.
- (e) E.J. Prosen, *Proc. Workshop on Techniques for Measurement of Thermodynamic Properties*, Albany, OR, U.S. Department of the Interior, 1979, p. 152.
- (f) I. Wadsö, *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 313.
- (g) J. Rouquerol, *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 377.
- (h) P.A. Baisden, P.M. Grant et W.F. Kinard, *Rev. Sci. Instrum.*, 58 (1987) 1937.
- (i) S. Partyka, E. Keh, M. Lindheimer et A. Groszek, *Colloids Surfaces*, 37 (1989) 309.
- 2 P. Kyselka et I. Slama, *Chem. Listy*, 79 (1985) 418.
- 3 L. Abello, R. Poisson, M. Jouini et G. Lapluye, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 82 (1985) 993.

- 4 R. Sabbah et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1008.
- 5 M. Ganteaume et M. Decressac, *Thermochim. Acta*, 80 (1984) 51.
- 6 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927.
- 7 F.M. Camia, M. Laffitte et M. Coten, 3ème Congrès CHISA, Marianske Lazne, Tchécoslovaquie, 1969, D51, 13 pp.
- 8 P. Le Parlouër et J. Mercier, *Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique Paris-Orsay, Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, 1977, p. 2/41.
- 9 V.M. Bolotov et G.V. Kharitonov, *Zh. Fiz. Khim.*, 60 (1986) 2096.
- 10 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie, Applications Physico-Chimiques et Biologiques*, Masson, Paris, 1956, 395 pp.
- 11 E. Calvet et H. Prat, *Récents Progrès en Microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958, 150 pp.
- 12 V.B. Parker, *Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes*, U.S. Department of Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington, D.C., 1965, 66 pp.
- 13 A. Dadgar et M.R. Taherian, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 711.
- 14 R. Weintraub, A. Apelblat et A. Tamir, *J. Chem. Thermodyn.*, 14 (1982) 887.
- 15 A. Sanahuja et E. Cesari, *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 1195.
- 16 K.P. Mischenko et Y.Y. Kaganovitch, *Zh. Prikl. Khim.*, 22 (1949) 1078.
- 17 G. Somsen, J. Coops et M.W. Tolk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 231.
- 18 R.J. Irving et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 195.
- 19 S.R. Gunn, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2902.
- 20 E.F.G. Herington et J.D. Cox, *Pure Appl. Chem.*, 40 (1974) 399.
- 21 (a) J.O. Hill, G. Ojelund et I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 111.  
(b) G.K. Johnson et W.N. Hubbard, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 459.  
(c) S.R. Gunn, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 535.  
(d) E.J. Prosen et M.V. Kilday, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A*, 77 (1973) 581.  
(e) D.J. Eatough, J.J. Christensen et R.M. Izatt, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 417.
- 22 L. Nelander, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 973.
- 23 G. Ojelund et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 2691.
- 24 I. Grenthe, H. Ots et O. Ginstrup, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 1067.
- 25 L.D. Hansen, T.E. Jensen, S. Mayne, D.J. Eatough, R.M. Izatt et J.J. Christensen, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 919.
- 26 M. Laffitte et M. Coten., *C.R. Acad. Sci., Ser. B*, 269 (1969) 397.
- 27 P. Le Parlouër, *Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique Nancy, Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, 1981, p. M2<sub>1</sub>.
- 28 N.S. Osborne, H.F. Stimson et D.C. Ginnings, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 23 (1939) 197.
- 29 D.C. Ginnings et G.T. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 522.
- 30 I.S. Williams, R. Street et E.S.R. Gopal, *Pramana*, 11 (1978) 519.
- 31 T.B. Douglas, G.T. Furukawa, R.E. McCoskey et A.F. Ball, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 53 (1954) 139.
- 32 B. Kalinowska, J. Jedlinska, W. Woycicki et J. Stecki, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 891.
- 33 T. Zhicheng, Z. Lixing, C. Shuxia, Y. Anxue, S. Yi, Y. Jinchun et W. Xiukun, *Sci. Sinica, Ser. B*, 26 (1983) 1014.