

## Utilisation d'un capteur de haute sensibilité à la détermination précise de la capacité calorifique de 170 à 370 K par A.C.D.

P. Claudy and J.M. Létouffé

*Laboratoire de Thermochimie Minérale (U.R.A. 116), Institut National des Sciences Appliquées  
de Lyon, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

(Received 17 December 1990)

### Abstract

A high-sensitivity sensor has been used with a Mettler TA 2000 B apparatus to determine precisely heat capacities in the range 170–370 K. The heat capacity of samples of aluminium oxide, aluminium and benzoic acid have been measured to test the accuracy of the apparatus and the method employed. The accuracy of the heat capacity measurements was approximately 1% over most of the temperature range and generally within 2% at the lowest temperatures.

### Résumé

Un capteur de haute sensibilité a été utilisé dans un appareillage Mettler TA 2000 B pour la détermination précise des capacités calorifiques dans le domaine de température 170–370 K. La capacité calorifique d'un échantillon d'oxyde d'aluminium, d'aluminium et d'acide benzoïque a été mesurée afin de tester l'appareillage et la méthode utilisée. La précision des mesures de capacité calorifique est approximativement de 1% en général et n'excède pas 2% pour les basses températures.

### INTRODUCTION

La détermination de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  et sa variation en fonction de la température peut s'effectuer par A.C.D., soit  
– en programmation linéaire de température (scanning mode) [1,2]  
– en programmation discontinue (stepwise mode) [3,4].

Le flux de chaleur entrant dans l'échantillon est directement proportionnel à la chaleur spécifique du matériau. Un essai à blanc (creuset produit vide, référence inchangée) permet de corriger une éventuelle asymétrie thermique du système ainsi que les différences de masses des creusets utilisés.

Quelque soit le type d'appareillage d'A.C.D., à compensation de puissance (Perkin–Elmer) ou à flux de chaleur (Mettler, Du Pont, etc....), les

creusets utilisés sont de faible volume: 20 à 40  $\mu\text{l}$ . Par suite, les signaux calorimétriques sont de faible amplitude, même si une vitesse de chauffe élevée (5 à 10  $\text{K min}^{-1}$ ) est employée. La précision obtenue dans la plupart des cas peut être estimée à 5% [2]. L'utilisation de la programmation discontinue [3,4] a permis d'atteindre 2% au détriment de la durée de chaque expérience.

Cependant avec certains matériaux, la détermination de la capacité calorifique reste malaisée:

- matériaux de faible masse et très volumineux (papier, composite carbone-carbone, produit organique ou pharmaceutique...).
- matériaux hétérogènes (type sandwich ou autre), l'échantillon prélevé n'est pas représentatif du matériau.

Dans tous les cas, la faible masse d'échantillon entraîne un mauvais contact thermique avec le capteur et par suite des valeurs de capacité calorifique anormalement faibles.

D'autre part, la détermination de la conductibilité thermique nécessite la connaissance de la capacité calorifique. La demande croissante de mesure de  $C_p$  entre 270 et 370 K pour cette application nous a conduit à réexaminer ce problème. Pour cela nous avons utilisé un capteur tridimensionnel développé au laboratoire [5].

## EXPERIMENTAL

### *Capteur. Appareillage*

Un capteur a été développé à partir de 2 thermopiles de  $6,6 \times 6,6$  mm et de 2,4 mm d'épaisseur comportant chacun 31 thermocouples (Melcor Pinco 4531-05) et soudées face à face. La nature des thermocouples limite la température maximale à 380 K. Sur les deux autres faces sont soudés deux supports cylindriques en cuivre de faible épaisseur de diamètre intérieur 6 mm. La sensibilité est de 0,2 à 1  $\mu\text{W}$  suivant le type d'expériences réalisées. Ce capteur est installé dans un appareillage Mettler TA 2000 B pouvant fonctionner de 100 à 800 K et placé sous balayage d'argon (5 l  $\text{h}^{-1}$ ). Par rapport au capteur plan habituellement utilisé, le capteur tridimensionnel présente un certain nombre d'avantages

- sensibilité importante: (à titre comparatif, le capteur plan standard a une sensibilité de 3 à 10  $\mu\text{W}$ ). Par suite, l'utilisation de vitesse de chauffe élevée n'est plus nécessaire. En général, une vitesse de 1  $\text{K min}^{-1}$  est employée.
- volume d'échantillon de l'ordre de 120  $\mu\text{l}$ . Des creusets en acier Ni-Cr (Mettler ME 29990) sont utilisés pour les poudres. Pour les matériaux massifs, un cylindre de diamètre 5,5 mm et de 6 mm de hauteur peut être placé directement dans le porte-creuset.
- possibilité de mesure sur des liquides ayant une tension de vapeur élevée puisque les creusets sont étanches jusqu'à une pression interne de  $10^6$  Pa.

### Signal. Exploitation

Chaque expérience se déroulant en programmation linéaire de température, le signal calorimétrique obtenu est envoyé sur un voltmètre numérique Keithley 199. L'acquisition s'effectue à raison d'une donnée toutes les 10 secondes. Un ordinateur (Inetech 286) contrôle et exécute chaque expérience: température initiale, finale, vitesse de chauffe et de refroidissement. Chaque essai est ensuite retraité "off line" sur un ordinateur HP 9816 (série 200) à l'aide de programmes spécifiques mis au point au laboratoire.

La conversion du signal calorimétrique en capacité calorifique s'effectue comme suit: l'équation représentant les évolutions de la puissance différentielle  $W = K\Delta = \phi_1 - \phi_2$  peut s'écrire

$$K\Delta = (C_1 - C_2) \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

avec  $K$  sensibilité calorimétrique;  $C_1$ , chaleur spécifique creuset + produit;  $C_2$ , chaleur spécifique creuset + référence;  $dT/dt$ , vitesse de chauffe en  $K s^{-1}$ ;  $\Delta$ , signal calorimétrique.

Le creuset produit étant constitué d'une masse  $m_A$  d'un matériau de capacité calorifique  $C_A$  contenant le produit de masse  $mp$  et de capacité calorifique  $C_p$

$$C_1 = m_A C_A + mp C_p \quad (2)$$

Toute détermination de la capacité calorifique nécessite un essai à blanc: la référence étant inchangée mais la nacelle produit est alors vide (masse  $m_0$ ), la vitesse de chauffe étant inchangée. Si on appelle  $\Delta_0$  le signal correspondant à cet essai et par soustraction, nous obtenons

$$K\Delta / \frac{dT}{dt} - K\Delta_0 / \frac{dT}{dt} = (m_A - m_0) C_A + mp C_p \quad (3)$$

La résolution de cette équation conduit à  $C_p$  puisque tous les autres paramètres sont connus.

### Etalonnage

Il est réalisé en température et enthalpie à l'aide de la fusion de métaux ou de corps de haute pureté dont les données sont rassemblées dans le Tableau 1. Elles couvrent le domaine de température 170–370 K. La précision sur la mesure de température est de  $\pm 1\%$ . L'évolution de la sensibilité calorimétrique  $K$  en fonction de la température est de la forme

$$K = AT^2 + BT + C \quad (4)$$

avec  $A = 5,326 \times 10^{-6}$ ,  $B = -3,442 \times 10^{-3}$ ,  $C = 0,7364$ . La fonction de calibrage est intégrée dans le programme de calcul des capacités calorifiques.

TABLEAU 1

Données thermodynamiques des étalons utilisés

	$T_f$ (K)	$\Delta H_f$ (J mol <sup>-1</sup> )	Réf.
Toluène	178,15	6633	6
Mercure	234,30	2301	7
H <sub>2</sub> O	273,15	6011	8
Gallium	302,90	5587	9
Naphtalène	353,40	19040	10

*Matériaux*

Trois matériaux distincts ont été employés

- aluminium en échantillon massif (Aldrich 99,999%),
- acide benzoïque fourni par le N.B.S.,
- alumine  $\alpha$  calcinée (Aldrich 99 + %) en poudre.

Pour tous les essais, les creusets en acier Ni-Cr ont été utilisés.

## RÉSULTATS

Pour les trois matériaux, les mesures ont été conduites à une vitesse de chauffe de 1 K min<sup>-1</sup>, la détermination de la capacité calorifique s'effectuant tous les 5 K. Pour chaque essai, un essai à blanc est réalisé sur le même domaine de température.

Sur l'ensemble des résultats expérimentaux, un ajustement polynomial selon la méthode des moindres carrés est effectué, un polynôme de la forme  $C_p = aT^2 + bT + C$  étant utilisé.

Les valeurs lissées sont ensuite comparées à celle de la littérature et l'écart relatif est calculé.

 *$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Les valeurs expérimentales de la capacité calorifique de l'alumine  $\alpha$  sont données dans le Tableau 2, les valeurs lissées et l'écart  $\Delta$  par rapport à la littérature dans le Tableau 3. Nous avons représentés Fig. 1 l'écart  $\Delta$  en fonction de la température.

De 200 à 370 K l'écart est inférieur à  $\pm 1\%$ . Il augmente de 200 à 170 K pour atteindre 2% à cette valeur.

L'écart moyen calculé sur l'ensemble des valeurs est de +0,15% sur tout le domaine.

*Aluminium*

Les valeurs expérimentales sont données dans le Tableau 4, les valeurs lissées et l'écart  $\Delta$  dans le Tableau 5. L'écart  $\Delta$  en fonction de la température

TABLEAU 2

$\text{Al}_2\text{O}_3$ —valeurs expérimentales de la capacité calorifique m. échantillon: 207,43 mg M = 101,96

Série n° 1		Série n° 2		Série n° 3		Série n° 4	
$T$ (K)	$C_p$ ( $\text{J mol}^{-1}$ $\text{K}^{-1}$ )						
240	64,11	285	75,82	290	78,06	170	39,19
245	65,00	290	77,67	295	78,29	175	41,15
250	66,54	295	78,21	300	79,17	180	43,85
255	68,16	300	78,38	305	81,01	185	46,65
260	69,20	305	79,55	310	82,12	190	48,25
265	69,89	310	80,81	315	82,05	195	50,17
270	71,39	315	81,05	320	83,62	200	52,76
275	72,86	320	82,09			205	54,58
280	73,19	325	83,84			210	55,81
285	74,60	330	85,17			215	58,01
290	76,25	335	85,25			220	60,21
295	77,09	340	86,62			225	60,39
300	77,81	345	88,06			230	61,37
305	79,33	350	88,64			235	64,00
310	80,73	355	89,32			240	65,38
315	81,07	360	91,03			245	66,40
320	82,20	365	92,59			250	67,79
325	84,03	370	92,68				
330	85,22						
335	85,55						
340	89,97						

est représentée Fig. 2. Une évolution analogue à celle de l'alumine est observée. Néanmoins, les écarts sont plus importants surtout avec les valeurs données par Giauque et Meads [12]. Sur l'ensemble du domaine 170–370 K l'écart est de l'ordre de  $\pm 2\%$ .

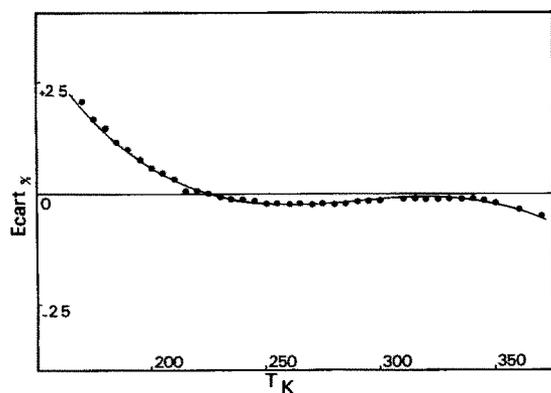


Fig. 1. Alumine: écarts entre valeurs lissées et valeurs de la littérature [11].

TABLEAU 3

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—valeurs calculées comparées à celles de la littérature

<i>T</i> (K)	<i>C<sub>p</sub></i> exp. lissé (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	<i>C<sub>p</sub></i> littérature [11] (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Ecart Δ (%)
170	40,75	39,94	+ 2,1
175	42,61	41,88	+ 1,7
180	44,44	43,79	+ 1,5
185	46,24	45,68	+ 1,2
190	48,01	47,53	+ 1,0
195	49,75	49,35	+ 0,8
200	51,46	51,14	+ 0,6
205	53,14	52,89	+ 0,5
210	54,79	54,60	+ 0,35
215	56,41	56,38	+ 0,05
220	58,00	57,92	+ 0,1
225	59,56	59,53	+ 0,05
230	61,08	61,10	- 0,05
235	62,58	62,63	- 0,1
240	64,05	64,13	- 0,1
245	65,49	65,59	- 0,15
250	66,89	67,01	- 0,2
255	68,27	68,40	- 0,2
260	69,62	69,76	- 0,2
265	70,93	71,08	- 0,2
270	72,22	72,37	- 0,2
275	73,48	73,62	- 0,2
280	74,70	74,84	- 0,2
285	75,90	76,03	- 0,2
290	77,06	77,19	- 0,15
295	78,20	78,31	- 0,15
300	79,30	79,41	- 0,15
305	80,38	80,00	+ 0,5
310	81,42	81,51	- 0,1
315	82,44	82,52	- 0,1
320	83,42	83,50	- 0,1
325	84,38	84,46	- 0,1
330	85,30	85,39	- 0,1
335	86,19	86,29	- 0,1
340	87,06	87,18	- 0,1
345	87,89	88,04	- 0,15
350	88,69	88,88	- 0,2
360	90,21	90,52	- 0,35
370	91,60	92,06	- 0,5

En comparant aux valeurs plus récentes de Downie et Martin [13] l'écart est fortement réduit au-delà de 200 K. Pour  $T < 200$  K il augmente pour atteindre 2,8% à 170 K. Les écarts moyens Δ sont donnés ci-après

Δ = 1,2% de 170 à 370 K (réf. 12)

Δ = -0,01% de 170 à 300 K (réf. 13)



TABLEAU 5

Aluminium—valeurs calculées comparées à celles de la littérature

$T$ (K)	$C_p$ exp. lissé ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	$C_p$ littérature [12] ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	Ecart $\Delta$ (%)
170	20,35	19,98	+1,85
180	20,73	20,59	+0,7
190	21,09	21,11	-0,1
200	21,44	21,58	-0,65
210	21,77	21,97	-0,9
220	22,08	22,34	-1,15
230	22,37	22,67	-1,3
240	22,65	22,97	-1,4
245	22,78	23,13	-1,5
250	22,91	23,25	-1,45
260	23,15	23,51	-1,5
270	23,38	23,75	-1,55
280	23,59	23,97	-1,6
290	23,78	24,18	-1,65
300	23,96	24,38	-1,7
310	24,12	24,59	-1,9
320	24,26	24,72	-1,85
330	24,39	24,84	-1,8
340	24,50	24,88	-1,5
350	24,59	25,01	-1,7
360	24,66	25,13	-1,9
370	24,72	25,26	-2,1

*Acide benzoïque*

Les valeurs expérimentales sont données dans le Tableau 6, les valeurs lissées et l'écart  $\Delta$  dans le Tableau 7. L'évolution de  $\Delta$  en fonction de la

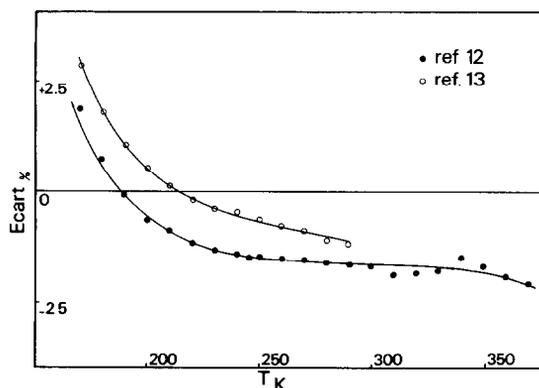


Fig. 2. Aluminium: écarts entre valeurs lissées et valeurs de la littérature [12,13].

TABLEAU 6

Acide benzoïque—valeurs expérimentales de la capacité calorifique m. échantillon: 90,67 mg  
M = 122,1

Série n° 1		Série n° 2		Série n° 3		Série n° 4	
$T$ (K)	$C_p$ ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	$T$ (K)	$C_p$ ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	$T$ (K)	$C_p$ ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	$T$ (K)	$C_p$ ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
240	118,55	285	138,47	170	87,87	215	110,02
245	119,95	290	142,72	175	90,11	220	113,47
250	123,03	295	144,63	180	94,08	225	114,44
255	125,97	300	145,88	185	97,67	230	115,76
260	127,19	305	149,16	190	99,62	235	118,35
265	128,09	310	152,08	195	102,06	240	120,63
270	130,79	315	152,88	200	105,57	245	121,55
275	133,38	320	154,75	205	107,75	250	123,87
280	133,84	325	158,32	210	108,88	255	126,45
285	136,48	330	159,72	215	111,65	260	128,10
290	139,86	335	161,28	220	114,63	265	129,22
295	140,94	340	165,32	225	115,74	270	131,97
300	142,29	345	168,59	230	117,14	275	134,79
305	146,00	350	170,20	235	119,98	280	135,44
310	148,95	355	171,90	240	123,42	285	138,33
315	149,64	360	175,57	245	125,38	290	141,62
320	151,95	365	179,26	250	126,15	295	143,16
325	155,71	370	179,91			300	144,57
330	158,20					305	148,03
335	159,25					310	151,46
340	162,45					315	153,21
						320	156,19

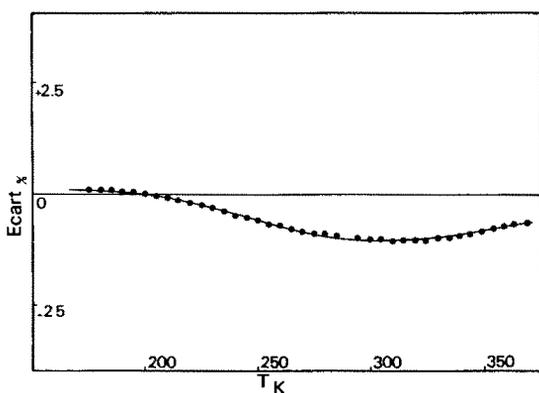


Fig. 3. Acide benzoïque: écarts entre valeurs lissées et valeurs de la littérature [14].

TABLEAU 7

Acide benzoïque—valeurs calculées comparées à celles de la littérature

$T$ (K)	$C_p$ exp. lissé ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$C_p$ littérature [14] ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	Ecart $\Delta$ (%)
170	90,79	90,00	+0,9
175	92,78	92,69	+0,1
180	94,78	94,70	+0,1
185	96,79	96,72	+0,1
190	98,81	98,75	+0,05
195	100,84	100,80	+0,05
200	102,89	102,89	0
205	104,94	104,99	-0,05
210	107,01	107,11	-0,1
215	109,09	109,25	-0,15
220	111,18	111,40	-0,2
225	113,28	113,58	-0,25
230	115,39	115,78	-0,3
235	117,51	117,99	-0,4
240	119,64	120,22	-0,5
245	121,79	122,46	-0,55
250	123,95	124,71	-0,6
255	126,11	126,97	-0,7
260	128,29	129,24	-0,7
265	130,48	131,52	-0,8
270	132,68	133,81	-0,85
275	134,89	136,10	-0,9
280	137,11	138,40	-0,9
285	139,35	140,71	-0,95
295	143,85	145,35	-1,0
300	146,11	147,66	-1,05
305	148,39	149,88	-1,0
310	150,68	152,30	-1,05
315	152,98	154,63	-1,05
320	155,29	156,96	-1,05
325	157,62	159,28	-1,05
330	159,95	161,60	-1,0
335	162,30	163,91	-1,0
340	164,65	166,22	-0,95
345	167,02	168,53	-0,9
350	169,40	170,84	-0,85
355	171,79	173,17	-0,8
360	174,19	175,52	-0,75
365	176,60	177,90	-0,7
370	179,02	180,34	-0,7

température est représentée Fig. 3. Un très bon accord avec les valeurs de la littérature [14] est obtenu puisque de 170 à 370 K l'écart n'excède pas  $\pm 1\%$ . L'écart moyen  $\Delta$  est de  $-0,55\%$ .

## CONCLUSION ET DISCUSSION

Ce travail a permis de tester les performances d'un appareillage Mettler TA 2000 B équipé d'un capteur tridimensionnel de haute sensibilité pour la détermination des capacités calorifiques de trois matériaux de caractéristiques très différentes.

La reproductibilité des essais est de l'ordre de 1%. Sur le domaine 170–370 K l'écart avec les valeurs de la littérature est en général inférieur à 2%. Pour  $T < 200$  K, l'écart augmente lorsque  $T$  s'abaisse. Ceci peut être attribué au type de calibrage utilisé. En effet, il est habituel de calibrer l'appareillage en utilisant un étalon de capacité calorifique tel que l'alumine ou l'acide benzoïque. Pour notre part, un étalonnage utilisant l'enthalpie de fusion de corps purs a été réalisé. Le toluène dont la fusion se situe à 178,15 K constitue le dernier étalon à basse température. Une valeur de l'enthalpie de fusion inférieure de 1 à 2% à celle de notre échantillon suffit pour expliquer l'écart croissant observé entre nos valeurs et celles de la littérature en-dessous de 200 K.

Compte-tenu de l'intérêt de la méthode, de sa rapidité (une détermination dure environ 3 h) et de sa facilité de mise en oeuvre, son développement va être poursuivi suivant deux aspects distincts

- élargir le domaine de mesure de 100 à 370 K,
- abaisser l'écart entre valeurs mesurées et celles de la littérature à 1%, ce qui constituera la limite raisonnable de la méthode.

Pour cela un étalon dont la fusion se situe vers 100 K s'avère indispensable, ce qui pour l'instant reste problématique. Un étalonnage par effet Joule constituerait une solution élégante à tous ces problèmes mais sa réalisation est délicate en raison de la faible dimension des porteéchantillons. Néanmoins, un capteur incluant ce dispositif est en cours de développement au laboratoire.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 U. Gaur, A. Mehta et B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.*, 13 (1978) 71–84.
- 2 Mettler Application. Information TA 2000 No. 5.
- 3 S.C. Mraw et D.F. Naas, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 567–584.
- 4 P. Claudy, J.M. Létoffé et J. Bousquet, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, 10–11 mai 1979, Marseille, France.
- 5 P. Claudy, J.M. Létoffé, A. Bayol et M.C. Bonnet, *Thermochim. Acta*, TCA 08375.
- 6 M. Diot, Thèse, Université de Lyon, No. 200, 1973.
- 7 J.E. Callanan, K.M. McDermott et E.F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.*, 22 (1990) 225–230.
- 8 Techniques de l'Ingénieur, Vol. K2 "constantes", 1967.
- 9 I. Barin et O. Knake, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, 1973.
- 10 J.E. Connett, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, 10–11 mai 1979, Marseille, France.

- 11 G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey et D.C. Ginnings, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 57(2) (1956) 67–82.
- 12 W.F. Giaque and P.F. Meads, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1897–1901.
- 13 D.B. Downie et J.F. Martin, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 779–786.
- 14 G.T. Furukawa, R.E. McCoskey et G.J. King, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 47(4) (1951) 256–261.