

DÉTERMINATION DE LA PURETÉ PAR ANALYSE THERMOMÉTRIQUE : ÉTUDE CRITIQUE DE LA MÉTHODE DE SKAU

ZÉINY CISSE, PAUL CLECHET

*Centre de Chimie Analytique Université Claude Bernard (Lyon), 43, boulevard du 11-Novembre 1918,
69-Villeurbanne (France)*

MAURICE COTEN, JACQUES DELAFONTAINE ET HENRI TACHOIRE*

Centre de Microcalorimétrie et de Thermochimie, 26, rue du 141^{er}RIA, 13-Marseille (France)
(Reçu le 20 octobre 1970)

ABSTRACT

The authors present experimental arrangements allowing the thermometric analysis of the degree of purity for samples with a small mass by the Skau method. They discuss the influence of different factors such as thermic troublesome exchanges and the speed of the rise in temperature on the reproducibility of the results. They review the various corrections which can be made to the measurement of the areas necessary for the analysis of temperature *vs.* time curve to improve their accuracy. They study their influence on the analysis of temperature *vs.* time curves and arrive at conclusions on their respective importance and the advantage of the systematic application of one of them. In such conditions which accompany the experiment and its analysis, the method has a relative accuracy of 10 to 15% on the impurity if a minimum of three analyses are done on each sample.

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent des dispositifs expérimentaux permettant l'analyse thermométrique du degré de pureté d'échantillons de faible masse par la méthode de Skau. Ils discutent de l'influence de différents facteurs tels que les échanges thermiques parasites ou la vitesse d'élévation de température de l'enceinte, sur la reproductibilité des résultats. Ils envisagent les diverses corrections pouvant être apportées à la mesure des surfaces nécessaire à l'exploitation des courbes pour renforcer la rigueur de celle-ci. Ils étudient leur influence sur l'exploitation de la méthode et concluent sur leur importance respective et les avantages que présente l'application systématique de l'une d'entre elles. Dans de telles conditions opératoires et d'exploitation, la méthode est capable d'une exactitude relative de l'ordre de 10 à 15% sur le taux d'impureté si l'on effectue au minimum 3 analyses sur chaque échantillon.

*Adresse actuelle : Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13-Marseille (3^e) (France).

INTRODUCTION

L'amélioration continue de la précision et de l'exactitude des mesures physico-chimiques exige l'emploi de substances dont le degré de pureté élevé doit être sévèrement contrôlé.

Par leur champ d'application très vaste, leur caractère analytique global (et non spécifique) et la qualité de leurs résultats, les méthodes thermométriques d'analyse ont acquis une place indiscutée dans le domaine de la détermination de la pureté.

Les quantités de substance disponibles pour une expérimentation étant parfois peu importantes, l'intérêt que présentent les techniques d'analyse qui nécessitent des échantillons de faible masse est évident. L'étude dont nous rendons compte a été conduite en parallèle par deux laboratoires, à Lyon et à Marseille : elle a pour objet de préciser les limites d'utilisation et le degré de reproductibilité d'une méthode de semi-micromesure baptisée « méthode de Skau »^{1-4,6}. Très proche, par son principe, de l'analyse thermique différentielle, la technique utilisée met en œuvre un dispositif de construction et d'emploi simples.

PRINCIPE

Les méthodes d'analyse thermométrique sont fondées sur le traitement du graphe représentant le changement d'état solide-liquide de l'échantillon étudié¹⁻⁶.

Soit N_2^0 la fraction molaire des impuretés dans l'échantillon, N_2 la fraction molaire de ces impuretés dans la phase liquide à la température d'équilibre T , r la fraction de substance cristallisée à cette température (rapport de la quantité de substance cristallisée à la quantité totale de substance). Si l'on admet que les impuretés présentes sont solubles dans la phase liquide, insolubles dans la phase solide et qu'elles forment dans la phase liquide une solution idéale avec le constituant principal, on peut écrire la relation :

$$N_2 = N_2^0/(1-r) \quad (1)$$

Si N_1 représente la fraction molaire du constituant principal dans la phase liquide à la température d'équilibre T et ΔH_{F_0} la chaleur de fusion de ce constituant à sa température de fusion T_{F_0} , on montre, de façon simple, que

$$-\log N_1 = \frac{\Delta H_{F_0}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F_0}} \right) = -\log (1 - N_2) \quad (2)$$

Comme N_2 est petit, $-\log (1 - N_2)$ est peu différent de N_2 et

$$N_2 = \frac{\Delta H_{F_0}}{R T_{F_0}^2} (T_{F_0} - T) = A(T_{F_0} - T) \quad (3)$$

La combinaison des relations (1) et (3) fournit la relation (4) dans laquelle A représente la constante cryoscopique du constituant principal

$$T = T_{F_0} - \frac{N_2^0}{A} \frac{1}{1-r} \quad (4)$$

La connaissance de couples de valeurs (T, r) permet d'atteindre N_2^0 de deux façons :

(a) A partir de deux couples T_1, r_1 et T_2, r_2

$$N_2^0 = A \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{1-r_1} - \frac{1}{1-r_2}} \quad (5)$$

(b) A partir du graphe représentant la température d'équilibre T en fonction du rapport $1/(1-r)$. La pente de la droite obtenue ($-N_2^0/A$) permet de calculer N_2^0 si A est connue. Lorsque $1/(1-r)=0$ et $1/(1-r)=1$, on a respectivement $T=T_{F_0}$ et $T=T_F$, température de fin de fusion de l'échantillon analysé.

La détermination de la fraction r de produit cristallisé à la température d'équilibre T constitue donc le problème principal de l'analyse thermométrique : la méthode choisie pour cette évaluation dépend de l'appareillage utilisé.

Dans la méthode de Skau, l'échantillon (200 mg de substance, environ) est placé dans une enceinte soumise à une élévation linéaire de la température en fonction du temps. La Fig. 1 donne l'allure de la courbe de fusion correspondante; θ représente la température de l'enceinte à l'instant Z (point courant) : la fusion « commence » à l'instant Z_1 , elle est terminée à l'instant Z_F .

La fraction $(1-r)$ de produit fondu à l'instant Z est évidemment proportionnelle à la quantité de chaleur reçue par l'échantillon entre les instants Z_1 et Z . Si l'on admet que cette quantité de chaleur ne sert qu'à faire fondre l'échantillon, on peut écrire, avec Mathieu⁶, que la fraction $(1-r)$ est donnée par le rapport :

$$(1-r) = \frac{\text{quantité de chaleur reçue entre les instants } Z_1 \text{ et } Z}{\text{quantité totale de chaleur reçue entre les instants } Z_1 \text{ et } Z_F}$$

$(1-r)$ est donc représenté par le rapport des aires hachurées sur la Fig. 1

$$(1-r) = \frac{\int_{Z_1}^Z (\theta - T) dZ}{\int_{Z_1}^{Z_F} (\theta - T) dZ} \quad (6)$$

Une croissance linéaire de la température n'est pas indispensable à l'application de cette méthode : elle facilite considérablement l'exploitation des données et permet d'introduire les corrections que nous envisagerons ultérieurement.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'échantillon analysé est contenu dans les ampoules classiques^{1,6}, scellées (sous vide ou non) pour éviter tout risque de contamination ou d'oxydation.

Mis au point séparément à Marseille et à Lyon (excepté pour la partie électronique qui est commune), les dispositifs expérimentaux sont très voisins.

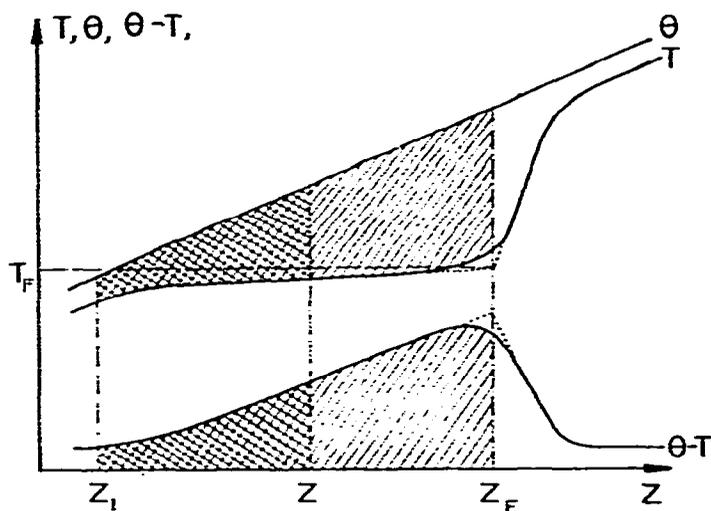


Fig. 1. Principe de l'exploitation classique des courbes par la méthode de Skau.

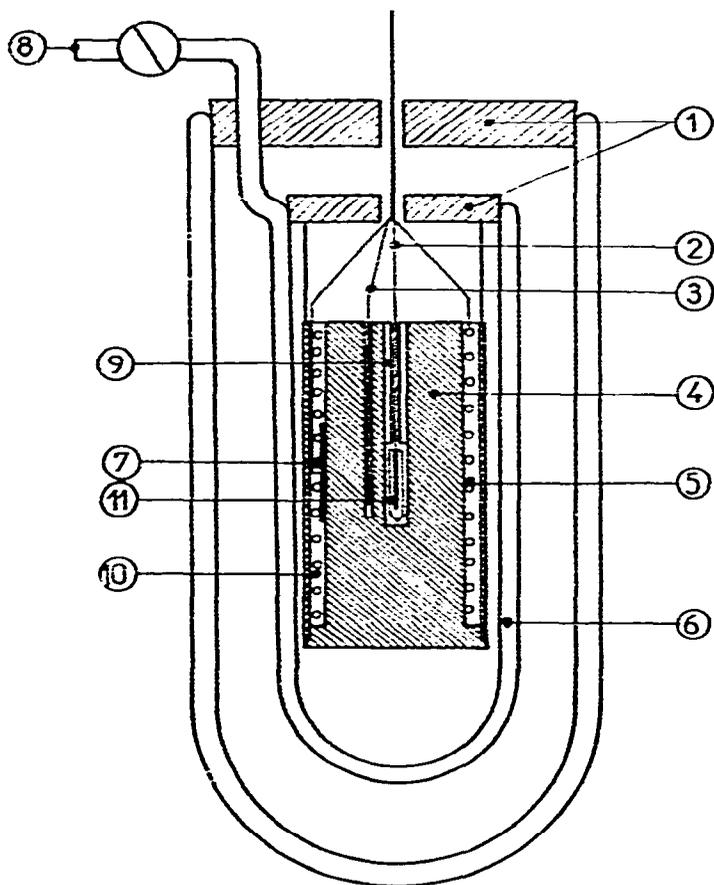


Fig. 2. Appareil du Centre de Microcalorimétrie et de Thermochemie (-180 à $+50^\circ\text{C}$). 1, bouchons isolants; 2, thermocouple C_1 ; 3, thermocouple C_2 ; 4, enceinte d'aluminium; 5, résistance chauffante; 6, vase de Dewar à vide réglable; 7, sonde de platine; 8, vers la pompe à vide; 9, bouchon en aluminium; 10, araldite; 11, appareil contenant l'échantillon.

Appareil du Centre de Microcalorimétrie et de Thermochimie de Marseille⁷

Dans le domaine de température (-180 à $+50^{\circ}\text{C}$), on utilise une enceinte constituée par un bloc en aluminium, de 80 mm de diamètre et 200 mm de longueur, percé d'un puits central de 10 mm de diamètre (Fig. 2).

Suspendue par les fils du thermocouple C_1 , l'ampoule contenant l'échantillon est placée au centre du puits. Entre le thermocouple et l'ampoule, le contact thermique est assuré par une substance non volatile à point de fusion convenable. Un bouchon en aluminium réduit la hauteur du puits central et évite les mouvements de convection de l'air.

Un deuxième thermocouple C_2 , placé dans le bloc d'aluminium, permet de repérer la température θ de l'enceinte. Les soudures C_1 et C_2 se trouvent dans un même plan horizontal.

Le bloc est entouré par une résistance chauffante ($60\ \Omega$) à spires jointives. Une sonde de platine placée entre la surface du bloc et le cordon chauffant (sonde de surface CORECI) assure le repérage de la température nécessaire à la program-

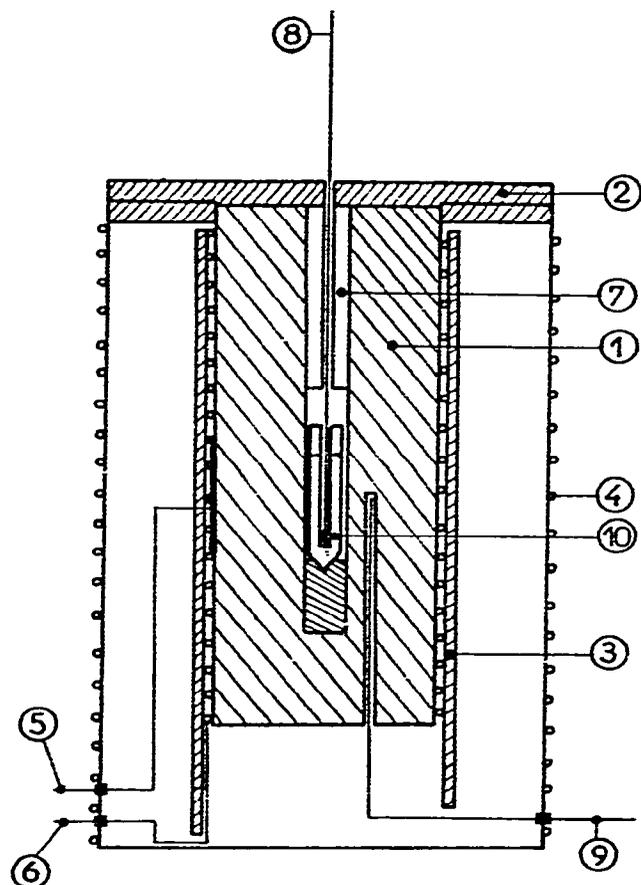


Fig. 3. Appareil du Centre de Microcalorimétrie et de Thermochimie ($+20$ à $+250^{\circ}\text{C}$). 1, cylindre de laiton; 2, couvercles isolants; 3, enveloppe d'amiante; 4, serpentin de refroidissement; 5, sonde de platine; 6, résistance chauffante; 7, bouchon; 8, thermocouple C_1 ; 9, thermocouple C_2 ; 10, ampoule contenant l'échantillon.

mation. Résistance de chauffage et sonde se trouvent au sein d'une résine (Araldite, \overline{C} -Y 205 et 208) qui évite la condensation à basse température. L'ensemble est suspendu dans un vase à double paroi, à vide contrôlé, plongé dans un bac d'azote liquide.

Dans le domaine de température (+20 à +250°C), l'enceinte utilisée est en laiton (diamètre : 40 mm); elle est placée dans une cuve métallique fermée par des couvercles d'amiante. Un serpentín, parcouru par un liquide de refroidissement, permet de créer les fuites thermiques nécessaires au bon fonctionnement de la programmation de température (Fig. 3).

Appareil du Centre de Chimie Analytique de Lyon

L'enceinte, d'un diamètre extérieur de 60 mm et d'une hauteur totale de 170 mm, est constituée par deux cylindres coaxiaux vissés à la base. Entre ces deux cylindres, est logée une résistance chauffante de 300 Ω . L'ensemble est suspendu dans un vase en « Pyrex » par des tubes en « Teflon » contenant les conducteurs de la résistance chauffante et ceux de la sonde de platine utilisée dans la programmation : ce montage est très voisin de celui qui a été réalisé par l'un des auteurs⁸ pour l'étalonnage de thermocouples. L'ensemble est plongé dans un bain convenable (azote liquide, neige carbonique, mélange eau-glace, ...) (Fig. 4).

Non inductif, le bobinage de la résistance de chauffage est tel que la paroi intérieure de l'enceinte constitue une surface isotherme : les spires du bobinage sont donc resserrées aux extrémités.

Pour repérer la température θ de la paroi intérieure du cylindre central, un thermocouple, C_2 , est logé dans une saignée pratiquée sur un tube de cuivre mince (1 mm d'épaisseur) coulissant à frottements doux dans l'enceinte.

Un bouchon en « Teflon » ferme l'orifice supérieur du cylindre, il est traversé par les conducteurs du thermocouple C_1 : un tube de verre étiré permet de réaliser le centrage de l'ampoule contenant l'échantillon.

Programmation de la température

Les deux dispositifs décrits utilisent le même programmeur de température (Fig. 5).

La tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone dont les bras sont constitués par la sonde de platine, une résistance R (variable entre 0 et 100 Ω) et deux résistances de 100 Ω est amplifiée par un amplificateur opérationnel (Analog Devices). Cette tension amplifiée commande un déclencheur de thyatron placé en série avec la résistance chauffante de l'enceinte.

Un moteur M dont la vitesse est contrôlée à l'aide d'un potentiomètre fait croître la résistance R (potentiomètre Helipot Beckman, 10 tours), ce qui déséquilibre le pont; l'équilibre est rétabli par le chauffage de l'enceinte déclenché par le thyatron. Le taux d'élévation de la température peut ainsi être choisi dans l'intervalle (0,1–3°C/min). Des résistances additionnelles placées dans le pont d'entrée (27 et 90 Ω) permettent de travailler soit dans la gamme (–180 à +50°C) soit dans la gamme (+20 à +250°C).

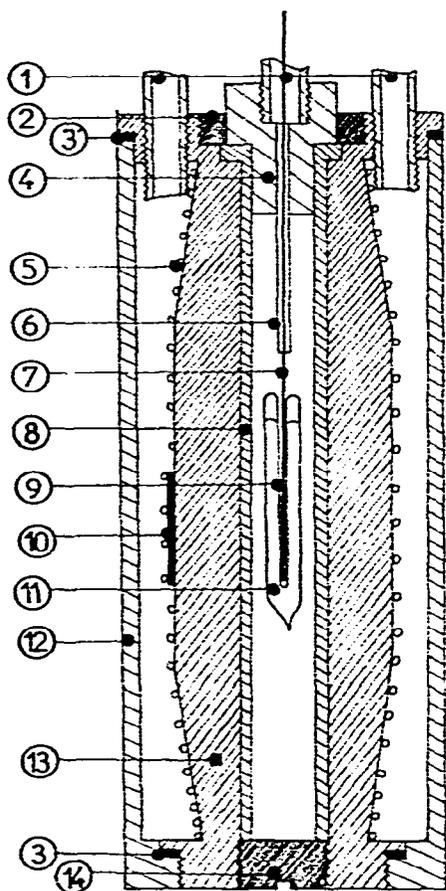


Fig. 4. Appareil du Centre de Chimie Analytique. 1, tube en « Teflon » servant à la suspension du système et au passage du thermocouple C_1 , des conducteurs de la sonde de platine et de la résistance chauffante; 2, anneau fileté en cuivre permettant le démontage du cylindre coulissant intérieur; 3, joints d'étanchéité en « Teflon »; 4, bouchon en « Teflon »; 5, résistance chauffante; 6, tube mince en verre assurant le centrage de l'ampoule; 7, thermocouple C_1 ; 8, cylindre coulissant en cuivre dans lequel est pratiquée une saignée contenant le thermocouple C_2 ; 9, canal de l'ampoule; 10, sonde de platine; 11, ampoule (son accrochage au fil du thermocouple C_1 est assuré en coinçant celui-ci dans le canal par un débris de liège); 12, cylindre en laiton; 13, enceinte en cuivre; 14, bouchon fileté en cuivre.

Repérage de la température

Les thermocouples utilisés sont des couples chromel-alumel (Centre de Microcalorimétrie et de Thermochimie) ou des couples cuivre-constantan (Centre de Chimie Analytique). Leur pouvoir thermo-électrique est de même ordre ($40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$). Plus fidèles, les couples cuivre-constantan sont préférables si l'on désire déterminer, outre N_2^0 , T_F et T_{F_0} : dans ce cas, un repérage exact de la température est en effet nécessaire.

La détection des forces électromotrices thermo-électriques est réalisée à l'aide d'un potentiomètre de la classe du Stabaumatic (Tinsley), du K5 (Leeds et Northrup) ou du microstep (Cambridge). Les lectures sont faites à $1 \mu\text{V}$ ou $0,1 \mu\text{V}$. On mesure alternativement les forces électromotrices fournies par les thermocouples C_1 et C_2 .

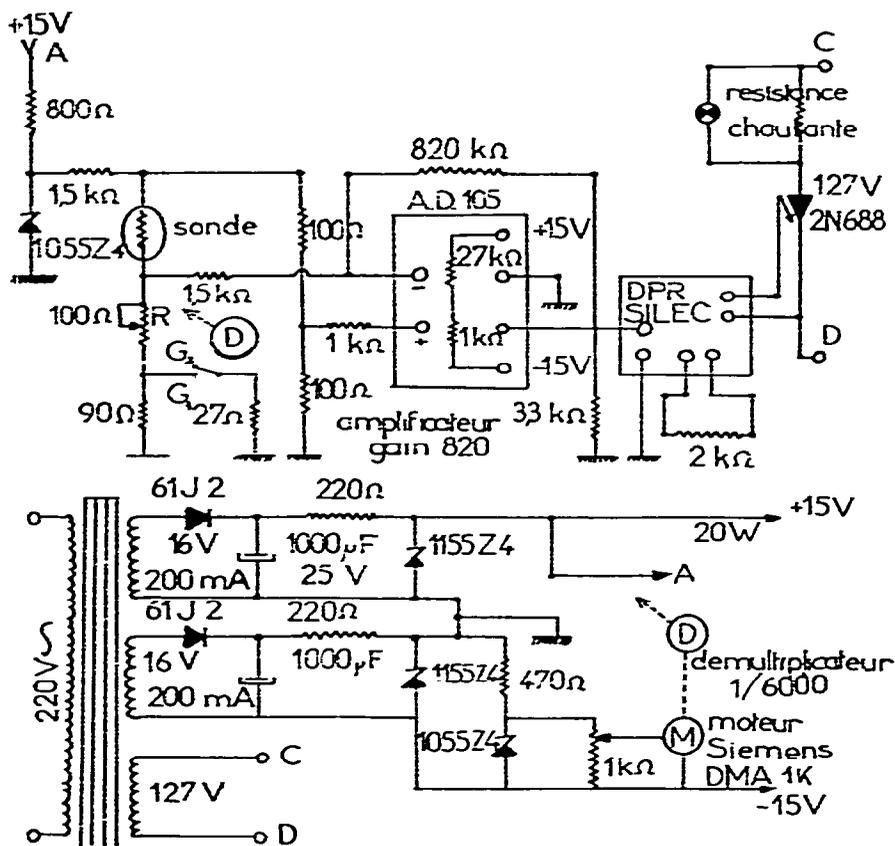


Fig. 5. Schéma de la programmation de température.

La mesure de la force électromotrice fournie par le couple C_2 peut être remplacée par la mesure de la force électromotrice résultant de la mise en opposition des couples C_1 et C_2 : on obtient, dans ce cas, un signal proportionnel à la différence de température ($\theta - T$). L'emploi d'un enregistreur à deux voies de mesure permet d'enregistrer simultanément θ et ($\theta - T$) ; c'est ce qui a été fait par l'un des laboratoires : la Fig. 1 met en parallèle les graphes correspondant à chacune des techniques employées.

MODE OPÉRATOIRE

Dans le cas où la substance est solide à la température ordinaire, l'échantillon est préalablement pulvérisé puis fondu dans l'ampoule afin d'obtenir une prise d'essai homogène.

L'ampoule² contenant l'échantillon mise en place, on amène le four à une température inférieure de 20 degrés environ à la température de fusion T_{F_0} de la substance analysée : ce réglage est obtenu par l'intermédiaire de la résistance variable R , le moteur d'entraînement M étant à l'arrêt. La température désirée étant obtenue, les dispositifs enregistreurs (θ , T ou θ , $\theta - T$) et la programmation de température sont mis en fonctionnement.

INTERPRÉTATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

L'exploitation des graphes obtenus est fondée sur les deux hypothèses suivantes :

(a) le flux de chaleur reçu par l'échantillon est, à chaque instant, proportionnel à la différence de température ($\theta - T$);

(b) la quantité de chaleur reçue sert uniquement à faire fondre la substance analysée.

Ces bases de travail introduisent des erreurs car elles ne font pas intervenir :

(1) les échanges thermiques parasites (conduction, convection);

(2) la quantité de chaleur qui a servi à élever la température de l'échantillon durant sa fusion;

(3) la quantité de substance déjà fondue à l'instant Z_1 choisi comme « début » de la fusion.

D'autre part, utilisant une méthode dynamique, on peut craindre que la vitesse de chauffage de l'enceinte ait une influence sur la réalisation de l'équilibre entre les deux phases en présence, donc sur l'exactitude de la température T correspondante et de la fraction molaire N_2^0 calculée.

L'existence de toutes ces sources d'erreur rend nécessaire l'étude de leur influence respective sur le résultat d'une analyse. Ce travail est possible car des corrections peuvent être apportées qui correspondent à chacun des effets parasites cités.

Correction tenant compte des échanges parasites de chaleur

Cette correction a déjà été envisagée par Lyashkevich⁴. Si l'échantillon ne subissait pas de changement d'état, la droite IM (Fig. 6) représenterait son élévation de température. La quantité totale de chaleur exigée par la fusion de la substance est donc représentée par l'aire $IMKL$, comme elle est aussi représentée par l'aire $IBDKL$, on doit avoir, compte tenu de ce que l'aire $IEKL$ est commune aux deux précédentes, l'égalité:

$$\text{aire } IBDE = \text{aire } KEM \quad (7)$$

Si les effets parasites sont négligeables, cette égalité doit être vérifiée : si elle ne l'est pas, la correction consiste à remplacer la droite BD par une droite $B'D'$, parallèle, telle que :

$$\text{aire } IB'D'E = \text{aire } KEM$$

Sur le graphe donnant ($\theta - T$), cette correction est effectuée en rendant égales les aires $ib'd'e$ et kem .

En fait, la droite IM représenterait l'élévation de la température de l'échantillon s'il ne fondait pas; l'aire $IB'C'G$ est proportionnelle à la quantité de chaleur nécessaire à l'élévation de la température de celui-ci de l'instant Z_1 à l'instant Z_F . Pour obtenir l'aire réellement proportionnelle à la quantité de chaleur exigée par la fusion entre ces deux instants, il convient donc de retrancher l'aire $IB'C'G$ de l'aire $IB'D'KL$. Par conséquent, la première correction (substitution de $B'D'$ à BD) doit être, en réalité, fondée sur l'égalité des aires KEM et $GC'D'E$.

mesure des aires est donc bien $u\omega$. On vérifie expérimentalement que les droites $u\omega$ et $b'd'$ sont confondues; les aires kem et $gc'd'e$ définies à partir de $u\omega$ sont en effet égales à 0,5 % près, ordre de grandeur de l'erreur commise sur la mesure des aires par planimétrie.

Cependant, il paraît prudent d'effectuer toujours une telle vérification par crainte d'une modification du régime des échanges parasites au cours de l'analyse ou d'un équilibre initial ($u\omega$) incomplètement réalisé.

En conclusion, l'application de cette première correction au point courant L conduit à :

$$(1-r) = \frac{\text{aire } IB'V'L}{\text{aire } IB'D'KL} = \frac{\text{aire } ib'v'l}{\text{aire } ib'd'kl} \quad (8)$$

Correction tenant compte de l'élévation de la température de l'échantillon

Les aires $IB'C'G$ et $IB'J'N$ sont proportionnelles aux quantités de chaleur ayant servi à élever la température de l'échantillon, respectivement, de T_1 à T_F et de T_1 à T , température d'équilibre correspondant au point courant L (instant Z). Il convient donc de retrancher ces aires respectivement des aires $IB'D'KL$ et $IB'V'L$.

Après cette seconde correction, la fraction $(1-r)$ correspondant au point L est donnée par le rapport :

$$(1-r) = \frac{\text{aire } INJ'V'L}{\text{aire } IGC'D'KL} = \frac{\text{aire } inj'v'l}{\text{aire } igc'd'kl} \quad (9)$$

Correction tenant compte de la quantité de substance déjà fondue à la température T_1

Le choix de l'instant Z_1 correspondant au début de la fusion est particulièrement critique.

Si l'échantillon contient une seule impureté, la fusion commence à la température de l'eutectique, cela quelle que soit la concentration de l'impureté. S'il y a plusieurs impuretés, la fusion commence à l'eutectique multiple du diagramme multiple correspondant. Quel que soit le taux de pureté de la substance analysée, la fusion commence donc toujours à une température qui est fonction de la nature des impuretés et non de leur concentration. Cependant, à une température quelconque, inférieure à T_F , la fraction de produit fondue est d'autant plus importante que l'échantillon est impur.

Ne connaissant ni la nature des impuretés ni le diagramme de phase concerné, il est impossible de connaître exactement la température correspondant au début de la fusion. Pratiquement, l'instant Z_1 est choisi de telle façon que la quantité de produit fondue à cet instant soit assez importante pour que le graphe enregistré présente un décrochement (Fig. 6, par exemple).

Lorsque la fraction molaire N_2^0 est importante, les graphes T et $(\theta - T)$ ne présentent pas de décrochement net et le choix du point I est délicat : c'est un des inconvénients de la méthode de Skau.

Pour des raisons de commodité dans l'intégration des aires, la différence $(T_F - T_I)$ excède rarement 5 à 6°C; elle peut atteindre une douzaine de degrés lorsque la pureté est voisine de 98,5%.

La différence $(T_F - T_I)$ étant de l'ordre de quelques degrés, la combinaison des relations (3) et (4) permet de calculer la fraction de produit $(1 - r_1)$ déjà fondue à la température T_I . L'équation (3) devient en effet

$$N_2^0 = A(T_{F_0} - T_F) \quad \text{lorsque } T = T_F,$$

et l'équation (4)

$$T_I = T_{F_0} - \frac{N_2^0}{A} \frac{1}{1 - r_1} \quad \text{lorsque } T = T_I$$

ce qui donne

$$(1 - r_1) = \frac{N_2^0}{A(T_F - T_I) + N_2^0} = \frac{N_2^0}{A(T_{F_0} - T_I)} = \frac{T_{F_0} - T_F}{T_{F_0} - T_I} \quad (10)$$

Le calcul de $(1 - r_1)$ est réalisé en attribuant à N_2^0 une valeur approchée que l'on obtient en omettant la deuxième correction et à $(T_F - T_I)$ la valeur lue sur le graphe de fusion. On peut également lire les deux quantités $T_{F_0} - T_F$ et $T_{F_0} - T_I$ sur la droite $T = f[1/(1 - r)]$ à l'aide de la forme appropriée de (10).

L'aire S_1 proportionnelle à la quantité de chaleur ayant servi à faire fondre cette fraction de l'échantillon est donnée par la relation (11) :

$$S_1 = \frac{\text{aire } IGC'D'KL}{r_1} (1 - r_1) \quad (11)$$

Cette aire doit être ajoutée aux deux aires $INJ'V'L$ et $IGC'D'KL$ précédentes.

Après application de cette troisième correction, la fraction $(1 - r)$ de produit fondue à l'instant Z (point courant) est donnée par :

$$(1 - r) = \frac{\text{aire } INJ'V'L + S_1}{\text{aire } IGC'D'KL + S_1}$$

ou

$$(1 - r) = \frac{\text{aire } inj'v'l + S_1}{\text{aire } igc'd'kl + S_1}$$

Le Tableau I donne, pour quelques valeurs du rapport N_2^0/A et de l'écart de température $(T_F - T_I)$, la valeur de la fraction de produit déjà fondue à la température T_I .

Pour préciser, indiquons que, pour le benzène (constante cryoscopique $A = 0,01523 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), un rapport N_2^0/A égal à 10^{-2} correspond à un taux de pureté de 99,985%, un rapport N_2^0/A égal à 0,1 correspond à un taux de pureté de 99,85% et un

rapport N_2^0/A égal à 1 correspond à un taux de pureté de 98,50%. Si $(T_F - T_D)$ est de l'ordre de 5°C, omettre la correction S_1 conduit à une erreur de 1% sur les aires dès que l'abaissement cryoscopique (ou N_2^0/A) excède 0,05 degré, ce qui correspond à un taux de pureté de 99,92%.

TABLEAU I

FRACTION $(1-r)$ DE PRODUIT DÉJÀ FONDU (%) POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE N_2^0/A ET $(T_F - T_D)$

$T_F - T_D (^{\circ}C)$	$N_2^0/A = T_{F_0} - T_F (^{\circ}C)$		
	0,01	0,1	1
1	0,990	9,09	50
2	0,498	4,76	33,3
3	0,332	3,23	25,0
4	0,249	2,44	20,0
5	0,200	1,96	16,7
6	0,166	1,64	14,3

On peut remarquer que cette dernière correction est très proche de celle qui a été proposée par Gunn³ pour éliminer les courbures qu'il observait en portant T en fonction de $(1/1-r)$. Cette correction consistait à ajouter aux deux surfaces dont le rapport donne N_2^0 une même surface dont la valeur était choisie par tâtonnement de telle façon que les points s'alignent.

RÉSULTATS

La première des trois corrections proposées peut être effectuée de façon systématique sans difficulté.

La Fig. 6 et le Tableau I montrent que l'importance relative des deuxième et troisième corrections dépend directement de la valeur de N_2^0 . Pour des substances de pureté élevée ($N_2^0 < 0,005$), présentant une courbe de fusion proche de l'horizontale, on peut déjà prévoir que l'application de ces corrections ne fera que compliquer inutilement l'exploitation des données expérimentales.

Étude de la reproductibilité des mesures

Pour étudier la reproductibilité des mesures nous avons analysé des échantillons de pureté élevée qui, par ailleurs, sont susceptibles d'être utilisés comme substances de comparaison en calorimétrie (indium, $T_{F_0} = 156,1^{\circ}C$; thianthrène, $T_{F_0} = 155,5^{\circ}C$).

L'interprétation des graphes obtenus a été réalisée par application de la seule première correction.

Le taux d'élévation de la température de l'échantillon ayant une valeur convenable (p. 371) et l'exploitation des données étant effectuée à partir du graphe $T = [1/(1-r)]$, nous avons obtenu les résultats groupés dans le Tableau II. Après chaque analyse, l'ampoule contenant l'échantillon est retirée de l'appareil puis remise en place pour l'analyse suivante.

TABLEAU II

ÉTUDE DE LA REPRODUCTIBILITÉ DE LA MÉTHODE DE SKAU (PURETÉ EN % — INTERVALLE DE CONFIANCE 95%)

Manipulation	Produit				
	Indium ^a (Koch-Light)	Thianthrène ^b (Fluka)	Thianthrène ^c (Eastman)	Thianthrène ^d (K.E.K.)	Thianthrène sublimé ^e
1	99,999	99,75	99,64	99,918	99,88
2	99,998	99,88	99,60	99,912	99,88
3	99,998	99,77	99,69	99,914	99,87
4	99,999	99,82	99,62	99,910	99,88
5	99,998	99,80	99,73	99,915	99,81
6	99,998	99,81	99,71	99,916	99,84
7	99,998	99,76	99,64	99,912	99,83
8	99,999	99,79	99,65	99,914	99,87
9	99,998	99,76	99,62	99,918	99,90
10	99,998	99,75	99,60	99,917	99,89
\bar{P}	99,9983	99,79	99,65	99,915	99,87
$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(P - \bar{P})^2}{n-1}}$	0,0005	0,040	0,047	0,0028	0,029
$\sigma_{\pi t} = \sigma t / \sqrt{n}$	0,0005	0,028	0,032	0,002	0,020

^aLot n° 8332 h. ^bLot n° 437748. ^cLot n° 3315. ^dLot n° 4409. ^eÉchantillon préparé par le laboratoire de Chimie-Physique de l'E.N.S.A. de Paris à partir du lot Fluka n° 437.748.

L'écart type sur P , image de la reproductibilité des mesures, est égal à 5×10^{-4} pour une pureté de 99,99% et à 5×10^{-2} pour une pureté de 99,65% : il croît régulièrement entre ces deux limites. Ces résultats traduisent seulement la reproductibilité des mesures et non leur exactitude : l'existence éventuelle de solutions solides, dans le cas de l'indium par exemple, n'est donc pas gênante dans cette étude.

Les valeurs numériques contenues dans le Tableau II ne doivent pas être considérées comme des références absolues : le domaine de température concerné, la nature des substances étudiées ont une influence certaine. Les résultats montrent cependant que la reproductibilité des mesures, très satisfaisante, est d'autant meilleure que l'échantillon analysé est pur.

Influence du taux d'élévation de la température sur la reproductibilité

Là encore, le degré de pureté de la substance étudiée est assez élevé pour qu'il soit possible d'omettre les deuxième et troisième corrections (acide benzoïque préparé par le National Bureau of Standards, Washington).

L'influence de la vitesse de chauffage sur la dispersion des mesures a été étudiée dans le domaine allant de 0,3 à 3,5°C/min (Fig. 7).

On constate que les graphes $T = f[1/(1-r)]$ présentent une courbure pour les valeurs de $1/(1-r)$ extérieures à l'intervalle 2-6, c'est-à-dire lorsqu'il y a un net excès

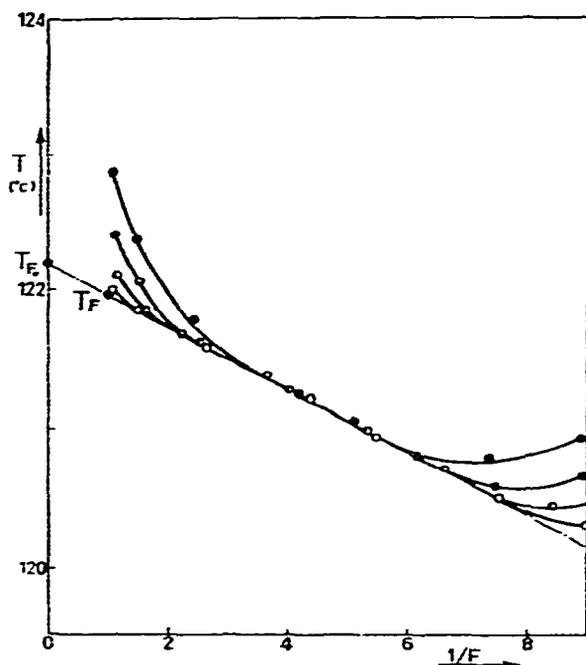


Fig. 7. Influence du taux d'élévation de la température sur le graphe $T=f[1/(1-r)]$. Échantillon : acide benzoïque. O, 0,29 °C/min; ◐, 1,26 °C/min; ◑, 2,37 °C/min; ●, 3,31 °C/min.

de l'une ou l'autre des deux phases. Cette courbure est d'autant plus importante que la vitesse de chauffage est plus élevée. Pour disposer d'un nombre suffisant de points alignés sur le graphe $T=f[(1/1-r)]$, il est nécessaire d'utiliser une vitesse inférieure à 1 °C/min. Cependant, comme le montre le Tableau III, l'utilisation de vitesses plus élevées ne modifie pas la valeur de la pente de la partie linéaire du graphe, elle ne fait que diminuer son étendue.

TABLEAU III

INFLUENCE DU TAUX D'ÉLEVATION DE LA TEMPÉRATURE SUR LA REPRODUCTIBILITÉ DES MESURES (DOMAINE 0,3 à 2,3 °C/min)

Taux d'élévation de la température (°C/min)	Nombre de mesures	Pureté (valeur moyenne \bar{P} , %)	$10^3 \sigma$	$10^3 \sigma_{mf}$
0,29	10	99,974	2,8	2,0
1,26	10	99,983	4,0	2,8
2,37	10	99,985	2,7	1,9

Un échantillon de benzène a été également analysé en utilisant une gamme de vitesse réduite (Tableau IV).

Une probabilité de 95% correspondant ici à une valeur de t égale à 2,45, on constate que l'ensemble des résultats obtenus se trouvent dans l'intervalle $\bar{P} \pm \sigma t$, c'est-à-dire $99,981 \pm 0,038\%$; on peut en conclure que, dans le domaine étudié, 0,2 à 0,6 °C/min, la vitesse de chauffage est sans influence significative sur le résultat des mesures.

TABLEAU IV

INFLUENCE DU TAUX D'ÉLEVATION DE LA TEMPÉRATURE SUR LA REPRODUCTIBILITÉ DES MESURES (DOMAINE 0,1 à 0,6°C/min)

	Taux d'élévation de la température (°C/min)						
	0,139	0,226	0,319	0,410	0,473	0,477	0,627
Pureté (%)	99,913	99,891	99,868	99,872	99,878	99,873	99,875

Influence des diverses corrections d'aire sur la reproductibilité et l'exactitude des mesures

Pour réaliser cette étude, nous avons préparé par pesée, en boîte à gants et sous argon, six mélanges benzène-*n*-heptane de composition définie (Tableau V). Les raisons du choix de ce système ainsi que les méthodes utilisées pour la purification des échantillons sont exposées ailleurs⁹.

TABLEAU V

FRACTION MOLAIRE DE L'IMPURETÉ (*n*-HEPTANE) AJOUTÉE À L'ÉCHANTILLON DE BENZÈNE INITIAL

	Mélange					
	1	2	3	4	5	6
Fraction molaire de l'impureté ajoutée ($\times 100$)	0,2247	0,4377	0,6152	0,7472	1,0969	1,2330

L'analyse de chacun des graphes obtenus a été réalisée de quatre façons différentes :

- (0) sans correction;
- (1) application de la correction 1 tenant compte des échanges thermiques parasites;
- (2) application de la correction 1 et de la correction 2 tenant compte de l'échauffement de l'échantillon pendant la fusion;
- (3) application des corrections 1, 2 et de la correction 3 tenant compte de la quantité de substance fondue à l'instant Z_1 .

Influence des corrections sur la reproductibilité des mesures

Avec une vitesse de chauffage égale à 0,30°C/min, donc comprise dans l'intervalle où nous avons vérifié que cette vitesse était sans influence sur les résultats, nous avons analysé un échantillon de benzène non souillé par de l'heptane. Les résultats obtenus, correspondant aux quatre méthodes d'exploitation exposées, sont appelés respectivement P_0 , P_1 , P_2 , et P_3 : ils sont groupés dans le Tableau VI.

Le degré de pureté a été calculé à l'aide de la relation (5) et non du graphe représentant la température d'équilibre T en fonction de l'inverse de la fraction de produit fondu ($1-r$). L'exploitation de chaque manipulation a été réalisée quatre fois.

TABLEAU VI

INFLUENCE DES DIFFÉRENTES CORRECTIONS SUR L'ÉLEVATION DU DEGRÉ DE PURETÉ D'UN ÉCHANTILLON DE BENZÈNE

n°	P_0	P_1	P_2	P_3
1	99,870	99,890	99,923	99,905
2	99,839	99,843	99,901	99,874
3	99,816	99,848	99,884	98,851
4	99,840	99,848	99,899	99,872
\bar{P}	99,841	99,857	99,902	99,876
σ	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$
σ_{nt}	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$

Les deux points servant à l'exploitation sont choisis dans le domaine $0,17 < 1 - r < 0,45$ ($2,2 < 1/(1-r) < 6$). De très nombreuses observations nous ont en effet montré que, dans ces limites, les points expérimentaux sont toujours bien alignés si la vitesse de chauffage est convenable (p. 371).

L'examen du Tableau VI permet de constater que :

(a) pour cette série d'analyse (pureté de l'ordre de 99,9%), la dispersion des résultats est indépendante du mode d'exploitation choisi;

(b) la valeur de l'écart type σ est voisine de la valeur observée au cours de l'analyse d'une autre substance de pureté comparable (voir plus haut), cela bien que la méthode d'exploitation soit différente et, en principe, moins précise;

(c) pour un tel degré de pureté, on ne peut tirer aucune conclusion quant à l'exactitude respective des quatre modes d'exploitation : l'ensemble des résultats obtenus se trouve dans l'intervalle $\bar{P} \pm \sigma t$, \bar{P} étant la moyenne des quatre valeurs de P obtenues pour le degré de pureté, soit 99,869%; σ est en effet égal à 0,026 et t à 3,18 (probabilité 95%).

Influence des corrections sur l'exactitude des mesures

Les résultats concernant les mélanges définis par le Tableau V sont groupés dans le Tableau VII. Les valeurs moyennes obtenues (\bar{P}_0 , \bar{P}_1 , \bar{P}_2 et \bar{P}_3) pour trois ou quatre exploitations sont comparées aux valeurs théoriques (P_{th}) calculées à partir du taux de pureté du benzène initial indiqué par le Tableau VI. Pour cela, les valeurs $100 N_2^0$ du Tableau V sont retranchées des valeurs \bar{P}_0 , \bar{P}_1 , \bar{P}_2 , \bar{P}_3 du Tableau VI. Les taux d'impureté du benzène initial et de chaque échantillon préparé sont ainsi obtenus de façon identique.

L'exactitude des résultats est illustrée soit par l'erreur absolue $d = (P_{\text{th}} - \bar{P})$ soit, de préférence, par l'erreur relative correspondante d/N_2^0 qui est donc exprimée en pourcentage.

Pour chaque mode d'exploitation, la dispersion des résultats a également été examinée ce qui permet de compléter l'étude, déjà abordée, de l'influence du taux de pureté sur cette dispersion, cela à l'aide d'échantillons moins purs.

TABLEAU VII
ÉTUDE STATISTIQUE DE L'INFLUENCE DES DIFFÉRENTES CORRECTIONS (CAS DES 6 ÉCHANTILLONS DÉCRITS PAR LE TABLEAU IV)

	Échantillon 1			Échantillon 2			Échantillon 3					
	P_0	P_1	P_2	P_3	P_0	P_1	P_2	P_3	P_0	P_1	P_2	P_3
\bar{P}	99,61	99,54	99,79	99,66	99,35	99,46	99,76	99,55	99,24	99,48	99,75	99,44
σ	$6,7 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-2}$	16×10^{-2}	$4,9 \times 10^{-2}$	8×10^{-2}
σ_m^f	0,105	0,073	0,024	0,026	0,143	0,038	0,048	0,137	0,183	0,398	0,123	0,199
P_{1h}	99,616	99,632	99,677	99,651	99,404	99,420	99,464	99,438	99,225	99,242	99,286	99,260
d	+0,054	+0,045	-0,130	-0,029	+0,088	-0,023	-0,271	-0,058	+0,042	-0,084	-0,440	-0,180
d/N_3^0	14,1	12,2	40,3	8,3	14,8	4,0	50,6	10,3	5,4	11,1	61,6	24,3

	Échantillon 4			Échantillon 5			Échantillon 6					
	P_0	P_1	P_2	P_3	P_0	P_1	P_2	P_3	P_0	P_1	P_2	P_3
\bar{P}	98,62	98,74	99,57	99,04	98,87	99,08	99,55	98,84	98,74	98,84	99,56	98,70
σ	$23,5 \times 10^{-2}$	$24,5 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$	$13,5 \times 10^{-2}$	18×10^{-2}	27×10^{-2}	$8,1 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-2}$	$29,3 \times 10^{-2}$	12×10^{-2}	$3,2 \times 10^{-2}$	$13,2 \times 10^{-2}$
σ_m^f	0,584	0,610	0,094	0,334	0,445	0,670	0,202	0,727	0,727	0,302	0,080	0,331
P_{1h}	99,094	99,110	99,154	99,128	98,744	98,760	98,805	98,779	99,608	98,624	98,669	98,642
d	+0,314	+0,190	-0,442	-0,062	+0,081	-0,083	-0,781	-0,131	+0,135	-0,156	-0,914	-0,204
d/N_3^0	34,7	21,4	52,3	7,1	6,5	6,7	65,4	10,7	9,7	11,3	68,7	15,0

L'examen du Tableau VII montre que :

(a) quel que soit le mode d'exploitation, σ et $\sigma_m t$ augmentent avec N_2^0 ;

(b) l'erreur absolue est toujours de même signe pour P_0 , P_2 et P_3 alors qu'elle est positive ou négative pour P_1 : il semble donc que les modes d'exploitation aboutissant à P_0 , P_2 et P_3 conduisent à des erreurs systématiques alors que les erreurs commises sur P_1 semblent aléatoires;

(c) l'erreur absolue affectant P_2 est très supérieure aux erreurs absolues affectant P_0 , P_1 et P_3 . Elle peut atteindre une valeur enlevant toute signification aux résultats;

(d) l'erreur relative moyenne affectant P_0 , P_1 , P_2 et P_3 est respectivement égale à 14%, 11%, 56,5% et 12,5% pour l'ensemble des six échantillons. Par ailleurs, cette erreur ne subit pas d'évolution régulière en fonction du taux de pureté (mis à part quelques résultats paraissant aberrants).

Quel que soit le nombre de corrections apportées, la dispersion des résultats varie donc dans le même sens que le taux d'impureté et cela sans que l'erreur relative sur ce taux varie de façon significative. Ce résultat est primordial quant au degré de confiance que l'on peut apporter à ce mode d'analyse : le pourcentage d'erreur commis sur la valeur moyenne de N_2^0 apparaît comme étant indépendant du degré de pureté du produit bien que la fiabilité de chaque résultat isolé diminue avec celui-ci. Il est donc nécessaire de ne jamais se limiter à une seule analyse, mais d'en faire toujours au moins trois si l'on désire que les résultats conservent leur signification.

Il peut paraître surprenant que les valeurs obtenues pour P_2 soient largement erronées alors que les valeurs de P_0 , P_1 et P_3 sont assez voisines. En fait, il faut remarquer que les deux dernières corrections jouent en sens inverse. La deuxième correction (correspondant à P_2) consiste à ôter aux deux aires, dont on fait le rapport pour atteindre N_2^0 , des aires proportionnelles aux quantités de chaleur non utilisées pour la fusion, la troisième (correspondant à P_3) consiste à ajouter aux aires précédemment corrigées des aires proportionnelles à la quantité de chaleur déjà absorbée à la température T_1 . Par le jeu des compensations, les valeurs de P_3 sont voisines de P_0 et P_1 alors que les valeurs de P_2 sont très différentes.

Il faut remarquer que cette compensation n'est pas totale ce qui conduit à des résultats systématiquement optimistes pour P_3 . Cela provient sans doute du fait que la troisième correction n'est qu'approximative car on utilise, pour l'appliquer, des formules supposant, entre autres, l'idéalité de la phase liquide, alors qu'au voisinage de T_1 celle-ci est fortement concentrée en impuretés. De plus, l'équilibre thermique est certainement assez mal réalisé en début de fusion.

Le Tableau VIII illustre ce phénomène : les résultats concernent l'échantillon n° 3 (pureté voisine de 99,2%). S_T , S_2 et S_1 représentent les aires (en cm^2) correspondant à la fusion totale et à des instants intermédiaires Z_2 et Z_1 ; $1/(1-r_2)$ et $1/(1-r_1)$ représentent les valeurs prises par le rapport $1/(1-r)$ introduit dans la relation (5) pour le calcul de N_2^0 .

D'une application très simple, la première correction (conduisant à P_1) consiste à remplacer la droite expérimentale d'échauffement de l'encreinte par une droite « corrigée ». A elle seule, cette correction améliore de façon notable l'exactitude des

TABLEAU VIII

EXEMPLE MONTRANT L'INFLUENCE DES DIFFÉRENTES CORRECTIONS SUR LES AIRES MESURÉES

Corrections	S_T	S_2	S_1	$I/(I-r_2)$	$I/(I-r_1)$
0	254,2	82,3	43,4	5,857	3,089
1	220,2	81,25	28,6	7,699	3,595
2	198,7	45,0	15,6	12,778	4,416
3	211,4	57,7	28,3	7,478	3,663

résultats : l'erreur relative liée à la fraction molaire N_2^0 passe de 14 à 11 % et l'erreur absolue de positive devient alternativement positive et négative.

Par contre, l'introduction des deuxième et troisième corrections (inséparables à cause de la compensation des erreurs systématiques) conduit à des résultats de qualité inférieure (l'erreur relative sur le taux d'impuretés passe de 11 à 12,5 %) et, de plus, optimistes, ce qui est dangereux du point de vue analytique. La deuxième correction étant d'une réalisation fastidieuse, on ne trouve donc aucun intérêt à l'effectuer de façon systématique.

Il est intéressant de noter que les exploitations simplifiées (sans correction), telles que nous les conduisons jusqu'à présent, ne donnaient des résultats convenables, pour des quantités importantes d'impuretés, que par le jeu favorable et assez peu prévisible de leur compensation.

A la lumière de ces résultats, il est possible de proposer le schéma suivant pour la conduite d'une analyse à l'aide de la méthode de Skau.

(1) Sur chaque échantillon, il convient de faire au moins trois expériences. La prudence veut, si la quantité de produit disponible est suffisante, que l'on prépare plusieurs ampoules à partir de chaque échantillon et que les courbes soient tracées à partir d'ampoules différentes, cela à cause d'une éventuelle contamination du produit au cours du remplissage ou du scellement des ampoules. Il peut être également intéressant de tracer deux courbes sur l'une des ampoules pour vérifier que le produit étudié n'évolue pas durant la fusion (instabilité thermique, lachage de produit volatil...).

(2) L'exploitation de ces courbes peut alors être conduite en n'appliquant que la première correction.

(3) Sur la moyenne des résultats trouvés, l'erreur relative est ainsi minimale. En admettant que les résultats présentés plus haut s'étendent à d'autres gammes de température et de produit, ce que nous pensons, cette erreur relative est de l'ordre de 10 à 15 %.

CONCLUSION

Le dispositif expérimental décrit est d'un emploi simple et très souple dans un large domaine de température. L'utilisation d'une programmation de température fine et reproductible constitue un élément déterminant de cet appareillage : elle est, en grande partie, à l'origine de la qualité des résultats.

La durée d'une manipulation est de l'ordre de deux heures alors que l'exploitation d'un graphe exige environ une heure.

En utilisant le système décrit et en effectuant seulement la correction tenant compte des échanges parasites de chaleur, on commet, sur le taux d'impuretés, une erreur relative de l'ordre de 10 à 15% pour un taux de pureté supérieur ou égal à 98,5% en respectant le processus d'exploitation proposé. Ces résultats sont satisfaisants pour la plupart des applications envisageables : dans le cas où une analyse plus fine est indispensable, il est nécessaire de faire appel aux méthodes statiques d'analyse¹⁰. C'est ce qui nous a conduits à entreprendre la réalisation d'un dispositif adiabatique¹¹.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. L. SKAU, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.*, 87 (1933) 551.
- 2 P. CLECHET ET J. C. MERLIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1964) 2644.
- 3 S. R. GUNN, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1292.
- 4 N. I. LYASHKEVICH, *Neftekhimiya*, 1 (1961) 286.
- 5 B. J. MAIR, A. R. GLASGOW, JR. ET F. D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 26 (1941) 591.
- 6 M. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 63 (1954) 333.
- 7 L. MOLLET, Thèse 3^e Cycle, Marseille, 1968.
- 8 B. LOISELEUR, P. CLECHET ET J. C. MERLIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1967) 677.
- 9 B. LOISELEUR, P. CLECHET ET J. C. MERLIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1967) 1057.
- 10 E. F. WESTRUM, G. T. FURUKAWA ET J. P. McCULLOUGH, in J. P. McCULLOUGH ET D. W. SCOTT (Eds.), *Experimental Thermodynamics*, Vol. I, Butterworths, London, 1968, p. 133.
- 11 P. CLECHET, M. COTEN ET H. TACHOIRE, *Groupe d'étude des méthodes thermochimiques, Paris*, 22 novembre 1969.

Thermochim. Acta, 2 (1971) 357-377