

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS D'AMPHIPHILES IONIQUES ET NON IONIQUES: MESURE DIRECTE DES ENTHALPIES MOLAIRE APPARENTES RELATIVES ET DES ENTHALPIES MOLAIRE PARTIELLES RELATIVES

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

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

(Reçu le 10 septembre 1986)

ABSTRACT

Knowledge of the partial molar excess enthalpies (molecular mixtures) and of the relative apparent molar enthalpies (aqueous solutions) are most interesting from a theoretical and practical point of view. Heat-conduction-flow-microcalorimetry constitutes one of the best techniques to determine continuously the evolution of these quantities versus the composition of the systems, particularly at high dilutions. In this paper, we describe the experimental technique, the processing of the calorimetric data and a few examples of application.

RÉSUMÉ

L'étude des milieux liquides nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques de chaque constituant de mélanges moléculaires ou de solutions. Les auteurs décrivent une technique de mesure des enthalpies molaires partielles d'excès et des enthalpies molaires apparentes relatives. La microcalorimétrie à conduction de chaleur et débit de réactif est particulièrement adaptée à une telle mesure dans le domaine des grandes dilutions.

I. INTRODUCTION

L'étude des milieux liquides nécessite souvent la connaissance des propriétés thermodynamiques de chaque constituant i de mélanges ou de solutions. Industriels, chimistes, biochimistes, pharmaciens, ... peuvent avoir besoin des enthalpies molaires partielles d'excès H_i^E , des enthalpies molaires partielles relatives L_i ou apparentes relatives ϕL_i liées à des mélanges moléculaires ou à des solutions de tensioactifs ioniques ou non ioniques, en particulier dans le domaine des faibles concentrations.

Dans l'étude des mélanges moléculaires par exemple, il est intéressant de connaître, avec précision et exactitude, les enthalpies d'excès de quelques "systèmes-clefs". A l'aide de ces grandeurs, d'enthalpies libres d'excès G^E et

de capacités calorifiques d'excès C_p^E mesurées indépendamment, on peut en effet prévoir, de façon satisfaisante, les principales propriétés (G^E , H^E , ...) et les lignes d'équilibres entre phases (liquide-vapeur, liquide-liquide, liquide-solide). On utilise, pour cela, un modèle général fondé sur la thermodynamique statistique [1]. Des données expérimentales sont indispensables pour construire le modèle et en vérifier la validité.

Dans le cas des solutions de tensioactifs, il faut aussi disposer de mesures exactes et précises dans un vaste domaine de concentration pour bâtir les modèles destinés à représenter l'évolution des propriétés des solutions avec la composition. Sur le plan pratique également, de nombreuses grandeurs sont nécessaires aux pétroliers travaillant dans le "micellar flooding" (enthalpies de dilution, de démicellisation, ...).

Les résultats qui vont être décrits concernent la mesure directe, en continu, des fonctions H_i^E , L_i et ϕL_i . Cette mesure est difficile car les effets thermiques observés sont souvent faibles. Pour les solutions de tensioactifs, l'étude du domaine prémicellaire est aussi difficile puisque les concentrations micellaires critiques sont parfois très petites [2].

II. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ÉTUDIÉES

Il s'agit essentiellement des enthalpies molaires partielles (H_i^E) et intégrales (H_m^E) d'excès, des enthalpies molaires partielles relatives (L_i) et des enthalpies molaires apparentes relatives (ϕL_i).

On peut rappeler brièvement que Lewis a introduit le concept de grandeur molaire partielle. Etant donné une propriété extensive J d'un système constitué de plusieurs composants 1, 2, ..., i , ..., la grandeur molaire partielle J_i du constituant i représente le taux de variation de la fonction J avec la quantité de i à température, pression et composition constantes [3]

$$J_i = (\partial J / \partial n_i)_{T,P,n_j}$$

Pour un système binaire, on a

$$J = n_1 J_1 + n_2 J_2$$

$$J / (n_1 + n_2) = J_m = x_1 J_1 + x_2 J_2$$

En posant

$$x_1 = (1 - x) \quad \text{et} \quad x_2 = x$$

il vient (Fig. 1)

$$J_m = (1 - x) J_1 + x J_2$$

et

$$J_1 = J_m - x (\partial J_m / \partial x)_{T,P}$$

$$J_2 = J_m + (1 - x) (\partial J_m / \partial x)_{T,P}$$

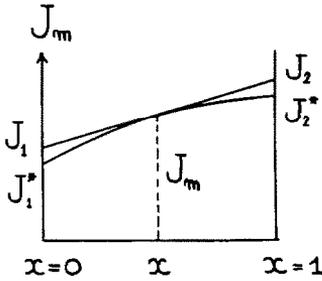


Fig. 1. Grandeur molaire J_m d'un mélange de deux substances 1 et 2. x représente la fraction molaire du constituant 2, J_1^* et J_2^* les grandeurs molaires des constituants à l'état pur, J_1 et J_2 les grandeurs molaires partielles.

Lorsque la fonction étudiée est l'enthalpie H , la mesure absolue de H_m (enthalpie molaire du mélange) est impossible. On ne peut déterminer que l'enthalpie molaire de mélange $\Delta_{\text{mél}} H_m$ telle que

$$\Delta_{\text{mél}} H_m = H_m - (x_1 H_1^* + x_2 H_2^*) = x_1 (H_1 - H_1^*) + x_2 (H_2 - H_2^*)$$

H_1^* et H_2^* sont les enthalpies molaires des constituants 1 et 2 purs.

On déduit de cette relation

$$H_1 - H_1^* = \Delta_{\text{mél}} H_m - x (\partial \Delta_{\text{mél}} H_m / \partial x)_{T,P}$$

$$H_2 - H_2^* = \Delta_{\text{mél}} H_m + (1 - x) (\partial \Delta_{\text{mél}} H_m / \partial x)_{T,P}$$

Comme la grandeur molaire d'excès H_m^E est définie par la relation

$$H_m^E = \Delta_{\text{mél}} H_m - \Delta_{\text{mél}} H_m^{\text{id}}$$

et que la grandeur de mélange $\Delta_{\text{mél}} H_m^{\text{id}}$ est nulle, on a,

$$\Delta_{\text{mél}} H_m = x_1 (H_1 - H_1^*) + x_2 (H_2 - H_2^*) = H_m^E$$

soit

$$H_m^E = x_1 H_1^E + x_2 H_2^E$$

$$H_1^E = H_1 - H_1^* = H_m^E - x (\partial H_m^E / \partial x)_{T,P}$$

$$H_2^E = H_2 - H_2^* = H_m^E + (1 - x) (\partial H_m^E / \partial x)_{T,P}$$

La Fig. 2 représente ces résultats bien connus.

C'est pour distinguer, de façon formelle, les contributions du soluté 2 et du solvant 1 que Lewis et Randall [4] ont introduit le concept de grandeur molaire apparente ϕJ_i . La contribution molaire du constituant 1 est supposée constante dans le domaine de concentration exploré: la variation de la propriété J est reportée sur le soluté 2 seulement.

A la relation précédente, du type

$$J = n_1 J_1 + n_2 J_2 \quad \text{ou} \quad J / (n_1 + n_2) = J_m = x_1 J_1 + x_2 J_2$$

on substitue la relation

$$J = n_1 J_1^* + n_2 \phi J_2$$

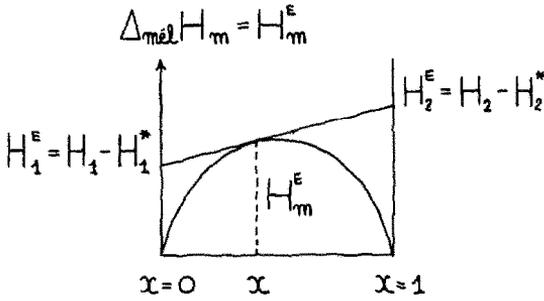


Fig. 2. Enthalpie molaire de mélange (ou d'excès) $\Delta_{\text{mél}} H_m$ (ou H_m^E) d'un système binaire. x représente la fraction molaire du constituant 2, H_1^E et H_2^E les enthalpies molaires partielles d'excès, H_1 et H_2 les enthalpies molaires partielles, H_1^* et H_2^* les enthalpies molaires des constituants purs.

soit

$$\phi J_2 = (J - n_1 J_1^*) / n_2 = (J_m - x_1 J_1^*) / x_2$$

Pour un système binaire composé de n_1 moles de solvant 1 et n_2 moles de soluté 2 (Fig. 3), la grandeur partielle J_2 est représentée par la pente du graphe $J = f(n_2)$ en B alors que c'est la pente du segment AB qui représente la grandeur molaire apparente ϕJ_2 .

$$\phi J_2 = \overline{BC} / \overline{AC}$$

L'examen de la Fig. 3 ou, plus rigoureusement, l'application de la règle de L'Hospital, montre qu'à dilution infinie, grandeurs molaires partielles et apparentes sont confondues.

$$\phi J_2^\infty = J_2^\infty \quad \text{ou} \quad (\phi J_2)_{n_2=0} = (J_2)_{n_2=0}$$

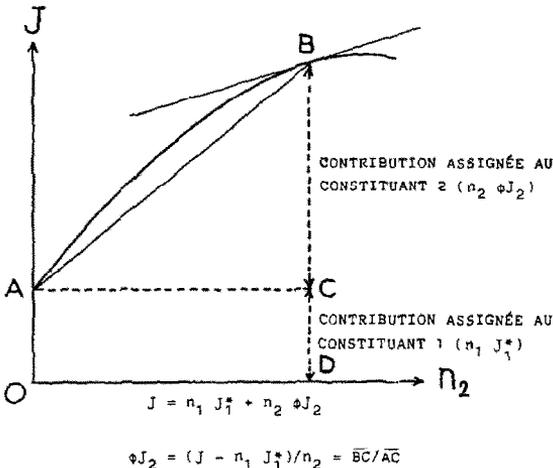


Fig. 3. Grandeur molaire apparente ϕJ_2 d'un constituant dans un système binaire.

Dans le cas général où la solution étudiée contient plus de deux constituants 1, 2, ..., i , ..., on attribue encore l'évolution de la fonction J aux seules n_i moles de constituant i en écrivant

$$J_i = (J_{\text{total}} - J_{n_i=0})/n_i$$

Si la solution contient plusieurs solutés et plusieurs solvants, on peut se ramener au cas d'un système binaire en faisant intervenir un "soluté moyen" et un "solvant moyen".

Pour un tel système, en différentiant par rapport à n_2 , à température et pression constantes, la relation de définition

$$J = n_1 J_1^* + n_2 \phi J_2$$

on obtient

$$(\partial J / \partial n_2)_{T,P,n_1} = \phi J_2 + n_2 (\partial \phi J_2 / \partial n_2)_{T,P,n_1}$$

$$J_2 = \phi J_2 + n_2 (\partial \phi J_2 / \partial n_2)_{n_1} \quad (1)$$

Comme l'on a

$$n_1 J_1 + n_2 J_2 = n_1 J_1^* + n_2 \phi J_2$$

on a aussi

$$\phi J_2 = J_2 + (n_1/n_2)(J_1 - J_1^*) \quad (2)$$

Les égalités (1) et (2) conduisent à

$$J_1 - J_1^* = -(n_2^2/n_1)(\partial \phi J_2 / \partial n_2)_{n_1}$$

$$J_1 = J_1^* - (n_2^2/n_1)(\partial \phi J_2 / \partial n_2)_{n_1}$$

Si l'on utilise l'échelle des molalités, on obtient:

$$J_2 = \phi J_2 + m(d\phi J_2/dm) = \phi J_2 + (1/2)m^{1/2}[d\phi J_2/d(m^{1/2})]$$

et

$$J_1 - J_1^* = -(m^2/55,506)(d\phi J_2/dm) = -[m^{3/2}/2(55,506)][d\phi J_2/d(m^{1/2})]$$

Dans le cas particulier qui nous intéresse, celui de la fonction enthalpie, on a l'habitude d'introduire une grandeur molaire partielle relative L_i en choisissant un état de référence qui est celui de la substance pure pour le solvant 1, celui de la substance infiniment diluée pour le soluté 2 si la concentration de celui-ci peut varier entre 0 et une valeur faible (valable pour les solutions aqueuses d'électrolytes et de non-électrolytes).

On a donc

$$L_1 = H_1 - H_1^* \quad L_2 = H_2 - H_2^\infty \quad L_2^\infty = H_2^\infty - H_2^\infty = 0$$

L'enthalpie molaire apparente ϕH_2 étant définie par la relation

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

on a

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

$$n_2(\phi H_2 - \phi H_2^\infty) = n_1(H_1 - H_1^*) + n_2(H_2 - H_2^\infty)$$

(puisque $\phi H_2^\infty = H_2^\infty$)

soit

$$n_2 \phi L_2 = n_1 L_1 + n_2 L_2 = L$$

$$\phi L_2 = L/n_2$$

Dans le cas des solutions d'électrolytes forts, les chaleurs de dilution peuvent être très élevées. De leur mesure, on déduit d'abord l'évolution de la grandeur ϕL_2 . On obtient ensuite les grandeurs molaires partielles relatives L_1 et L_2 à l'aide des relations suivantes

$$L_2 = \phi L_2 + (1/2)m^{1/2} [d\phi L_2/d(m^{1/2})]$$

et

$$L_1 = [-m^{3/2}/2(55,506)] [d\phi L_2/d(m^{1/2})]$$

III. DÉTERMINATION DES ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES A PARTIR DE MESURES CALORIMÉTRIQUES

On peut calculer les enthalpies différentielles et intégrales de solution si l'on connaît les enthalpies molaires partielles relatives L_i . Comment déduit-on habituellement ces grandeurs L_i de mesures calorimétriques?

Mesure de chaleurs intégrales de solution

Dans le cas d'un système binaire, on obtient [5]

$$L_2 = L_2^* + (\partial \Delta_{\text{sol}} H / \partial n_2)_{n_1}$$

Pour atteindre L_2 , il faut donc connaître L_2^* . On calcule cette grandeur par extrapolation des résultats expérimentaux à dilution infinie. On a, en effet

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} L_2 = 0 \qquad L_2^* + \lim_{n_2 \rightarrow 0} (\partial \Delta_{\text{sol}} H / \partial n_2)_{n_1} = 0$$

On trace donc le graphe $\Delta_{\text{sol}} H = f(n_2)$. Sa pente à dilution infinie ($n_2 \rightarrow 0$) est égale à $-L_2^*$.

On obtient également

$$L_1 = (\partial \Delta_{\text{sol}} H / \partial n_1)_{n_2}$$

Mesure d'enthalpies molaires apparentes ϕH_i

On a déjà donné la relation liant l'enthalpie molaire apparente relative ϕL_2 du soluté 2 ($= \phi H_2 - \phi H_2^\infty$) à l'enthalpie relative totale L de la solution

$$\phi L_2 = (n_1 L_1 + n_2 L_2) / n_2 = L / n_2$$

On déduit les grandeurs relatives L_i des grandeurs apparentes ϕL_i à l'aide des relations suivantes

$$L_2 = \phi L_2 + n_2 (\partial \phi L_2 / \partial n_2)_{n_1}$$

$$L_1 = - (n_2^2 / n_1) (\partial \phi L_2 / \partial n_2)_{n_1}$$

Pour calculer L_1 et L_2 , il faut donc déterminer, expérimentalement, ϕL_2 . On peut réaliser des mesures de chaleurs de dilution. Si l'on dilue une solution contenant une mole de soluté 2, on obtient

$$\Delta_{\text{dil}} H = \phi L_2' - \phi L_2$$

(le signe ' rapporte la propriété à l'état final du processus de dilution).

Le problème de la mesure de ϕL_2 n'est pas encore résolu puisque $\Delta_{\text{dil}} H$ mesurée est obtenue sous la forme d'une différence entre deux quantités (ϕL).

On mesure donc une série de chaleurs intégrales de dilution et on extrapole les valeurs trouvées jusqu'à la dilution infinie. On obtient ainsi l'enthalpie apparente relative $\phi L_2(i)$ du soluté 2 dans la solution initiale puisque l'on a

$$\lim_{m \rightarrow 0} \Delta_{\text{dil}} H(n_2 = 1) = \lim_{m \rightarrow 0} \{ \phi L_2' - \phi L_2(i) \} = - \phi L_2(i)$$

On a, en effet,

$$(\phi L_2')^\infty = 0$$

Exemple

Berg utilise un microcalorimètre à flux de réactif LKB de type 10 700 pour étudier les solutions aqueuses de dodécylsulfate de sodium. Il mesure, en discontinu, des enthalpies intégrales de dilution [6].

Deux pompes, de type Picker [7], équipent l'appareil dont la partie centrale est placée dans une enceinte TRONAC dont la température est régulée ($\pm 0,0005^\circ \text{C}$). La reproductibilité des résultats est de l'ordre de 0,2% et le seuil de détection du système calorimétrique est égal à $0,2 \mu\text{W}$.

Berg mesure des chaleurs de dilution entre une molalité initiale m_i et une molalité finale m_f , cela au dessus et, rarement, au dessous de la concentration micellaire critique du soluté tensioactif voisine de 8 mmol l^{-1} à 25°C [8].

Par raison de commodité, Berg attribue, arbitrairement, la valeur 0 à l'enthalpie molaire apparente ϕH_2 du soluté 2 dans la solution initiale qu'il dilue (c'est la solution la plus concentrée en soluté).

$$m_i = m_2(\text{solution initiale}) = 14,3 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\phi H_2(m_i) = 0 \text{ (par convention)}$$

On a ainsi,

$$\Delta_{\text{dil}} H = \phi H_2(f) - \phi H_2(i) = \phi H_2(f)$$

$\phi H_2(f)$ est donc égale à l'enthalpie de dilution de la molalité initiale ($m_i = 14,3 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$) à diverses molalités finales m_f .

Berg construit ensuite le graphe de la fonction $\phi H_2(f) = f(m_f)$ ou, mieux, celui de la fonction $\phi H_2(f) = f(\sqrt{m_f})$ puisque le soluté 2 est un électrolyte. En extrapolant ce graphe à dilution infinie, il obtient la valeur de ϕH_2^∞ . Il calcule alors la différence $\phi H_2(f) - \phi H_2^\infty$ égale à $\phi L_2(f)$ (par définition, ϕL_2^∞ est nul).

On a

$$\Delta_{\text{dil}} H = \phi H_2^\infty - \phi H_2(i) = \phi H_2^\infty = \phi L_2^\infty - \phi L_2(i) = -\phi L_2(i)$$

Berg obtient 7 points entre la molalité finale 0 et celle qui correspond à la concentration micellaire critique du tensioactif dans la solution aqueuse. La molalité finale m_f minimale atteinte expérimentalement est égale à $0,0043311 \text{ mol kg}^{-1}$

Berg peut donc *calculer* l'enthalpie molaire apparente relative $\phi L_2(m_2)$.

On a en effet,

$$\phi L_2(m_2) = \Delta_{\text{dil}} H \Big|_{m_i}^{m_f} + \phi L_2(m_i) \quad (m_i = 14,3 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})$$

$$\phi L_2(m_2) = \Delta_{\text{dil}} H \Big|_{m_i}^{m_2} - \Delta_{\text{dil}} H \Big|_{m_i}^0$$

L'extrapolation à dilution infinie du graphe de la fonction $\phi H_2 = f(\sqrt{m_2})$ donne

$$\phi H_2^\infty = -\phi L_2^\infty(m_i) = 1012,5 \text{ J mol}^{-1} = \Delta_{\text{dil}} H^\infty$$

A la molalité micellaire critique, voisine de $0,008 \text{ mol kg}^{-1}$ à 25°C , Berg obtient

$$\phi L_2(0,008 \text{ mol kg}^{-1}) = 707 \text{ J mol}^{-1}$$

IV. MESURE DIRECTE, EN CONTINU, DES ENTHALPIES PARTIELLES RELATIVES ET APPARENTES RELATIVES PAR CALORIMÉTRIE A CONDUCTION ET FLUX DE RÉACTIF

Les grandes difficultés liées à la mesure des effets thermiques produits entre la concentration micellaire critique et la dilution infinie font que les techniques calorimétriques sont peu utilisées pour mesurer les grandeurs L_i ou ϕL_i . On préfère souvent mesurer des capacités calorifiques apparentes ϕC .

La calorimétrie à conduction de chaleur et flux de réactif convient a priori parfaitement pour la mesure, directe et continue, de toutes les grandeurs molaires que nous avons déjà introduites (enthalpies molaires partielles d'excès H_i^E , enthalpies molaires partielles relatives L_i , enthalpies molaires apparentes relatives ϕL_i). Les instruments sont en effet des fluxmètres thermiques très sensibles et très stables pendant de longues périodes [9].

Deux appareils ont été utilisés dans ce travail:

(i) un appareil de type Calvet équipé de deux éléments jumelés identiques reliés suivant le mode différentiel. Les cellules laboratoire et témoin ont 35 mm de diamètre et 110 mm de hauteur. Les piles thermoélectriques détectrices sont constituées de 500 thermocouples chromel-constantan;

(ii) un appareil Arion-Électronique, de type BCP, munis de couples à éléments semi-conducteurs. Les cellules laboratoire et témoin ont 25 mm de diamètre et 80 mm de hauteur.

Ces deux instruments fonctionnent à 25°C. Un dispositif d'addition continue de réactif [10] est associé à chaque élément calorimétrique (les débits sont identiques).

Les effets thermiques parasites dus à un éventuel gradient de température entre le "titrat" placé dans une cellule calorimétrique et le "titrant" injecté, à débit constant, dans celle-ci sont rendus pratiquement négligeables grâce à la présence d'un dispositif échangeur placé immédiatement au dessus de chaque cellule. La très faible valeur retenue pour le débit du "titrant" (de l'ordre du centimètre-cube par heure) minimise aussi ces effets.

La différence de potentiel thermoélectrique est traité par un amplificateur opérationnel ANCOM de type 15C3-a.

Si, du point de vue de la sensibilité, les dispositifs qu'on vient de décrire sont particulièrement bien adaptés aux mesures qui nous intéressent, l'inertie instrumentale rend pratiquement inutilisables les résultats calorimétriques bruts: une déconvolution de la réponse instrumentale est indispensable [11].

Plusieurs techniques de déconvolution ont été décrites par ailleurs ainsi qu'une étude comparative de leurs possibilités respectives. Cette étude, réalisée en collaboration avec des chercheurs des Universités de Barcelone et de Palma et de l'Institut national des sciences appliquées de Lyon [12], concernait essentiellement l'application de l'analyse harmonique et du filtrage inverse (filtrage numérique et filtrage électronique) qui donnent des résultats pratiquement identiques [13]).

Quel que soit l'instrument utilisé, nous avons "compensé" par filtrage inverse les deux premières constantes de temps τ_1 et τ_2 du dispositif expérimental. C'est donc la troisième constante de temps τ_3 qui devient la constante de temps principale de l'appareillage.

Voici des valeurs numériques correspondant à des configurations expérimentales typiques.
calorimètre Calvet

$$\tau_1 \text{ (s)} = 1150 \quad \tau_2 \text{ (s)} = 150 \quad \tau_3 \text{ (s)} = 50$$

calorimètre Arion-Électronique

$$\tau_1 \text{ (s)} = 250 \quad \tau_2 \text{ (s)} = 40 \quad \tau_3 \text{ (s)} = 4$$

Lorsqu'on utilise un filtrage analogique inverse, la réponse calorimétrique issue de l'amplificateur opérationnel est traité par un dispositif électronique

qui a été décrit par ailleurs: à la sortie de ce filtre inverse, le signal est enregistré à l'aide d'un système potentiométrique Sefram, de type Servotrace, muni de deux voies analogiques: la seconde voie enregistre le thermogramme brut non déconvolué [14].

Si la déconvolution est faite par filtrage numérique inverse, on utilise une chaîne d'acquisition composé d'un voltmètre numérique Enertec-Schlumberger de type 7060, un calculateur Digital Equipment de type MINC 23 et son imprimante graphique.

Interprétation des résultats expérimentaux

Plaçons nous d'abord dans le cas où la cellule-laboratoire contient des quantités connues n_1 et n_2 des substances 1 et 2. Soit H_1 et H_2 les enthalpies molaires partielles respectives de ces constituants dans la solution "titrat". Le dispositif d'addition de réactif délivre, à débit molaire constant d_2 , la substance 2 à l'état pur. Son enthalpie molaire est égale à H_2^* (Fig. 4).

Dans un intervalle de temps très court dt , dn_2 moles de 2 sont injectées dans la cellule-laboratoire. La quantité de chaleur dQ absorbée par le système est égale à l'accroissement d'enthalpie dH .

$$dQ = [n_1(H_1 + dH_1) + (n_2 + dn_2)(H_2 + dH_2)] - (n_1H_1 + n_2H_2 + dn_2H_2^*)$$

puisque l'addition de dn_2 moles du constituant 2 provoque des accroissements dH_1 et dH_2 des grandeurs molaires partielles H_1 et H_2 .

L'utilisation de la relation

$$n_1 dH_1 + n_2 dH_2 = 0$$

permet d'obtenir

$$dQ = (H_2 - H_2^*) dn_2 = H_2^E dn_2$$

Ainsi, au cours du mélange continu, le rapport de la puissance P absorbée au débit d_2 du composé 2 ajouté représente l'enthalpie molaire partielle d'excès de 2.

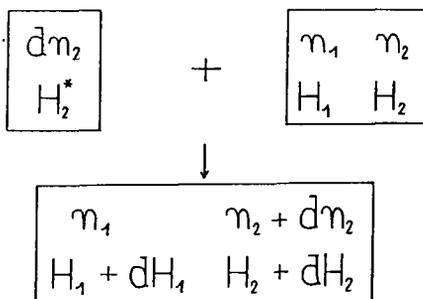


Fig. 4. Description du mélange continu de deux constituants en termes d'enthalpie molaire partielle.

$$P/d_2 = (dQ/dt)/(dn_2/dt) = H_2^E$$

Si c'est le constituant 1 qui joue le rôle de "titrant", son débit molaire étant égal à d_1 , le rapport P/d_1 représente bien la grandeur d'excès H_1^E .

Décrivons maintenant un processus de dilution en termes de grandeurs molaires apparentes. Ce protocole est intéressant lorsque, le soluté 2 étant solide à l'état pur, on est amené à traiter les données calorimétriques liées à l'addition continue d'une solution de soluté 2 (dans le solvant 1) à une quantité déterminée soit de solvant 1 pur soit de solution (de 2 dans 1) placée dans la cellule calorimétrique laboratoire.

A l'expression

$$H = n_1 H_1 + n_2 H_2$$

on doit substituer la relation

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

La quantité de chaleur dQ absorbée lorsque, à une solution contenant n_1 moles du constituant 1 et n_2 moles du constituant 2, on ajoute, pendant un court intervalle de temps dt , un "titrant" contenant dn_1 moles de 1 et dn_2 moles de 2, s'écrit (Fig. 5A)

$$dQ = [(n_1 + dn_1)H_1^* + (n_2 + dn_2)(H_2 + d\phi H_2)] \\ - (n_1 H_1^* + n_2 \phi H_2 + H_1^* dn_1 + \phi H_2' dn_2)$$

soit

$$dQ = n_2 d\phi H_2 + (\phi H_2 - \phi H_2') dn_2$$

Puisque (dn_2/dt) représente le débit molaire d_2 du soluté 2, on peut écrire (n_2 étant égal à $d_2 t$)

$$P = (dQ/dt) = d_2 [t(d\phi H_2/dt) + (\phi H_2 - \phi H_2')]$$

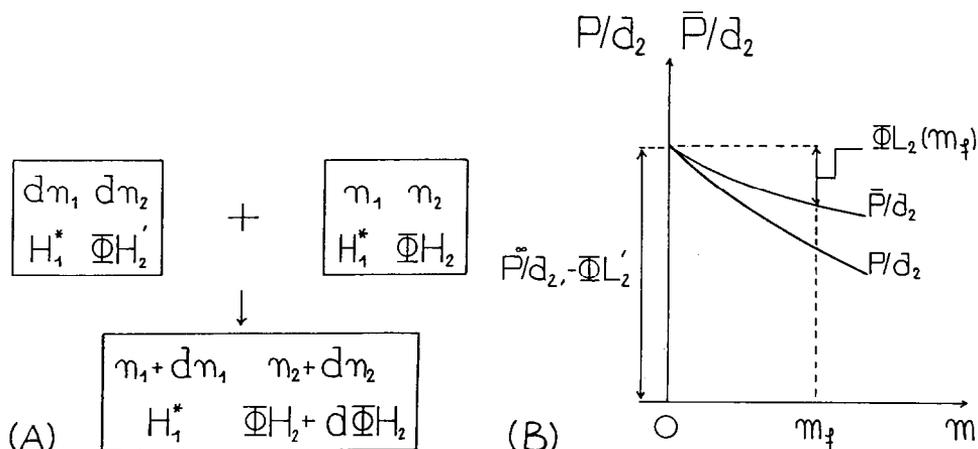


Fig. 5. Description du mélange continu de deux constituants en termes d'enthalpie molaire apparente.

Comme l'on a, par définition,

$$\phi L_2 = \phi H_2 - \phi H_2^\infty$$

on a également,

$$P/d_2 = t(d\phi L_2/dt) + (\phi L_2 - \phi L_2')$$

A dilution infinie, au début du "titrage", on mesure une puissance P^∞ telle que

$$(P^\infty/d_2) = -\phi L_2' \quad (\text{puisque } \phi L_2^\infty = 0)$$

On déduit des deux dernières expressions

$$(P - P^\infty)/d_2 = \phi L_2 + t(d\phi L_2/dt) = d(t\phi L_2)/dt$$

L'intégration de cette expression entre les instants 0 et t conduit à la relation

$$\int_0^t [(P - P^\infty)/d_2] d\tau = \int_0^t d(t\phi L_2) = t\phi L_2$$

Le calcul de l'intégrale constituant le membre gauche de cette égalité donne

$$\int_0^t [(P - P^\infty)/d_2] d\tau = 1/d_2 \left[\int_0^t P d\tau - \int_0^t P^\infty d\tau \right] = (1/d_2)(\bar{P}t - P^\infty t)$$

avec

$$\bar{P} = (1/t) \int_0^t P d\tau \quad (= \text{puissance moyenne})$$

On obtient finalement (Fig. 5B)

$$(1/d_2)(\bar{P}t - P^\infty t) = t\phi L_2$$

soit

$$\phi L_2 - \phi L_2' = \bar{P}/d_2 \quad \text{puisque } P^\infty/d_2 \text{ est égal à } -\phi L_2'$$

La différence $(\phi L_2 - \phi L_2')$ représente l'enthalpie de dilution de la solution de soluté 2 de la molalité initiale m_i (dans le "titrant") à la molalité finale m_f (dans la cellule calorimétrique), quantité rapportée à une mole de soluté 2.

En examinant l'exemple donné par la Fig. 5B, on voit bien que l'on a

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

V. APPLICATION AUX SOLUTIONS D'AMPHIPHILES IONIQUES ET NON IONIQUES

Pour illustrer les possibilités de la technique décrite dans le paragraphe précédent, on s'intéressera d'abord à une solution aqueuse d'amphiphile

non-ionique [15] (le butoxyéthanol ou butylcellosolve ou éther monobutylique de l'éthylène glycol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) puis à une solution aqueuse de tensioactif anionique (le dodécylsulfate de sodium ou laurylsulfate de sodium, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-$, Na^+). Si cet agent tensioactif n'intéresse guère l'industrie pétrolière, il s'agit d'une "substance-test" puisque la concentration micellaire critique de ses solutions aqueuses a été mesurée des centaines de fois à l'aide de plusieurs dizaines de techniques [8].

Dilution de 2 butoxyéthanol pur dans de l'eau à 25°C

La molécule amphiphile contient le groupe hydrophile oxyéthanol ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Les cellules calorimétriques laboratoire et témoin contiennent, initialement, la même quantité connue d'eau pure. Les deux dispositifs d'addition de réactif injectent, simultanément, à la même vitesse, déterminée par gravimétrie, de l'eau pure dans la cellule-témoin, du 2 butoxyéthanol dans la cellule-laboratoire.

Chaque cellule est munie d'un dispositif d'agitation: les deux éléments calorimétriques étant reliés suivant le mode différentiel, les effets parasites ainsi produits se compensent.

La Fig. 6 (a et b) représente, à la fois, le thermogramme expérimental lié à l'addition de 2 butoxyéthanol ($4,76 \mu\text{mol s}^{-1}$) à 10 cm^3 d'eau, la thermogénèse restituée par filtrage électronique inverse ("compensation" des deux

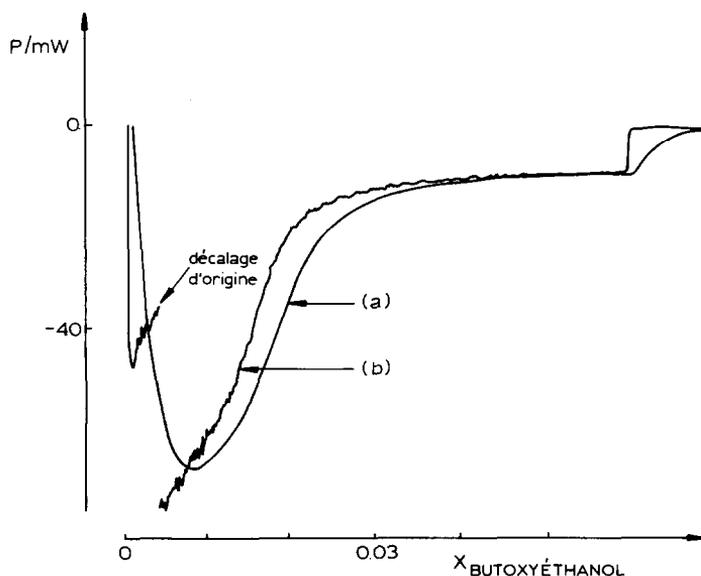


Fig. 6. Addition continue de butoxyéthanol à de l'eau: allure des thermogrammes expérimentaux (graphe a) et de la thermogénèse P restituée par filtrage inverse (graphe b).

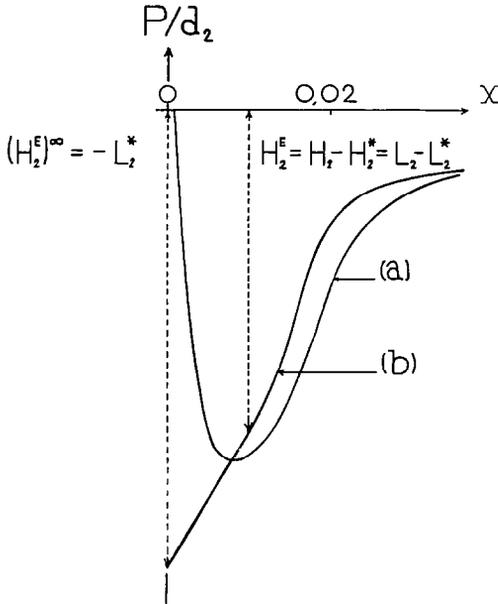


Fig. 7. Système 2 butoxyéthanol (2)-eau (1) à 25 °C. Addition continue de butoxyéthanol à de l'eau. Graphes de la fonction $P/d_2 = f(x)$ avant et après déconvolution (courbes a et b). d_2 représente le débit molaire de l'amphiphile et x sa fraction molaire.

premières constantes de temps τ_1 (= 250 s) et τ_2 (= 40 s); τ_3 (= 4 s) devient alors la constante de temps principale du dispositif). Il s'agit d'un processus exothermique.

La Fig. 7 représente l'évolution du rapport de la thermogénèse restituée P au débit molaire d_2 du constituant 2 en fonction de la fraction molaire x du 2 butoxyéthanol dans le "titrat".

On a montré précédemment que le rapport P/d_2 est égal à l'enthalpie molaire partielle d'excès H_2^E

$$P/d_2 = (H_2 - H_2^*) = H_2^E$$

Au début du titrage, on obtient un rapport (P^∞/d_2) tel que

$$(P^\infty/d_2) = (H_2 - H_2^*)^\infty = -L_2^*$$

Comme l'on a

$$(P/d_2) = H_2 - H_2^* = (H_2 - H_2^\infty) - (H_2^* - H_2^\infty) = L_2 - L_2^*$$

on a également (Fig. 8)

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

Si, dans une seconde manipulation, on inverse les "titrant" et "titrat",

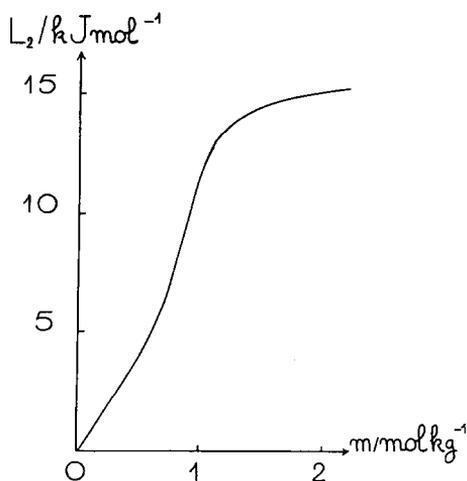


Fig. 8. Système 2 butoxyéthanol (2)-eau (1) à 25°C. Graphe de la fonction L_2 , enthalpie molaire partielle relative du butoxyéthanol. m représente la molalité de l'amphiphile.

c'est l'eau pure qui est ajoutée à du 2 butoxyéthanol placé dans la cellule calorimétrique laboratoire. On obtient dans ce cas

$$P/d_1 = (H_1 - H_1^*) = H_1^E = L_1$$

Dilution d'une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium dans de l'eau pure à 25°C

La dilution d'une solution micellaire (0,4 mol l⁻¹) de dodécylsulfate de sodium est accompagnée d'un effet endothermique très faible. La CMC est voisine de 8 mmol par litre à 25°C.

La Fig. 9 représente l'allure d'un thermogramme brut lié à l'addition d'une solution aqueuse de ce tensioactif anionique à 50 cm³ d'eau placés dans la cellule calorimétrique laboratoire (débit du titrant égal à 0,062 μmol s⁻¹). La Fig. 10 montre la thermogénèse correspondante restituée par filtrage inverse ("compensation" des deux premières constantes de temps τ_1 (= 1150 s) et τ_2 (= 150 s) du dispositif expérimental). Le graphe obtenu est très proche de la thermogénèse véritable du processus de dilution puisque la première constante de temps non "compensée", τ_3 , n'excède pas 50 s (calorimètre de type Calvet muni de cellules de 80 cm³ de volume utile).

Comme dans le cas précédent, la déformation de la thermogénèse disparaît pratiquement mais on observe, sur le graphe $P = f(t)$, des oscillations provoquées par les "irrégularités" des dispositifs d'addition de réactif. Dans les deux cas encore, le volume de solution contenu dans la cellule-laboratoire augmente en permanence de la quantité de "titrant" injectée (le dispositif ne comporte pas de système d'évacuation). On obtient donc le "balayage" d'un très vaste domaine de concentration au cours d'une seule manipulation.

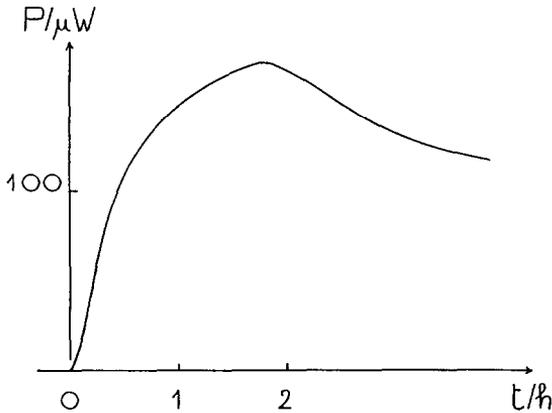


Fig. 9. Dilution d'une solution de dodécylsulfate de sodium à 25°C. Addition continue d'une solution (0,4 mol l⁻¹) à de l'eau pure. Allure d'un thermogramme expérimental.

La Fig. 11 représente le graphe du rapport P/d_2 en fonction de la concentration du soluté tensioactif dans la solution contenue dans la cellule calorimétrique.

Interprétons ces résultats en termes de grandeurs molaires apparentes (ϕH_2 et ϕL_2), Fig. 12. La valeur du rapport P^∞/d_2 obtenue à dilution infinie représente la différence ($\phi H_2 - \phi H'_2$) soit [$\phi L_2 - \phi L_2$ (0,4 M)].

On a

$$(P^\infty/d_2) = -\phi L_2 (0,4 \text{ M}) \quad (\text{puisque } \phi L_2^\infty = 0)$$

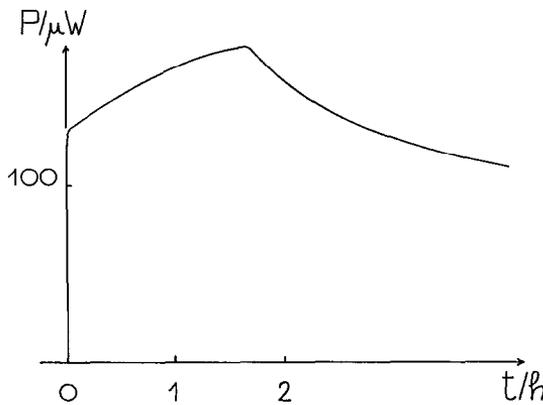


Fig. 10. Restitution par filtrage inverse de la thermogenèse P liée à la dilution précédente (Fig. 9).

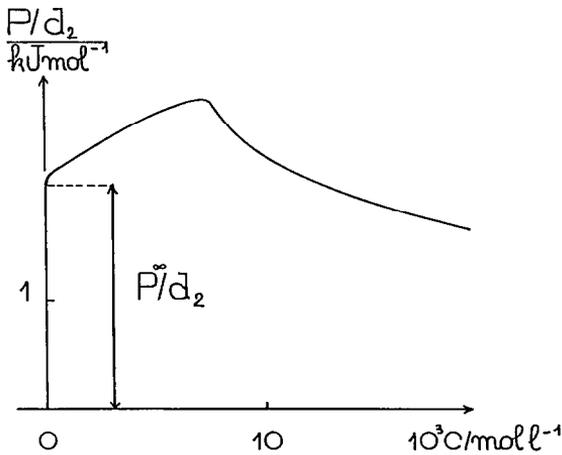


Fig. 11. Graphe de la fonction P/d_2 . d_2 représente le débit molaire du tensioactif et C sa concentration dans la solution finale.

et, au “point courant”, au cours du “titrage”,

$$(\bar{P}/d_2) = \phi L_2 - \phi L_2 (0,4 \text{ M})$$

L'enthalpie molaire apparente relative ϕL_2 est donc égale à la différence $(\bar{P}/d_2) - (P^\infty/d_2)$

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

Une fois l'évolution de la fonction ϕL_2 obtenue, on peut calculer les

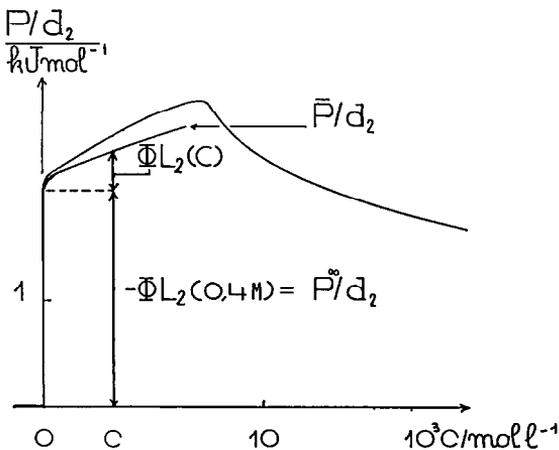


Fig. 12. Interprétation du graphe de la fonction P/d_2 en termes d'enthalpie molaire apparente relative ϕL_2 du tensioactif.

grandeurs molaires partielles relatives L_1 et L_2 en appliquant les relations déjà données

$$L_1 = -\left(n_2^2/n_1\right)(\partial\phi L_2/\partial n_2)_{n_1} \quad L_2 = \phi L_2 + n_2(\partial\phi L_2/\partial n_2)_{n_1}$$

$$L_1(m) = -\left(m^2/55,506\right)(d\phi L_2/dm)_{n_1} \quad L_2(m) = \phi L_2 + m(d\phi L_2/dm)_{n_1}$$

VI. CONCLUSION

Les techniques numériques ou analogiques de traitement de la réponse instrumentale permettent de transformer des instruments caractérisés par une grande inertie en véritables "oscillographes thermiques". Grâce à ces techniques, la calorimétrie à conduction de chaleur voit ainsi son domaine d'utilisation augmenter de façon très importante [12].

La description thermodynamique des solutions et des mélanges constitue l'une des applications les plus intéressantes des nouvelles techniques. On a montré, dans ce mémoire, comment atteindre, en continu, par une seule manipulation, un ensemble de données obtenues habituellement après de nombreuses mesures.

Dans tous les cas, l'étalonnage calorimétrique est réalisé à l'aide de processus de thermicité connue: dilution de solutions salines, de solutions de saccharose, ... [16].

REMERCIEMENTS

Les auteurs de ce travail ont bénéficié d'une aide du Conseil de la Région Provence-Alpes-Côte d'Azur. Que Monsieur le Président veuille bien accepter leur sincère reconnaissance. Ils remercient également de sa collaboration leur Collègue le Professeur V. Torra (Université de Palma).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.V. Kehiaian, J.P. Grolier et G.C. Benson, *J. Chim. Phys.*, 75 (1978) 1031.
- 2 C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2ème édn., Wiley-Interscience, New York, 1980.
- 3 G.N. Lewis, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 43 (1907) 259.
- 4 G.N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, New York, 1923.
- 5 a G.N. Lewis et M. Randall, in K.S. Pitzer et L. Brewer (Eds.), *Thermodynamics*, 2ème édn., McGraw-Hill, New York, 1961.
b I. Klotz, *Chemical Thermodynamics, Basic Theory and Methods*, Benjamin, New York, 1964.

- 6 a R.L. Berg, Thermodynamics of aqueous solutions of sodium dodecylsulphate, Bartlesville Energy Research Center, Rapport TPR-77/3, 1977.
- b P. Monck et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1842.
- 7 P. Picker, Axial piston rotary apparatus, U.S. patent 3, 795, 179 (1974).
- 8 a C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2ème édn., Wiley-Interscience, New York, 1980.
- b A.T. Florence et D. Attwood, *Physicochemical Principles of Pharmacy*, Macmillan, Londres, 1981.
- 9 a E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
- b E. Calvet et H. Prat, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
- 10 a P. Leydet, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 265 (1967) 1016.
- b H. Tachoire et P. Leydet, in *Actes de la 1ère Conférence de Chimie physique pure et appliquée*, Bucarest (Roumanie), 2-5 septembre 1968.
- 11 R. Kéchavarz, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 39.
- 12 a J. Navarro, V. Torra, E. Cesari, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1982) 49, 54.
- b E. Cesari, A. Planes, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1983) 89.
- 13 E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 1.
- 14 J.P. Dubès, M. Barrès, E. Boitard et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 63.
- 15 a K.L. Mittal, *Solution Chemistry of Surfactants*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1979.
- b K.L. Mittal et E.J. Fendler, *Solution Behavior of Surfactants, Theoretical and Applied Aspects*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1982.
- c D. Attwood et A.T. Florence, *Surfactant Systems*, Chapman and Hall, Londres, 1983.
- 16 a F.T. Gucker, H.B. Picard et R.W. Planck, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 459.
- b J.D. Hale, R.M. Izatt et J.J. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2605.
- c C.E. Vanderzee et J.A. Swanson, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2608.
- d I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927.
- e R.H. Stokes, K.N. Marsh et R.P. Tomlins, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 211.
- f K.N. Marsh et R.H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 223.
- g M. McGlashan et H.F. Stoeckli, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 589.
- h D.N. Glew et H. Watts, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 1933.