

## **CALORIMETRIE A CONDUCTION ET DEBIT DE REACTIF: MESURE DES ENTHALPIES MOLAIRES PARTIELLES D'EXCES A GRANDE DILUTION, DETERMINATION DES GRANDEURS INTEGRALES**

EDUARDO CESARI et LLUIS MAÑOSA

*Departament de termologia, Universitat de Barcelona, E-08028 Barcelona (Espagne)*

JEAN-PAUL DUBES et HENRI TACHOIRE

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

(Reçu le 17 septembre 1987)

### **ABSTRACT**

A numerical simulation of thermograms corresponding to a binary mixture allows the determination of values of partial molar excess enthalpies. By means of inverse filtering and some simple numerical fittings, it is possible to obtain the values of the properties at very low concentration.

In this paper, we study the reliability of these adjustments in calculating partial and integral values for the whole zone where deconvoluted thermograms are not correct. A fitting, using the same kind of equation that has been used in generating thermograms, has also been carried out.

### **RESUME**

A l'aide d'un modèle à constantes localisées, nous avons simulé la réponse d'un dispositif calorimétrique à conduction de chaleur et débit continu de réactif. Cette simulation a été faite en intégrant les équations traduisant les bilans thermiques.

“Compensant” les principales constantes de temps du dispositif, le filtrage inverse permet d'élargir, vers les grandes dilutions, le domaine de fraction molaire dans lequel les enthalpies molaires partielles d'excès sont directement mesurables.

Dans ce travail, nous étudions la qualité de la restitution des grandeurs partielles et intégrales dans le domaine où la déconvolution de la réponse instrumentale est inopérante (zone proche de la dilution infinie).

### **INTRODUCTION**

Dans un travail précédent [1], nous avons analysé les limites liées à la détermination des enthalpies molaires partielles d'excès à très grande dilution. Nous nous sommes intéressés, en particulier, à l'obtention de ces

grandeurs à dilution infinie grâce à la déconvolution des thermogrammes associés à l'addition continue d'un réactif à un autre.

Dans cette étude, nous avons utilisé une simulation numérique des thermogrammes décrivant le processus de mélange. Nous avons représenté le dispositif calorimétrique par un modèle à constantes localisées comportant trois éléments et intégré, numériquement, les équations de conservation de la chaleur.

Affectés de différents niveaux de bruit, les thermogrammes ont été déconvolués par filtrage inverse. Plusieurs ajustements numériques simples ont été utilisés pour extrapoler, à dilution infinie, la thermogénèse liée aux mélanges.

Dans le travail que nous présentons, nous nous intéressons aux mêmes systèmes binaires en utilisant les mêmes thermogrammes générés numériquement. Nous nous proposons d'étudier comment restituer la grandeur molaire partielle d'excès à concentration nulle mais aussi dans tout le domaine où la déconvolution des thermogrammes est inopérante (très grandes dilutions).

Nous obtiendrons, par intégration numérique, l'enthalpie molaire intégrale d'excès. La valeur trouvée sera comparée à la valeur utilisée dans la simulation.

#### GENERATION DES THERMOGRAMMES—TRAITEMENTS NUMERIQUES

La génération des thermogrammes liés aux mélanges (a) benzène(1)–cyclohexane(2), (b) diméthylsulfoxyde(1)–tétrachlorure de carbone(2), (c) tri-*n*-dodécylamine(1)–*n*-octane(2), (d) tri-*n*-octylamine(1)–benzène(2) a été faite dans les conditions indiquées précédemment [1] avec des niveaux de bruits égaux à 40, 60 et 80 décibels. Pour restituer les thermogénèses correspondantes, on a utilisé un filtrage inverse à un, deux ou trois étages ("compensation" d'une, deux ou trois constantes de temps).

On a obtenu l'enthalpie molaire partielle du titrant dans le domaine des grandes dilutions à l'aide d'ajustements numériques faits sur différentes fonctions.

Les ajustements par des fonctions simples (linéaires, paraboliques, exponentielles et hyperboliques) ont été comparés aux ajustements réalisés à l'aide de la fonction suivante (cas où le composé 1 joue le rôle de titrant dont le débit molaire est égal à  $d_1$ )

$$H_1^E/(x_2)^2 = \sum_{i=0}^{i=3} b_i(x_2)^i$$

On obtient cette fonction par dérivation de l'expression utilisée pour représenter la grandeur intégrale  $H_m^E$

$$H_m^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^{i=3} a_i(x_1 - x_2)^i$$

(les coefficients  $b_i$  sont des combinaisons linéaires simples des coefficients  $a_i$ ).

Pour générer les thermogrammes, on a utilisé la relation suivante [2]

$$P = H_1^E d_1$$

$P$  représente la puissance absorbée lorsque la substance 1 est introduite dans le mélange avec le débit molaire  $d_1$ .

S'il est légitime d'utiliser un polynôme du troisième degré pour représenter l'évolution de la fonction  $H_1^E$ , il ne faut pas chercher à déduire, de la valeur des coefficients  $b_i$  obtenus, celle des coefficients  $a_i$  de la relation de Redlich-Kister (relation décrivant l'évolution de la fonction  $H_m^E$  dans l'ensemble du domaine des fractions molaires). L'ensemble des coefficients  $b_i$  calculés permettent de représenter la fonction  $H_1^E(x_1)$  dans le domaine où la fraction molaire  $x_1$  est très petite (domaine des grandes dilutions).

L'ajustement du troisième degré sur la fonction  $H_1^E/(x_2)^2$  et la résolution du système d'équations ont été réalisés par la méthode itérative de Gauss-Seidel [3].

Comme valeurs initiales des coefficients  $b_i$ , on a utilisé des valeurs dix fois supérieures, et de signe opposé, à celles qui ont permis de générer la puissance  $P$  développée par le mélange, cela dans le cas des systèmes pour lesquels la pente du graphe de la fonction  $H_1^E = f(x_1)$  est faible. Pour les autres systèmes, on a utilisé des valeurs deux fois supérieures seulement (valeurs encore changées de signe).

Une intégration numérique des grandeurs partielles fournit la grandeur molaire d'excès  $H_m^E$ .

## RESULTATS

Dans le cas d'ajustements réalisés à l'aide de fonctions simples, on a montré [1] que l'utilisation d'une fonction parabolique ne permettait pas de restituer, de façon satisfaisante, l'enthalpie molaire partielle d'excès du titrant à dilution infinie. La restitution de cette grandeur dans la zone de grande dilution est également peu satisfaisante.

L'emploi d'une fonction hyperbolique est également peu recommandé lorsque la pente du graphe de la fonction  $H_1^E = f(x_1)$  est forte.

La quantité de données qu'on doit éliminer, dans la partie initiale des thermogénèses restituées, est identique à celle qui a été déjà indiquée [1]: il s'agit du domaine de concentration où la déconvolution ne fournit pas une thermogénèse fiable.

Ainsi, dans le cas où l'on compense, par filtrage inverse, une seule constante de temps du dispositif calorimétrique, le domaine optimal de l'ajustement (pour des fonctions simples, de type linéaire ou exponentiel)

commence à partir du cent cinquantième point environ (pour un domaine de 200 à 300 points au total définis par une période d'échantillonnage d'une seconde).

Pour un rapport signal/bruit de 60 décibels, l'incertitude affectant l'enthalpie molaire partielle restituée est comprise entre 2 et 5% dans les 300 premières secondes du mélange, entre 5 et 6% lorsque le rapport signal/bruit n'excède pas 40 décibels (si l'on admet l'invariance des constantes de temps et du gain statique au cours du mélange).

On a montré précédemment que la compensation de la troisième constante de temps n'améliore pas, de façon significative, la qualité de la thermogenèse restituée par un filtre inverse à deux étages (compensation des deux premières constantes de temps).

Dans ce type de filtrage, le domaine de l'ajustement à l'aide de fonctions simples commence au delà des 30 ou 50 premières secondes qui suivent le début de l'addition continue du "titrant" (on utilise de 200 à 500 données). Dans ces conditions, l'erreur maximale affectant l'enthalpie molaire partielle d'excès restituée n'excède pas (dans les 200 premières secondes) 2 à 4% lorsque le rapport signal/bruit est égal à 60 décibels, 6 à 7% lorsque ce rapport n'excède pas 40 décibels.

Si l'on compense la première constante de temps seulement, l'écart maximal est obtenu au début du domaine considéré. Si l'on compense deux ou trois constantes de temps, il est observé dans la partie finale de ce domaine.

Par intégration numérique, on obtient des enthalpies molaires intégrales d'excès avec une incertitude du même ordre.

Ainsi, dans les 400 premières secondes du mélange (au delà, la restitution directe est satisfaisante) et par compensation d'une seule constante de temps, cette incertitude est comprise entre 3 et 5% lorsque le rapport signal/bruit est compris entre 40 et 60 décibels. Lorsqu'on compense deux ou trois constantes de temps, l'incertitude est de 2 à 3% pour 60 décibels, de 4 à 6% pour 40 décibels.

Dans le cas où l'on étudie des mélanges qui donnent des thermogenèses dont la pente est faible, on peut augmenter le nombre de points utilisés pour les ajustements et faire intervenir la sensibilité dynamique [4].

Si, pour réaliser les ajustements, on utilise une fonction

$$H_1^E/(x_2)^2 = \sum_{i=0}^{i=3} b_i(x_2)^i$$

du type de celle qui a permis de générer les thermogrammes, l'incertitude affectant les résultats n'excède pas 1 à 2% pour un rapport signal/bruit de 40 à 60 décibels et pour des mélanges conduisant à des thermogenèses de faible pente, 3 à 4% pour des mélanges conduisant à des thermogenèses de forte pente.

TABLEAU 1

Système benzène(1)–cyclohexane(2). Rapport signal/bruit: 40 dB. Compensation d'une constante de temps ( $\tau_1$ ). Nombre de données utilisées: 400. Nombre de données éliminées: 150

Temps (s)	$x_1$	$H_m^E$ (mJ)	$H_m^E$ (mJ) (valeurs calculées) <sup>a</sup>			Différence (%)		
			(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
25	1,50794E-03	558,905	571,012	567,524	550,964	2,16619	1,54209	1,4208
50	3,01135E-03	1116,17	1138,72	1131,48	1100,14	2,02098	1,37192	1,43614
75	4,51028E-03	1671,79	1708,13	1691,88	1647,52	1,87492	1,20215	1,45146
100	6,00463E-03	2225,78	2264,24	2248,77	2193,13	1,72798	1,03278	1,46673
125	7,49457E-03	2778,15	2822,05	2802,14	2736,97	1,58015	0,863807	1,48198
150	8,98004E-03	3328,9	3376,55	3352,04	3279,06	1,43146	0,695247	1,4972
175	0,010461	3878,04	3927,75	3898,48	3819,39	1,28191	0,527094	1,5124
200	0,0119376	4425,58	4475,65	4441,48	4357,98	1,13146	0,359284	1,52757
225	0,0134097	4971,53	5020,25	4981,07	4894,83	0,980152	0,191894	1,54272
250	0,0148776	5515,86	5561,55	5517,26	5429,96	0,827971	0,024910	1,55782
275	0,016341	6058,66	6099,55	6050,07	5963,36	0,674896	0,141714	1,5729
300	0,0178002	6599,86	6634,24	6579,54	6495,06	0,520948	0,307905	1,58795
325	0,0192549	7139,5	7165,64	7105,68	7025,05	0,366141	0,473707	1,603
350	0,0207054	7677,57	7693,75	7628,5	7553,35	0,210454	0,63812	1,618
375	0,0221516	8214,09	8218,32	8148,04	8079,96	0,0538923	0,804133	1,633
400	0,0235935	8749,07	8740,01	8664,31	8604,88	0,10356	0,968787	1,648

<sup>a</sup> Par ajustement réalisé à l'aide de fonctions: (1) linéaire; (2) exponentielle; (3) du troisième degré.

TABLEAU 2

Système benzène(1)-cyclohexane(2). Rapport signal/bruit: 40 dB. Compensation de deux constantes de temps ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ). Nombre de données utilisées: 200. Nombre de données éliminées: 30

Temps (s)	$x_1$	$H_m^E$ (mJ)	$H_m^E$ (mJ) (valeurs calculées) <sup>a</sup>			Différence (%)		
			(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
25	1,50794E-03	558,905	559,356	548,39	554,166	0,0805823	1,88137	0,847867
50	3,01135E-03	1116,17	1115,55	1093,58	1106,45	0,055361	2,02322	0,87006
75	4,51028E-03	1671,79	1668,57	1635,6	1656,87	0,192147	2,16418	0,892183
100	6,00463E-03	2225,78	2218,44	2174,45	2205,43	0,329754	2,30613	0,914248
125	7,49457E-03	2778,15	2765,14	2710,16	2752,13	0,468228	2,44718	0,936272
150	8,98004E-03	3328,9	3308,67	3242,75	3297	0,607518	2,58799	0,958236
175	0,010461	3878,04	3849,05	3772,23	3840,03	0,747643	2,72849	0,980141
200	0,0119376	4425,58	4386,25	4298,62	4381,24	0,888633	2,86876	1,00195
225	0,0134097	4971,53	4920,3	4821,95	4920,63	1,03045	3,00873	1,02376
250	0,0148776	5515,86	5451,18	5342,22	5458,21	1,17309	3,14842	1,04549
275	0,016341	6058,66	5978,89	5859,46	5994	1,31657	3,28787	1,06718
300	0,0178002	6599,86	6503,44	6373,68	6528	1,46089	3,42705	1,08882
325	0,0192549	7139,5	7024,83	6884,9	7060,22	1,60605	3,56596	1,11043
350	0,0207054	7677,57	7543,06	7393,15	7590,66	1,75205	3,70461	1,13195
375	0,0221516	8214,09	8058,12	7898,43	8119,35	1,89888	3,84298	1,15345
400	0,0235935	8749,07	8570,01	8400,76	8646,27	2,04657	3,98111	1,1749

<sup>a</sup> Par ajustement réalisé à l'aide de fonctions: (1) linéaire; (2) exponentielle; (3) du troisième degré.

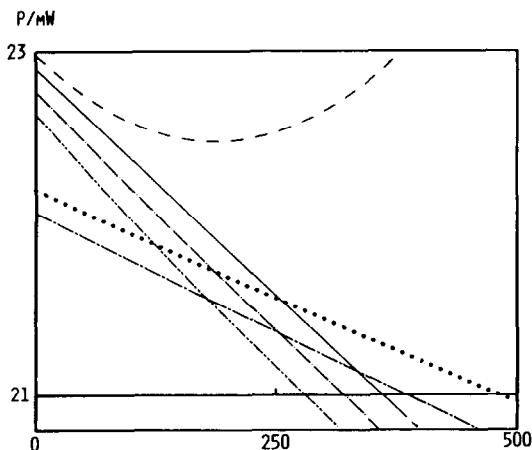


Fig. 1. Système benzène(1)–cyclohexane(2) à 25 °C. Rapport signal/bruit: 40 dB. Nombre de données utilisées: 400. Nombre de données initiales éliminées: 150. Compensation de la première constante de temps ( $\tau_1$ ). ..... Puissance "théorique" (thermogenèse générée à l'aide du modèle adopté pour décrire le dispositif calorimétrique—addition de benzène à du cyclohexane). Ajustement réalisé à l'aide de fonctions: ——— linéaire; — — — parabolique; ····· exponentielle; — — — hyperbolique; - - - - du troisième degré.

Pour l'enthalpie molaire intégrale d'excès  $H_m^E$ , l'incertitude est alors comprise, suivant le type de mélange, entre 1 et 2% ou 8 et 10%.

Pour le second type, il faut un nombre très élevé d'itérations pour

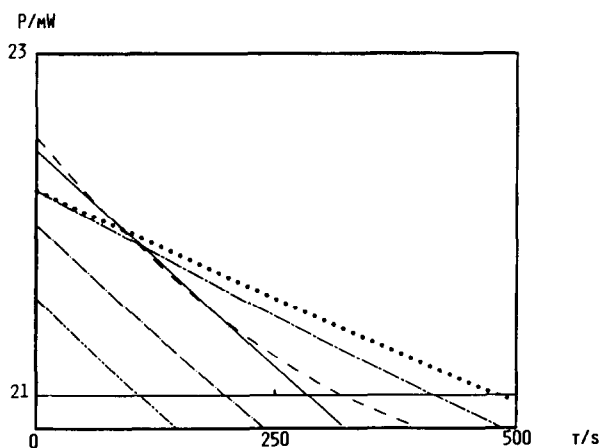


Fig. 2. Système benzène(1)–cyclohexane(2) à 25 °C. Rapport signal/bruit: 40 dB. Nombre de données utilisées: 200. Nombre de données initiales éliminées: 30. Compensation des deux premières constantes de temps ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ). ..... Puissance "théorique" (thermogenèse générée à l'aide du modèle adopté pour décrire le dispositif calorimétrique—addition de benzène à du cyclohexane). Ajustement réalisé à l'aide de fonctions: ——— linéaire; — — — parabolique; ····· exponentielle; — — — hyperbolique; - - - - du troisième degré.

TABLEAU 3

Système benzène(1)-cyclohexane(2). Rapport signal/bruit: 60 dB. Compensation d'une constante de temps ( $\tau_1$ ). Nombre de données utilisées: 400. Nombre de données éliminées: 150

Temps (s)	$x_1$	$H_m^E$ (mJ)	$H_m^E$ (valeurs calculées) <sup>a</sup>			Différence (%)		
			(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
25	1,50794E-03	558,905	543,318	543,46	552,349	2,78888	2,76345	1,17312
50	3,01135E-03	1116,17	1085,43	1085,67	1102,9	2,7537	2,73179	1,18878
75	4,51028E-03	1671,79	1626,33	1626,64	1651,65	2,71882	1,20442	1,20442
100	6,00463E-03	2225,78	2166,03	2166,37	2198,62	2,68427	2,66897	1,21999
125	7,49457E-03	2778,15	2704,52	2704,86	2743,82	2,63005	2,63779	1,23557
150	8,98004E-03	3328,9	3141,81	3242,12	3287,25	2,61614	2,60678	1,25111
175	0,010461	3878,04	3777,89	3778,14	3828,92	2,58255	2,57591	1,26663
200	0,0119376	4425,58	4312,76	4312,94	4368,84	2,54931	2,54525	1,28212
225	0,0134097	4971,53	4846,42	4846,51	4907,02	2,51638	2,51468	1,29758
250	0,0148776	5515,86	5378,88	5378,86	5443,46	2,48375	2,48421	1,31299
275	0,016341	6058,66	5910,13	5909,98	5978,18	2,45145	2,45392	1,32839
300	0,0178002	6599,86	6440,18	6439,89	6511,18	2,41947	2,42384	1,34375
325	0,0192549	7139,5	6969,02	6968,58	7042,46	2,38781	2,39396	1,3591
350	0,0207054	7677,57	7496,65	7496,06	7572,05	2,35647	2,3642	1,37442
375	0,0221516	8214,09	8023,08	8022,32	8099,93	2,32546	2,33461	1,38976
400	0,0235935	8749,07	8548,29	8547,39	8626,14	2,2948	2,30517	1,40502

<sup>a</sup> Par ajustement réalisé à l'aide de fonctions: (1) linéaire; (2) exponentielle; (3) du troisième degré.



TABLEAU 4

Système benzène(1)-cyclohexane(2). Rapport signal/bruit: 60 dB. Compensation de trois constantes de temps ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$ ). Nombre de données utilisées: 200. Nombre de données éliminées: 30

Temps (s)	$x_1$	$H_m^E$ (mJ) (valeurs calculées)			Différence (%)			
		$H_m^E$ (mJ)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
25	1,50794E-03	558,905	555,741	554,786	552,114	0,56614	0,740638	1,21516
50	3,01135E-03	1116,17	1108,8	1106,84	1102,91	0,659552	0,835599	1,18756
75	4,51028E-03	1671,79	1659,19	1656,23	1652,39	0,753647	0,930459	1,16026
100	6,00463E-03	2225,78	2206,89	2202,96	2200,55	0,848457	1,02525	1,13327
125	7,49457E-03	2778,15	2751,92	2747,03	2747,4	0,943987	1,12001	1,10657
150	8,98004E-03	3328,9	3294,27	3288,46	3292,94	1,04022	1,21467	1,08015
175	0,010461	3878,04	3833,94	3827,27	3837,16	1,13716	1,30924	1,05404
200	0,0119376	4425,58	4370,93	4363,45	4380,08	1,23482	1,40378	1,0282
225	0,0134097	4971,53	4905,25	4897,04	4921,68	1,33318	1,49825	1,00262
250	0,0148776	5515,86	5436,88	5428,04	5461,97	1,43225	1,59262	0,97738
275	0,016341	6058,66	5965,84	5956,45	6000,96	1,53204	1,68693	0,952359
300	0,0178002	6599,86	6492,12	6482,31	6538,64	1,63254	1,78117	0,92765
325	0,0192549	7139,5	7015,72	7005,61	7075,01	1,73373	1,87532	0,9032
350	0,0207054	7677,57	7536,64	7526,37	7610,08	1,83563	1,96941	0,879026
375	0,0221516	8214,09	8054,88	8044,6	8143,85	1,93826	2,0634	0,855125
400	0,0235935	8749,07	8570,44	8560,32	8676,32	2,04161	2,15734	0,831506

<sup>a</sup> Par ajustement réalisé à l'aide de fonctions: (1) linéaire; (2) exponentielle; (3) du troisième degré.

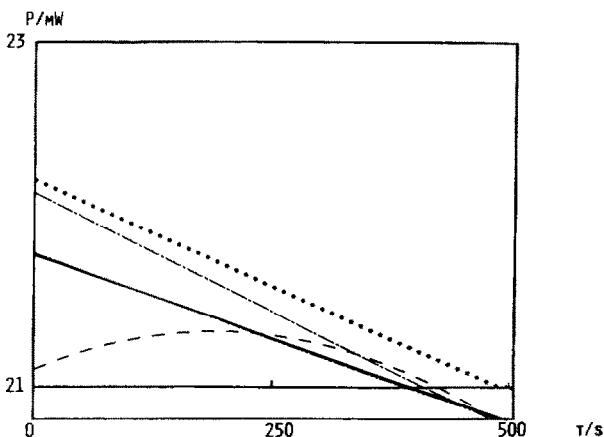


Fig. 3. Système benzène(1)–cyclohexane(2) à 25 °C. Rapport signal/bruit: 60 dB. Nombre de données utilisées: 400. Nombre de données initiales éliminées: 150. Compensation de la première constante de temps ( $\tau_1$ ). ..... Puissance "théorique" (thermogenèse générée à l'aide du modèle adopté pour décrire le dispositif calorimétrique—addition de benzène à du cyclohexane). Ajustement réalisé à l'aide de fonctions: ——— linéaire; — — — parabolique; ······ exponentielle; - - - - hyperbolique; - - - - du troisième degré.

résoudre le système d'équations par la méthode de Gauss-Seidel (de l'ordre de 20 000). Pour le premier type, il suffit de 200 à 500 itérations.

Pour chaque itération, la durée du calcul est indépendante du nombre de points utilisés pour réaliser l'ajustement (elle est de 200 ms environ).

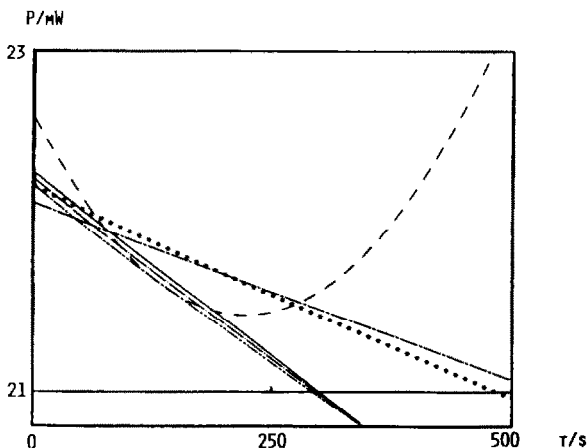


Fig. 4. Système benzène(1)–cyclohexane(2) à 25 °C. Rapport signal/bruit: 60 dB. Nombre de données utilisées: 200. Nombre de données initiales éliminées: 30. Compensation des 3 premières constantes de temps ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$ ). ..... Puissance "théorique" (thermogenèse générée à l'aide du modèle adopté pour décrire le dispositif calorimétrique—addition de benzène à du cyclohexane). Ajustement réalisé à l'aide de fonctions: ——— linéaire; — — — parabolique; ······ exponentielle; - - - - hyperbolique; - - - - du troisième degré.

## CONCLUSION

De l'ensemble des résultats précédents, obtenus en utilisant les constantes de temps fournies par un modèle et une sensibilité invariants, on peut déduire les remarques suivantes:

En utilisant un ajustement à l'aide de fonctions simples (linéaire, exponentielle, ...), on peut restituer les enthalpies molaires partielles d'excès dans le domaine des grandes dilutions avec une incertitude n'excédant pas 2 à 5% pour un rapport signal/bruit de 60 décibels, 5 à 7% pour un rapport de 40 décibels.

Avec un tel ajustement, et toujours dans le domaine des grandes dilutions, on peut calculer l'enthalpie molaire intégrale d'excès par intégration numérique. L'incertitude n'excède pas 6% tant que le rapport signal/bruit affectant les thermogrammes est compris entre 40 et 60 décibels.

Lorsque l'addition continue du titrant 1 fournit une thermogénèse variant lentement avec la fraction molaire  $x_1$ , on peut augmenter le nombre de données utilisées dans les ajustements et faire intervenir la sensibilité dynamique du dispositif calorimétrique.

Pour effectuer les ajustements, on peut utiliser les fonctions simples déjà citées mais aussi des fonctions semblables à celles qu'on utilise pour décrire habituellement les grandeurs d'excès.

On obtient alors des incertitudes de 3 à 4% sur les enthalpies molaires partielles et de 1 à 2% sur la grandeur molaire intégrale dans le cas où la pente des thermogénèses liées au mélange est peu prononcée. Ces incertitudes atteignent 8 à 10% dans le cas contraire.

A l'aide de ce type d'ajustement, on peut, dans tous les cas, augmenter le nombre de données utilisables.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 E. Cesari, Ll. Mañosa, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 114 (1987) 373.
- 2 J.P. Dubès, Thèse Sciences physiques, Marseille (1985); R. Kéchavarz, Thèse Sciences physiques, Marseille (1985); *Int. Data Ser., Ser. A, Sel. Data Mixtures*, 1 (1973) 2; *Int. Data Ser., Ser. A, Data Mixtures*, 1 (1973) 45; *Int. Data Ser., Ser. A, Sel. Data Mixtures*, 3 (1974) 210.
- 3 B. Carnahan, H.A. Luther et J.O. Wilkes, *Applied Numerical Methods*, Wiley, New York, 1969, p. 318.
- 4 H. Tachoire et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 105 (1986) 333.