

## **DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES MELANGES MOLECULAIRES: EXTENSION DU DOMAINE D'APPLICATION DE LA CALORIMETRIE A CONDUCTION PAR DECONVOLUTION DE LA REPONSE INSTRUMENTALE**

R. KECHAVARZ, J.P. DUBES et H. TACHOIRE

*Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3 (France)*

(Reçu le 2 juillet 1981)

### **ABSTRACT**

A new application of conduction flow calorimetry to the study of molecular mixtures is described. The deconvolution of the calorimetric output has the advantage that partial molar enthalpies of mixing of the added component can be measured directly at high dilution. This result is of great theoretical interest.

### **RESUME**

Cet article décrit une application nouvelle de la calorimétrie à conduction et flux de réactif à l'étude des mélanges moléculaires. La déconvolution partielle par filtrage inverse de la réponse calorimétrique permet de mesurer les enthalpies molaires partielles de mélange dans les solutions très diluées. Ce résultat est d'un grand intérêt pratique et théorique.

### **INTRODUCTION**

Nous avons présenté par ailleurs une technique de filtrage électronique inverse qui permet de réduire, de façon notable, l'inertie instrumentale en calorimétrie à conduction [1]. Cette technique, fondée sur l'emploi de circuits déivateurs actifs, conduit sans difficulté à l'élimination des deux premières constantes de temps du dispositif, grandeurs qui jouent, en général un rôle déterminant dans l'allure de la réponse calorimétrique. Nous montrons ici l'intérêt de cette technique de filtrage inverse lorsqu'on souhaite mesurer directement les enthalpies molaires partielles d'excès dans le cadre d'une étude thermodynamique des mélanges moléculaires binaires. La connaissance de ces grandeurs est d'un grand intérêt théorique et pratique [2].

Le titrage microcalorimétrique a déjà été utilisé dans l'étude expérimentale des mélanges moléculaires [3]. L'adaptation aux calorimètres à conduction (du type Tian-Calvet ou dérivé) de dispositifs à débit constant de réactif conduit, a priori, à une réponse instrumentale directement proportionnelle à l'enthalpie molaire partielle

d'excès  $H_1^E$  du titrant 1 (par exemple) au sein du mélange se trouvant dans la cellule calorimétrique laboratoire. Cette cellule contient initialement une certaine quantité de titrant 2 (par exemple) [3].

L'enthalpie partielle de 1 s'obtient simplement en faisant le rapport du débit thermique développé dans la cellule au débit molaire du titrant 1. Les résultats obtenus sont exacts dans la mesure où le débit thermique enregistré à l'instant  $t$  représente réellement le débit développé à ce même instant [3]. Ce n'est pratiquement jamais le cas: étant donné le principe même de sa construction, le dispositif calorimétrique est assimilable à un système du  $n$  ième ordre caractérisé par  $n$  constantes de temps  $\tau_i$ .

La réponse  $h(t)$  à une impulsion  $\delta(t)$  peut être mise sous la forme d'une somme de termes exponentiels

$$h(t) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-t/\tau_i)$$

Lorsque la thermogénèse étudiée varie lentement dans le temps, le thermogramme expérimental est une bonne image de celle-ci à un simple retard près dans le temps, erreur de traînage (constante) fonction soit uniquement des constantes de temps  $\tau_i$  soit, à la fois, des constantes de temps et des coefficients d'amplitude  $a_i$  [4].

L'examen des graphes représentant, en fonction de la composition, l'enthalpie molaire d'excès  $H_m^E$  (enthalpie molaire de mélange  $\Delta_{\text{mél}} H_m$ ) des systèmes binaires montre que cette approximation ne peut être retenue, en particulier pour l'étude des solutions diluées (Fig. 1). Dans ce cas, en effet, l'enthalpie d'excès du titrant dépendant beaucoup de la composition du système (Fig. 2), les thermogénèses

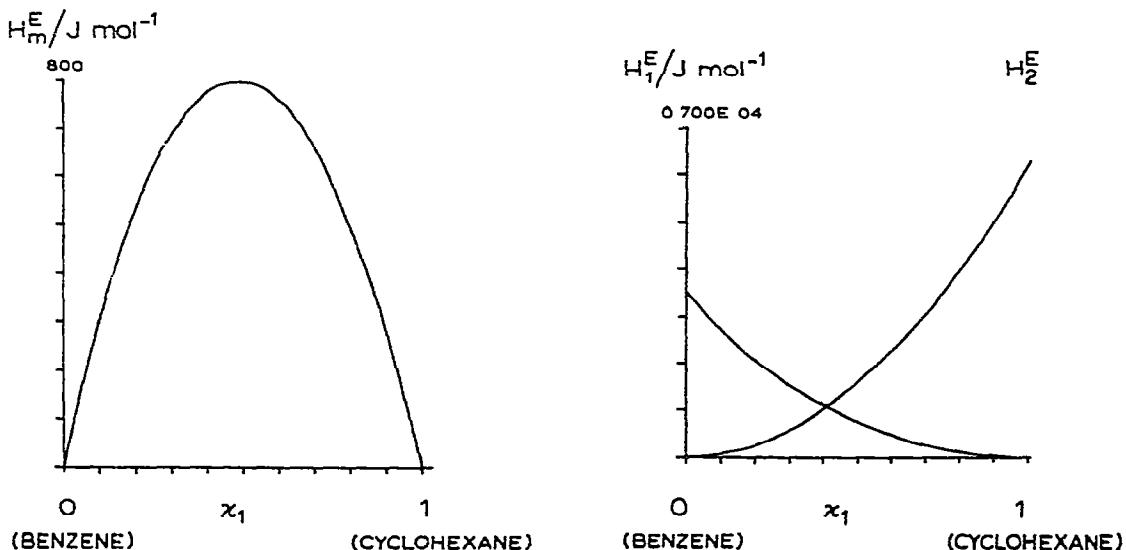


Fig. 1 Enthalpie molaire d'excès du système cyclohexane-benzène à 298,15 K [7]

Fig. 2 Enthalpies molaires partielles d'excès du système cyclohexane-benzène à 298,15 K [7]

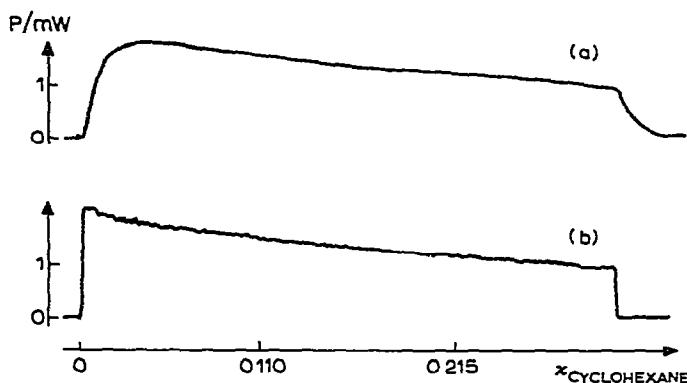


Fig 3 Determination du gain statique du dispositif de titrage microcalorimétrique à l'aide du système cyclohexane (titrant)-benzene (titrat) Allure des thermogrammes (a) sans déconvolution de la réponse instrumentale, (b) après déconvolution partielle (voir texte)

développées au cours d'un titrage varient très rapidement dans le temps. On rappelle la relation fondamentale classique

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

Comme la connaissance des enthalpies d'excès est particulièrement intéressante dans le domaine des solutions diluées, une déconvolution de la réponse instrumentale est indispensable. On peut le constater en observant les graphes représentés par la Fig. 3.

#### DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le calorimètre est un appareil à thermocouples semiconducteurs équipé de cellules de 25 mm de diamètre et 80 mm de hauteur. Les deux éléments calorimétriques sont reliés suivant le mode différentiel. Cela rend l'instrument pratiquement insensible aux perturbations extérieures et permet de compenser, en permanence, le débit thermique parasite lié à l'agitation du mélange. Le dispositif de titrage est dérivé de l'appareil déjà réalisé par Leydet [5].

Nous utilisons deux seringues identiques (10 cm<sup>3</sup> de volume) dont le piston est mû par le même moteur et deux agitateurs semblables commandés également par la même source. Les seringues se trouvant à l'extérieur du thermostat calorimétrique, le titrant traverse un tube échangeur de chaleur de faible diamètre et de grande longueur. L'extrémité de ce tube est terminée par un effilé qui vient déboucher à proximité des pales de l'agiteur. Pendant la durée d'établissement de l'équilibre thermique, avant chaque manipulation, une goutte de mercure placée dans cet effilé empêche un mélange prématué des réactifs. On a contrôlé l'efficacité de ce dispositif en injectant, dans une seule cellule, le même liquide qu'elle contient (eau dans eau, par exemple). Compte tenu de la vitesse de titrage (2,2 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) et du gain statique utilisé (de l'ordre de 300 μW mm<sup>-1</sup>), aucun effet parasite dû à un gradient

de température éventuel entre le titrat et le titrant n'est mis en évidence.

La chaîne de mesure comprend un amplificateur ANCOM, de type 15C 3A (gain 3000), et un potentiomètre enregistreur à deux voies de 250 mm SEFRAM, de type SERVOTRACE. Au cours de chaque manipulation, les volumes de titrant et de titrat sont, respectivement, de l'ordre de 8 et 10 cm<sup>3</sup>. Dans la réalisation des cellules, l'espace vapeur n'est pas totalement éliminé; il faut donc, dans certain cas, "corriger" les données expérimentales [6].

Avant tout étalonnage du dispositif calorimétrique, il faut adapter le filtre électronique inverse (à deux étages) relié en série au calorimètre. Il est indispensable que la mesure des deux premières constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  soit réalisée en utilisant une configuration expérimentale aussi voisine que possible de celle qui est utilisée par la suite. Pour cela, nous avons simplement analysé le retour au zéro expérimental observé sur un thermogramme de titrage après arrêt de l'injection du titrant.

Dans le cas particulier de notre dispositif, la constante de temps  $\tau_1$  est égale à 240 s,  $\tau_2$  n'excède pas 34 s. La troisième constante de temps est inférieure aux constantes de temps d'intégration des deux étages correcteurs (10 et 3,3 s) \*. La valeur de  $\tau_1$  et  $\tau_2$  dépend du contenu de la cellule laboratoire. Compte tenu de l'accroissement notable du volume du mélange entre le début et la fin du titrage, ces grandeurs doivent évoluer au cours de chaque manipulation. L'étude des thermogrammes obtenus nous a montré que l'influence de cette évolution n'était pas sensible dans le cas du dispositif utilisé.

### *Etalonnage du dispositif expérimental*

Pour diminuer les sources d'erreurs systématiques, il est indispensable que le gain statique du dispositif calorimétrique soit déterminé dans une configuration expérimentale semblable à celle qui est mise en oeuvre pour les mesures proprement dites (à 298,15 K). Cela nous a conduit à utiliser un système binaire que nous avons pris pour "étalon". Il s'agit du système cyclohexane (1)-benzène (2) pour lequel l'enthalpie d'excès a fait l'objet de plusieurs études dont les résultats sont concordants à 0,1% près [7].

On peut retenir

$$H_m^E (\text{J mole}^{-1}) = x_1 x_2 (3518,1 - 1041,1 x_1 + 955,6 x_1^2 + 313,4 x_1^3) \quad (1)$$

en adoptant la forme polynomiale

$$H_m^E = x_1 x_2 (A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_1^2 + A_3 x_1^3) \quad (2)$$

De cette relation, on peut déduire l'expression des enthalpies d'excès  $H_1^E$  et  $H_2^E$  des constituants 1 et 2 en fonction de la composition du mélange et des paramètres

\* Le filtre électronique inverse utilise également un circuit passe-bas du second ordre qui élimine les bruits de fréquence élevée

$A_0, A_1, A_2$  et  $A_3$ . On a en effet les relations suivantes [8]

$$\begin{aligned} H_1^E &= H_m^E - x_2 \left( \frac{dH_m^E}{dx_2} \right) \\ H_2^E &= H_m^E + x_1 \left( \frac{dH_m^E}{dx_2} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

De la connaissance de  $H_1^E$  et  $H_2^E$  [grâce à l'éqn. (1)] et de la mesure de l'amplitude des thermogrammes obtenus au cours des titrages, on déduit le gain statique du dispositif calorimétrique. Nous avons obtenu, pour cette grandeur,  $316,1 \mu\text{W mm}^{-1}$  (écart-type  $0,4 \mu\text{W mm}^{-1}$ ). La Fig. 3 représente deux thermogrammes expérimentaux. Le graphe (a) est obtenu sans déconvolution de la réponse calorimétrique, le graphe (b) représente le même signal après élimination des deux premières constantes de temps. Le simple examen de ces graphes montre l'intérêt d'une déconvolution, même partielle, de la réponse instrumentale. Les données expérimentales sont analysables dès que la fraction molaire du titrant dans le mélange excède 0,01 (dans le cas particulier étudié).

#### EXEMPLE D'APPLICATION

Le système hexane (1)-cyclohexane (2) est un mélange moléculaire dont l'enthalpie molaire d'excès  $H_m^E$  paraît actuellement bien connue. Pour cette grandeur (à 298,15 K) on peut retenir l'expression [9]

$$H_m^E (\text{J mole}^{-1}) = x_1 x_2 (1246,46 - 1094,57 x_1 + 794,86 x_1^2 - 265,75 x_1^3)$$

Le graphe (a) de la Fig. 4 représente cette fonction. Nous avons choisi ce mélange pour estimer les possibilités du dispositif et de l'analyse des résultats qu'on vient de décrire. Il est faiblement endothermique alors que le système cyclohexane-benzène l'est fortement.

Les thermogrammes de titrage ont la même allure que précédemment. La connaissance du gain statique de l'appareillage permet d'obtenir les enthalpies partielles d'excès  $H_1^E$  ou  $H_2^E$  suivant que la substance 1 ou 2 joue le rôle de titrant. L'analyse des thermogrammes est possible dès que la fraction molaire du titrant dans le mélange excède 0,01. Cette limite concerne le dispositif expérimental utilisé ici. Elle peut être largement abaissée.

Grâce aux relations (3), on peut exprimer l'enthalpie d'excès  $H_m^E$  par une relation du type (2). La Fig. 4(b) représente les résultats obtenus dans le cas du système étudié. L'accord avec les résultats de Marsh et Stokes [9] paraît très satisfaisant. L'ensemble du graphe a été obtenu en traitant seulement deux types de titrages qui permettent ainsi de décrire la quasi-totalité du domaine de variation des fractions molaires.

La valeur maximale de l'enthalpie molaire d'excès  $H_m^E$  atteint 220 J; celle de l'écart observé entre les graphes (a) et (b) n'atteint pas 3 J (dans un domaine d'ailleurs très limité). Cet écart n'excède pas, le plus souvent, 1,5 J. Cette technique

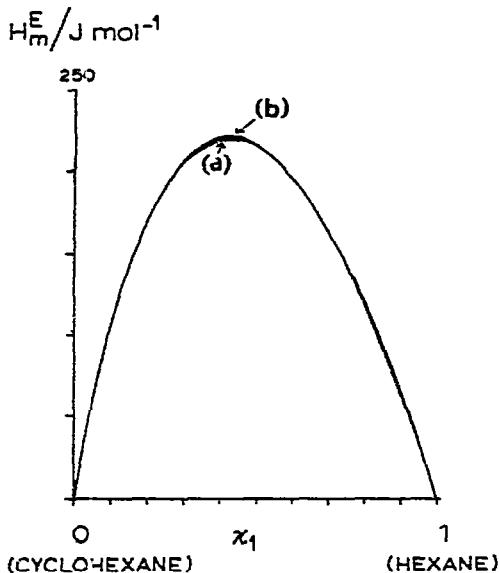


Fig 4 Enthalpie molaire d'excès du système hexane-cyclohexane à 298,15 K. Résultats de Marsh et Stokes [9] graphe inférieur Nos résultats, graphe supérieur

d'approche des enthalpies partielles et molaire d'excès est relativement simple à mettre en oeuvre. Elle se révèle particulièrement intéressante dans l'étude des solutions très diluées (fractions molaires de l'ordre du millième). Dans ce domaine, sa contribution apparaît déjà déterminante. L'incertitude affectant les résultats est de 1% environ ce qui est le plus souvent acceptable.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J P Dubes, M Barres et H Tachoire, *Thermochim Acta*, 19 (1977) 101 J.P Dubes, M Barres E Boitard et H Tachoire, *Thermochim Acta*, 39 (1980) 63
- 2 Voir par exemple, J M Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall Englewood Cliffs, 1969
- 3 P Leydet C R Acad Sci, Ser C, 265 (1967) 1016 H Tachoire et P Leydet, Actes de la I<sup>e</sup> Conference de Chimie-Physique Pure et Appliquée, Bucarest (Roumanie), 2-5 septembre 1968
- 4 J Navarro V Torra, J L Macqueron, J P Dubes et H Tachoire, *Thermochim Acta*, 39 (1980) 73
- 5 P Leydet, These 3<sup>e</sup>me cycle, Marseille, 1963 L Goudard et P Leydet, C.R Acad Sci, 261 (1965) 4063
- 6 M L McGlashan, dans H A Skinner (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol II, Interscience, New York, 1962, p 325.
- 7 R H. Stokes, K N Marsh et R P Tomlin, *J Chem Thermodyn*, 1 (1969) 211.
- 8 M L McGlashan, *Chemical Thermodynamics*, Academic Press, New York, 1979
- 9 K N Marsh et R H. Stokes, *J Chem Thermodyn*, 1 (1969) 223