

Détermination de la pureté par analyse thermométrique (Première partie)

Fondements théoriques de l'analyse thermométrique Les méthodes dynamiques

par Paul Cléchet

*(École Centrale de Lyon, Service de chimie,
36, route de Dardilly, B.P. 17, 69130 Écully)*

et Henri Tachoire

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



P. Cléchet



H. Tachoire

Dans le domaine de la recherche fondamentale, comme dans certains domaines de la science appliquée, il apparaît un besoin de plus en plus important de produits chimiques dont le degré de pureté soit, à la fois, élevé et garanti. Ce besoin résulte de l'amélioration des performances des appareils de mesure en service dans les laboratoires mais aussi des exigences des industriels quant à la qualité des matières premières utilisées dans certaines fabrications, celle des hauts polymères, par exemple.

Pendant longtemps, un échantillon a été considéré pur (et cette définition est encore trop souvent acceptée) lorsqu'une de ses propriétés physiques (indice de réfraction, point d'ébullition...) demeurait inchangée après l'application répétée d'une ou de plusieurs méthodes de purification. Ce critère de pureté, directement lié à la sensibilité de l'appareil de contrôle utilisé, est naturellement très insuffisant : il ne fournit aucun renseignement sur la quantité et sur la nature des impuretés présentes.

En fait, la notion de pureté n'est que relative ; elle dépend de l'utilisation envisagée pour l'échantillon considéré. Dire qu'une eau est « pure » n'a pas la

même signification pour un spécialiste des mesures de conductivité en milieu aqueux, pour un analyste désireux de préparer une solution titrée ou pour un chimiste effectuant la recristallisation d'une substance dans l'eau.

Comme le fait remarquer Smit (1), la notion de pureté d'un échantillon est inséparable de la notion d'erreurs que risque d'entraîner la présence d'impuretés résiduelles dans tel ou tel cas particulier. Nous retiendrons sa proposition :

« Un échantillon est suffisamment pur quand celles de ses propriétés qui sont destinées à être étudiées (ou utilisées) sont représentatives des propriétés du constituant principal dans une certaine limite d'erreur préalablement admise ».

Quelle que soit la définition retenue, il est indispensable de pouvoir évaluer cette pureté lorsqu'on veut disposer de produits de qualité garantie.

En fait, la détermination d'un degré de pureté est toujours fondée sur l'évaluation de la quantité d'impuretés présente dans l'échantillon étudié. Les méthodes d'analyse sont extrêmement nombreuses comme sont vastes leurs domaines d'application, leurs limites de détection et leur degré de complexité. Il est cependant possible, pour tenter d'en faire une description rationnelle, de les classer en deux groupes : celui des méthodes « spécifiques », qui permettent l'identification et le dosage individuel des impuretés, celui des méthodes « globales » qui ne fournissent que la quantité totale d'impuretés sans identification possible de celles-ci.

Dans le premier groupe, nous trouvons des méthodes d'analyse telles que la chromatographie et la spectroscopie (sous toutes leurs formes), la polarographie, l'analyse par activation, la spectroscopie de masse, etc... Toutes ces méthodes impliquent une mise au point pour chaque produit et chaque impureté, un étalonnage préalable exigeant, le plus souvent, la préparation d'échantillons étalons. La quantité totale d'impuretés s'obtient alors en tenant compte de toutes les impuretés décelées; cela avec une accumulation inévitable des erreurs. Une ou plusieurs impuretés risquent évidemment d'échapper à l'analyse. Certaines de ces méthodes exigent l'emploi d'un matériel très coûteux et la présence d'un personnel hautement qualifié (spectroscopie d'émission, analyse par activation, par fluorescence X...). La plupart du temps, la détermination de la pureté ne justifie pas l'investissement de tels matériels dont le domaine d'utilisation est souvent très réduit, limité à une catégorie de substances. Le défaut principal de ces méthodes réside dans le manque d'universalité de leur application.

Le deuxième groupe est beaucoup plus limité, il comprend des méthodes telles que l'analyse conductimétrique, l'ébulliométrie, l'analyse thermométrique. Les deux premières ne sont pratiquement pas utilisées soit du fait de leurs limites d'application très étroites (conductimétrie) soit du fait des dangers qu'elles présentent pour la stabilité des produits (ébulliométrie).

Parmi l'ensemble des méthodes disponibles, l'analyse thermométrique occupe une place de choix trop souvent méconnue. Son principe, très simple, repose sur la mesure de l'abaissement du point de fusion provoquée par la présence d'impuretés ou sur le traitement de la

courbe de cristallisation (ou de fusion), cela pour un régime d'échange thermique donné. C'est une méthode très générale qui s'applique à toutes les substances fondant sans décomposition jusqu'à 200/300 °C environ [certains auteurs ont d'ailleurs décrit des dispositifs pouvant fonctionner à plus haute température (2)]. Elle concerne donc la plupart des substances organiques ainsi que de nombreuses substances minérales ou organo-métalliques.

La mesure de l'abaissement du point de fusion a longtemps été utilisée pour la seule détermination des masses molaires. Ce n'est que depuis la deuxième guerre mondiale que des améliorations, portant sur l'appareillage et sur les méthodes d'exploitation des résultats, ont conduit à utiliser la cryométrie pour la recherche quantitative des impuretés. Cette méthode a pris le nom d'analyse thermométrique. Révélée par les travaux de Rossini et de son équipe du National Bureau of Standards de Washington (10), elle ne nécessite, sous ses différentes formes, qu'un appareillage relativement modeste (si on la compare à la plupart des méthodes précédemment citées) et un personnel de qualification moyenne. Elle jouit actuellement aux États-Unis d'une grande faveur; elle est utilisée par de nombreuses firmes chimiques pour le contrôle de la pureté de certains produits de haute qualité (Matheson, Phillips, Aldrich...). La Standard Oil of California l'utilise pour contrôler, de façon automatique, la pureté du benzène extrait de fractions pétrolières (174) et surveiller ainsi le bon fonctionnement de ses installations. Quelques ouvrages lui ont été consacrés, en totalité ou en partie (1, 3-8).

Avant de tenter de nous livrer à une analyse critique des différentes techniques existantes, de leur domaine d'utilisation et de leurs performances, il nous paraît essentiel de rappeler certaines définitions et certains principes.

I. L'équilibre liquide-solide

La sensibilité et l'exactitude des dispositifs actuels de repérage de la température rendent nécessaire de bien définir les températures de changement d'état.

I.A. Température de fusion et de cristallisation

La température de fusion, ou de cristallisation, d'une substance correspond à l'équilibre entre un échantillon de cette substance à l'état liquide, saturé d'air, sous 1 atmosphère (101325 Nm^{-2}) et une quantité infinitésimale de la même substance à l'état solide (3). Si l'équilibre est effectivement réalisé, ces deux températures (fusion et cristallisation) sont identiques. Si la substance est totalement dépourvue d'impureté, cette température est la température de fusion, ou de cristallisation, que nous représenterons par T_{f_0} . La variance d'un tel système à deux constituants (substance + air) et à deux phases est égale à deux durant le changement d'état. La pression étant maintenue à 1 atmosphère et la phase liquide étant saturée par de l'air, le système est parfaitement défini dès l'apparition du premier cristal et sa température atteint spontanément la valeur T_{f_0} caractéristique de la substance. Pendant la cristallisation, la phase liquide disparaît progressivement, l'air en excès en est chassé mais elle demeure saturée d'air. S'il existait des substances rigoureusement pures, leur température resterait invariable durant tout le changement d'état (courbe 1, fig. 1).

Si le changement de phase a lieu en présence d'un gaz autre que l'air, l'azote par exemple (c'est souvent le cas dans les appareillages d'analyse thermométrique),

la solubilité de ce gaz est différente de celle de l'air et la température d'équilibre correspondante est sensiblement modifiée (88). Cette influence, généralement très faible, est pratiquement toujours ignorée ou, tout au moins, négligée.

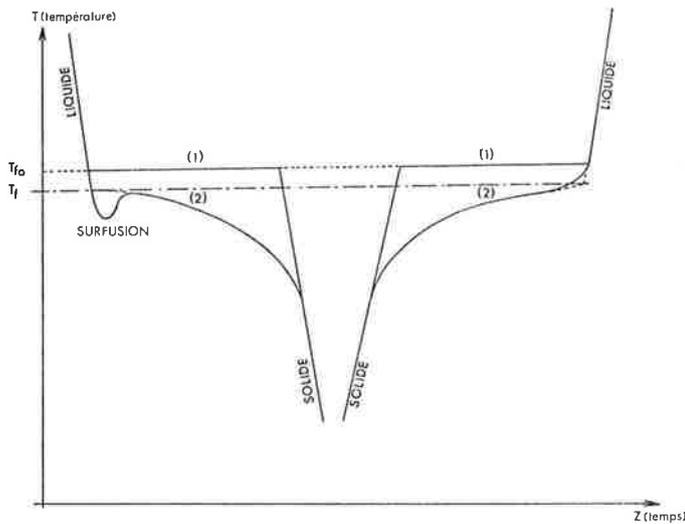


Figure 1. Courbes de cristallisation et de fusion d'un échantillon de substance pure (1) et impure (2).

Si la substance contient des impuretés (dans le cas envisagé ici, celles-ci sont en faible quantité), la variance du système est supérieure à deux. Supposons tout d'abord qu'une seule impureté, β , est présente dans un échantillon de la substance α considérée; le système diphasique est alors trivariant. Durant la cristallisation, sous une pression égale à une atmosphère, la composition de la phase liquide varie tant que cette phase n'est pas saturée en impureté (qu'il apparaisse ou non des solutions solides) : la température d'équilibre correspondante varie également sauf dans le cas très particulier où le coefficient de partage de l'impureté entre les deux phases est rigoureusement égal à 1. Dans le cas où l'échantillon contient n impuretés, la variance du système devient égale à $(n + 2)$. Sous 1 atmosphère, la température varie de la même façon que précédemment durant la solidification tant que la saturation n'est pas atteinte pour toutes les impuretés. Le changement d'état ne se produit pas à température constante. On caractérise l'échantillon par sa température de cristallisation commençante, ou de fusion finissante, T_f . Comme il est matériellement impossible de réaliser l'équilibre entre le liquide et une quantité infinitésimale de solide pour repérer T_f , cette valeur est *toujours* obtenue par extrapolation des températures d'équilibre correspondant à la présence de quantités décroissantes, ou croissantes, de solide selon qu'on fait subir à l'échantillon étudié un échauffement ou un refroidissement (figure 1).

I.B. Point triple

Le point triple représente la température d'équilibre thermodynamique correspondant à la coexistence des trois phases solide, liquide et vapeur d'une substance pure totalement désaérée. Le système étant invariant, la température et la pression prennent des valeurs caractéristiques de la substance, T_f^p et p^{tp} . Il arrive qu'expérimentalement on détermine des températures de cristallisation commençante, ou de fusion finissante, d'échantillons impurs sous leur propre tension de vapeur. On définit alors la température T_f^p .

Contrairement à ce qu'on relève dans de nombreux ouvrages de chimie-physique, le point de fusion T_{f0} d'une substance ne peut figurer dans le diagramme (P, T)

qui concerne une substance pure donc totalement désaérée (fig. 2). T_{f0}^{760} diffère de T_{f0} qui se rapporte à un échantillon saturé par de l'air (3). La différence résulte de l'effet cryoscopique dû à la dissolution du gaz jusqu'à saturation; elle est facilement calculable à partir de la constante cryoscopique K de la substance et de la solubilité de l'air. (Dans le cas de l'eau, par exemple, la solubilité de l'air, à 0 °C, est égale à $1,34 \cdot 10^{-3}$ mole par litre, la constante cryoscopique est égale à $1,853 \text{ K mol}^{-1}$ l, et $T_{f0}^{760} - T_{f0} = 0,0025$ degré).

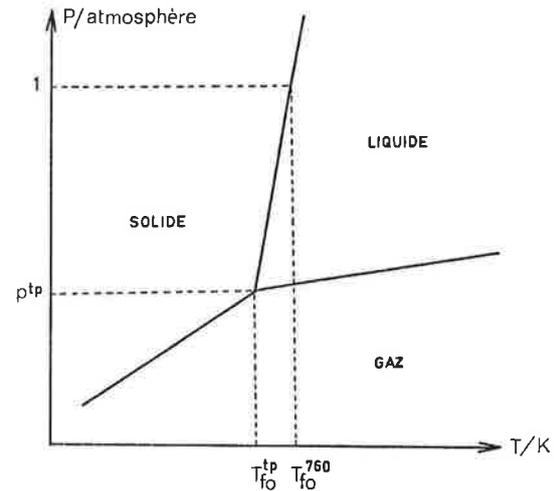


Figure 2.

La différence entre T_{f0}^{760} et T_{f0}^p résulte de l'influence de la pression qui passe de 1 atmosphère (760 mmHg) à P^{tp} . Cet effet est calculable par la formule de Clapeyron dans laquelle ΔH_{f0} représente l'enthalpie de fusion de la substance, à la température T_{f0} .

$$\frac{dP}{dT_{f0}} = \frac{\Delta H_{f0}}{T_{f0} (V_l - V_s)} \quad (1)$$

Cet effet correspond à une diminution de la température d'équilibre liquide-solide sauf dans certains cas particuliers où le volume molaire du solide (V_s) est supérieur au volume molaire du liquide (V_l) (H_2O , Bi, Ga, ...). Dans le cas de l'eau, cet effet correspond à une élévation de température de 0,0075 °C ce qui donne bien une différence de 1/100 de degré entre la température du point triple [repère thermométrique de l'échelle internationale 1968 (136)] et la température de fusion de l'eau.

Pour la plupart des substances, les deux effets précédents ont des influences contraires et non de même sens : la différence entre T_{f0} et T_{f0}^p varie de 0,005 à 0,05 °C pour des substances ayant une enthalpie de fusion « normale » et un faible pouvoir de solubilité vis-à-vis de l'air (3).

II. Aspect qualitatif du phénomène de fusion

Nous supposons dès maintenant que nous nous trouvons dans les conditions d'utilisation de l'analyse thermométrique. Nous supposons donc que les impuretés présentes dans l'échantillon de substance α étudié sont :

- totale-ment miscibles à la substance α dans la phase liquide,
- non miscibles à α dans la phase solide (qui est donc constituée de α pur).

Pour simplifier, et avant de généraliser, nous supposons également qu'une seule impureté β est présente dans l'échantillon de substance.

Nous reviendrons ultérieurement sur les problèmes posés par l'existence de solutions solides que nous ignorerons pour l'instant. Dans ces conditions, le diagramme binaire $\alpha - \beta$ est du type à eutectique, sans région de miscibilité partielle du côté de α pur. Nous supposons, ce qui est sans conséquence, qu'il en est de même pour l'autre partie du diagramme.

La figure 3 montre que la température de cristallisation commençante de l'échantillon (T_f) est d'autant plus basse que la quantité initiale d'impureté β est grande (on appellera N_2^0 la fraction molaire correspondante).

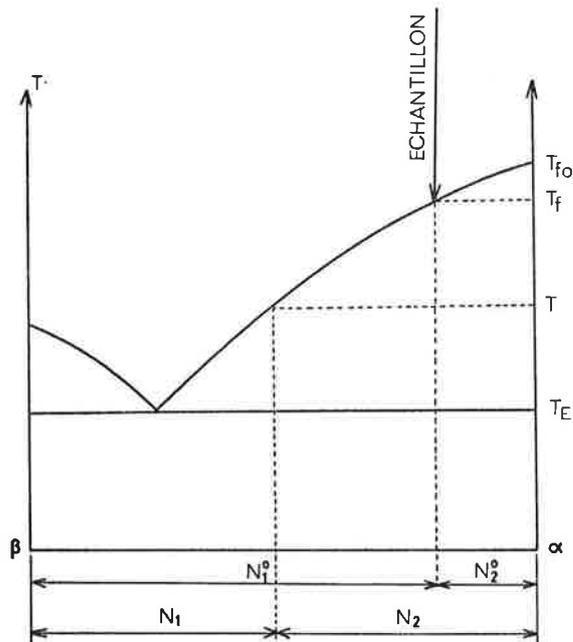


Figure 3.

La mesure de T_f , le calcul de la différence ($T_{fo} - T_f$), donnent déjà une indication qualitative sur le degré de pureté de l'échantillon. Longtemps ce critère qualitatif a été le seul utilisé.

Examinons le refroidissement d'un échantillon dont la composition est indiquée par la flèche verticale sur la figure 3. A la température T_f , apparaissent les premiers cristaux de substance α pure. La phase liquide, en équilibre avec cette phase solide, s'enrichit en impureté; la fraction molaire N_2 de celle-ci, augmente et la température d'équilibre diminue. Le changement de température accompagnant la cristallisation résulte donc uniquement de la modification de la composition de la phase liquide. Si cette composition ne change pas (c'est le cas lorsque le produit est saturé d'air ou lorsque la formation de solution solide se fait avec un coefficient de partage égal à 1), la cristallisation a lieu à température constante. Par exemple, la cristallisation d'un échantillon de benzène saturé d'eau se produit à une température constante inférieure à T_{fo} . Quand la phase liquide est saturée par l'impureté β , le point d'eutexie est atteint: la température reste constante tant que le mélange eutectique se dépose. A chaque étape de la cristallisation, la température d'équilibre est donnée par l'intersection du liquidus avec la verticale.

Si F représente la fraction de l'échantillon à l'état liquide, à l'instant où la température d'équilibre du mélange liquide-solide est T , et N_2 , N_2^0 sont évidemment liés par la relation

$$N_2 = \frac{N_2^0}{F} \quad (2)$$

relation valable dans l'intervalle de température

compris entre T_f et T_E (l'impureté β reste confinée, par hypothèse, dans la phase liquide).

Si l'on disposait effectivement du diagramme représenté par la figure 3, il serait possible d'atteindre la fraction molaire N_2^0 de l'impureté β , soit par la connaissance de T_f , soit par la connaissance de T et de F à un instant donné, la relation (2) permettant de calculer N_2^0 à partir de N_2 . Un tel processus est évidemment irréalisable et le problème doit être résolu par le calcul. Pour cela, il faut établir l'équation décrivant le liquidus d'un diagramme binaire à eutectique.

III. Aspect quantitatif du phénomène de fusion

III.A. L'équation de Schröder-Van Laar

Si le changement de phase a lieu très lentement, on peut admettre que la fusion (ou la cristallisation) est pratiquement réversible et que l'équilibre thermodynamique est réalisé au sein du mélange. A chaque instant, l'enthalpie libre molaire \bar{G}_1^S de la substance α solide est donc égale à l'enthalpie libre molaire partielle \bar{G}_1^L de la substance α en solution. A la température T ,

$$\bar{G}_1^S = \bar{G}_1^L \quad (3)$$

Lors de la fusion, le passage de α de l'état solide à l'état de solution dans β peut être décomposé en deux étapes: fusion de α et obtention d'un liquide surfondu à la température T , dilution de cette phase liquide dans β . A ces deux étapes, correspondent des accroissements d'enthalpie libre ΔG_f et ΔG_d dont la somme est nulle (à chaque instant, l'équilibre thermodynamique est supposé réalisé).

$$\Delta G_f + \Delta G_d = 0 \quad (4)$$

Par définition, si f_1 représente la fugacité de α en solution (N_1), nous aurons,

$$\Delta G_d = \bar{G}_1^L - \bar{G}_1^{\text{liq. surfondu}} = RT \ln \frac{f_1}{f_1^{\text{liq. surfondu}}} \quad (5)$$

En choisissant, comme état standard, l'état de la substance liquide pure à la température considérée, nous pouvons mettre ΔG_d sous la forme:

$$\Delta G_d = RT \ln a_1 = RT \ln N_1 \gamma_1 \quad (6)$$

a_1 représente l'activité de la substance α dans la solution à la température T .

Par ailleurs, nous avons la relation

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (7)$$

En admettant que, dans l'intervalle de température $T - T_{fo}$, il est possible de négliger la variation de ΔC_p^0 (différence entre les capacités calorifiques molaires du produit pur à l'état solide et à l'état liquide à T_{fo}) la relation de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie de fusion de α à la température T à partir de ΔH_{fo} .

$$\Delta H_f = \Delta H_{fo} - \Delta C_p^0 (T_{fo} - T) \quad (8)$$

Par un calcul analogue, nous aurons également

$$\Delta S_f = \Delta S_{fo} + \int_{T_{fo}}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (9)$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_{fo}}{T_{fo}} - \Delta C_p^0 \ln \frac{T_{fo}}{T} \quad (10)$$

soit, finalement,

$$\Delta G_f = \Delta H_{f_0} \left(1 - \frac{T}{T_{f_0}}\right) - \Delta C_p^0 \left(T_{f_0} - T - T \ln \frac{T_{f_0}}{T}\right) \quad (11)$$

L'égalité (4) permet alors d'écrire

$$-\ln a_1 = -\ln N_1 \gamma_1 = \frac{\Delta H_{f_0}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_0}} \right] + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[1 - \frac{T_{f_0}}{T} + \ln \frac{T_{f_0}}{T} \right] \quad (12)$$

Cette équation (dite de Schröder-Van Laar) relie a_1 à T et permet, *en l'absence de solutions solides*, de calculer le coefficient d'activité γ_1 de α dans un mélange α, β à la température T de cristallisation de la substance α .

III.B. Application de l'équation de Schröder-Van Laar à la détermination de la pureté : analyse thermométrique

En pratique, on cherche à déterminer uniquement le degré de pureté (N_1^0) d'échantillons qui ne contiennent, au maximum, qu'entre 1 et 2 % d'impureté. Dans ces conditions, étant donné la nature des interactions mises en jeu dans les solutions non électrolytiques, il est toujours possible d'admettre que le « solvant » se comporte de façon idéale et d'assimiler l'activité a_1 à la fraction molaire N_1 . L'équation (12) reste donc valable quelle que soit la nature de β , à la seule condition que cette impureté soit insoluble dans la phase solide.

Si l'échantillon contient plusieurs impuretés i telles que la somme N_2^0 des fractions molaires (N_2^0) $_i$ est petite, la fraction molaire N_2 est liée à la température T par la relation (13) qui, lorsque T prend la valeur T_f , prend la forme (14) :

$$-\ln N_1 = -\ln (1 - N_2) = N_2 \left(1 + \frac{N_2}{2} + \dots\right) = \frac{\Delta H_{f_0}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_0}}\right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[1 - \frac{T_{f_0}}{T} + \ln \frac{T_{f_0}}{T}\right] \quad (13)$$

$$-\ln N_1^0 = -\ln (1 - N_2^0) = N_2^0 \left(1 + \frac{N_2^0}{2} + \dots\right) = \frac{\Delta H_{f_0}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f_0}}\right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[1 - \frac{T_{f_0}}{T_f} + \ln \frac{T_{f_0}}{T_f}\right] \quad (14)$$

Il est ainsi possible d'atteindre N_2^0 si l'on connaît soit T_f et T_{f_0} soit T, F et T_{f_0} . Ces relations sont d'un emploi peu commode mais il est possible de les mettre sous une forme simplifiée en utilisant les développements en série de $\ln (1 + X)$ et $(1 - X)^{-1}$, pour X voisin de zéro (étant donné les conditions expérimentales utilisées, $N_1 \sim 1, T \sim T_f \sim T_{f_0}$).

L'expression (13) devient

$$-\ln N_1 = \frac{\Delta H_{f_0}}{RT_{f_0}^2} \left[\frac{T_{f_0} - T}{1 - \frac{T_{f_0} - T}{T_{f_0}}} \right] + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[1 - \frac{T_{f_0}}{T} + \ln \left[1 + \frac{T_{f_0} - T}{T} \right] \right] \quad (15)$$

$$-\ln N_1 = \frac{\Delta H_{f_0}}{RT_{f_0}^2} [T_{f_0} - T] \left[1 + (T_{f_0} - T) \left(\frac{1}{T_{f_0}} - \frac{\Delta C_p^0}{2 \Delta H_{f_0}} \right) \right] \quad (16)$$

$$-\ln N_1 = A (T_{f_0} - T) [1 + B(T_{f_0} - T)] \quad (17)$$

$$A = \frac{\Delta H_{f_0}}{RT_{f_0}^2} \quad B = \frac{1}{T_{f_0}} - \frac{\Delta C_p^0}{2 \Delta H_{f_0}}$$

A et B sont les deux constantes cryoscopiques de la substance étudiée. La relation (17) peut donc être mise sous la forme (18)

$$T_{f_0} - T = \frac{N_2}{A} \left(1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) N_2 + \dots \right) \quad (18)$$

Ces expressions sont le plus souvent limitées aux termes d'ordre 1. On néglige B dont la valeur, très faible, est de l'ordre de 0,005 deg⁻¹. On aboutit aux expressions classiques proposées par White (9)

$$-\ln N_1 = N_2 = A (T_{f_0} - T) \quad (19a)$$

$$-\ln N_1^0 = N_2^0 = A (T_{f_0} - T_f) \quad (19b)$$

Les constantes cryoscopiques A et B, exprimées en deg⁻¹, peuvent être obtenues : soit par le calcul (à partir des valeurs expérimentales des grandeurs thermodynamiques $\Delta H_{f_0}, T_{f_0}$ et ΔC_p^0). Des tables (10), dressées par le National Bureau of Standards, donnent les valeurs de A et de B pour un grand nombre de substances organiques. D'autres résultats peuvent également être relevés dans la littérature, soit par l'expérience. On ajoute à un échantillon de substance α , des quantités croissantes d'une impureté ne donnant pas de solution solide avec α . On trace le graphe $\ln N_1 = f(T_{f_0} - T_f)$ et on ajuste les paramètres de la fonction (17) (pour $T = T_f$) aux résultats expérimentaux, par la méthode des moindres carrés par exemple. Les chercheurs du National Bureau of Standards (14) préfèrent tracer la fonction $-\ln N_1^0 / (T_{f_0} - T_f) = f(T_{f_0} - T_f)$: elle est, en effet, du premier degré par rapport à la différence $(T_{f_0} - T_f)$.

A ce stade, il est nécessaire de rappeler les deux conditions essentielles auxquelles doivent satisfaire les échantillons étudiés pour que les relations établies soient applicables en toute rigueur : ils ne doivent contenir que des impuretés insolubles dans la phase solide, ils doivent être assez purs pour que la phase liquide puisse être considérée idéale.

Pour atteindre N_2^0 , on applique les équations précédentes : soit en se fondant sur l'abaissement de la température de cristallisation commençante : si l'on peut connaître, de façon exacte, T_{f_0} , température de cristallisation de la substance α pure et T_f , température de cristallisation commençante de l'échantillon étudié, l'application des formules (14) ou (19b), selon le degré de raffinement du calcul, donne directement N_1^0 et N_2^0 . Comme on ne sait pas préparer des échantillons absolument purs, ces formules ne sont applicables que si l'on imagine un procédé permettant le calcul, ou la détermination graphique, de T_{f_0} : nous verrons plus loin des exemples, soit en jouant sur l'augmentation de la concentration des impuretés dans la phase liquide au cours de la cristallisation de l'échantillon. Ce phénomène est

accompagné, nous l'avons vu, par l'abaissement de la température d'équilibre du mélange, conformément aux équations (13) ou (19a) qui sont sensiblement équivalentes. Dans ce cas, il faut évaluer, de façon précise, pour chaque température T d'équilibre, la fraction F du produit fondu afin de pouvoir appliquer la relation (2) qui permet le calcul de N_2^0 à partir de N_2 . C'est en fait la méthode la plus utilisée. Elle permet de calculer N_2^0 , non pas seulement à partir de deux points ($F = 1, T = T_f$ et $F = +\infty, N_2 = 0, T = T_{fo}$) mais à partir d'un nombre de points aussi grand qu'on le désire. Cela augmente de façon considérable la fiabilité du calcul et permet d'utiliser les méthodes d'ajustement automatique des graphes aux couples de valeurs T, F . Nous donnerons ultérieurement des exemples.

Dans les deux cas, il est indispensable d'obtenir un équilibre réel entre les deux phases, soit pour la détermination de T_{fo} (par des procédés d'extrapolation) soit pour le repérage de T au cours du changement d'état.

En résumé, on pourra résoudre le problème si l'on est capable soit de déterminer T_{fo} (à partir d'échantillons impurs) soit d'évaluer F à chaque instant du changement d'état.

IV. Réalisations pratiques

Le changement d'état peut être conduit de deux façons différentes :

De façon continue. On a alors à faire aux méthodes dynamiques qui sont les plus répandues.

De façon discontinue, en procédant par étapes successives. On a alors à faire aux méthodes statiques de détermination de la pureté.

IV.A. Les méthodes dynamiques

Le conteneur renfermant l'échantillon à analyser est plongé dans une enceinte maintenue à une température supérieure, ou inférieure, à la température de changement d'état (selon qu'on opère par fusion ou par cristallisation). Un flux thermique continu est alors échangé entre l'échantillon et l'enceinte.

Le problème posé par le calcul de F , à chaque instant, au cours du changement d'état, a été résolu de plusieurs façons ce qui permet de classer les méthodes existantes.

a) *Si la vitesse de changement d'état est maintenue constante*, la fraction F est proportionnelle au temps et son évaluation est simple. C'est ce qui se produit lorsque le flux thermique est maintenu constant durant l'opération. Pour obtenir une telle stabilité, on peut : maintenir un écart de température ΔT important (30 à 50 °C) entre une enceinte isotherme et l'échantillon dont la température reste sensiblement constante durant la fusion ou la cristallisation. La faible variation de la température de l'échantillon est le plus souvent négligeable devant ΔT ; si ce n'est pas le cas, une correction, facile à réaliser, peut être appliquée au temps Z mesuré (11) : c'est la méthode mise au point au National Bureau of Standards par l'équipe de Rossini (11, 12, 13, 14) d'après les travaux de White (9). De très nombreux auteurs, dont il est impossible de donner une liste exhaustive, ont utilisé cette méthode (cf. par exemple 15, 16, 17, 38, 79, 81, 89, 180). Elle a été adaptée à l'étude de petits échantillons par fusion : c'est la technique mise au point récemment par Chavret et l'un d'entre nous (18, 83). On retrouve son principe dans les travaux de Anikin et Dugacheva (31-34), de Enokido et coll. (19), maintenir rigoureusement constante, par une régulation thermique de l'enceinte, une différence de température très faible (de l'ordre de quelques degrés ou moins)

entre l'enceinte et l'échantillon. C'est la méthode utilisée par Smit (20-24) après d'autres auteurs (25, 26) et reprise depuis (27-30, 169), parfois avec un dispositif simplifié (35).

b) *Si la vitesse du changement d'état n'est pas constante*, la fraction F ne peut plus être évaluée par des mesures de temps car, le plus souvent, on ne connaît pas, de façon suffisamment précise, sa loi de variation. Herington (36) a tenté cependant d'exploiter la méthode de Skau en admettant que F est une fonction du deuxième degré par rapport en temps Z . Il en est de même de Mathieu (37).

En règle générale, d'autres procédés sont utilisés, dans ce cas, pour évaluer F .

Mesure de la quantité de chaleur fournie (ou reçue) par l'échantillon à un instant donné à partir du début de la cristallisation ou de la fusion. La comparaison de cette quantité de chaleur à la quantité de chaleur nécessaire à la fusion ou à la cristallisation totale de l'échantillon permet de calculer F . C'est le procédé utilisé dans les méthodes statiques (calorimétrie adiabatique) et parfois aussi dans la méthode dynamique (37) imaginée par Johnston et coll. (39, 92) et Skau (40, 41). Cette méthode a été reprise par Lyashkevich (42-49), Gunn (50), Herington et Handley (73) et nous-mêmes (17, 51).

Mesure de la constante diélectrique de l'échantillon au cours du changement d'état. La connaissance de cette grandeur permet le calcul de F (52) à un instant donné, par comparaison à la constante diélectrique du produit entièrement solide, puis entièrement liquide. Ce procédé, mis au point au National Bureau of Standards, en 1963, n'a pas, semble-t-il, suscité de travaux ultérieurs.

Mesure du volume du mélange liquide-solide au cours du changement d'état, volume mesuré dans un cryomètre de forme spéciale. Ce procédé, mis au point par Swietoslawski (53-55, 176, 178, 179) et utilisé ensuite par Plebanski (56, 57, 177), par Mathieu (38) et par Simonelli et coll. (175) n'a, jusqu'à présent, été employé que d'une façon statique. Il sera décrit plus en détail dans le chapitre consacré à la méthodologie.

Utilisation de la résonance magnétique nucléaire. Burnett et Muller (58), Herington et Lawrenson (59), décrivent deux techniques d'utilisation du signal R.M.N. pour déterminer F . [Ces méthodes ont été utilisées ultérieurement pour l'étude des diagrammes de solidification (60)].

Nous allons décrire avec plus de détails certaines des méthodes précédentes.

IV.A.1. La méthode de Rossini

Sous sa forme originale (11-14), l'appareillage est relativement simple; il ne comporte aucun système de régulation électronique de la température. L'échantillon (40 ml, volume ramené depuis à une valeur plus modeste) est refroidi, sous agitation mécanique, dans un vase (à double paroi), argenté intérieurement, de 25 mm environ de diamètre intérieur qui est schématisé par la figure 4. Une tubulure latérale, munie d'un robinet à vide, permet d'établir une pression variable entre les deux parois (10^{-2} à 10^{-3} mm Hg) de façon à obtenir une vitesse de refroidissement convenable, compatible avec l'enthalpie de fusion du produit et la capacité calorifique de l'ensemble. Une arrivée d'air sec et dépourvu de CO_2 est d'autre part prévue dans le bouchon afin de protéger le dépôt d'argent. Une boîte cylindrique en laiton protège le conteneur, l'ensemble plongeant dans un bain à température fixe (glace fondante, $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4/\text{CO}_2, \text{N}_2$ liquide) ou dans un bain thermorégulé de façon que la condition essentielle

($\Delta T > 30$ à 40 °C) soit respectée. Le bouchon comporte encore deux tubulures verticales permettant le passage du thermomètre et de l'agitateur qui est animé d'un mouvement de va-et-vient. Une quatrième ouverture permet l'ensemencement destiné à « casser » la surfusion. Différents types d'agitateurs ont été utilisés (61-63, 88, 90).

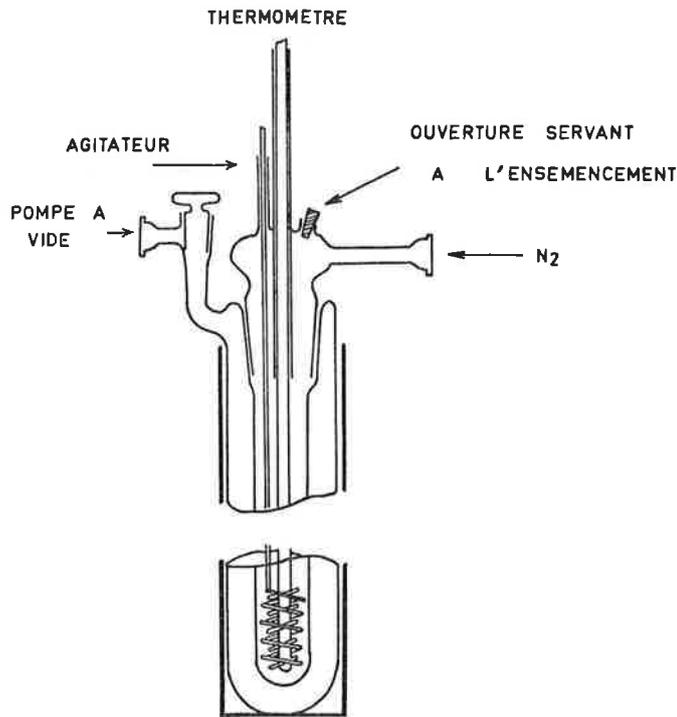


Figure 4. Schéma de la cellule utilisée par Rossini.

Depuis sa conception, cet appareillage a subi des modifications importantes. En particulier, il a été rendu étanche afin de permettre le travail sous la propre tension de vapeur des substances c'est-à-dire autour de leur point triple $T_{f_0}^p$ (2, 15, 65-72, 74, 85). Cela nécessite la désaération préalable des échantillons (71). La méthode de Rossini a également été adaptée à l'étude d'échantillons de faible taille par Metzger et coll. (63). Actuellement, elle constitue une méthode de référence aux U.S.A. (64). L'agitateur étant immobilisé lorsque 30 à 40 % du produit sont cristallisés [l'utilisation de poudre de verre mêlée aux échantillons très purs permet d'atteindre des pourcentages supérieurs (72, 62)], la portion de courbe utilisable, comprise entre les instants Z_a et Z_b , (fig. 5), est celle qui correspond à un équilibre liquide-solide réel; elle est donc souvent assez courte. La gamme de température dans laquelle on opère est donc limitée et cela d'autant plus que le produit étudié est pur. La technique de repérage de la

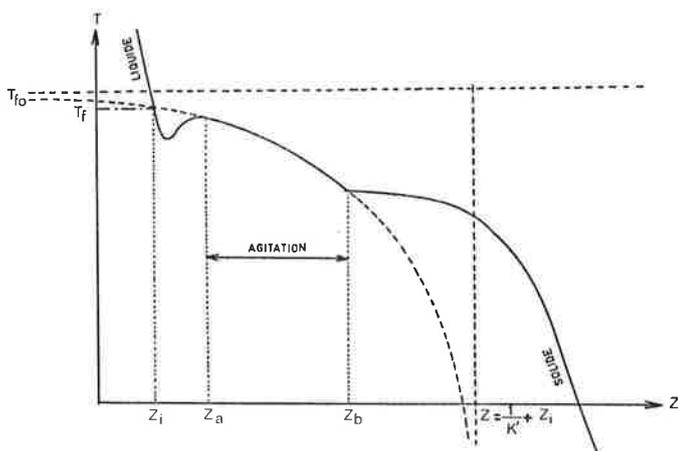


Figure 5. Courbe de cristallisation. Méthode de Rossini.

température doit donc être très sensible et très exacte si l'on désire déterminer également T_{f_0} (ou $T_{f_0}^p$). Le choix du thermomètre à résistance de platine s'impose donc : il est employé par la quasi totalité des utilisateurs. Ces thermomètres (Leeds et Northrup, Lyon-Alemand, Tinsley...) doivent être étalonnés avec soin (75). Un pont de résistance de très haute qualité, de la classe du G 2 de Leeds et Northrup, du pont de Smith de Cambridge ou du pont automatique de Automatic System Laboratory LTD doit être utilisé. Signalons que Youngken et coll. (163, 164) et Zordan et coll. (157) utilisent un thermomètre à quartz ce qui limite l'utilisation à la gamme -40 °C, $+230$ °C. Un appareil, différent dans sa réalisation, mais répondant aux mêmes exigences que le dispositif mis au point par Rossini a été décrit par Herington et Handley en 1950 (73). L'agitation est obtenue par application, par l'intermédiaire d'un gaz inerte, d'une pression appliquée périodiquement à la surface de l'échantillon dans l'une des branches du tube. Cet appareil est également décrit dans la référence (76). Dans les deux cas, les conditions expérimentales sont telles qu'à un instant donné la quantité $(1 - F)$ est proportionnelle à l'intervalle de temps écoulé depuis le début de la cristallisation (Z_i).

$$1 - F = K (Z - Z_i) \quad K = \text{constante} \quad (20)$$

En combinant cette relation avec les relations (2) et (19a), il vient (12, 14)

$$T = T_{f_0} - \frac{a'}{1 - K' Z - (Z_i)} \quad (21)$$

avec

$$a' = \frac{a}{1 - \frac{b}{a}} \quad K' = \frac{K}{1 - \frac{b}{a}} \quad (22)$$

$$a = \frac{N_2^0}{A} \quad b = \left(\frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) \frac{(N_2^0)^2}{A}$$

Le graphe représentant la fonction $T = f(Z)$ est donc (fig. 5) une hyperbole équilatère dont l'intersection avec la droite $Z = Z_i$ fournit T_f et dont l'ordonnée de l'asymptote horizontale représente T_{f_0} . Plusieurs méthodes ont été utilisées pour obtenir T_{f_0} . Rossini (12) propose une méthode graphique et une méthode fondée sur le calcul. Toutes deux utilisent les propriétés géométriques des coniques. Ces procédés, reposant sur le choix de trois points du graphe, ont été parfois jugés « fragiles », ce qui a conduit à proposer une méthode qui consiste à faire coïncider la projection optique de courbes hyperboliques calculées avec les courbes expérimentales (77) et une méthode fondée sur l'ajustement de la fonction (21) aux données expérimentales (63, 75, 78, 84). Ce dernier procédé est sans doute préférable puisqu'il permet d'utiliser tout le graphe et pas seulement certains points de celui-ci. L'extrapolation qui conduit à T_{f_0} est d'autant meilleure que l'échantillon est pur, ce qui se conçoit aisément si l'on examine la figure 5 (71).

Si l'on accepte de souiller l'échantillon analysé par une impureté qui ne donne pas de solution solide avec la substance étudiée, une autre méthode, relative et non plus absolue, peut être utilisée. Imaginée par Schwab et Wichers, elle consiste (80) à tracer le graphe de cristallisation du produit à analyser et le graphe de cristallisation du même produit auquel on a ajouté une quantité connue d'impureté représentée par la fraction molaire N_2^0' . T_1 et T_2 , T_1' et T_2' étant les températures repérées respectivement sur le premier et

sur le second graphe pour des valeurs identiques de F , on a, dans les deux cas, en combinant (19a) et (2),

$$N_2^0 = A \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_1}} \quad N_2^0 + N_2^{0'} = A \frac{T_1' - T_2'}{\frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_1}} \quad (23)$$

soit

$$N_2^0 = N_2^{0'} \frac{T_1 - T_2}{(T_1' - T_2') - (T_1 - T_2)} \quad (24)$$

La solidification immobilisant l'agitateur avant la fin de la cristallisation (fig. 5), cette méthode (qui exige le calcul de F à deux instants différents) s'applique en fait assez mal car la durée totale de la cristallisation est délicate à évaluer (K non constant). L'estimation de l'accroissement d'enthalpie ΔH_{fo} , par comparaison de la durée de cristallisation à celle d'un échantillon étalon, est également possible (11) mais n'est pas très précise : elle exige, en effet, des conditions opératoires rigoureusement identiques ce qui est difficile, sinon impossible à réaliser.

Ce procédé a également été employé, sous une forme un peu différente, par Herington, Handley et coll. (76, 81). Ces auteurs n'utilisent que la partie initiale de la courbe de réchauffement ; leur technique expérimentale est voisine de celle de Skau. Cette méthode a été également appliquée au dispositif en U déjà décrit (73, 82). La méthode de Rossini qui, rappelons-le, est une méthode de référence aux États-Unis (64) permet une grande exactitude dans le repérage de la température T et la détermination de T_{fo} . La plupart des valeurs numériques relevées dans la littérature pour cette dernière grandeur ont été obtenues par cette méthode qui, indiscutablement, semble la meilleure des méthodes dynamiques. Grâce à elle, on peut espérer déceler des fractions molaires N_2^0 en impureté allant jusqu'à 0,0001, soit 0,01 %. Si les impuretés et la substance principale ont des masses molaires voisines, cela correspond à un taux d'impureté 100 ppm. Cette méthode est bien adaptée à l'étude des courbes de cristallisation, mais non aux courbes de fusion. Cela peut constituer un handicap insurmontable dans le cas de substances ayant des vitesses de cristallisation très lentes (les produits soufrés en particulier), présentant des surfusions importantes (22) ou ayant tendance à former des verres. Notons enfin que l'appareillage électrique est relativement onéreux surtout si on le compare à celui qu'exigent les autres méthodes dynamiques.

IV.A.2. La méthode de Chavret

Récemment (18, 83) a été proposée une méthode qui permet d'utiliser des échantillons de faible masse (< 1 g) tout en respectant les conditions qu'exige la méthode de Rossini. Contenu dans une ampoule, l'échantillon est suspendu dans une enceinte elle-même plongée dans un milieu isotherme dont la température s'écarte de 30 à 40 degrés de la température de fusion du produit étudié. Le flux thermique échangé entre l'échantillon et le milieu isotherme est contrôlé par l'intermédiaire de la pression établie dans l'enceinte. L'utilisation de faibles quantités de substance (donc d'un ensemble de faible capacité calorifique) fait qu'une homogénéisation spontanée de la température rend inutile l'agitation du mélange. Cet avantage, qu'on rencontre également dans les méthodes de Skau et de Smit, permet de conduire les analyses très facilement, à l'abri de l'air, sous vide ou en atmosphère neutre contrôlée, sans introduire de complication dans les appareillages comme c'est le cas dans la méthode de Rossini. L'ensemencement

par choc thermique étant délicat, on opère par fusion et non par cristallisation : cela évite les difficultés rencontrées dans la méthode précédente pour l'étude des substances à cristallisation lente.

L'échantillon à analyser est placé dans une ampoule dont la température est repérée par un thermocouple. Les thermistances, bien que de dimensions convenables, ne conviennent pas car elles ne permettent pas un repérage aisé dans une gamme étendue de température. Les ampoules sont du type utilisé par Skau (40, 41) : en verre mince (0,5 mm d'épaisseur), elles ont environ 50 mm de longueur et 7 mm de diamètre et comportent un doigt intérieur, de 1 mm de diamètre environ, dans lequel est logé le thermocouple. Ce canal plonge profondément dans l'ampoule de façon que la soudure du thermocouple soit à la hauteur des cristaux qui risquent de se rassembler au fond de celle-ci en fin de fusion. De cette manière, la température repérée est très proche de la température réelle d'équilibre liquide-solide durant toute la fusion. Pour assurer une meilleure dispersion du solide au sein du liquide et une égalisation plus rapide de la température, une spirale de cuivre, ou de platine, est introduite dans les ampoules avant d'effectuer le rétrécissement qui facilite leur scellement. Toujours dans le même but, une fine gaine métallique (feuille d'aluminium) est ensuite enroulée autour de l'ampoule : cela facilite l'homogénéisation de la température et diminue les échanges de chaleur par rayonnement avec l'enceinte. Les opérations de remplissage et de scellement de l'ampoule sont résumées par la figure 6.

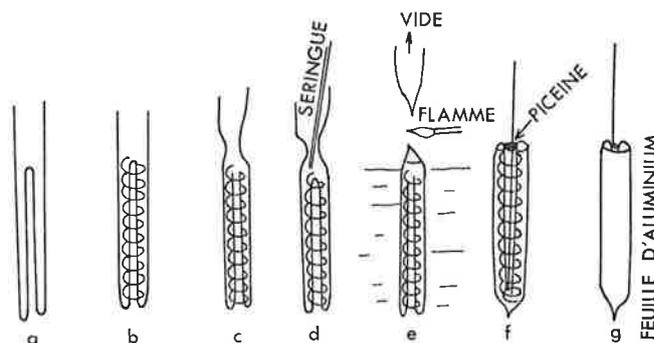


Figure 6. Remplissage et scellement d'une ampoule de Skau. Après mise en place d'un serpentin métallique (a, b), un rétrécissement est effectué le plus près possible du fond du canal (c). Le produit, introduit à l'aide d'une seringue (d), est solidifié dans un mélange réfrigérant, le vide est établi (e) tandis que le scellement est réalisé avec le plus grand soin. L'ampoule est alors suspendue aux fils du thermocouple (f), une goutte de liquide (huile...) assure le contact thermique au fond du canal. Une mince feuille d'aluminium est enfin enroulée autour de l'ampoule (g).

Le remplissage est réalisé à l'aide d'une seringue afin de ne pas souiller les parois de l'ampoule à la hauteur de son rétrécissement : cela risquerait de provoquer une carbonisation du produit lors du scellement. Celui-ci est réalisé le plus rapidement et le plus délicatement possible à l'aide d'une flamme courte alors que, reliée à une ligne de vide, l'ampoule est plongée dans un réfrigérant pour solidifier l'échantillon.

Réalisée initialement en Pyrex, l'enceinte est actuellement en métal argenté intérieurement. Elle est reliée à un circuit de vide et plongée dans un bain isotherme à température convenable très inférieure à T_f . Pour que les mesures soient de qualité suffisante, la force électromotrice thermoélectrique doit être mesurée à l'aide d'un potentiomètre de la classe du Stabaumatic (Tinsley), du K 5 (Leeds et Northrup) ou du Microstep (Cambridge). Les lectures sont faites à 1 ou 0,1 microvolt près.

Les graphes obtenus sont également hyperboliques mais, dans ce cas, sont utilisables dans leur totalité. Ils

peuvent être exploités soit manuellement soit de façon automatique (18, 83). A chaque instant, la fraction F peut être déterminée par le simple rapport de deux intervalles de temps ce qui permet à la fois l'estimation de ΔH_{f_0} et l'exploitation des résultats représentés par le graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$.

En effet, par combinaison de (2) et (19a), on obtient

$$T = T_{f_0} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{1}{F}\right) \quad (25)$$

La détermination de la pente du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$

permet d'atteindre la fraction molaire N_2^0 . Les intersections de ce graphe avec les verticales

$\frac{1}{F} = 0$ et $\frac{1}{F} = 1$ conduisent, respectivement, aux températures T_{f_0} et T_f (fig. 7).

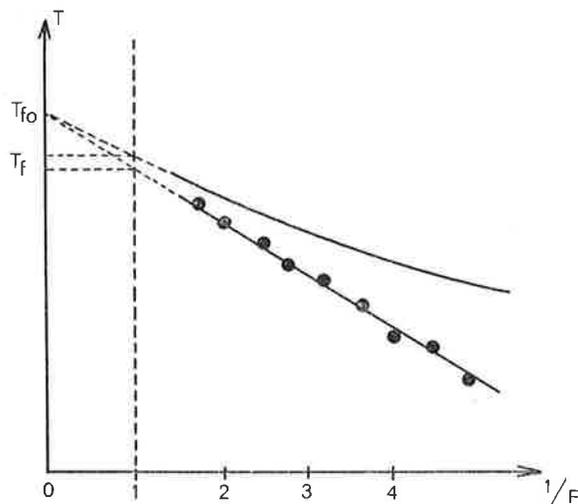


Figure 7. Obtention de T_f et de T_{f_0} à partir du graphe $T = f(1/F)$. La courbe supérieure est une courbe théorique correspondant à la présence d'une ou plusieurs impuretés miscibles à la phase solide avec un coefficient de partage K supérieur à l'unité (cf partie II de cet article).

Nous disposons ainsi d'un second moyen d'atteindre la température T_{f_0} à partir d'échantillons impurs. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter l'utilisation d'un vide assez poussé ($10^{-4}/10^{-5}$ torr) dans l'enceinte avec toutes les difficultés que cela entraîne. Les manipulations sont assez longues mais le traitement des données expérimentales est supérieur à celui de la méthode de Skau.

IV.A.3. La méthode de Smit

Dans cette méthode, un faible écart ΔT de température est maintenu entre l'échantillon et une enceinte de façon à conserver la proportionnalité entre les grandeurs F et Z . La substance étudiée (20-24) est disposée sous forme de film (500 mg) entre la sonde thermométrique et l'enceinte thermorégulée constituée par un bloc métallique maintenu à quelques degrés au-dessus de la température de l'échantillon repérée par la sonde.

Cette méthode, qui a été appliquée également à l'étude d'échantillons de grande taille (86, 87), a été utilisée par de nombreux auteurs (25, 26, 27-30, 35, 169).

Comme la précédente, et pour les mêmes raisons, elle ne permet de travailler que dans le sens de la fusion. Les sondes utilisées sont, en général, des sondes en platine.

On conserve évidemment les avantages de la méthode de Rossini en ce qui concerne la forme géométrique du

graphe obtenu et son mode d'exploitation. L'appareillage électrique de régulation est complexe et, dans le cas d'échantillons très purs, le maintien d'un écart de température ΔT constant entre l'échantillon et l'enceinte pose des problèmes délicats, compte tenu de l'inévitable inertie thermique de l'enceinte. (Le graphe présente alors des changements de pente brutaux).

Dans l'application de cette méthode, on met généralement en œuvre la technique d'exploitation décrite par Schwab et Wichers (80). Cette technique, nous le verrons, présente des avantages évidents dans le cas où il apparaît des solutions solides. Comme la précédente, elle permet en effet une détermination facile de la fraction F ce qui conduit au graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$.

IV.A.4. La méthode de Skau

Utilisée, pour la première fois, par Steiner et Johnston (92), de façon qualitative, elle permet aussi de travailler à l'aide de petits échantillons contenus dans une ampoule identique à celle que nous venons de décrire. Les ampoules sont placées dans une enceinte métallique soumises à un échauffement progressif de façon à provoquer leur fusion. Cette fusion a lieu à vitesse croissante puisque l'écart ΔT de température entre l'échantillon et l'enceinte croît constamment. Les conditions précédentes ne sont plus respectées et la fraction F doit être évaluée de façon différente. En réalité, pour faciliter l'exploitation, l'enceinte est toujours soumise à une élévation linéaire de la température en fonction du temps; la figure 8 donne l'allure de la courbe de fusion. θ représente la température de l'enceinte à l'instant Z (point courant). La fusion « commence » à l'instant Z_i . Elle se « termine » à l'instant Z_f . La fraction de produit fondu F est évidemment proportionnelle à la quantité de chaleur reçue par l'échantillon entre les instants Z_i et Z . Si l'on admet que cette quantité de chaleur n'intervient que dans la fusion de l'échantillon, on peut écrire, avec Mathieu (37), que F est donné par le rapport de la quantité de chaleur reçue entre les instants Z_i et Z à la quantité totale de chaleur reçue entre les instants Z_i et Z_f . La fraction F est donc représentée par le rapport des aires hachurées sur la figure 8.

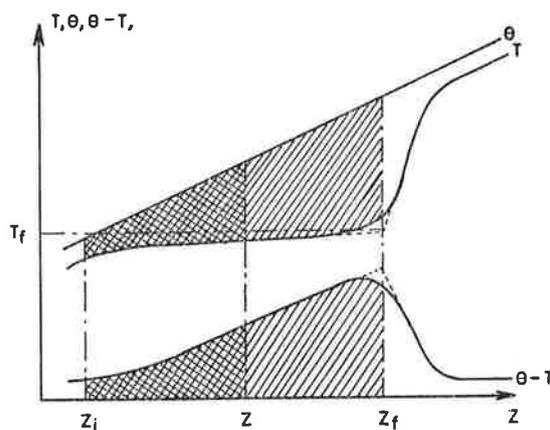


Figure 8. Diagramme obtenu par la méthode de Skau.

Ce mode d'exploitation implique que le flux de chaleur reçu par l'échantillon est, à chaque instant, proportionnel à la différence $(\theta - T)$ et qu'il provoque seulement la fusion de la substance analysée. Cela introduit un certain nombre d'erreurs dont quelques-unes ont été relevées par Lyashkevich (42-49) et Gunn (50). En fait, ce mode d'exploitation ne fait pas intervenir les échanges thermiques parasites (conduction-convexion),

les quantités de chaleur qui ont permis l'élévation de la température de l'échantillon (chaleur d'échauffement), la quantité de substance déjà fondue à l'instant Z_i choisi comme « début » de la fusion.

Nous avons discuté par ailleurs de ces erreurs (51) et proposé un certain nombre de corrections.

Les couples (Z, F) étant ainsi déterminés, on peut appliquer l'un des procédés déjà décrits : traitement du graphe $T = f(1/F)$ ou procédé fondé sur l'addition contrôlée d'impureté.

Rappelons que la méthode de Skau a été utilisée par Herington et Handley (36, 76) qui emploient une technique d'exploitation originale fondée sur le traitement du début du graphe de fusion.

En admettant que F varie de façon linéaire en fonction de ΔT (et selon une fonction du deuxième degré en fonction de Z), on peut démontrer qu'en portant T en fonction de T' (T pour l'échantillon étudié, T' pour l'échantillon volontairement souillé pour une même valeur de F) on obtient une droite (81) dont la pente permet d'atteindre N_2^0 .

Friedenberg et Jannke (94-96) ont repris ce procédé en utilisant une vitesse d'élévation de la température très faible (0,016 °C/mn). Ces auteurs donnent leurs résultats avec 6 chiffres significatifs pour N_2^0 , ce qui peut paraître optimiste.

Mathieu (37), adopte les mêmes approximations et propose une correction calculée de la fraction fondue de façon à pouvoir utiliser la méthode d'exploitation de Rossini.

Une méthode d'exploitation automatique des courbes par ordinateur a été proposée par l'un de nous (91) : elle permet de simplifier considérablement l'exploitation des données expérimentales qui, effectuée de façon manuelle (mesures d'aires), est longue et fastidieuse.

IV.A.5. Conclusions concernant l'emploi des méthodes dynamiques

La méthode la plus précise, et la plus fiable, est sans doute la méthode de Rossini. Cet auteur (11) estime qu'elle permet d'obtenir la fraction molaire N_2^0 à 10 % près si N_2^0 est compris entre 0,00005 (pureté 99,995 %) et 0,1 (pureté 90 %). Cela peut paraître décevant. Traduit en terme de taux de pureté ce pourcentage prend cependant une autre

signification : si le taux de pureté de l'échantillon est 99,8 %, à 10 % d'erreur correspond une valeur comprise entre 99,78 et 99,82 %, ce qui est une estimation satisfaisante. La multiplication des analyses et l'application des méthodes statistiques permettent, en outre, d'améliorer de façon certaine les résultats.

La mise en œuvre de la méthode de Rossini est cependant délicate. Elle exige beaucoup de soin de la part du manipulateur, en particulier pour éviter de souiller involontairement l'échantillon au cours de l'analyse, ce qui constitue un risque certain. Le transfert par gravité, sous atmosphère contrôlée, permet d'éviter ce danger (14, 15, 69, 71, 93). Grâce à l'utilisation des sondes en platine, cette méthode est inégalable en ce qui concerne l'évaluation de T_{f0} .

Il est certain que la méthode de Skau, la plus répandue après celle de Rossini, est d'une utilisation plus aisée. Une fois acquis le tour de main nécessaire pour remplir, de façon convenable, l'ampoule et pour la sceller, les manipulations sont très simples : il suffit de stabiliser la température à 10 ou 20 °C au-dessous de T_f , puis de mettre en route la programmation de température avec une vitesse convenable de l'ordre 0,3 degré par minute (51).

La méthode de Skau, comme celle de Smit ou de Chavret, ne peut prétendre égaler la méthode de Rossini pour ce qui est de l'exactitude et de la reproductibilité des résultats. L'expérience montre (51, 18) qu'on peut espérer une incertitude de l'ordre de 20 %. Les méthodes faisant intervenir la fusion des échantillons sont très utiles pour tous les produits dont le processus de cristallisation est difficilement contrôlable.

Étant donné la simplicité d'utilisation de la méthode de Skau, contrariée cependant par une exploitation qui exige des corrections nombreuses (51), il est regrettable que cette méthode ne connaisse pas une application plus fréquente : l'investissement nécessaire est faible si on le compare à celui qu'exigent les autres techniques d'analyse, la formation du personnel est très rapide.

Dans l'article suivant, nous nous intéresserons aux méthodes statiques d'analyse, aux analyses thermique et calorimétrique différentielles et aux problèmes posés par la présence de solutions solides. La bibliographie figurera à la fin de cette deuxième partie.