

Le problème de l'étalonnage en calorimétrie chimique

par Henri Tachoire

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

et Paul Cléchet

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

I. Introduction

La calorimétrie est une technique qui permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques caractérisant les systèmes physicochimiques. W. J. Moore, dans son ouvrage « Physical Chemistry », paru en 1962, écrit : *Le domaine de la calorimétrie a toujours été l'une des branches de la chimie physique qui ont bénéficié des résultats les plus exacts et les plus précis. Une quantité prodigieuse d'ingéniosité expérimentale a été consacrée à la conception et à la construction des calorimètres.* Il est facile de montrer que cette recherche constante de résultats exacts et précis est indispensable : souvent, de très petites erreurs ne peuvent être tolérées.

L'une des applications principales de la calorimétrie chimique concerne la détermination des accroissements d'enthalpie libre et le calcul des constantes d'équilibre. Une erreur de quelques centièmes de pour cent sur les résultats thermochimiques peut entraîner une erreur de plusieurs centaines de calories sur l'enthalpie libre de formation des substances étudiées et une erreur de plusieurs dizaines de pour cent sur leur constante d'équilibre de formation.

Les chaleurs de formation des cinq hexanes diffèrent de 1 à 5 kcal par mole. Leurs chaleurs de combustion étant de l'ordre de 1 000 kcal par mole, une incertitude de 0,1 % sur ces grandeurs conduit à une incertitude de 50 % sur les différences entre chaleurs de formation. Comme dernier exemple, on peut citer le cas des composés dont la formation est *faiblement exothermique* : enthalpie de formation à l'état condensé et enthalpie de vaporisation possèdent des valeurs absolues voisines. L'influence des incertitudes affectant les grandeurs mesurées peut conduire, même si ces incertitudes paraissent faibles, à une incertitude quant au signe même de l'enthalpie de formation à l'état gazeux, cas du dipentène par exemple (1).

Des mesures calorimétriques exactes et précises sont donc presque toujours indispensables aux physicochimistes.

L'étude de la littérature montre que la plupart des auteurs de dispositifs calorimétriques annoncent des précisions très élevées. Comme toujours, dans le cas où l'étalonnage du dispositif décrit n'est pas convenablement réalisé, cela peut simplement indiquer que l'expérimentateur est un excellent manipulateur qui, fidèlement, reproduit au cours de chaque expérience les mêmes erreurs systématiques. En calorimétrie, également, il ne faut pas confondre précision (répétabilité ou reproductibilité) et exactitude.

Dans cette courte mise au point, on décrira d'abord l'évolution historique de la technique d'étalonnage, on examinera ensuite les problèmes posés par la mise en œuvre de l'étalonnage électrique et l'emploi de substances de référence. On s'intéressera enfin au cas particulier de l'analyse calorimétrique.

II. Évolution des méthodes d'étalonnage

Pendant toute la période qui s'étend du début du siècle dernier travaux de Dulong (2) au début de ce siècle, la méthode la plus commode pour mesurer les quantités de chaleur fût de repérer la variation de température subie par une certaine masse d'eau. Sous le nom de degré de chaleur, d'unité de chaleur ou de calorie (3), l'unité de quantité de chaleur représentait la quantité de chaleur qu'il fallait fournir à un gramme d'eau pour élever sa température d'un degré, cela à 0,4, 15, 18, 20, 25 degrés suivant le goût de l'époque. C'est de cette période que date l'expression de l'équivalent énergétique des systèmes calorimétriques en terme de valeur en eau. Dans chaque mémoire (4), on fait toujours figurer une liste, minutieusement établie, indiquant la valeur en eau de chaque partie du système qui, au sein du vase calorimétrique, subit la variation de température mesurée. Pour établir cette liste il faut connaître la masse et la capacité calorifique spécifique de tous les matériaux concernés par l'élévation de température.

Dès que les systèmes calorimétriques deviennent élaborés, cette méthode d'étalonnage se révèle fastidieuse et incertaine. Favre et Silbermann (5), puis Berthelot (6), recommandèrent l'emploi de techniques qui leur paraissaient plus directes : pour le calorimètre à mercure, mesure de la dilatation du mercure produite par l'apport d'une quantité de chaleur connue (sous forme d'une masse d'eau à une température déterminée) ; pour les calorimètres à « combustions vives », emploi de substances étalons, réputées bien connues, le charbon (Favre), le camphre et le naphthalène (Berthelot).

Dans les premières années de ce siècle, on savait construire des étalons électriques dont les caractéristiques étaient connues avec précision et exactitude (résistances, piles...). Cela rendit possible la mesure des énergies électriques avec une grande précision et, donc, inutile la conservation d'une unité de quantité de chaleur faisant intervenir les propriétés thermiques de l'eau.

La première utilisation rationnelle de l'étalonnage électrique, en calorimétrie, semble avoir été réalisée par Dickinson (7), en 1924, au National Bureau of Standards de Washington. Cependant, dès 1903, Jaeger et Von Steinwehr (8) l'employèrent au Reichsanstalt de Berlin. A cette époque, trois techniques sont donc utilisées pour déterminer l'équivalent énergétique des systèmes calorimétriques :

- Le calcul de la valeur en eau,
- L'étalonnage électrique $Q = J \cdot R I^2 T$ (avec un équivalent mécanique, J , en constante évolution puisque les thermochimistes restent attachés à l'usage de la calorie *humide* (*a*) sans lien avec un système cohérent d'unité),
- L'emploi de réactions dont la chaleur est jugée bien connue, cela, essentiellement, en calorimétrie de combustion : combustion dans l'oxygène de l'acide benzoïque, du naphthalène, du saccharose (le charbon est abandonné...). Il n'existe cependant aucune *substance certifiée*.

Pour combattre cette dispersion, le thermochimiste polonais Swietoslawski propose, dès 1920, d'adopter un étalon universel pour la calorimétrie de combustion, l'acide benzoïque (9). Cette proposition est acceptée par la Conférence Internationale de Chimie à Lyon, en 1922, qui précise : *la commission de thermochimie émet le vœu que l'équivalent mécanique de la chaleur soit déterminé avec une précision telle que les chaleurs de combustion puissent être déterminées en unités absolues (joules)*.

En 1948, l'introduction de la *calorie définie* exauce ce vœu d'une façon détournée mais qui peut satisfaire les nombreux réfractaires à l'emploi du joule, seule unité légale.

Cette définition (*b*) transforme la calorie en simple multiple du joule. Quel que soit le type de calorimètre utilisé, la propriété ou le processus physicochimique concerné, c'est donc un étalonnage électrique qui, *a priori*, doit être envisagé. La mise en œuvre de cet étalonnage se heurte parfois à des difficultés dues à la nature des systèmes calorimétriques. On tentera d'indiquer l'origine de ces difficultés qui, non surmontées, affectent la reproductibilité et surtout l'exactitude des mesures, de montrer également comment il est possible d'éviter la plupart des erreurs systématiques.

III. Étalonnage électrique

La technique calorimétrique moderne est fondée sur une méthode de substitution : on mesure la quantité d'énergie nécessaire pour produire, au sein d'un système détecteur comparateur (calorimètre), un effet identique à l'effet étudié.

Pour préciser clairement les problèmes qui peuvent se poser, on tentera d'abord de classer, de façon simple, les principaux types de dispositifs calorimétriques.

A l'origine de la technique calorimétrique, on appelait presque toujours *calorimètre* ce qu'on nomme aujourd'hui *vase calorimétrique* ou *cellule calorimétrique*. Les expressions *calorimètre isotherme*, *calorimètre*

(a) L'utilisation du joule par Washburn dans les International critical tables, en 1926-1930, ne fut guère populaire.

(b) 1 calorie définie (*calorie sèche*) = 4,1840 joules absolus.

adiabatique prétaient alors difficilement à confusion. La complexité actuelle de beaucoup de dispositifs expérimentaux rend parfois ambigu l'usage de ces expressions (c), le mot *calorimètre* désignant aujourd'hui un ensemble plus sophistiqué que le récipient et le thermomètre jadis utilisés par Crawford...

Étant donné le principe, déjà rappelé, de toute mesure, chaque calorimètre possède donc, outre le vase réactionnel, un système détecteur qui permet de comparer les effets liés aux deux processus mis en jeu (électrique et chimique). Lorsqu'une réaction se déroule dans un vase calorimétrique, initialement à une certaine température, de l'énergie thermique a naturellement tendance à traverser la paroi de ce récipient ; la plupart des dispositifs calorimétriques sont fondés sur l'un ou l'autre des principes suivants :

a. Dans un premier cas, on rend cette fuite soit pratiquement nulle et négligeable soit très petite mais calculable effectivement : on maîtrise alors les pertes par rayonnement, conduction et convection.

Le système détecteur est un thermomètre disposé à l'intérieur du vase calorimétrique dans lequel est *maintenue*, d'une façon ou d'une autre, la quantité d'énergie libérée. A la base de la mesure, il y a le repérage de la variation de température du vase calorimétrique.

b. Dans un second cas, on cherche à rendre totale la fuite thermique. Le système détecteur comparateur est un fluxmètre qui permet de calculer l'intégrale du flux d'énergie échangé entre le vase réactionnel et un *puits de chaleur* (thermostat).

La plupart des calorimètres actuels paraissent entrer dans l'une ou l'autre de ces deux catégories qu'ils fonctionnent ou non en dynamique de température :

Conservation de l'énergie dans le vase réactionnel (appareil à thermomètre),

Évacuation de l'énergie vers un thermostat (appareils à fluxmètre).

Deux problèmes se posent lors de l'étalonnage de ces appareils :

a. celui de la mesure exacte et précise de la quantité d'énergie électrique dissipée dans la résistance d'étalonnage et reçue effectivement dans la cellule calorimétrique,

b. celui de la non identité des chemins thermiques au cours de l'étalonnage et de la mesure physicochimique proprement dite.

Premier problème

Il est facile de réaliser, de façon correcte, la mesure de la quantité d'énergie dissipée dans la résistance d'étalonnage à l'aide d'instruments largement commercialisés aujourd'hui (alimentations stabilisées, résistances étalons, potentiomètres de précision, chronomètres...). La technique généralement employée est la suivante : on mesure la différence de potentiel v aux bornes de la résistance d'étalonnage R placée dans le vase calorimétrique et la différence de potentiel v aux bornes d'une résistance étalon r disposée en série avec la résistance R et une alimentation stabilisée. La puissance développée dans R est évidemment $V \cdot v/r$.

Pour des raisons que nous développerons plus loin, il est parfois indispensable de dissiper cette puissance pendant des intervalles de temps donnés très courts qui interdisent la mesure potentiométrique classique. Il est alors nécessaire d'utiliser des instruments tels que chronorupteur électrique et intégrateur de courant. On trouvera, dans la référence 10, une description sommaire de dispositifs que nous avons été amenés à développer.

Dans la mesure exacte de la quantité d'énergie électrique reçue effectivement par le système détecteur, l'expérimentateur se heurte parfois à deux difficultés quel que soit le système calorimétrique utilisé : la première concerne le problème de l'emplacement des prises de potentiel aux bornes des résistances : il s'agit, en effet, de mesurer très exactement l'énergie électrique reçue par le vase calorimétrique et provenant d'un effet Joule parasite dans les conducteurs, la seconde concerne le problème de la variation de la résistance d'étalonnage R avec la température du vase calorimétrique. Dans certaines mesures de très haute qualité, il est nécessaire de tenir compte du régime transitoire et d'utiliser un oscillographe pour repérer cette variation.

Examinons d'abord ce problème.

Le graphe décrivant la période transitoire (figure 1) peut être assimilé à une simple exponentielle dont la constante de temps τ (63 % de la variation totale) est égale au produit de la capacité calorifique de la résistance d'étalonnage par la résistance thermique du calorimètre. Dans le cas de résistances constituées d'un fil très fin disposé sur la surface du vase calorimétrique, cette constante de temps est très faible et l'effet discuté est négligeable. Au contraire, dans le cas où la résistance d'étalonnage est massive et les contacts thermiques de mauvaise qualité (présence d'un gaz entre R et le conteneur de R),

(c) Il suffit de signaler que le classique appareil de Bunsen est considéré comme adiabatique par certains, isotherme par d'autres... et qu'un même appareil peut très bien fonctionner, indifféremment, suivant le mode isotherme ou le mode adiabatique (calorimètre à débit de Picker).

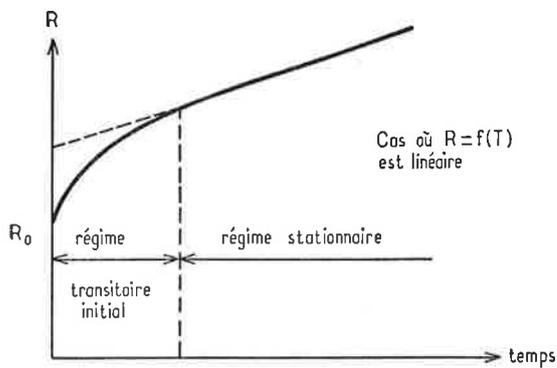


Figure 1

cet effet doit être considéré. Prenons l'exemple décrit par Ginnings et West (11) :

Capacité calorifique de l'élément d'étalonnage = 2 joules/degré,
résistance thermique du calorimètre = 10 degrés par watt,
 $\tau = 20$ secondes.

Ainsi, dans une mesure potentiométrique classique, cet effet transitoire passe inaperçu puisque la première mesure de potentiel et d'intensité est réalisée, d'habitude, après les vingt premières secondes qui suivent la fermeture du circuit d'étalonnage.

Si ΔT représente l'écart entre la température de l'élément chauffant et celle du liquide calorimétrique, α le coefficient de la résistance utilisée et β le taux d'élévation de la température du liquide calorimétrique, la résistance R d'étalonnage peut être exprimée, à tout instant t , par la relation :

$$R = R_0 \{ 1 + \alpha (\Delta T [1 - e^{-t/\tau}] + \beta t) \}$$

Par intégration tout au long de la période de chauffage t_c , on peut obtenir la différence ΔR entre la valeur moyenne vraie de la résistance R et sa valeur moyenne observée. Si t_c est très supérieur à la constante de temps τ , l'erreur relative $\frac{\Delta R}{R_0}$ est donnée, approximativement, par le rapport $\left(\alpha \Delta T \frac{\tau}{t_c} \right)$.

Dans l'exemple déjà décrit (11) : $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ degré et $\Delta T = 30$ degrés (pour une puissance dissipée égale à 3 watts), c'est-à-dire,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{0,24}{t_c}$$

Si la période de chauffage atteint 600 secondes, l'erreur relative atteint 4/10 000. Si le taux d'élévation de la température est multiplié par 2, l'écart ΔT est également doublé et l'intervalle de temps divisé par 2 (pour une même quantité totale d'énergie). L'erreur relative est donc multipliée par 4 (1,6/1 000).

Plusieurs montages ont été décrits qui permettent de maintenir une puissance constante lorsque la résistance d'étalonnage voit sa valeur numérique varier soit au cours de la période transitoire initiale soit au cours du régime stationnaire qui lui fait suite.

a. Montage utilisant une source de courant constant alimentant la résistance d'étalonnage shuntée par une résistance égale à la valeur moyenne de celle-ci (Petree et Ward, Natl Bur. Standards, Technical, note 163, 1962),

b. Montage utilisant une source de tension constante. Dans ce cas la résistance égale est placée en série avec la résistance d'étalonnage (Hoge, Rev. sci. Instr., 1949, 20, 59).

Pour conclure ce court développement, il suffit de dire qu'on évitera les difficultés qu'on vient de décrire :

a. en maintenant un très bon contact thermique entre la résistance d'étalonnage et le calorimètre (on minimise ainsi l'effet transitoire initial),

b. en utilisant, pour la construction de la résistance d'étalonnage, un matériau dont la résistance possède un très faible coefficient de température,

c. enfin, en utilisant des conducteurs possédant une faible résistance électrique et un faible coefficient ohmique de température.

Examinons maintenant le problème de l'emplacement des prises de potentiel aux bornes de la résistance d'étalonnage (11).

Au cours de l'étalonnage électrique, les conducteurs qui relient la source de puissance à la résistance d'étalonnage sont le siège d'un effet Joule dont il peut être nécessaire de tenir compte dans l'estimation de l'équivalent énergétique du dispositif calorimétrique. La quantité de chaleur correspondante se répartit, en effet, entre le vase calorimétrique et « l'enceinte extérieure » du calorimètre. De toute façon, on minimisera cet effet en utilisant des conducteurs dont la résistance est petite devant celle de l'élément d'étalonnage. En fait, dans les conditions habituelles d'utilisation, les fils métalliques possèdent des résistances électrique et thermique qui sont proportionnelles :

une faible résistance électrique implique une faible résistance thermique qui entraîne une valeur élevée pour le coefficient de transfert thermique. Cela accroît l'incertitude affectant l'évaluation des fuites thermiques. Pour éviter cela, il suffit d'augmenter la résistance relative de l'élément d'étalonnage (à température moyenne, 100 Ω paraît un minimum souhaitable; à très basse température, des éléments de plusieurs milliers d'ohms sont parfois utilisés).

Quand on s'intéresse à ce problème de l'emplacement des prises de potentiel, on admet généralement que la quantité de chaleur développée dans une portion de conducteur se répartit, de façon égale, entre le vase calorimétrique et l'enceinte extérieure du calorimètre. C'est la raison pour laquelle on dispose les prises de potentiel au milieu du segment enceinte-vase calorimétrique. On peut montrer (11) que cela n'est rigoureusement vrai que si les deux extrémités du segment se trouvent à la même température (le calcul ne tient pas compte des pertes par conduction et rayonnement à partir de la surface du conducteur).

L'enceinte et le vase calorimétrique doivent donc être à la même température, les contacts thermiques entre conducteur et enceinte, conducteur et vase calorimétrique doivent être identiques.

Pratiquement, on a pu montrer que, tant que ces contacts thermiques sont identiques, la disposition des prises de potentiel au milieu des segments enceinte-vase calorimétrique est possible dans le cas où enceinte et vase calorimétrique se trouvent à des températures différentes. Il est alors nécessaire de faire intervenir une correction fondée sur l'utilisation d'un coefficient d'échange thermique entre enceinte et vase calorimétrique déterminé lorsque les conducteurs ne sont traversés par aucun courant électrique.

Le problème général est le suivant :

le vase calorimétrique et l'enceinte se trouvent à des températures différentes (T_c et T_e), les contacts thermiques enceinte-conducteur, vase calorimétrique-conducteur sont différents.

Dans le travail qu'on a déjà cité, Ginnings et West ont montré que la puissance thermique P_c reçue dans le vase calorimétrique, par conduction le long des conducteurs de la résistance d'étalonnage, peut être mise sous la forme d'une somme de deux termes

$$P_c = \left\{ \begin{array}{l} \text{terme proportionnel} \\ \text{à la puissance développée} \\ \text{dans les conducteurs} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{terme proportionnel} \\ \text{à la différence } (T_c - T_e) \end{array} \right\}$$

Dans les techniques calorimétriques conventionnelles (utilisant par exemple les appareils à jaquettes isothermes), on tient compte du second terme (on mesure et on fait intervenir un coefficient d'échange thermique global entre vase calorimétrique et jaquette mesuré en l'absence de tout courant électrique dans les conducteurs).

De l'expression du premier terme, Ginnings et West ont déduit une évaluation de ce qu'ils appellent *erreur calorimétrique*, erreur affectant l'évaluation de la puissance reçue par le vase calorimétrique et résultant de la disposition des prises de potentiel au milieu du segment enceinte-vase calorimétrique. Compte tenu des caractéristiques des éléments habituellement utilisés et de l'ordre de grandeur des puissances mises en jeu, cette erreur calorimétrique peut varier, de façon assez importante, entre 0,01 et 0,1 % par exemple, suivant la valeur de la résistance de contact conducteur-jaquette. Dans le premier cas, une correction ne s'impose que si l'on souhaite des mesures d'une très grande exactitude.

Deuxième problème

L'influence de la non identité des chemins thermiques au cours de l'étalonnage et de la mesure semble cependant être à l'origine de la plupart des difficultés.

Dans certains cas, en effet, la même quantité de chaleur, développée dans des conditions de géométrie et de cinétique différentes ne produit pas le même effet sur le système détecteur, ce qui n'exclue pas l'obtention de résultats très reproductibles. (Il est d'ailleurs rare actuellement que des mesures calorimétriques soient peu précises sauf, évidemment, si le processus physicochimique étudié est lui-même peu reproductible, c'est-à-dire chimiquement ou physiquement mal défini).

Prenons, comme exemple, la mesure des énergies de combustion à l'aide d'une bombe calorimétrique. Nous choisissons ce cas particulier car il met en œuvre un dispositif expérimental hautement normalisé (bombe calorimétrique). La combustion complète d'un échantillon, dans de l'oxygène sous pression, exige quelques secondes alors que plusieurs minutes sont souvent nécessaires pour développer, au cours d'un étalonnage électrique, une quantité d'énergie comparable à celle qu'a libérée la réaction de combustion.

Dans le cas où le calorimètre utilisé est un appareil à thermomètre, du type à jaquette isotherme, le graphe représentant, en fonction du temps, la variation de température du liquide calorimétrique est très différent dans les deux cas.

Du point de vue du thermomètre et de la paroi du vase calorimétrique, la géométrie et la cinétique des deux événements (étalonnage et réaction de combustion) ne sont pas les mêmes : cela peut conduire à des incertitudes en ce qui concerne le calcul de la correction destinée

à rendre compte des échanges thermiques entre le vase calorimétrique et la jaquette isotherme.

On peut d'abord se demander s'il est légitime d'appliquer la loi de Newton pour exprimer cette correction. En effet, en représentant par θ la température du liquide calorimétrique, par θ_j celle de la jaquette isotherme, par u le taux d'élevation de la température du liquide calorimétrique résultant de son agitation et par k la constante de refroidissement du calorimètre, on a l'habitude d'exprimer le taux d'élevation de température $\frac{d\theta}{dt}$ (dû à l'énergie d'agitation et aux échanges thermiques) par la relation :

$$\frac{d\theta}{dt} = u + k(\theta_j - \theta).$$

Coops et Van Ness (12) ont examiné la possibilité d'attribuer à k une valeur unique dans l'analyse des deux processus (étalonnage et combustion).

Au cours d'une expérience de combustion, l'échange de chaleur entre le vase calorimétrique et la jaquette isotherme fait intervenir, initialement, un coefficient k_{25} , par exemple. Quelques secondes après le début de la réaction, un coefficient k_{27} , (par exemple) décrit cet échange de chaleur, cela pendant une vingtaine de minutes.

Au cours d'un étalonnage électrique, l'élevation de la température du liquide calorimétrique est nettement plus lente. L'équipe de chimie physique de l'université libre d'Amsterdam a pu mesurer l'évolution du coefficient k lorsque, la température de la jaquette étant maintenue égale à 26,5 °C, celle du liquide calorimétrique croît de 23,5 à 27,5 °C. L'accroissement mesuré n'excède pas un pour cent. Admettre la constance du coefficient k dans l'intervalle de température concerné entraîne, sur la valeur de l'énergie de combustion, une erreur négligeable qui n'excède pas probablement quelques parties par million. Une correction paraît cependant nécessaire lorsque, dans des mesures de haute précision, l'intensité du courant d'étalonnage est très faible.

On peut également se demander s'il est justifié d'utiliser la température θ du thermomètre et non celle de la paroi du vase calorimétrique, pour exprimer l'échange de chaleur entre le vase calorimétrique et la jaquette isotherme. C'est en effet, la différence entre la température de la jaquette et celle de la paroi qui commande l'intensité de cet échange.

White (13) a montré que cette utilisation n'introduit pas d'erreur systématique à condition que le « retard » entre le thermomètre et la paroi du vase calorimétrique soit le même en cours de l'étalonnage et de la combustion. Cela exige que la quantité de chaleur libérée au sein du vase calorimétrique (de quelque façon que ce soit) atteigne la paroi et le thermomètre suivant toujours le même chemin, le liquide calorimétrique atteignant ces deux points avec la même vitesse.

Challoner, Gundry et Meetham (14) ont mis en évidence l'erreur systématique résultant du non respect de cette condition. Dans leur montage expérimental (figure 2), le thermomètre et la résistance d'étalonnage se trouvent dans un plan axial du vase calorimétrique de part et d'autre de la bombe. A un instant donné de la période principale, la température moyenne de la paroi est supérieure à celle du thermomètre au cours d'un étalonnage électrique, inférieure au cours d'une combustion. L'écart de température entre le thermomètre et la paroi n'est pas constant. Les auteurs cités ont montré que la différence entre les valeurs obtenues pour la capacité calorifique apparente du calorimètre, au cours de l'étalonnage et de la combustion, peut excéder 0,05 % de la valeur moyenne. Faible en valeur absolue, cette erreur systématique ne peut être négligée : en calorimétrie de combustion, on obtient en effet, dans quelques cas particulièrement favorables, une reproductibilité dans les résultats qui atteint le dix-millième.

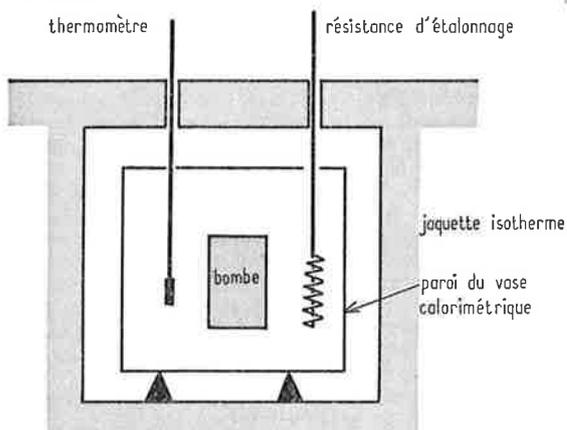


Figure 2

Coops et Van Ness ont conçu un dispositif calorimétrique, toujours du type à jaquette isotherme, dont l'emploi permet d'éliminer l'erreur systématique qu'on vient de décrire (15). Dans cet appareil, la quantité

de chaleur produite au cours de l'étalonnage électrique ou au cours d'une combustion atteint le thermomètre et la paroi du vase calorimétrique en suivant le même chemin, le courant d'eau (liquide calorimétrique) possédant la même vitesse (figure 3).

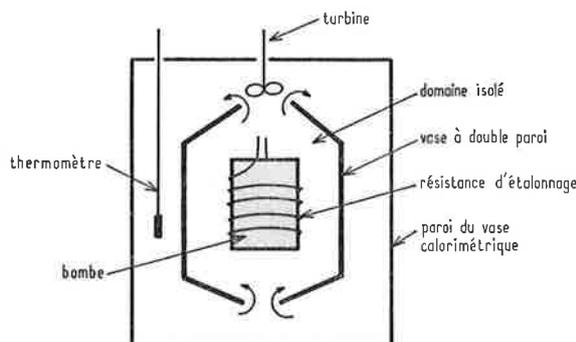


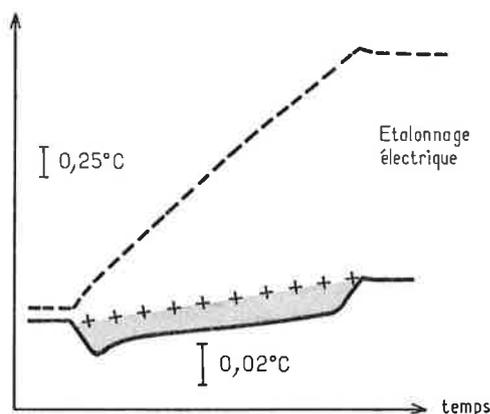
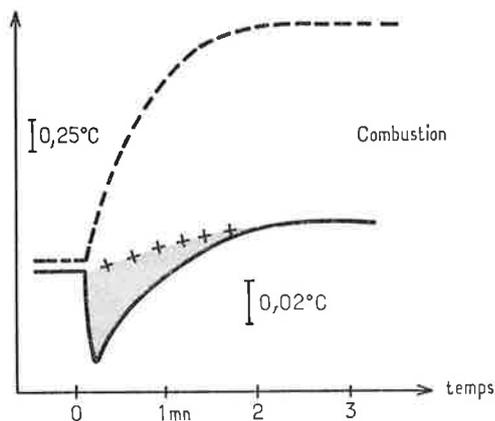
Figure 3. Extraite de (16), (Mosselman).

La bombe calorimétrique et la résistance d'étalonnage sont placées dans un cylindre de Dewar qui évite tout transfert de chaleur dans une direction horizontale. Placée à la partie supérieure de ce cylindre, une turbine crée un courant très rapide qui entraîne un brassage efficace : quelques secondes seulement sont nécessaires pour que l'eau parcoure la distance séparant la paroi de la bombe et celle du vase calorimétrique.

Le thermomètre est disposé entre cette paroi et la paroi extérieure du cylindre isolant. De cette façon, le domaine réactionnel est très isolé du reste du calorimètre. Du point de vue du thermomètre et de la paroi du vase calorimétrique, il n'y a aucune différence entre un étalonnage et une combustion : la géométrie des deux événements est la même.

Mosselman et Dekker (16) ainsi que Churney et Armstrong (17) ont vérifié expérimentalement cette conclusion : ils ont enregistré, à l'aide de thermocouples, la différence de température entre la paroi du vase calorimétrique et l'emplacement du thermomètre, cela dans le cas d'un étalonnage électrique et d'une combustion.

La figure 4 schématise les résultats obtenus (16). Les lignes en trait interrompu représentent chaque fois la variation de la température du liquide calorimétrique (emplacement du thermomètre). Les lignes continues rendent compte de la différence de température entre le thermomètre et la paroi du vase calorimétrique.



Figures 4. Extraites de (16).

Dans les deux cas, combustion et étalonnage électrique, on voit que le thermomètre indique des températures « trop basses ». L'aire hachurée correspond chaque fois à une erreur systématique : la valeur numé-

rique étant pratiquement la même dans les 2 cas, l'erreur globale est nulle.

Dans le cas particulier de certains calorimètres à fluxmètre (dispositifs à conduction), l'influence de la non identité des chemins thermiques et des thermocinétiques sur l'exactitude des mesures a été mise en évidence à plusieurs reprises (18) : *les flux thermiques développés au cours de l'étalonnage et au cours de la réaction chimique étudiée ne peuvent être valablement comparés que dans la mesure où les chemins thermiques suivis sont très voisins*. Bros, par exemple, a montré que, dans un appareil à conduction de type classique (Calvet), la seule modification de l'emplacement de la résistance d'étalonnage, à l'intérieur de la cellule laboratoire, peut entraîner une variation de plusieurs pour cent de la constante d'étalonnage (18b). Dans le cas de mesures de chaleur de mélange, nous avons pu montrer l'influence de la position et de l'étendue de la source de chaleur sur la valeur constante d'étalonnage (figure 5) (18c).

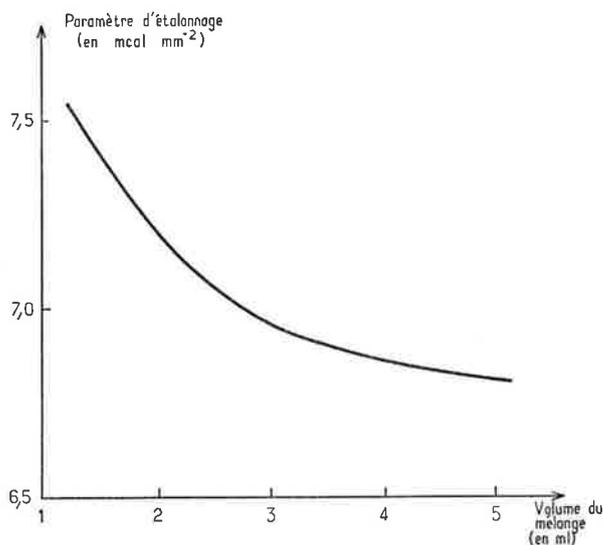


Figure 5. Mesure de chaleurs de mélange à l'aide d'un calorimètre à conduction Calvet (cellules de 10 ml) : allure de la variation du paramètre d'étalonnage avec le volume du mélange (le complément à 10 ml est constitué par du mercure). Un étalonnage *in situ* est donc préférable à un étalonnage à l'aide d'une cellule spéciale.

L'influence de la thermocinétique des phénomènes est aussi importante : dans certains cas (mesure de chaleur de combustion à l'aide d'une bombe calorimétrique), l'étalonnage électrique est particulièrement difficile étant donné la rapidité du phénomène étudié (10). Tous les travaux effectués dans le domaine de l'étalonnage des calorimètres à conduction conduisent à recommander l'emploi de processus tels que les chemins thermiques et les thermocinétiques impliqués dans l'étalonnage et dans la mesure proprement dite soient aussi voisins que possible.

Dans ce paragraphe, on a tenté de montrer, à l'aide de quelques exemples, que l'étalonnage électrique des dispositifs calorimétriques peut conduire à certaines erreurs systématiques dont l'importance dépend du système calorimétrique utilisé et de la différence de cinétique (dans l'espace et dans le temps) des processus concernés (étalonnage électrique et processus physico-chimique). Ces difficultés exigent la mise au point de moyens de contrôle de l'exactitude des systèmes calorimétriques. Dans certains domaines d'application de la calorimétrie chimique, cette nécessité est d'autant plus grande que l'instrumentation est très diversifiée.

IV. Emploi de substances de référence : étalonnage et contrôle d'exactitude

Depuis une vingtaine d'années, un ensemble de recherches concertées a été entrepris sous les auspices de la conférence américaine de calorimétrie, du National Bureau of Standards de Washington et de l'Union Internationale de chimie pure et appliquée. Il s'agit de mettre à la disposition des chercheurs un ensemble de processus constituant soit de véritables étalons primaires du point de vue thermique soit, seulement, des moyens de contrôler l'exactitude d'un étalonnage électrique. Dans ce dernier cas, l'utilisation comme étalon est possible si la précision du dispositif expérimental est peu élevée ou si son étalonnage électrique est particulièrement difficile. L'élévation des substances concernées au rang de substance de référence n'est acceptée qu'après de nombreuses séries de mesures dans un grand nombre de laboratoires spécialisés utilisant des techniques variées. Le nombre de processus retenus est actuellement limité mais plusieurs études sont en cours qui concernent, entre autres, la calorimétrie des combustions, la calorimétrie des réactions en solution, des mélanges non réactifs, la calorimétrie des capacités calorifiques...

1. Calorimétrie des réactions de combustion

Dans le domaine de la calorimétrie à la bombe, il existe une substance de référence certifiée dont la combustion dans l'oxygène constitue un *étalon primaire*, l'acide benzoïque (par exemple, N.B.S., Standard reference material 39). Voici les résultats de quelques mesures récentes concernant cette substance (énergie ΔE_0 de combustion à 25 °C, sous 30 atmosphères) (19, 20, 21, 22) :

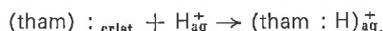
Churney et Armstrong (20) : $(26\,434,4 \pm 3,3) \text{ Jg}^{-1}$,
 Mosselman et Dekker (21) : $(26\,432,7 \pm 1,6) \text{ Jg}^{-1}$,
 Gundry et al. (22) : $(26\,434,4 \pm 1,8) \text{ Jg}^{-1}$.

L'examen de ces valeurs numériques montre les possibilités de la technique calorimétrique dans ce domaine particulier. Plusieurs autres substances peuvent être utilisées pour contrôler l'exactitude des dispositifs calorimétriques. Parmi les substances certifiées, on trouve le méthane, le 2,2,4-triméthylpentane [Standard reference material 217b-5 et 217b-8S (23)]. Plusieurs chercheurs ont proposé l'usage de l'acide succinique. Parmi les mesures récentes concernant cette substance, on peut citer celles de Wilhoit et Shiao (24), Ducros, Levy et Meliava (25), Wong et Westrum (26), Vanderzee, Manson et Sunner (27). Certaines difficultés dans son emploi ont cependant été signalées (27). Dans le domaine de la calorimétrie de combustion des substances contenant des halogènes, de l'azote, du soufre, du phosphore... il n'existe aucune substance certifiée. Les acides halogénobenzoïques ont été souvent recommandés (28, 29, 30) ainsi que le thiantrène (31, 32) ou un mélange de soufre et d'acide benzoïque pour l'étude des substances organosoufrées (33). Dans le domaine des substances organoazotées, on peut citer l'acide hippurique (34) mais il semble qu'on s'oriente actuellement vers le choix d'un mélange urée-acide benzoïque (35) ou de l'urée. Toujours dans le domaine de la calorimétrie des processus de combustion, il faut signaler l'existence de mélanges de zirconium et de chromate de baryum dont le pouvoir calorifique est certifié (National Bureau of Standards, reference material 1651, 1652, 1653 (36)).

2. Calorimétrie des réactions en solution

Il n'existe dans ce domaine, aucun étalon primaire qui permette de transférer l'unité d'énergie d'un laboratoire à un autre. Plusieurs processus ont cependant été proposés pour contrôler l'exactitude des mesures. *Un accord est d'autant plus nécessaire que, dans ce cas, la technique expérimentale est très diversifiée, la cinétique des réactions très variable et que la plus grande partie de la capacité calorifique du système calorimétrique est constituée par le système réagissant (c'est l'inverse en calorimétrie de combustion)*.

Parmi les processus proposés, on peut citer la dissolution dans l'eau du chlorure de potassium (37, 38, 39), celle de l'acide succinique dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, celle du trihydroxyméthylaminométhane * dans l'eau, celle de l'iodate de sodium dans l'eau (41) (réaction endothermique), la neutralisation de l'acide sulfurique par la soude (40), la dissolution du trihydroxyméthylaminométhane (tham) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (réaction exothermique). Ce dernier processus est probablement celui qui a fait l'objet du plus grand nombre d'investigations concertées après la première proposition d'Irving et Wadso, en 1963 (42, 43). Il existe, actuellement, des échantillons certifiés distribués par le National Bureau of Standards (Standards reference material 724). La littérature rapporte de nombreux résultats de mesures. Hill, Ojelund et Wadsö (44), Christensen, Kimball et Izatt (45) ont mesuré, en particulier, l'influence de la température sur la quantité de chaleur liée à la réaction :



L'incertitude affectant les valeurs numériques concernant le trihydroxyméthylaminométhane étant de l'ordre de 0,1 %, il semble que l'emploi de l'hydrogénéphthalate de potassium soit envisagé actuellement. Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique sont très utilisées en calorimétrie de solution (étude des oxydes et des silicates, par exemple). Le processus de dissolution étant très lent, il est nécessaire que la réaction de contrôle possède une cinétique relativement lente : Kilday et Prosen (46) ont étudié la dissolution du quartz dans une solution contenant 24,4 % (en masse) d'acide fluorhydrique (National Bureau of Standards, reference material 1654). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre adiabatique alors que, pour un travail semblable, Waldbaum et Hovis ont utilisé un appareil à jaquette isotherme.

3. Calorimétrie des mélanges non réactifs.

Dans ce domaine encore, l'instrumentation est très diversifiée. Au cours de ces dernières années, les systèmes binaires benzène-tétrachlorure

* $(\text{HOCH}_2)_3\text{C} - \text{NH}_2$.

de carbone, benzène-cyclohexane, eau-acétone, hexane-cyclohexane, entre autres, ont été proposés. Il semble, actuellement, qu'on puisse recommander l'utilisation du système hexane-cyclohexane pour contrôler l'exactitude d'un système calorimétrique destiné à mesurer des chaleurs de mélange. Parmi les résultats récents concernant ce système, on peut citer ceux de Watts (47), de Marsh (48), de Sturtevant (49), de Murukami (50), de McGlashan (51). Plusieurs travaux concernent également les systèmes benzène-tétrachlorure de carbone (52, 53, 54, 55) et benzène-cyclohexane (55, 56, 57). Il faut souligner que, dans ce domaine de la calorimétrie des mélanges, les techniques les plus élaborées peuvent conduire à des résultats qui, de façon systématique, s'écartent de 0,5 à 1 % (47, 49). Actuellement, c'est dans le domaine de la calorimétrie de combustion de certaines substances solides (contenant seulement carbone, hydrogène et oxygène) qu'on obtient une dispersion minimale des résultats de l'ordre du dixmillième.

4. Calorimétrie des capacités calorifiques

Dès 1949, la Conférence américaine de calorimétrie recommande l'emploi de trois substances de référence (58) : l'acide benzoïque (étude, de 13 à 410 K, des substances non métalliques de capacité calorifique élevée) (59), le normal heptane (étude, de 20 à 253 K, des substances liquides volatiles) (60) et l'alumine (étude, de 13 à 2 250 K, des substances non métalliques de faible capacité calorifique) (certification entre 273 et 2 250 K) (61).

Actuellement, le National Bureau of Standards met à la disposition des chercheurs un échantillon d'alumine certifié dans l'intervalle de température compris entre 273 et 2 250 K (Standard reference material 720).

Dans le domaine des substances métalliques, étudiées à des températures très basses, inférieures à 20 K, le cuivre a été proposé comme substance de contrôle. Des recherches concertées ont été entreprises, coordonnées par le Laboratoire National Argonne (cuivre Asarco) (62, 63, 64, 65, 66). Il semble probable que, dans un proche avenir, un échantillon certifié sera mis à la disposition des chercheurs par le National Bureau of Standards (67).

Une étude récente de Hurley et Gerstein (J. chem. Thermodynamics, 1974, 6, 787) montre que, si la précision des résultats est de l'ordre de 0,1 %, leur exactitude n'est pas meilleure que 0,5 %.

Dès maintenant, la recherche d'un matériau pouvant servir de référence dans le domaine des températures inférieures au kelvin est entreprise. Dans l'intervalle de température compris entre 273 et 373 K, il est possible d'utiliser l'eau comme substance de référence (68).

V. Cas particulier de l'analyse calorimétrique

La Confédération internationale d'analyse thermique (I.C.T.A.) a proposé récemment (69, 70) d'adopter l'expression *analyse calorimétrique* pour décrire les techniques désignées, jusqu'à présent, par *analyse thermique quantitative*, *analyse enthalpique*.

Dans la mise en œuvre de l'analyse calorimétrique (différentielle ou non) l'expérimentateur est toujours confronté à deux problèmes, celui de l'*étalonnage thermométrique* de l'instrument, celui de son *étalonnage calorimétrique*. Un troisième problème se présente parfois. Lorsque la transformation physicochimique étudiée est accompagnée d'une modification sensible de la capacité calorifique du milieu réactionnel, on obtient en effet des graphes qui présentent un *décalage de la ligne de base* qui rend délicate leur exploitation (problème de l'interpolation de la ligne de base).

On tentera d'exposer, dans ce paragraphe, l'état actuel des recherches entreprises pour résoudre ces problèmes. Là encore, la grande diversité du matériel utilisé rend hautement souhaitable le développement de recherches concertées afin de permettre à chaque utilisateur de contrôler l'exactitude de ses résultats.

1. Étalonnage thermométrique

Lors de sa première conférence, en 1965, l'I.C.T.A. a créé un comité de normalisation en analyse thermique qui a coordonné, dans ce domaine, un ensemble de recherches coopératives. Les travaux ont été réalisés par 34 laboratoires appartenant à 13 pays; ils ont eu pour résultat l'adoption d'un certain nombre de substances de référence pouvant être utilisées dans le domaine de température compris entre 100 et 1 000 °C. Le National Bureau of Standards de Washington est en mesure de fournir des échantillons certifiés de ces substances : il s'agit de huit composés inorganiques qui subissent des transformations *solide-solide* et de deux métaux purs (71, 72, 73, 74, 75, 76, 77). Ces dix substances sont groupées en trois lots de cinq qui se « recouvrent » (Standard reference materials 758, 759, 760). Le premier lot couvre l'intervalle compris entre 125 et 435 °C, le second l'intervalle de 295 à 675 °C et le troisième l'intervalle allant de 570 à 940 °C. Les valeurs numériques que nous allons donner ont été calculées à partir des résultats obtenus à l'aide d'une trentaine d'instruments, de types différents, fonctionnant en échauffement afin d'éviter l'influence de certains phénomènes de métastabilité. La figure 6 définit ce qu'on appelle *température initiale extrapolée* et *température du pic*, respectivement T_A et T_B .

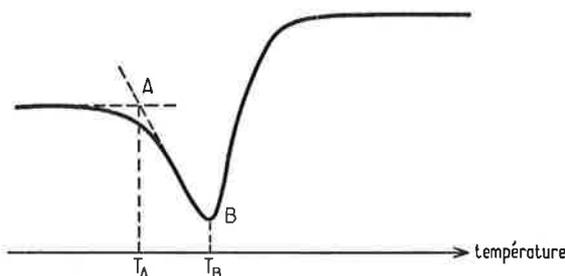


Figure 6

A la lecture des tableaux I, II et III, on constate que les valeurs numériques indiquées pour la température de transition ne correspondent pas aux valeurs des températures d'équilibre : la différence dépend de l'appareil d'analyse thermique utilisé et de la vitesse d'élévation de la température. Il convient de préciser que l'écart-type global pour l'ensemble des résultats indiqués est compris entre 5 et 8 degrés. Pour un même type d'appareil, cette grandeur n'excède pas 2,5 °C (*). On peut signaler également que, jusqu'à présent, des transformations du type fusion ou solidification étaient utilisées comme référence. Contrairement à celles-ci, les transformations du type solide-solide sont accompagnées, en général, de modifications peu importantes de la capacité calorifique, du volume spécifique et de la conductivité thermique de l'échantillon. C'est ce qui justifie leur choix actuel.

Le programme de recherches concertées concerne actuellement le domaine de température proche de la température ambiante ou inférieure à cette température. Il convient d'indiquer qu'un travail, conduit indépendamment de celui-ci (79), a abouti à la proposition comme substances étalons, du sulfate de cuivre pentahydraté, de l'oxalate de calcium monohydraté, du nitrate d'argent et du nitrate de potassium.

2. Étalonnage calorimétrique

Aucune recherche coopérative ne semble avoir actuellement abouti. La précision relativement faible (quelques pour cent) attachée aux valeurs numériques rapportées par la littérature conduit seulement à suggérer l'usage des substances suivantes dans le domaine de température voisin de l'ambiante (les chaleurs de fusion ou de transformation correspondantes sont estimées connues à plus ou moins 0,1 %) : le gallium (point triple 302,9 K) (80), l'éther diphenyle (point triple 300,02 K) (81), le benzène (point triple 278,67 K) (82), le sulfate de sodium décahydraté (point de transition 305,53 K) (83), le césium (point triple 301,55 K) (84). L'indium est également souvent utilisé dans le domaine de température allant de 373 à 473 K (85).

Tableau I. N.B.S., I.C.T.A., S.R.M. 758 (125-435 °C).

	Température d'équilibre (78)	Température initiale extrapolée	Température correspondant au sommet du pic
KNO ₃	127,7	128	135
In	157	154	159
Sn	231,9	230	237
KClO ₄	299,5	299	309
Ag ₂ SO ₄	430	424	433

Tableau II. N.B.S., I.C.T.A., S.R.M. 759 (295-675 °C).

KClO ₄	299,5	299	309
Ag ₂ SO ₄	430	424	433
SiO ₂	573	571	574
K ₂ SO ₄	583	582	588
K ₂ CrO ₄	665	665	673

Tableau III. N.B.S., I.C.T.A., S.R.M. 760 (570-940 °C).

SiO ₂	573	571	574
K ₂ SO ₄	583	582	588
K ₂ CrO ₄	665	665	673
BaCO ₃	810	808	819
SrCO ₄	925	928	938

(*) Il semble que l'utilisation d'un faible taux d'élévation de la température conduirait à une reproductibilité plus satisfaisante et, donc, à une analyse plus fine des phénomènes.

Dans la littérature, on trouvera quelques mémoires concernant ce problème de l'étalonnage calorimétrique (86, 87, 88, 89, 90).

3. Traitement du décalage éventuel de la ligne de base

Si la précision des résultats qu'elle fournit semble loin d'atteindre celle que donne la calorimétrie adiabatique (91), la simplicité et la rapidité des manipulations, la faible masse des échantillons nécessaires, conduisent très souvent à utiliser l'analyse calorimétrique pour déterminer des chaleurs de transition.

Dans le cas où la transition étudiée est accompagnée d'une modification sensible de la capacité calorifique du milieu réactionnel, les graphes enregistrés présentent parfois un décalage de la ligne de base. L'interpolation que nécessite toute exploitation calorimétrique des graphes peut conduire à des erreurs systématiques importantes si elle n'est pas réalisée de façon convenable. Bien que fréquemment observée, cette difficulté est, sauf rares exceptions (92, 93, 94, 95), le plus souvent ignorée.

Goldberg et Prosen (96), par exemple, ont récemment développé un traitement valable dans le cas des *appareils à fluxmètres du type à conduction de chaleur*. Ils ont montré qu'une exploitation correcte des données expérimentales implique l'extrapolation de la ligne de base à partir de sa branche finale (retour au zéro expérimental) et l'intervention d'un terme correctif dans lequel figurent le taux d'accroissement de la température, la valeur du décalage de la ligne de base, l'écart $\Delta\theta$ de température entre le vase calorimétrique et la jaquette qui l'entoure ($\Delta\theta = \theta_j - \theta_c$), la constante ρ de conduction de la chaleur qui figure dans l'expression :

$$\frac{dQ}{dt} = \rho \Delta\theta$$

On indiquera seulement ici le principe du calcul développé par Goldberg et Prosen dans le cas de l'analyse simple et de l'analyse différentielle. Ce calcul n'est qu'approché, les postulats de base concernant un calorimètre idéal.

Postulats de base (cas d'un appareil non différentiel) :

a. On étudie la fusion d'une substance pure, fondant à température constante θ_f . La pression de vapeur de la substance est négligeable et les capacités calorifiques à l'état solide, C_s , et à l'état liquide C_L , sont différentes.

b. Les capacités calorifiques de la cellule calorimétrique C_{cal} et de l'échantillon (à l'état solide et à l'état liquide) sont indépendantes de la température dans le domaine de température concerné.

c. La constante de proportionnalité ρ , connue, est également indépendante de la température.

d. A tout instant, la température de la cellule calorimétrique (et de son contenu) est uniforme.

e. A tout instant, la température de la jaquette qui entoure la cellule expérimentale est uniforme. Elle varie de façon linéaire avec le temps :

$$\theta_j(t) = \theta_j(0) + \alpha t.$$

A l'instant initial : $\theta_c(0) = \theta_c(0)$.

Dans une première étape, les auteurs expriment les écarts de température $\Delta\theta$ observés en régime permanent avant et après le phénomène de fusion. Ils obtiennent facilement :

$$\Delta\theta_1 = \alpha \frac{C_1}{\rho} \text{ avec } C_1 = C_{cellule} + C_{solide}.$$

$$\Delta\theta_2 = \alpha \frac{C_2}{\rho} \text{ avec } C_2 = C_{cellule} + C_{liquide}.$$

Le décalage δ de la ligne de base est égal à la différence ($\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1$) :

$$\delta = \frac{\alpha}{\rho} (C_2 - C_1).$$

Du premier principe de la thermodynamique, appliqué à l'ensemble

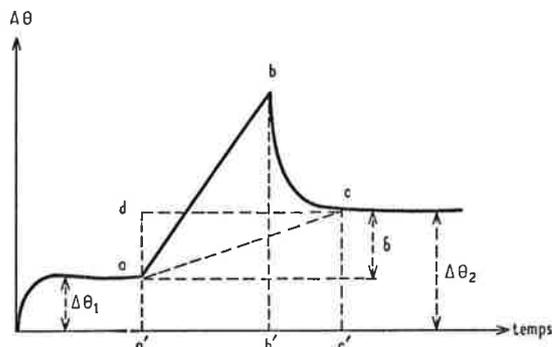


Figure 7

de la cellule calorimétrique et de son contenu, il est facile de déduire que la chaleur de fusion de l'échantillon étudié (à sa température de fusion) est égale à la quantité :

$$\rho \left[\text{aire } abc - \text{aire } acd + \frac{\Delta\theta_1}{\alpha} \delta \right].$$

Dans le cas d'un dispositif différentiel, le formalisme reste exactement le même. A la place de la grandeur $\Delta\theta = \theta_j - \theta_c$, il intervient la différence entre deux grandeurs de ce type (concernant chacune l'un des éléments jumelés).

VI. Conclusion

Parmi l'ensemble des techniques physicochimiques, la calorimétrie est l'une des techniques qui peuvent conduire à des résultats très précis mais souvent inexacts par la faute d'un étalonnage défectueux du dispositif de mesure. La détermination de l'équivalent énergétique du système calorimétrique constitue l'étape critique d'une mesure. Dans quelques cas, on vient de le voir, il est possible de contrôler l'exactitude des résultats obtenus à l'aide de processus « bien connus » sur le plan thermochimique. De nombreuses lacunes subsistent, en particulier, dans le domaine de la calorimétrie des phénomènes d'absorption, des processus biologiques, ..., dans celui de l'analyse calorimétrique, dans le domaine (très vaste) de la calorimétrie des processus de faible thermicité.

De toutes façons, les substances de référence ne sont jamais des panacées permettant d'obtenir une exactitude dans les mesures identique à celle dont elles mêmes bénéficient. La méthode de substitution ne pallie jamais tous les défauts de la technique expérimentale

Bibliographie

- (1) Parks, *J. chem. Ed.*, 1949, **26**, 262.
- Cox et Pilcher, *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*, Academic Press, 1970, p. 173 et 219.
- (2) Cabart, *C.R. Acad. Sci.*, 1838, **7**, 871.
- (3) Berthier, *Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, 1835, **59**, 227.
- (4) Berthelot, *Traité pratique de calorimétrie chimique*, Gauthier-Villars éd., Paris, 1893.
- Thermochimie*, Gauthier-Villars éd., Paris, 1897.
- Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie, Dunod éd., Paris, 1879.
- (5) Favre et Silbermann, *C.R. Acad. Sci.*, 1845, **20**, 1565. *Ann. Chim. Phys.*, 1852, **34**, 357. *Ann. Chim. Phys.*, 1852, **36**, 5. *Ann. Chim. Phys.*, 1853, **37**, 406.
- Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1868, **66**, 788.
- (6) Berthelot, Op. cit.
- (7) Dickinson, *Bull. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1914, **1**, 189.
- (8) Jaeger et Von Steinwehr, *Ber. phys. Ges.*, 1903, **5**, 50.
- (9) Actes de la conférence de chimie de Rome, 1920.
- Swietoslawski, *Thermochimie*, Alcan éd., Paris, 1933.
- (10) Philip, Doctorat de spécialité, Marseille, 1969.
- (11) Ginnings et West in *Experimental Thermodynamics*, McGullough éd., Butterworth, 1969 et *Rev. sci. Instr.*, 1964, **35**, 965.
- (12) Coops et Van Ness, *Rec. Trav. chim.*, 1947, **66**, 161.
- (13) White, *The modern calorimeter*, Chemical catalogue, 1928.
- (14) Challoner, Gundry et Meetham, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **A 247**, 553.
- (15) Coops et Van Ness, *Rec. Trav. chim.*, 1947, **66**, 115.
- Coops, Andriane et Van Ness, *id.*, 1956, **75**, 237.
- (16) Mosselman et Dekker, *id.*, 1969, **88**, 161.
- (17) Churney et Armstrong, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1968, **72 A**, 453.
- (18) a) Tachoire, Colloque international de microcalorimétrie et de thermogénèse, Marseille, 1965, C.N.R.S. éd., 1967.
- b) Bros, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 2582.
- c) Randzio, Laffitte et Tachoire, Sect. médit. Soc. chim., Marseille, 1967, 15.2.
- d) Torra, Thèse, Barcelone, 1971.
- Philip, Op. cit.
- Zamora, Torra et Rojas, Real Sociedad de física y química, 1968.
- e) Menière et C. Patin, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **C 275**, 701.
- C. Patin et H. Patin, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, **C 276**, 311.
- (19) U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (D.C.) 20234, Standard sample 39.
- (20) Churney et Armstrong, Op. cit.
- (21) Mosselman et Dekker, Op. cit.
- (22) Gundry et al., *J. chem. Thermodynamics*, 1969, **1**, 321.
- (23) National Bureau of Standards, Misc. Publ., **260**, Catalog and price list of standard materials.
- (24) Wilhoit et Shiao, *J. chem. Engng Data*, 1964, **9**, 595.
- (25) Ducros, Levy et Meliava, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 1387.
- (26) Wong et Westrum, *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **93**, 5317.
- (27) Vanderzee, Mansson et Sunner, *J. chem. Thermodynamics*, 1972, **4**, 533.
- Vanderzee et Vestrum, *id.*, 1970, **2**, 681.
- Keith et Mackle, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 353.
- (28) Good, Scoot et Waddington, *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 1080.
- Cox, Gundry et Head, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 653.

- (29) Bjellerup et Smith, *Kgl. Fysiograph. Sallkap., Lund Forh.*, 1954, 24, 21.
- Hu et Sinke, Mansson et Ringner, *J. chem. Thermodynamics*, 1972, 4, 283.
- (30) Bjellerup, *Acta chem. scand.*, 1959, 13, 1511.
- (31) Sunner, *id.*, 1963, 17, 728.
- Sunner et Lundin, *id.*, 1953, 7, 112.
- Keith et Mackle, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, 353.
- (32) Hu, Yen et Geng, *Acta chim. sin.*, 1966, 32, 242.
- (33) Compte rendu 25^e Conférence américaine de Calorimétrie, 1970.
- (34) Huffmann, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, 60, 1171.
- Hubbard, Frow et Waddington, *J. phys. Chem.*, 1961, 65, 1326.
- (35) Compte rendu de la 27^e Conférence américaine de calorimétrie, 1972.
- (36) Minor et Armstrong, N.B.S. Report 9928, 1968.
- (37) Vasil'ev et Lobanov, *Russ. J. inorg. Chem.*, 1966, 11, 383.
- (38) Mischenko et Kaganovitch, *Zhur. Priklad. Khim.*, 1949, 22, 1078.
- (39) Gunn in Actes du Symposium de thermodynamique et de thermochimie, I.U.P.A.C., Lund (Suède), juillet 1963.
- (40) Gunn, Op. cit.
- (41) Bousquet, Perachon et Joly, Groupe d'étude des méthodes thermodynamiques, Clermont-Ferrand, octobre 1970.
- (42) Irving et Wadso in Actes du Symposium de thermodynamique et de thermochimie, I.U.P.A.C., Lund (Suède), juillet 1963.
- (43) Irving et Wadso, *Acta chem. scand.*, 1964, 18, 195.
- (44) Hill, Ojelund et Wadso, *J. chem. Thermodynamics*, 1969, 1, 111.
- (45) Christensen, Kimball et Izatt, *Thermochim. Acta*, 1973, 5, 293.
- (46) Kilday et Prosen, N.B.S. Report N° 10561, avril 1971.
- (47) Watts et al., *Can. J. Chem.*, 1968, 46, 815.
- (48) Marsh et Stokes, *J. chem. Thermodynamics*, 1969, 1, 223.
- (49) Sturtevant et Lyons, *id.*, 1969, 1, 201.
- (50) Murukami et Benson, *id.*, 1969, 1, 550.
- (51) McGlashan et Stoekli, *id.*, 1969, 1, 589.
- Harsted et Thomsen, *J. chem. Thermodynamics*, 1974, 6, 549.
- (52) Lundberg, *J. chem. Engng Data*, 1964, 9, 193.
- (53) Winterhalter et Van Ness, *id.*, 1966, 11, 189.
- (54) Bennett et Benson, *Can. J. Chem.*, 1965, 43, 1912.
- (55) Stokes et al., *J. chem. Thermodynamics*, 1969, 1, 211.
- (56) Savini et al., *J. Chem. Engng Data*, 1966, 11, 40.
- (57) Pope et al., *Can. J. Chem.*, 1967, 45, 2665.
- (58) Pope et al., *Chem. Engng.*, 1949, 27, 2778.
- (59) Furukawa et al., *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1951, 47, 256.
- (60) Douglas et al., *id.*, 1954, 53, 139.
- (61) Douglas et al., *id.*, 1956, 57, 67.
- (62) Osborne, Flotow et Schreiner, *Rev. sci. Instr.*, 1967, 38, 159.
- (63) Martin et al., *Rev. sci. Instr.*, 1967, 39, 1738.
- (64) Gmelin et Bobrecht, *Zeit. angew. Phys.*, 1967, 24, 21.
- (65) Baerstel, Van Dissel et Jacobs, *Physica*, 1968, 38, 287.
- (66) Martin, *J. Phys.*, 1969, 47, 1253.
- (67) Compte rendu de la 27^e Conférence américaine de calorimétrie, 1972.
- (68) Osborne et al., *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1939, 23, 197.
- (69) *Talanta*, 1969, 16, 1227; 1972, 19, 1079.
- (70) *Analisis*, 1973, 2, 459.
- (71) Compte rendu de la 2^e Conférence I.C.T.A., Worcester, U.S.A., 1968.
- (72) National Bureau of Standards, Special publ. 260-40 (Standard reference materials, S.R.M. 758-759-760).
- (73) McAddie, *Thermochim. Acta*, 1970, 1, 325.
- (74) McAddie in Thermal analysis, Schwenker et Garn éd., Academic Press, New York, 1969.
- (75) McAddie in Thermal analysis, Wiedemann éd., Birkhauser Verlag, Bâle et Stuttgart, 1972.
- (76) Compte rendu de la 3^e Conférence I.C.T.A., Davos, Suisse, 1971.
- (77) Harmelin, *Chimie analytique*, 1969, 51, 321.
- (78) National Bureau of Standards, Circulaire 500, 1952.
- (79) Einhorn, 2^e Conférence I.C.T.A., Worcester, U.S.A., 1968.
- (80) Adams, Johnston et Kerr, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, p. 4784.
- (81) Furakawa, Ginnings, McCoskey et Nelson, *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1951, 46, 195.
- (82) Glasgow et al., *Anal. chim. Acta*, 1957, 17, 54.
- (83) Brodale et Giaque, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 2042.
- (84) Filby et Martin, *Proc. roy. Soc.*, 1965, 284 A, 83.
- (85) Hultgren, Orr, Anderson et Kelley, Selected values of thermodynamic properties of metal and alloys, Wiley éd., New York, 1963.
- (86) Osawa et al., *Thermochim. Acta*, 1970, 1, 545.
- Osawa et al., *Bull. chem. Soc. Japan*, 1967, 40, 1583.
- (87) Mackenzie in Thermal Analysis, Wiedemann éd., Birkhauser Verlag, Bâle et Stuttgart, 1972.
- (88) Dosch in Thermal Analysis, Op. cit.
- (89) Traore, *J. Thermal Analysis*, 1972, 4, 19, 123 et 135.
- (90) Rouquerol et Boivinnet in Differential thermal analysis, Mackenzie éd., Academic Press, 1972.
- (91) Experimental Thermodynamics (I), McGullough éd., Butterworth, 1969.
- (92) Speros in Thermal analysis, Garn éd., Academic Press, New York, 1969.
- (93) Adam et Muller, *Kolloid Z.Z. Polym.*, 1963, 192, 29.
- (94) Engelter, *id.*, 1964, 205, 102.
- (95) Kessiss, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, série C, 270, 1, 120, 265.
- (96) Goldberg et Prosen, *Thermochim. Acta*, 1973, 6, 1.