

## Naissance et premiers développements de la calorimétrie chimique

par Henri Tachoire

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

Le problème de la nature de la chaleur, l'étude du phénomène de combustion constituent l'un des principaux sujets de réflexion de beaucoup de philosophes et de scientifiques du XVIII<sup>e</sup> siècle.

La plupart des grands chimistes se sont intéressés à la mesure des quantités de chaleur, Boerhaave, Fahrenheit, Black, père des concepts de capacité calorifique et de chaleur latente, Watt, Crawford, Cavendish, Lavoisier, Dalton... Si, au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, il n'existait pratiquement pas d'instrument permettant de mesurer ces quantités, le calorimètre était devenu un appareil opérationnel cent ans plus tard. La calorimétrie est certainement l'une des plus anciennes techniques physicochimiques.

Il est intéressant de noter que l'inexactitude des conceptions théoriques concernant la nature de la chaleur n'a pas contrarié le développement de la technique calorimétrique ni empêché l'introduction du second principe de la thermodynamique contenu implicitement dans le travail publié par Carnot en 1824 (1).

Rappelons que le changement de masse apparent observé dans une réaction de combustion se déroulant au sein d'un système ouvert conduisit Sthal à la théorie du *phlogistique* : les corps combustibles renferment un principe particulier, le phlogistique, qui se transforme en *matière du feu* lorsqu'il est soumis à une élévation de température. Cette matière du feu se dissipe avec flamme (phlox en grec), chaleur et lumière.

En 1779, le développement du concept d'oxydation par Lavoisier suit, de près, la découverte de l'oxygène par Scheele (1771) et Priestley (1774) mais ne voit pas la disparition de la chaleur en tant que fluide, pondérable pour certains, impondérable pour d'autres. Lavoisier développe sa théorie du *calorique* ; tous les gaz, et en particulier l'oxygène, résultent de l'association d'une base pondérable à un fluide impondérable (le calorique). Lavoisier pense que la teneur inégale en calorique est responsable des états solide, liquide et gazeux. Dans une combustion, c'est la libération du calorique qui s'accompagne de la production de chaleur et de lumière.

Le terme calorique est utilisé, pour la première fois, dans le mémoire de Lavoisier, De Morveau, Berthollet et De Fourcroy sur la réforme du langage chimique. Ces auteurs reconnaissant d'ailleurs que « l'avantage de l'expression calorique c'est qu'on peut l'adapter à toutes sortes d'opinions ; (on n'est pas obligé) de supposer que le calorique (est) une matière réelle »...

La ruine de cette théorie ne viendra qu'avec les travaux de Joule concernant l'équivalence travail-chaleur à une époque, 1840, où les dispositifs calorimétriques sont déjà relativement évolués. Mais, vers 1860, plusieurs ouvrages « de référence » accordaient encore la première place à la théorie du calorique déjà combattue par Rumford, avant 1800...

La technique calorimétrique apparaît vers le milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle. Le physicien écossais Black, médecin à Glasgow, est probablement l'un des premiers constructeurs d'appareils destinés à mesurer des

quantités de chaleur, cela en pleine ère du phlogistique. Vers 1760, il utilise la méthode des mélanges pour mesurer des capacités calorifiques déjà étudiées qualitativement auparavant par Boerhaave et Fahrenheit.

A la même époque, Black mesure des chaleurs latentes de fusion (l'expression est de lui) et construit (1761) l'un des premiers « calorimètres », simple bloc de glace percé d'un trou : un échantillon de substance, se trouvant à une température donnée, est placé dans ce bloc. Lorsque l'équilibre est atteint, après une vingtaine de minutes, on mesure la quantité de glace fondue en la recueillant à l'aide d'une simple éponge (2).

Vingt ans après, vers 1780, Lavoisier et Laplace développent un calorimètre à glace beaucoup plus élaboré pour mesurer les quantités de chaleurs libérées par les réactions de combustion et par le phénomène de respiration. L'échantillon à brûler (ou l'animal) est placé dans un récipient disposé au sein de deux enceintes concentriques contenant de la glace (fig. 1). Pour entretenir combustion ou respiration, des tuyaux d'aménés de gaz traversent d'abord un échangeur placé dans la glace pilée.



Figure 1. Calorimètre à glace de Lavoisier et Laplace (extrait de 3).

La chambre extérieure joue le rôle d'isolant thermique et c'est la quantité de glace fondue dans la chambre centrale qui sert à repérer la quantité de chaleur libérée exprimée en livres de glace fondues.

Le mémoire publié par Lavoisier et Laplace en 1784 peut être considéré comme l'un des fondements de la méthode thermo-chimique. L'instrument utilisé est un exemple d'appareil isotherme qui fait intervenir un changement de phase; la température de fonctionnement est imposée, ce qui peut constituer parfois une contrainte (3).

Contemporain de Lavoisier, le physicien anglais Crawford construit l'un des premiers calorimètres à thermomètre : la quantité de chaleur libérée est repérée par l'augmentation de température d'une quantité d'eau connue entourant le vase réactionnel; il s'agit donc d'un appareil non isotherme.

Au début du siècle dernier, Dulong, en France, et Dalton, qui renouvent la théorie atomique (1803), suivent Lavoisier dans sa conception d'un calorique matériel. Dans le domaine de la thermo-chimie, ils mesurent des capacités calorifiques et des chaleurs de combustion. Dans ce dernier type de mesure, la réaction chimique se déroule sous le fond concave d'un vase contenant une quantité d'eau dont on repère la température (A new system of chemical philosophy, 1808).

A notre connaissance, Dulong n'a jamais décrit son calorimètre. C'est son collaborateur, Cabart, qui l'a fait peu après sa mort (4). Les réactions de combustion, dans un courant d'oxygène, ont lieu à l'intérieur d'un vase de forme parallélépipédique muni d'une vitre à sa partie supérieure. A la sortie du vase réactionnel, le courant gazeux traverse un serpentin. L'ensemble (en cuivre) est placé dans un bac contenant une dizaine de litres d'eau, un dispositif d'agitation et deux thermomètres.

Si le carburant est une substance gazeuse, il pénètre dans le vase calorimétrique par une fine tubulure. Si c'est une substance liquide, l'échantillon est placé dans un tube en verre dans lequel plonge une mèche en coton. Les substances solides sont disposées dans des capsules en cuivre ou en platine contenant souvent une matière non combustible dont le rôle est d'éviter « l'agglutination de la chaleur ». On ne sait pas si, dans la majorité des cas, l'allumage avait lieu avant ou après l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre.

Pour s'affranchir de toute correction tenant compte des fuites thermiques, Dulong emploie l'artifice proposé par Rumford : la température initiale du liquide calorimétrique est inférieure de quelques degrés à la température ambiante alors que la température finale excède cette même température de la même quantité. Toute correction peut être évitée dans la mesure où les périodes initiales et finales sont sensiblement égales.

C'est Cavendish, Taylor (1723) et Black (1760) qui sont à l'origine de cette calorimétrie par repérage de l'élévation de température d'une certaine masse d'eau. Les premiers, ils ont montré que le niveau du liquide dans le capillaire d'un thermomètre varie linéairement avec la quantité d'eau chaude ajoutée à une quantité donnée d'eau froide (thermomètres à huile et à mercure).

Favre et son collaborateur Silbermann sont également des pionniers dans le domaine de la technique calorimétrique. Une quarantaine d'années avant Berthelot, ils ont développé une branche de cette technique et l'ont utilisée de façon intensive (calorimétrie de combustion, par exemple).

Dans la circulaire 500, publiée par le National Bureau of Standards, en 1952, on relève plus d'une cinquantaine de références concernant certains de leurs travaux réalisés vers 1840 (5).

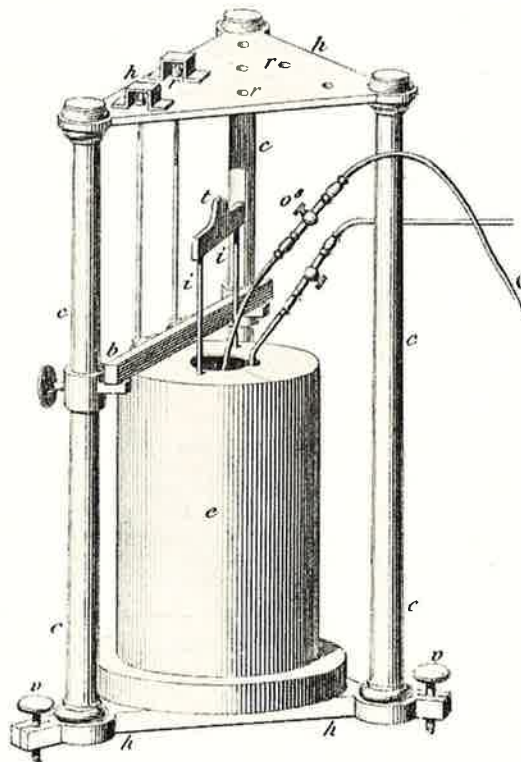


Figure 2. Calorimètre de Favre et Silbermann (extrait de 6).

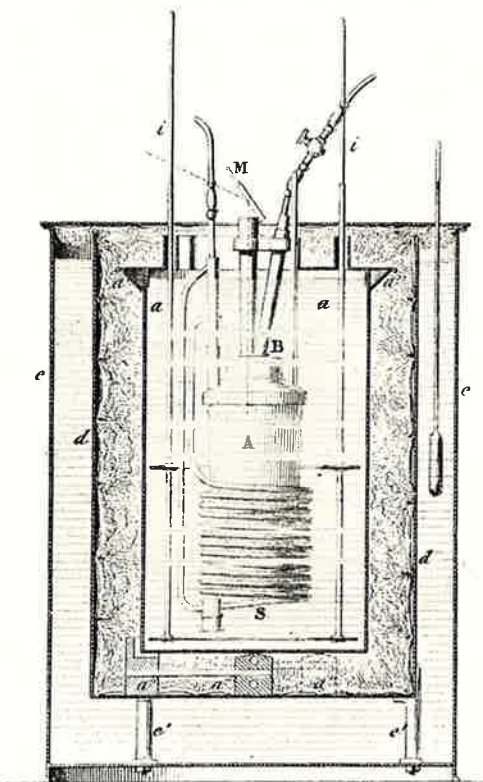


Figure 3. Calorimètre de Favre et Silbermann; coupe verticale (extrait de 6).

Favre et Silbermann ont perfectionné le simple calorimètre à eau de Crawford et de Dulong. Pour atténuer les « irrégularités » dues à la présence éventuelle de courants d'air à proximité du vase calorimétrique, ils disposent cet élément au sein d'un second récipient lui-même placé au centre d'une troisième enceinte. Entre les deux derniers vases, se trouve une certaine quantité d'eau à la température ambiante ; elle permet de minimaliser les variations de température accidentelles de l'air environnant. Dans l'espace libre situé entre le vase calorimétrique et la jaquette d'eau, se trouve une « enveloppe de peau de cygne avec son duvet » qui permet d'éviter les courants d'air. Le vase central cylindrique comporte un revêtement extérieur en argent poli, son volume est de l'ordre de deux litres. Quatre tubulures percées dans son couvercle permettent le passage du thermomètre, des deux branches d'un agitateur à pulsations verticales et de l'alimentation de la chambre à combustion (fig. 2 et 3). Le vase calorimétrique est placé sur quatre bouchons de liège taillés en biseau.

La jaquette d'eau périphérique se révèle particulièrement efficace : elle diminue considérablement les effets parasites dus au refroidissement ou au réchauffement du vase calorimétrique par l'air ambiant. Pour une différence de température d'un degré entre le vase central et la jaquette, Favre et Silbermann relèvent une chute de température de 0,002 degré par minute, trois fois plus petite que la perte obtenue en l'absence de cette ceinture d'eau. Comme on le sait, ce type de calorimètre sera développé et utilisé de façon intensive, dans un très vaste domaine, par Berthelot (au duvet de cygne près!).

La chambre à combustion utilisée par Favre et Silbermann est un simple vase de cuivre mince doré comportant un couvercle à vis muni de plusieurs ouvertures (introduction du comburant, évacuation des produits de la réaction par un serpentin, introduction du combustible, « lunette » d'observation). La figure 4 reproduit cette chambre ainsi que les divers accessoires adaptés à chaque cas particulier, combustion des substances gazeuses à l'extrémité d'une tubulure, des liquides dans une petite lampe de cuivre, des solides sur une grille de platine... (6).

Pour rendre pratiquement négligeable l'influence des fuites thermiques éventuelles, Favre et Silbermann utilisent encore la méthode suggérée par Rumford : la différence entre la température initiale du liquide calorimétrique et la température de la ceinture d'eau est égale (en valeur absolue), mais de signe opposé, à la différence entre la température finale et la température de cette jaquette (de l'ordre de 4 à 5 degrés). La valeur en eau du système calorimétrique est calculée à partir de la

masse et de la capacité calorifique des matériaux qui subissent l'accroissement de température observé. Pour la première fois, le bilan chimique est déterminé par la pesée des produits de la réaction et non des réactifs, ce qui permet d'accroître l'exactitude des résultats.

Berthelot reconnut lui-même, en 1875, que les travaux de Favre et de son collaborateur Silbermann « ont le mérite d'avoir ouvert la voie aux savants qui sont venus après ». Il peut être intéressant de préciser que Favre fut, entre 1854 et 1878, le premier professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Marseille, poste dans lequel lui succéderont, plus tard, Tian et Calvet.

C'est un professeur de physique de l'Université de Besançon, Person (1801-1884) qui introduit un nouveau type d'instrument appelé, ultérieurement, calorimètre adiabatique.

Les difficultés créées par l'existence d'échanges de chaleur parasites entre vase calorimétrique et jaquette « isotherme » sont éliminées si l'on parvient à maintenir la jaquette extérieure et le vase calorimétrique à la même température. Dans le mémoire (7) qui décrit son « calorimètre à perte de chaleur annulée » Person écrit :

« Les diverses enveloppes dont on entoure un calorimètre diminuent la perte de chaleur mais c'est seulement quand elles se sont échauffées aux dépens du calorimètre lui-même. Il est difficile d'évaluer la chaleur ainsi enlevée au commencement des diverses expériences et si, en somme, les enveloppes diminuent la perte de chaleur, elles introduisent plus d'incertitude dans sa mesure. Voilà pourquoi j'ai préféré d'abord opérer avec un calorimètre nu ; mais, depuis, j'ai employé un moyen très simple de rendre la perte sensiblement nulle. Il est clair que le problème serait résolu si l'on maintenait autour du calorimètre une enceinte qui fut toujours à la même température que lui. »

La figure 5 représente le schéma de l'appareil de Person : le vase calorimétrique central est plongé dans une enceinte à enveloppe double contenant de l'eau. Un espace libre, de l'ordre de deux centimètres, sépare ces deux récipients. La jaquette extérieure plonge elle-même directement dans une troisième enceinte contenant une certaine quantité d'eau chaude. A l'aide d'une crémaillère, on modifie la position de cette enceinte de façon à maintenir au zéro l'index d'un thermomètre à air différentiel plongé dans le vase central et la jaquette médiane. Comme l'instrument ne comporte pas de couvercle, il y a des pertes qu'on peut compenser en maintenant la jaquette médiane à une température légèrement supérieure à celle du vase calorimétrique

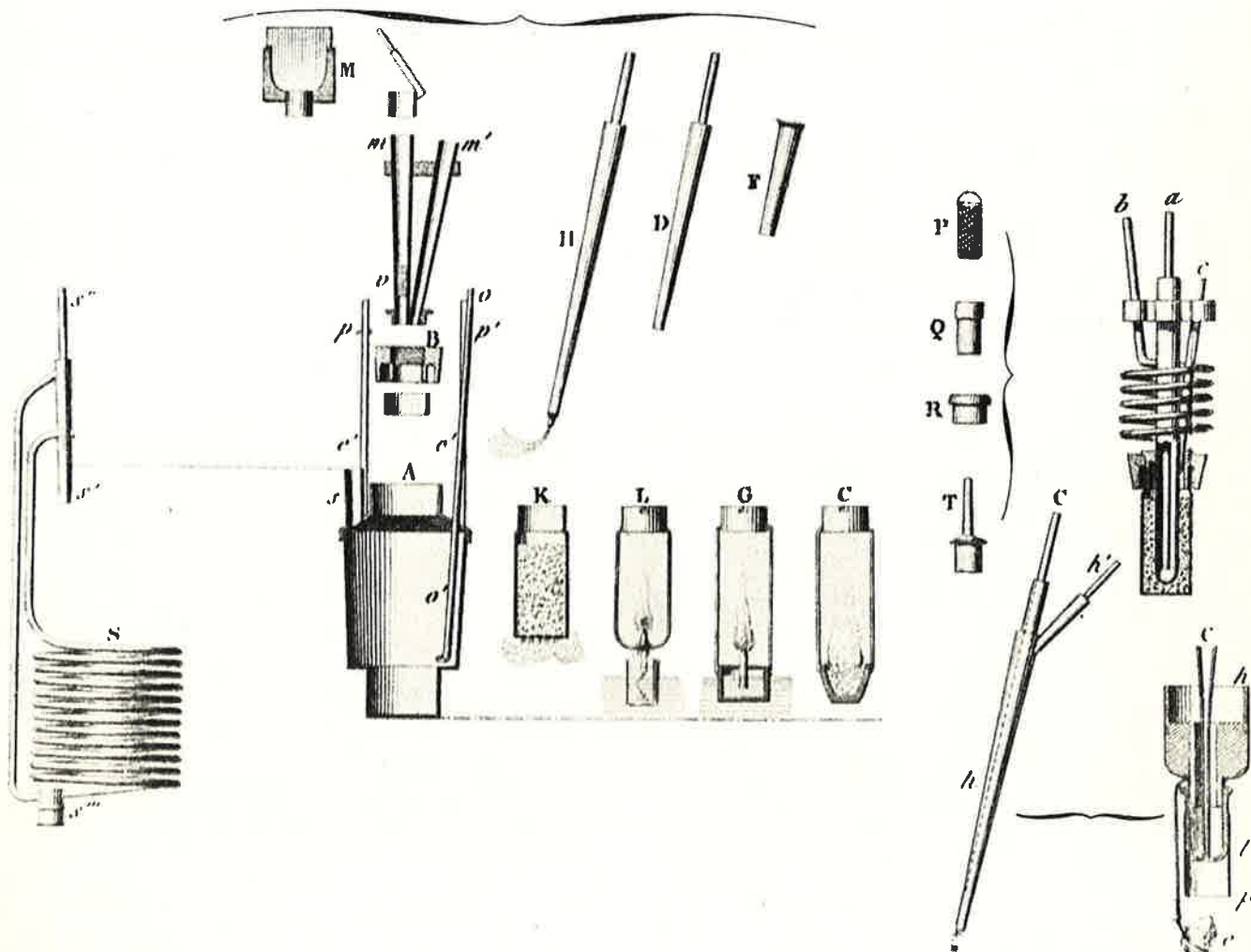


Figure 4. Calorimètre de Favre et Silbermann ; dispositifs expérimentaux destinés à la mesure des chaleurs de combustion (extrait de 6).

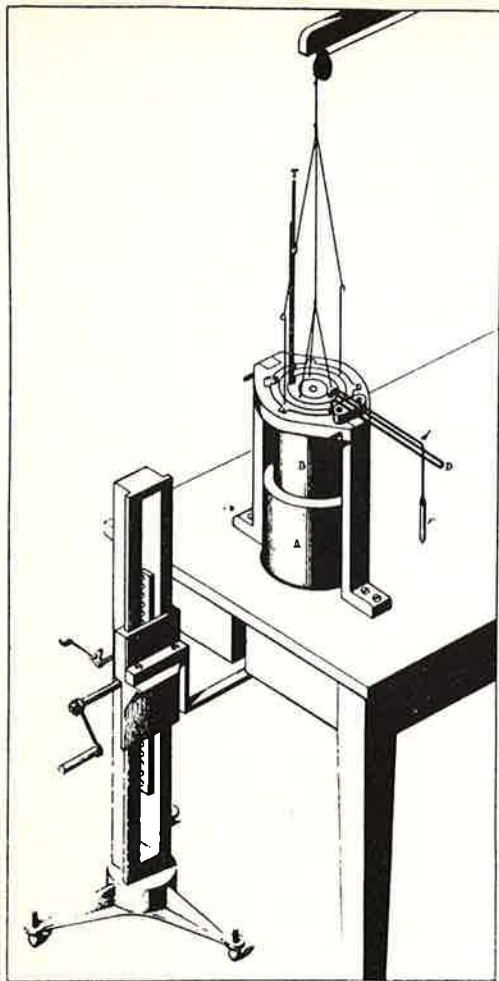


Figure 5. Calorimètre à perte de chaleur annulée (Person) (extrait de 7).

L'écart adopté dépend de la différence de température entre le vase central et le milieu ambiant.

La technique dont on vient d'exposer le principe ne reçut pas un accueil très favorable et sombra dans l'oubli avant d'être « redécouverte » (en toute bonne foi) par Richards, cinquante ans plus tard. En 1895 seulement, un chercheur du M.I.T. Silas Holman, ignorant le travail de Person, remarque que la seule méthode permettant d'éliminer les corrections de refroidissement est de maintenir un gradient de température nul ou constant entre le vase calorimétrique et la jaquette qui l'entoure en général. (Il ne s'agirait donc pas obligatoirement d'un appareil adiabatique). Malheureusement, Holman ne semble pas avoir mis son idée en application (8).

Dans les soixante premières années du siècle, certains des appareils qu'on vient de décrire permirent d'obtenir des résultats fondamentaux.

C'est Hess qui, en Suisse, réalisa probablement les mesures thermo-chimiques les plus exactes (autocohérence de l'ordre de 1 %) avec l'un des instruments les plus polyvalents. A l'aide de cet appareil (calorimètre rotatif à eau), Hess a déterminé le bilan thermo-chimique d'un très grand nombre de réactions en solution (chaleurs de dilution, de neutralisation...) (9).

Les travaux de Joule, élève de Dalton, eurent sans doute la portée la plus générale.

A partir de 1840, Joule entreprend un ensemble de mesures particulièrement soignées de l'équivalent mécanique et électrique de la chaleur. Ses résultats ruinent définitivement les théories qui assimilent la chaleur à un fluide matériel ; ils sont également à l'origine de l'éta-lonnage électrique des systèmes calorimétriques.

Voilà décrits rapidement quelques-uns des travaux qui marquent la naissance de la calorimétrie chimique.

Un certain nombre de perfectionnements marquent une deuxième étape dans le développement de cette technique : nous en décrivons brièvement quelques-uns.

Berthelot (1827-1907) développe le calorimètre à jaquette « isotherme » pratiquement introduit par Favre et Silbermann : il adapte à cet instrument un grand nombre de dispositifs permettant de mesurer les effets thermiques liés à la plupart des processus physicochimiques, dissolution, dilution, mélange, absorption, changement de phase, combustion, ainsi que les capacités calorifiques (10).

Berthelot utilise un calorimètre dans lequel vase calorimétrique et

jaquette « isotherme » sont séparés par de l'air. Il note que : « *les matières protectrices, telles que duvet de cygne, coton, autrefois usitées, donnent des résultats moins corrects parce qu'elles entravent le jeu régulier des rayonnements et qu'elles enlèvent par contact, et à cause de leur masse, beaucoup plus de chaleur au calorimètre que ne le fait la simple couche d'air comprise entre les deux enceintes* » (10a).

La figure 6 représente le schéma de l'appareil calorimétrique. On pourra trouver dans les ouvrages cités par la référence (10) le détail des manipulations et le schéma des dispositifs expérimentaux destinés à réaliser les divers processus étudiés. Dans chaque cas, l'équivalent énergétique du système calorimétrique est exprimé en terme de valeur en eau : il faut toujours connaître avec exactitude la masse et la capacité calorifique massique des différents systèmes qui, au sein du dispositif calorimétrique, subissent l'accroissement de température mesuré (fig. 7).

La contribution essentielle de Berthelot est certainement l'invention de la bombe calorimétrique ; il a écrit : « *j'ai été conduit à imaginer un instrument particulier, portant le nom de bombe calorimétrique, où la combustion a lieu à volume constant dans l'oxygène comprimé à des pressions qui peuvent atteindre jusqu'à 25 atmosphères.* » C'est la difficulté de réaliser des combustions complètes qui a amené

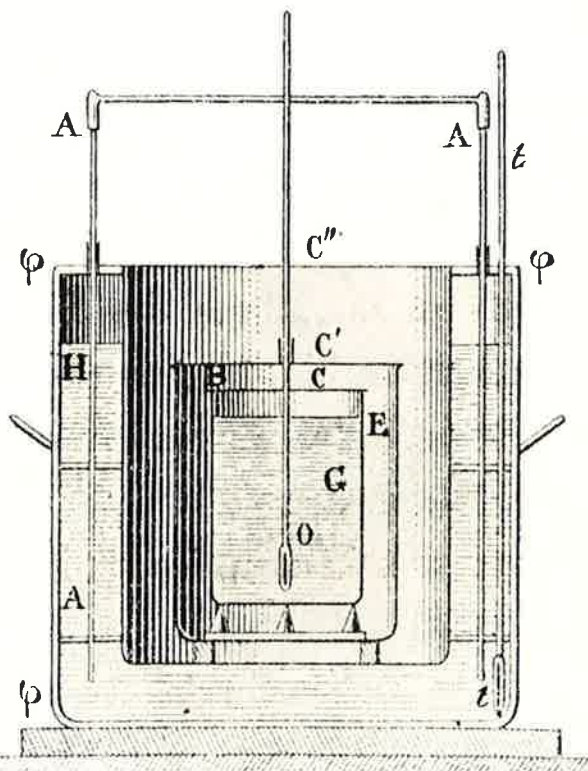


Figure 6. Coupe verticale du calorimètre de Berthelot (extrait de 10, a).

Désignation des diverses parties	Acier doux		Platino		Laiton	
	Poids en gr.	Valeur en eau	Poids en gr.	Valeur en eau	Poids en gr.	Valeur en eau
Creuset . . .	1709,7	187,6	728,8	23,63	//	//
Couvercle . . .	221,2	24,28	528,8	17,15	//	//
Vis-robinet. . .	11,7	1,28	//	//	20,0	1,86
Écrou du cône et douille de mise de feu . . .	//	//	//	//	3,97	0,37
Accessoires mobiles, servant à la suspension et à l'inflammation de la matière . . .	//	//	33,0	1,07	//	//
Écrou de la bombe, Pied mobile de la bombe. . .	802,7	88,08	//	//	//	//
	//	//	//	//	108,9	10,13

Figure 7. Bombe calorimétrique de Berthelot ; calcul de la valeur en eau (extrait de 10, a).

Berthelot à abandonner les dispositifs qu'il utilisait initialement (fig. 8) à la suite de Favre et Silbermann ou de Dulong par exemple (chambres métalliques ou en verre dans lesquelles la réaction a lieu au sein d'un courant d'oxygène). Dans la bombe, en présence d'oxygène sous pression, les combustions sont rapides et totales.

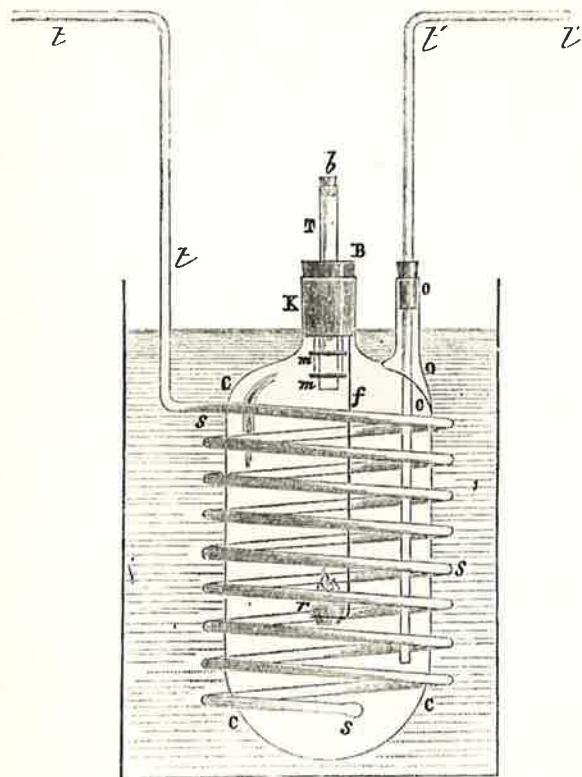


Figure 8. Calorimètre de Berthelot; chambre de combustion pour solides et liquides (extrait de 10, a).

Il est intéressant d'indiquer que Berthelot a d'abord utilisé sa bombe calorimétrique pour étudier la chaleur de combustion des substances gazeuses. Ce n'est qu'après quelques années de travail qu'il l'a employée pour l'étude des « matières fixes ». On sait que Mahler remplaça rapidement le revêtement intérieur initial en platine par un revêtement en émail qui, selon Berthelot lui-même, rendait l'instrument « plus pratique et plus économique ».

Le nombre de substances étudiées par Berthelot est considérable. Il s'est intéressé, par exemple, à la combustion des composés organochlorés et pensa que l'introduction préalable dans la bombe d'une solution réductrice (acide arsénieux) permettait d'obtenir un état final chimiquement défini (réduction de tout le chlore à l'état d'ion chlorure). Cette hypothèse était en fait très optimiste; c'est cinquante ans plus tard que l'introduction de la bombe rotative permit d'obtenir réellement un état final bien défini... à l'aide de la solution préconisée par Berthelot.

Comme on l'a dit, l'étalonnage du système calorimétrique était obtenu par le calcul de sa « valeur en eau ». En fait, de nombreux résultats obtenus par Berthelot se sont révélés inexacts : la capacité calorifique de l'acier entrant dans la construction des bombes était mesurée dans l'intervalle de température compris entre 20 et 100 degrés alors que les manipulations se déroulaient entre 17 et 20 degrés.

En 1865, alors qu'il vient d'être nommé directeur du laboratoire de chimie de l'université de Copenhague, Thomsen commence ses recherches dans le domaine de la thermochimie (11). L'ensemble des mesures qu'il réalise est remarquable : ses résultats concernent l'étude de quelques centaines de processus et plusieurs « soutiennent encore la comparaison » avec des résultats beaucoup plus récents.

Thomsen a mesuré la chaleur de combustion de plus de cent substances sans utiliser la bombe calorimétrique introduite par Berthelot. Il pensait que, pour comparer valablement les chaleurs de combustion, il fallait qu'elles concernent un même état physique, l'état gazeux de préférence. Ses mesures intéressent les alcools, cétones, acides, esters... les composés organohalogénés mais, malgré la qualité des résultats obtenus, le calorimètre de Thomsen ne connut pas le développement de la bombe de Berthelot. Les dispositifs de calorimétrie de flamme, mis au point ultérieurement par Rossini, Prosen, Pilcher (12), l'ont largement remplacé.

L'échantillon, éventuellement vaporisé par l'intermédiaire d'une résistance électrique brûle dans un courant d'oxygène au sommet d'un « brûleur universel ». La tête de ce brûleur se trouve à l'intérieur d'une chambre disposée au sein d'un vase calorimétrique dont on repère

la température. Parallèlement, Thomsen utilisait un calorimètre classique à thermomètre (fig. 9) pour étudier d'autres types de réaction (neutralisations par exemple). La précision de ses résultats est très comparable à celle qu'il est possible d'obtenir aujourd'hui, la taille des échantillons nécessaires était cependant très supérieure.

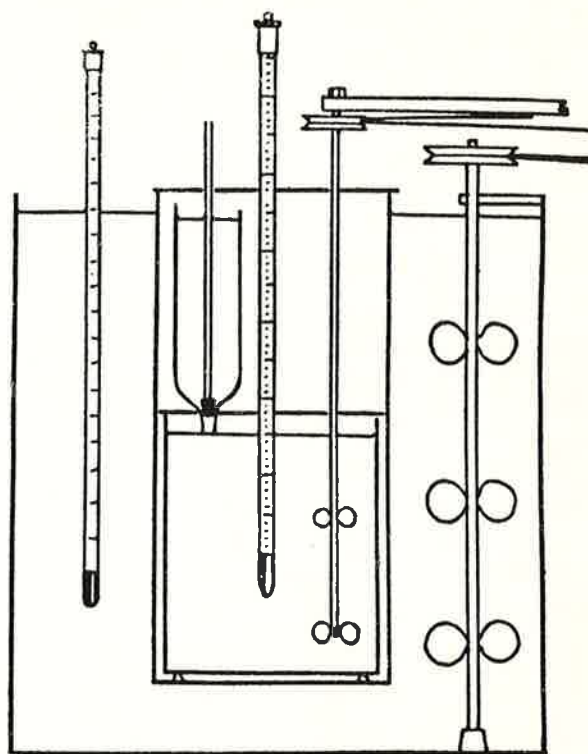


Figure 9. Calorimètre à réaction de Thomsen (extrait de 11).

Il est peut-être utile de rappeler ici la justification des milliers de mesures thermo-chimiques réalisées à cette époque : le « critère de spontanéité » des processus était alors directement lié à la valeur numérique des chaleurs de réaction. La correction de cette erreur, par l'introduction d'un critère faisant intervenir, à la fois, chaleur de réaction et accroissement d'entropie, marqua une chute d'intérêt pour les mesures thermo-chimiques possibles à l'époque. Le renouveau ne vint que, beaucoup plus tard, lorsqu'on sut mesurer des capacités calorifiques à très basses températures et lorsque Pauling introduisit le concept d'énergie de liaison.

Si l'on doit à Berthelot et à Thomsen le développement du calorimètre à enceinte isotherme, on doit associer les noms de Bunsen et de Richards à celui du calorimètre isotherme (Bunsen) et du calorimètre adiabatique (Richards).

L'appareil construit par Bunsen, contrairement à l'instrument de Lavoisier et de Laplace, est entièrement fermé (13) mais fait intervenir le même changement de phase.

A l'époque, il fut très utilisé puis laissé rapidement de côté car la densité de la glace était jugée mal connue et l'influence de la pression sur la température d'équilibre « peu acceptable ».

Il semble qu'il faille attendre la mise au point d'une version très élaborée (14) pour que cet appareil soit utilisé à nouveau de façon intensive.

Premier prix Nobel Américain (1914), Richards (1868-1928) « redécouvre » le principe du calorimètre adiabatique (1905) pour effectuer des mesures destinées à vérifier sa « théorie de l'atome compressible » (15).

Le but de Richards, comme celui de Person cinquante ans plus tôt, était de supprimer les corrections de refroidissement habituellement nécessaires. Dans son premier article, il s'étonne que personne, avant lui, n'ait pensé à faire varier la température de la jaquette à la même vitesse que la température du liquide calorimétrique (Richards ne connaîtra le travail de Person qu'en 1925).

Pour réaliser cette variation simultanée, il pense qu'on peut utiliser soit une addition contrôlée d'eau chaude soit un chauffage électrique soit une réaction chimique. C'est le dernier moyen qu'il met en œuvre et qu'il juge le plus « convenable » pour un laboratoire de chimie... Le premier appareil construit par Richards est représenté par la figure 10. La jaquette entourant le vase calorimétrique contient une solution diluée d'acide sulfurique. Au cours du processus, une solution de soude est introduite dans cette jaquette de façon que la différence de température entre le vase calorimétrique et la jaquette soit constamment nulle.

Richards et ses collaborateurs ont publié plusieurs dizaines de mémoires concernant la mesure de chaleurs de combustion, solution, neutralisation, de capacités calorifiques... à l'aide de l'appareil qu'on vient de

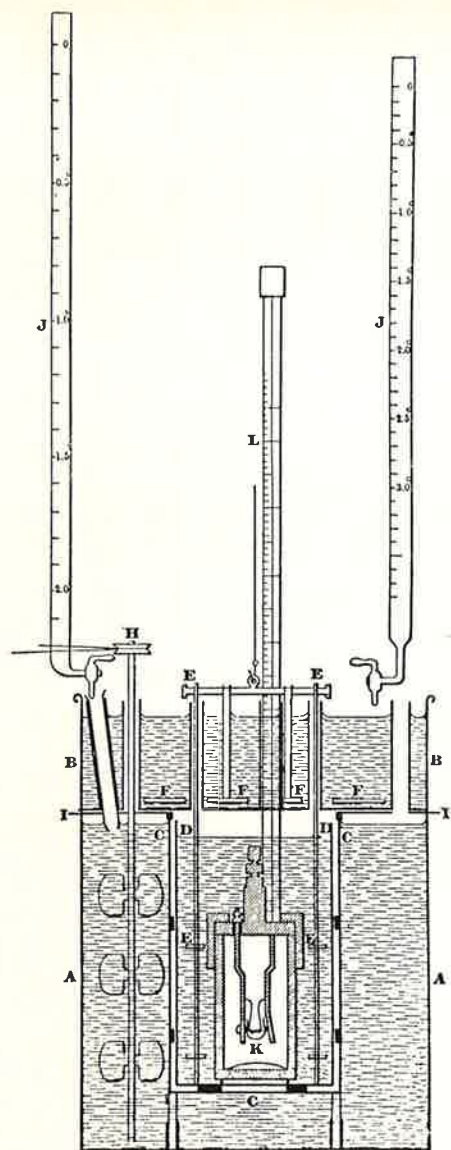


Figure 10. Premier calorimètre adiabatique de Richards (extraits de 15)

décrire, que Richards perfectionne sans cesse et que Daniels rend « automatique » en 1916 (16).

En 1925, Richards construit, avec Gucker, un appareil jumelé qu'on peut rapprocher de l'instrument créé par Joule (17). Cet appareil, qui permet d'obtenir une précision du dixmillième, est utilisé pour l'étude de la thermodynamique des solutions d'électrolytes. Il se compose essentiellement de deux vases calorimétriques identiques placés dans une jaquette immergée. L'un des vases contient toujours la même quantité d'eau; il joue le rôle de tare. Cet élément et l'élément laboratoire contiennent chacun une résistance de chauffage qui permet de développer la même puissance dans les deux cellules (fig. 11).

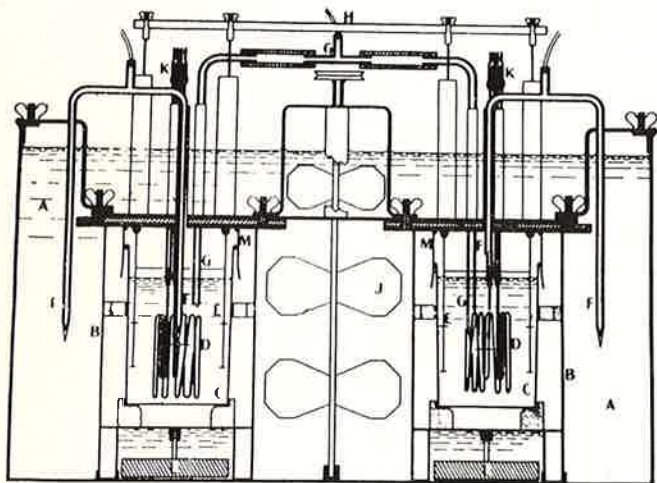


Figure 11. Calorimètre adiabatique de Gucker et Richards (extrait de 17).

Richards est certainement l'un des pionniers de la calorimétrie de précision. Cependant, le calorimètre adiabatique ne connut pas, dans l'immédiat, le développement qu'on pouvait espérer après ses travaux (18). Pratiquement, c'est l'appareil à enceinte isotherme qui devint le plus populaire grâce, par exemple, aux travaux de Dickinson (19). Dès avant la première guerre mondiale, on sut construire des instruments pour lesquels on pouvait calculer, avec précision et exactitude, les corrections liées aux échanges thermiques entre jaquette isotherme et vase calorimétrique.

Le calorimètre adiabatique est d'un emploi difficile dans le cas où les processus étudiés sont rapides (combustions, par exemple). Actuellement, la mesure des capacités calorifiques constitue l'une de ses applications les plus notables (20). C'est Nernst et son collaborateur Eucken qui, dans ce domaine, ont développé (21) l'idée originale de Gaede (mesure de l'accroissement de température résultant de l'addition d'une quantité connue d'énergie électrique) (22). Les premières mesures de capacité calorifiques à basse température ont été favorisées par l'invention du dewar, la fabrication de l'air liquide et encouragée par la naissance des théories d'Einstein (1907) et de Debye (1912).

Aucun des instruments dont on vient de décrire les premiers développements ne bénéficie d'une sensibilité et d'une stabilité dans le temps qui permettent l'étude de phénomènes lents et (ou) de faible thermicité. Dans son ouvrage intitulé « Recherches sur la calorimétrie par compensation, Emploi des effets Peltier et Joule », Tian décrit les trois « particularités » de son microcalorimètre (23).

- a. emploi de l'effet Peltier pour « compenser » les phénomènes exothermiques,
- b. suppression complète de l'agitation du bain calorimétrique,
- c. réalisation de micromesures.

La figure 12 représente une coupe verticale de cet instrument.

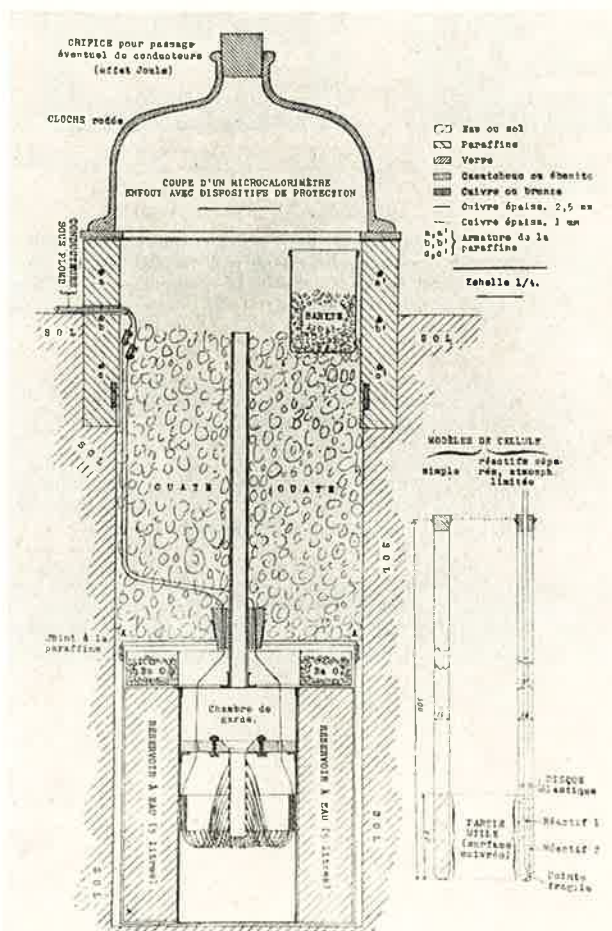


Figure 12. Calorimètre à compensation de Tian (extrait de 23).

Le processus étudié se déroule dans une cellule placée au centre d'un bain de grande inertie thermique, séparée de lui par un milieu isolant. Le bain extérieur est maintenu à température constante; l'appareil est enfoui dans le sol. Reliée à un galvanomètre, une pile thermoélectrique permet de déceler la différence de température entre la cellule centrale et le bain extérieur.

Les couples thermoélectriques (fer-constantan) sont groupés en deux séries d'inégale importance (7 et 42) ce qui permet d'obtenir

plusieurs sensibilités. Si le phénomène étudié est accompagné d'un dégagement de chaleur, une seconde pile thermoélectrique absorbe ce dégagement par effet Peltier. Au contraire, s'il s'agit d'un phénomène endothermique, on peut soit utiliser le même effet soit réaliser la compensation directe par un effet Joule développé dans une résistance étalonnée placée dans la cellule expérimentale.

Tian ne réalise pas une compensation totale; il mesure, avec précision, la (petite) quantité de chaleur non compensée. Dans la détermination du bilan calorifique global, il doit tenir compte de l'effet Joule qui se superpose toujours à l'effet Peltier. Pour que cet effet soit peu important, il est indispensable que le courant qui traverse la pile compensatrice soit faible, ce qui le conduit à limiter l'emploi de l'instrument à l'étude de processus de faible thermicité.

On connaît les principaux perfectionnements apportés par Calvet à l'appareil créé par Tian (24) : présence d'un nombre élevé de couples thermoélectriques, emploi de deux éléments reliés suivant le mode différentiel (fig. 13).

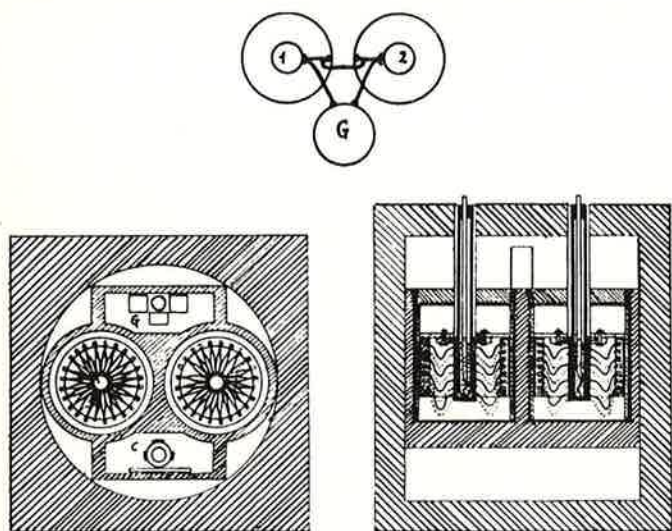


Figure 13. Premier calorimètre différentiel de Calvet (extrait de 24). (coupe diamétrale).

La présence de plusieurs centaines de couples, régulièrement disposés en étoile autour de la cellule centrale, permet une intégration du flux thermique traversant la paroi du vase réactionnel quelle que soit la répartition des températures à l'intérieur de ce vase ou à sa surface (aux pertes près).

L'emploi de deux éléments calorimétriques jumelés est très ancien. Crawford (1788), Joule (1845) et, plus récemment, Curie et Laborde (1903) l'ont mis en œuvre mais, dans l'appareil de Calvet, le second élément calorimétrique ne joue qu'un rôle de témoin. Sa présence permet d'obtenir un « zéro expérimental » stable pendant de longues périodes. Des perturbations éventuelles reçues par les deux éléments entraînent des effets qui se compensent mutuellement.

Le développement de ce type d'appareil, bien connu aujourd'hui, a ouvert à la technique calorimétrique un domaine particulièrement vaste (25) qui s'agrandit constamment. L'introduction des thermocouples à semi-conducteurs, la simplification des dispositifs détecteurs,

la sûreté des dispositifs de régulation de la température permettent la diffusion d'instruments fiables pouvant fonctionner dans un très vaste domaine de température.

## Bibliographie

- (1) L. N. S. Carnot, *Réflexion sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance*, Paris, 1824.
- (2) J. Black, voir J. R. Partington, *A history of chemistry*, Mac Millan éd., Londres, 1961-1962.
- (3) A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, 2<sup>e</sup> édition, Cuchet éd., Paris, 1793;
- A. L. Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur*, *Acad. Sci.*, 18 juin 1783.
- (4) Cabart, *C.R. Acad. Sci.*, 1838, 7, 871.
- (5) National Bureau of Standards, US Department of Commerce Circular 500 1952.
- (6) P. A. Favre et J. T. Silbermann, *Ann. Chim. Phys.*, 1852, 34, 357; *C.R. Acad. Sci.*, 1845, 20, 1565; 1845, 21, 941.
- (7) C. C. Person, *Ann. Chim. Phys.*, 1847, 3, 21, 295; 1848, 24, 129; 1849, 27, 250.
- (8) S. Holman, *Proc. amer. Acad. Arts Sci.*, 1895, 31, 245.
- (9) G. H. I. Hess, *Pogg. Ann.*, 1839, 47, 210; 1840, 50, 385; 1841, 52, 114; 1841, 53, 449, 535; 1842, 56, 463, 593; 1842, 57, 569; 1845, 66, 58.
- (10) M. Berthelot, a) *Traité pratique de calorimétrie chimique*, Gauthier-Villars éd., Paris, 1893;
- b) *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, Dunod éd., Paris, 1879;
- c) *Thermochimie, Données et lois numériques*, Gauthier-Villars éd., Paris 1897.
- (11) J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, Barth éd., Leipzig, 1882-1886.
- (12) Par exemple, F. D. Rossini, « *Experimental thermochemistry* », ch. 4, Rossini éd., Interscience, New York, 1956.
- (13) R. Bunsen, *Ann. Physik*, 1870, 141, 1.
- (14) D. C. Ginnings et R. J. Corrucini, *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1947, 38, 583 et 1947, 38, 593.
- (15) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. Mc Coskey et D. C. Ginnings, *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1956, 57, 67.
- (16) T. W. Richards, L. J. Henderson et G. S. Forbes, *Proc. amer. Acad. Arts Sci.*, 1905, 41, 1.
- (17) F. Daniels, *J. amer. chem. Soc.*, 1916, 38, 1437.
- (18) T. W. Richards et F. T. Gucker Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1925, 47, 1876.
- (19) Par exemple, T. W. Richards, L. J. Henderson et H. L. Frevert, *Proc. amer. Acad. Arts Sci.*, 1907, 42, 573.
- (20) T. W. Richards et B. J. Mair, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, 51, 747.
- (21) H. C. Dickinson, *Bull. natl Bur. Standards*, 1914, 11, 189.
- (22) E. F. Westrum, G. T. Furukawa et J. P. McCullough, « *Experimental thermodynamics* », vol. I, ch. 5, Butterworth, 1968.
- (23) E. D. West et E. F. Westrum, « *Experimental thermodynamics* », vol. I, ch. 9, Butterworth, 1958.
- (24) A. Eucken, *Physik. Zeit.*, 1909, 10, 586.
- W. Nernst, *Sitzber. Kgl preuss. Akad. Wiss.*, 1910, 12, 13, 261.
- (25) W. Gaede, *Physik. Zeit.*, 1902, 4, 105.
- (26) A. Tian, « *Recherches sur la calorimétrie par compensation, Emploi des effets Peltier et Joule* », Jean éd., Gap, 1933;
- A. Tian, *Bull. Soc. chim.*, 1923, 33, (4) 427; *C.R. Acad. Sci.*, 1924, 178, 705.
- (27) E. Calvet, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1948, 226, 1702.
- (28) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson éd., Paris, 1956. *Articles généraux.*
- G. T. Armstrong, *J. Chem. Ed.*, 1964, 41, 297.
- S. Kopperl et J. Parascandola, *J. chem. Ed.*, 1971, 48, 237.
- H. A. Skinner, *École d'été de calorimétrie*, Lyon, septembre 1971.