

Calorimétrie de combustion à volume constant dans l'oxygène (1^{re} partie)

par Michel Ducros * et Henri Tachoire **

(* École Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Groupe combustion et thermochimie, 32, bd Victor, 75015 Paris et ** Université de Provence, Laboratoire de thermochimie, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3)



M. Ducros



H. Tachoire

I. Introduction

Dès les origines de la thermochimie, les réactions de combustion ont retenu l'attention des physico-chimistes. Au 18^e siècle, Lavoisier étudia des combustions dans l'air, plus tard, Favre et Silbermann perfectionnèrent les méthodes. On admet cependant que la calorimétrie de combustion à volume constant est née avec les travaux de Berthelot à la fin du siècle dernier. La technique atteint alors un tel degré de perfection qu'un grand nombre de valeurs numériques obtenues à cette époque restent toujours valables. Comme le dit Swietoslawski, « il est presque certain qu'en imaginant la bombe calorimétrique, Berthelot lui-même ne se rendait pas compte de la précision extraordinaire que cet appareil permettait d'atteindre ». Pendant plusieurs années, la chaleur de combustion resta la seule grandeur thermochimique sûre dont disposaient les physiciens et les chimistes.

En effet, comme toutes les techniques calorimétriques, la calorimétrie de combustion se développe de façon considérable dès la seconde moitié du siècle dernier. On pensait, à cette époque, que la force motrice d'un processus naturel, thermodynamiquement spontané, était directement liée à son aptitude à libérer de la chaleur. Cet engouement, qui fut à l'origine de bien des techniques modernes, disparut lorsque Gibbs montra que le critère de spontanéité était lié au sens de la variation de l'enthalpie libre $G = H - TS$ des systèmes. Au début du siècle, l'introduction du troisième principe de la thermodynamique et la mise au point de méthodes de mesure des capacités calorifiques à basse température permirent la détermination des entropies. Ce résultat, et la proposition faite par Pauling de voir dans la chaleur de formation d'une molécule à partir de ses atomes une mesure de l'énergie des liaisons interatomiques, furent à l'origine du renouveau des techniques calorimétriques et de la calorimétrie de combustion en particulier.

Le domaine d'application de cette dernière technique concerne, à la fois, la recherche appliquée et la recherche fondamentale. Suivant l'état physique de la substance étudiée, on emploie soit la calorimétrie de flamme pour les substances gazeuses ou volatiles soit la calorimétrie en bombe pour les substances solides ou liquides. Dans

II. Appareillage

Les ouvrages de physique et de chimie générale décrivent l'appareillage du calorimètre type Berthelot ; nous ne rappellerons ici que la partie technologique indispensable à la suite de l'exposé.

La réaction s'effectue dans une bombe métallique étanche sous pression d'oxygène de 20 à 30 atmosphères. Le couvercle supporte divers accessoires tels que les robinets pointeaux destinés à l'introduction et à l'évacuation des gaz, le support d'échantillon et les électrodes d'allumage.

La bombe, généralement en acier inoxydable, peut-être doublée de platine. Pour une détermination, elle est placée dans un seau calorimétrique contenant une masse constante et connue d'eau dont la température est donnée par un système thermométrique adapté. Certains auteurs ont préconisé de substituer à l'eau un liquide organique ou de placer la bombe dans une enceinte où règne une pression d'environ 10^{-4} torr.

Un agitateur permet d'uniformiser la température du liquide calorimétrique. Enfin, le seau est fermé par un couvercle métallique destiné à réduire l'évaporation pendant la détermination. Cet ensemble constitue le système calorimétrique dont l'évolution thermique sera mesurée avec précision.

Le seau calorimétrique contenant la bombe est placé dans une enceinte remplie d'eau et protégée thermiquement. Là encore, un agitateur rend uniforme la température. En vue d'opérer dans des conditions définies et reproductibles, le seau et l'enceinte externe sont équipés d'un système de chauffage électrique.

A quelques détails près, cet appareil correspond à celui utilisé par Berthelot à la fin du siècle dernier et se trouve mondialement répandu dans les laboratoires de contrôle et de recherche.

On utilise également, en calorimétrie du combustion, des appareils « adiabatiques » dans lesquels la différence de température entre le système calorimétrique et l'enceinte externe est amenée à une valeur minimale (de l'ordre de 10^{-3} °C). Il s'ensuit que les échanges thermiques entre les deux enceintes sont pratiquement annulés ; corrélativement, le traitement des données expérimentales se trouve simplifié. En contre partie, il est indispensable, afin d'éviter des erreurs importantes, de vérifier fréquemment que la réaction s'effectue bien dans des conditions adiabatiques. Cette servitude a pour conséquence de limiter la diffusion de ce type d'appareil.

A l'heure actuelle, les applications de l'électronique à la mesure et au contrôle de la température, à l'étalonnage électrique, à l'acquisition et au traitement des données permettent d'automatiser les déterminations calorimétriques.

La reproductibilité est une des qualités que doit présenter un calorimètre. La présence d'eau dans le seau constitue évidemment un obstacle à l'obtention d'une bonne reproductibilité, celle-ci se trouve limitée par la précision des pesées et les phénomènes d'évaporation ou de condensation. Par ailleurs, le dispositif d'agitation doit être efficace mais ne doit pas créer un débit thermique excessif. L'élévation de température parasite ne doit pas excéder quelques dix millièmes de degré par minute.

Les recherches en vue d'éviter ces difficultés ont conduit des auteurs (1, 2, 3, 4) à réaliser un calorimètre où la bombe est suspendue dans une enceinte étanche dans laquelle est maintenue une pression de 10^{-4} torr. Les échanges d'énergie entre la bombe et le milieu environnant sont, dans ces conditions, réduits au minimum et le système thermométrique mesure directement la variation de température du corps de la bombe. Certaines difficultés technologiques et le fait que la précision atteinte soit encore la moitié de celle des

les deux cas, le comburant est le plus souvent l'oxygène ou le fluor. On considérera dans ce qui suit uniquement la calorimétrie de combustion à volume constant dans l'oxygène. Les techniques de combustion à pression constante ou dans les halogènes, le fluor par exemple, feraient séparément l'objet de présentations équivalentes.

appareils conventionnels à enceinte externe isotherme ont gêné la diffusion de ce type de calorimètre.

C'est par une solution tout à fait différente que Hajiev (5) a évité les inconvénients liés à la présence d'eau dans le seau calorimétrique. La bombe est placée dans deux demi-coquilles creuses en cuivre remplies de tétrachlorure de carbone. La faible capacité calorifique de ce dernier permet soit de mesurer des variations de température plus grandes soit de réduire la masse de l'échantillon à étudier. Là encore, des difficultés technologiques ont empêché la diffusion de l'appareil bien que l'auteur ait obtenu des résultats satisfaisants.

Nous verrons, ultérieurement, quelles limitations dans l'emploi du calorimètre conventionnel à bombe ont conduit les chercheurs (6, 7, 8) à la mise au point du calorimètre à bombe rotative.

En ce qui concerne la mesure de la température, on utilise, le plus souvent, les thermomètres à résistance de platine (25 ohms à 0 °C) associés à un pont de Wheatstone modifié, pont de Mueller (9) ou de Smith (10).

Méthodes de micro et semi-micromesures

Malgré le développement des techniques modernes de préparation et de purification, les méthodes de micro ou semi-micromesure présentent parfois un très grand intérêt. En effet, il est encore difficile de synthétiser certaines substances en quantités relativement importantes avec un degré de pureté élevé.

La calorimétrie de combustion étant l'une des méthodes de base de l'étude énergétique des molécules, de nombreux chercheurs se sont intéressés à la mise au point de techniques utilisant des masses d'échantillon de quelques milligrammes. En comparaison, les techniques de macro-mesures exigent habituellement des prélèvements de l'ordre du gramme.

Dès 1923, Padoa et Foresti (11, 12) ont adapté une bombe de 9 cm³ de volume au calorimètre à glace de Bunsen ; la masse des échantillons brûlés variait entre 30 et 60 mg ce qui entraînait un dégagement de chaleur de l'ordre de 800 joules. L'emploi du calorimètre à glace évite toute mesure thermométrique mais contraint d'opérer à zéro degré Celsius. Les auteurs estiment que l'erreur effectuant les résultats est inférieure à 0,7 %. L'appareil de Padoa et Foresti représente certainement l'un des plus petits appareils de ce type réalisés (diamètre intérieur 15,5 mm, hauteur 50 mm).

L'appareillage développé, à la même époque, par Roth, Ginsberg et Lasse (13, 14) exigeait des échantillons de 100 à 200 milligrammes ; leur combustion avait lieu dans une bombe de 21 cm³. Le calorimètre était un appareil à enceinte externe isotherme : l'élévation de température du système calorimétrique était repérée à l'aide d'un « micro-thermomètre » Beckmann. Les auteurs estimaient à 0,8 % l'incertitude des résultats expérimentaux.

Plus récemment, Mc Evan et Anderson (15) ont adapté une bombe de 14 cm³ de volume intérieur à un calorimètre adiabatique de type Richards (16). Les difficultés liées à l'obtention d'une combustion complète (échantillons de masse voisine de 20 mg) ont été résolues par la construction d'un creuset de forme spéciale. Ce creuset, réalisé à partir d'une feuille de platine de 0,1 mm d'épaisseur, était surmonté d'un déflecteur de même matériau. La faible capacité calorifique de ce déflecteur permettait d'atteindre une température très élevée pendant la combustion. En son absence, on observait un dépôt de carbone dans la partie supérieure de la bombe. La combustion des échantil-

lons était donc incomplète et aucun bilan thermochimique correct ne pouvait être réalisé. Les auteurs estimaient à 0,2 % la précision de leurs résultats.

Les travaux de Ponomarev et Alekseeva (17) et de Mackle et O'Hare (4) sont fondés sur l'emploi de calorimètres anéroïdes (masses d'échantillons d'une dizaine de milligrammes). Également de type anéroïde l'instrument construit par Quitzsch, Schaffernicht et Geiseler (18) permet de mesurer l'énergie de combustion d'échantillons de 40 à 70 mg. La chambre de combustion du calorimètre de Ponomarev et Alekseeva est sphérique ; son volume n'excède pas 8 cm³ pour un diamètre de 25 mm. Cet appareil est rotatif ; il se trouve donc adapté à l'étude de substances contenant des éléments autres que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Le détecteur, constitué par une résistance de platine, est placé au sein d'un bloc métallique entourant la chambre de combustion. Ce bloc contient également la résistance permettant de réaliser l'étalonnage électrique du système calorimétrique. Les auteurs ont vérifié que ce mode d'étalonnage n'introduit pas d'erreurs systématiques en s'assurant que la réponse du détecteur a la même allure dans le cas d'une combustion et d'un étalonnage électrique. La reproductibilité des résultats atteint 0,2 %.

L'instrument anéroïde de Mackle et O'Hare, dont un schéma est donné (Figure 1), possède une capacité calorifique très faible, 100 cal °C⁻¹ environ, alors que celle de l'appareil décrit précédemment est voisine de la capacité calorifique des calorimètres classiques.

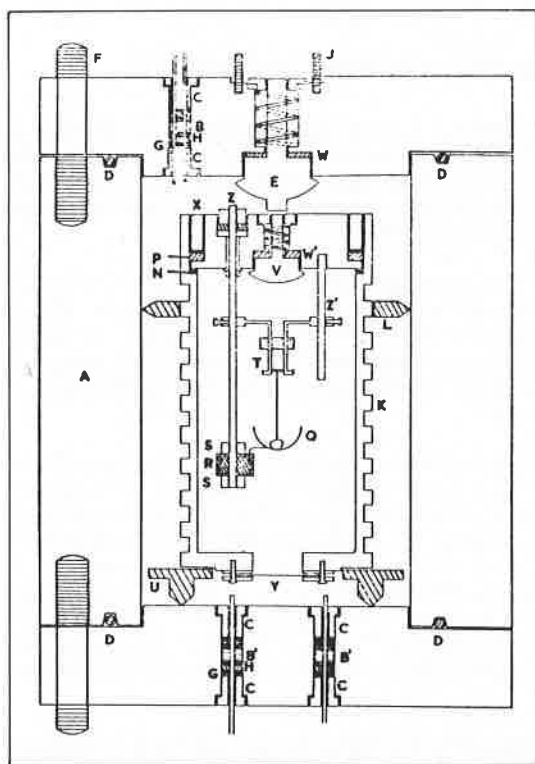


Figure 1. Bombe de Mackle et O'Hare (4) : K, corps de la bombe, emplacement de la résistance thermométrique. A, jaquette métallique. D, joint torique. Z et Z', électrodes. Q, creuset porte-échantillon. L et U, supports isolants. V et E, valves.

L'élévation de température est mesurée, avec une grande précision, à l'aide d'un thermomètre à résistance de cuivre bobinée autour de la paroi extérieure de la bombe. Etalonné par combustion d'un échantillon d'acide benzoïque certifié, l'appareil permet d'obtenir une précision de 0,05 %. Mettant en œuvre des principes semblables, la méthode de mesure développée par Quitzsch et ses collaborateurs et celle, plus récente, de Parker et ses collaborateurs (19) conduit à une précision identique (Figure 2).

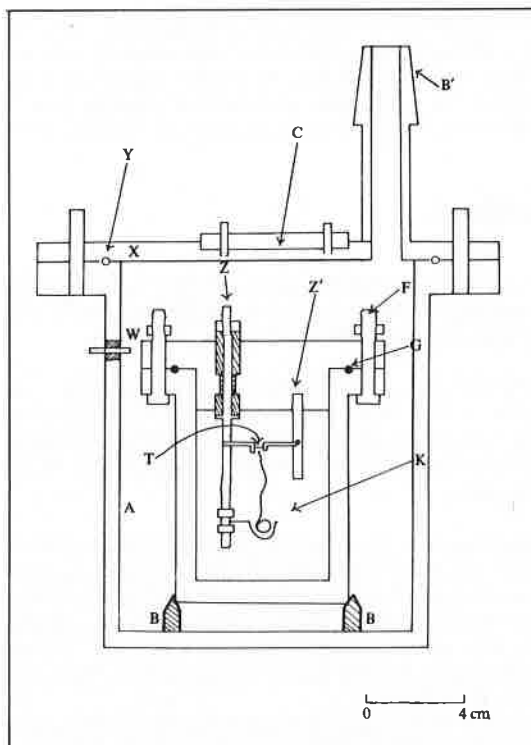
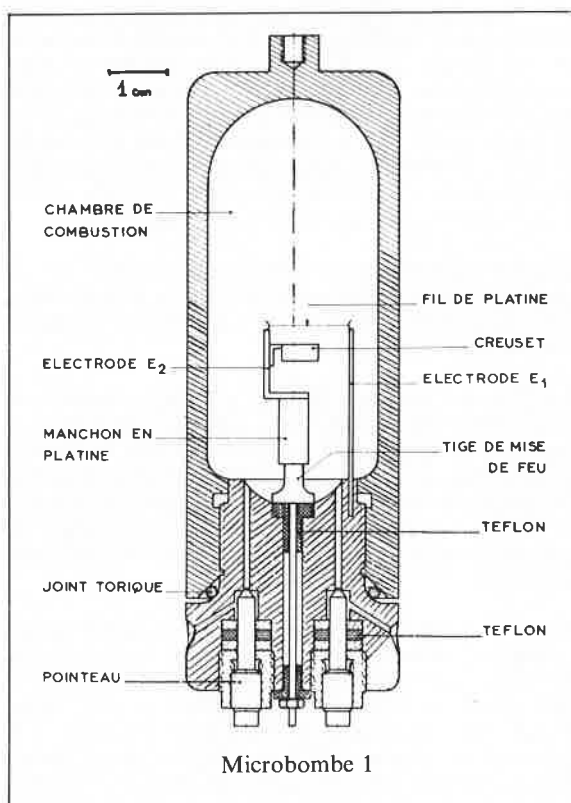


Figure 2. Bombe calorimétrique de Parker et collaborateurs (19) : A, jaquette métallique. B, support de la bombe. F, écrou de fixation du couvercle de la bombe. K, creuset porte-échantillon. G et Y, joints toriques. T, fil d'allumage. Z et Z', électrodes.

Le calorimètre de Müller et Schuller (20) est également du type anéroïde : c'est un appareil différentiel équipé de deux chambres de combustion de 40 cm³. Les détecteurs, constitués par deux thermistances de coefficients de température très voisins, sont reliés à un pont de résistance. L'incertitude liée à la mesure de l'énergie de combustion d'échantillons de 50 à 200 µg est de l'ordre de 0,7 %.



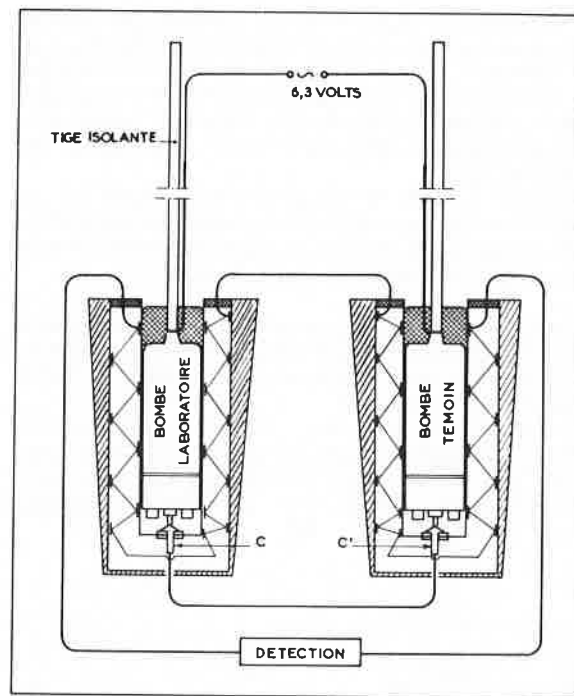
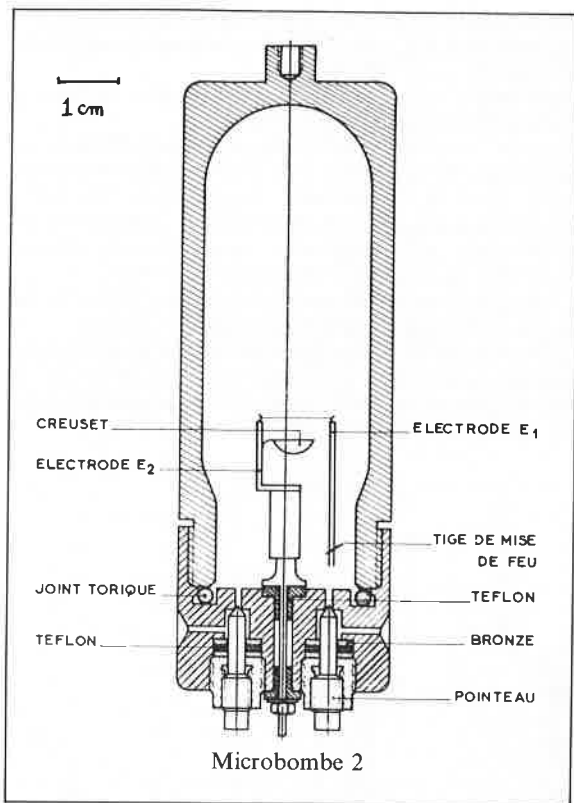


Figure 3b. Circuit de mise de feu. Montage différentiel des éléments calorimétriques.

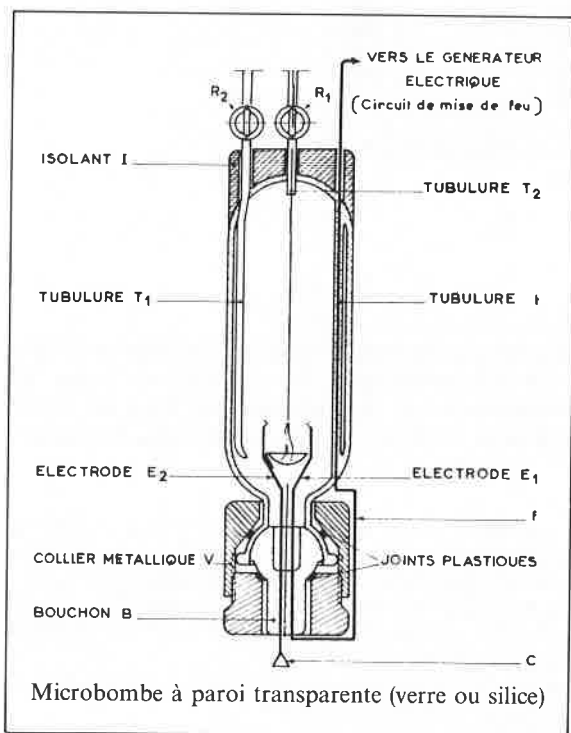


Figure 3a. Microbombes utilisées (21, 22) dans le calorimètre Tian-Calvet.

Deux techniques de micromesure, dont l'une très récemment développée, utilisent des calorimètres commercialisés.

L'adaptation par Calvet et Tachoire (21, 22) d'une microbombe de 40 cm³ au microcalorimètre Calvet permet d'étudier des échantillons de substance solide dont la masse ne dépasse pas quelques milligrammes (23). La combustion complète exige l'utilisation d'un creuset en platine de forme spéciale et de très faible capacité calorifique (Figure 3a).

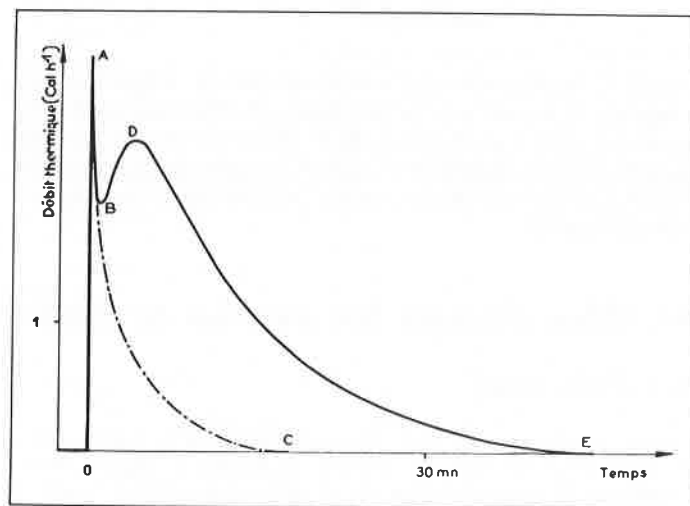
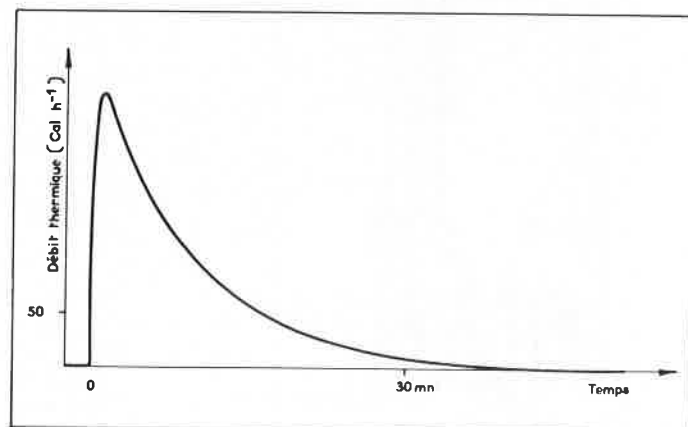


Figure 4. Microbombe Tachoire, Calvet : allure des thermogrammes expérimentaux. a) en haut, microbombe 2 b) en bas microbombe à paroi transparente : combustion de Zr dans O₂.

L'emploi de ce creuset permet de réaliser les combustions sous des pressions d'oxygène très voisines de la pression de référence. De plus, un montage différentiel (Figure 3b), utilisant deux microbombes identiques, permet l'élimination de certaines corrections habituellement nécessaires (énergie de mise de feu). L'appareil, équipé d'un dispositif d'enregistrement automatique de données, fournit une précision voisine de 0,3 %.

Il doit être étalonné à l'aide de l'acide benzoïque certifié car un étalonnage électrique entraîne une erreur systématique importante, l'équivalent énergétique étant, dans ce cas, différent. Les figures 4a et 4b représentent l'allure des thermogrammes obtenus.

L'adaptation d'une microbombe à paroi transparente au calorimètre Tian-Calvet permet de mesurer l'énergie lumineuse liée aux combustions (21, 22) (Figure 4b) : cette énergie est immédiatement reçue par la pile thermoélectrique détectrice.

Si la technique développée par Calvet et Tachoire a été souvent utilisée (études de substances d'intérêt biologique, de compositions pyrotechniques,...) sa précision (0,3 %) n'est pas suffisante dans certains cas particuliers ; l'emploi d'un calorimètre à jaquette isotherme paraît alors nécessaire.

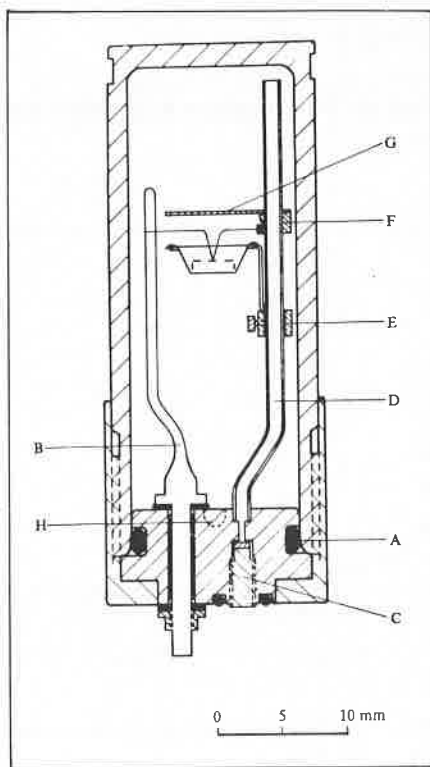


Figure 5. Bombe microcalorimétrique de M. Månsson (24). Coupe de la bombe : A, joint torique. B, électrode isolée. C, écrou « de masse ». D, électrode de masse (arrivée du comburant). E, support mobile du creuset. F, support du couvercle du creuset. G, couvercle du creuset. H, cavité destinée à contenir de l'eau (20 mm³).

La plus récente technique de micromesure est due à Månsson (24) qui a adapté au calorimètre LKB, type 8700, une bombe de combustion dont le volume interne est de 4,5 cm³.

La figure 5 représente la coupe verticale de l'appareil et la figure 6 l'ensemble microbombe-récepteur calorimétrique.

On peut remarquer, sur la figure 6, la présence d'un manchon en verre mince (A) qui permet d'isoler la bombe de son environnement immédiat. Ainsi, pour la thermistance détectrice (C), les effets thermiques dus aux étalonnages et aux réactions de combustion sont reçus de façon identique ; cela élimine tout risque d'erreur systématique. Le rapport des équivalents énergétiques déterminés par la combustion d'une substance de référence (échantillon certifié d'acide benzoïque) et par étalonnage électrique n'excède pas 1,0002.

La masse d'échantillon brûlé, de l'ordre d'une dizaine de milligrammes, a nécessité, là encore, la mise au point d'un creuset spécial pour éviter les dépôts de carbone lors de la combustion. La reproductibilité des mesures se situe aux environs de 0,02 %.

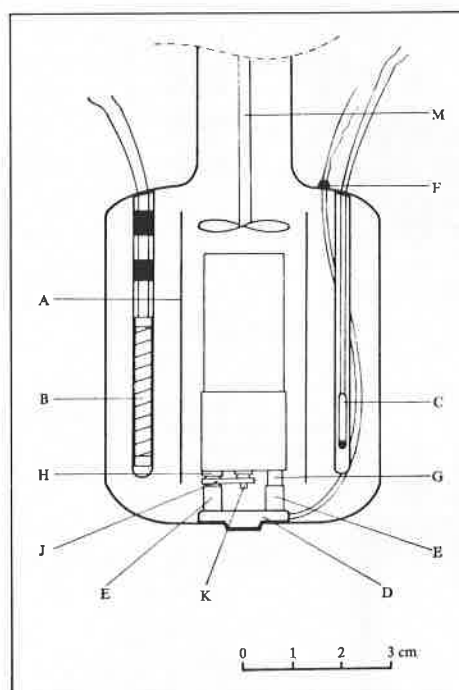


Figure 6. Bombe microcalorimétrique de M. Månsson (24). Coupe du vase calorimétrique : A, cylindre en verre. B, résistance d'étalonnage. C, thermistance. D, fond en résine époxy. M, agitateur. E, G, H, I, J, K, connexions et supports divers.

La mise en œuvre d'une technique de micromesure exige la résolution de nombreux problèmes liés à l'obtention de combustions complètes (pour un échantillon de 10 mg, la présence d'un microgramme de suie entraîne une erreur systématique qui peut excéder 0,01 %), à la non-combustion d'une partie de la masse de substance volatilisée avant la réaction, aux pesées,...

Il est donc indispensable de contrôler l'exactitude des résultats à l'aide d'une substance de référence. (cf. Ch. 4.2).

III. Bilan chimique des réactions de combustion

III.1. État initial

L'étude thermochimique d'un processus implique la connaissance des états initial et final du système considéré ; il importe donc d'étudier d'abord la définition physico-chimique de l'état initial.

Lorsque l'échantillon est solide, le prélèvement est toujours mis sous forme de pastille avant son introduction dans la bombe. Ce conditionnement a pour objet d'éviter les projections de particules dans l'enceinte de la bombe lors de sa mise sous pression. Par

ailleurs, la manipulation d'un solide de forme géométrique définie est plus aisée.

Ce conditionnement est sans inconvénient pour la combustion de composés thermiquement stables ou donnant naissance à des produits de pyrolyse facilement combustibles. Ce n'est pas le cas pour la combustion de molécules se décomposant thermiquement en donnant naissance à des produits réfractaires. Ainsi, dans le cas de certains composés organiques du bore, on retrouve souvent dans la

coupelle, après combustion, le « squelette » de la pastille sous forme d'une masse gris-noir, spongieuse et dure dont le spectre de rayons X met en évidence la présence de carbure et de nitrure de bore.

En vue d'interpréter ces observations, on peut supposer que la combustion d'une pastille commençant par la surface, le cœur se trouve rapidement porté à une température élevée propice à une pyrolyse qui se produirait ainsi avant la combustion proprement dite.

Des combustions complètes sont obtenues lorsque l'échantillon est brûlé sous forme pulvérulente. Mais, afin d'éviter les risques de dispersion, on utilise la technique du sachet de polymère mise en œuvre pour l'étude des échantillons liquides. Il convient cependant de noter que, dans ces conditions, la combustion s'accompagne souvent d'une explosion.

En ce qui concerne les échantillons liquides, on considère d'une part ceux dont la tension de vapeur est élevée (par exemple, $t_{\text{ch}, 760} = 130^\circ\text{C}$), d'autre part ceux dont la tension de vapeur est faible. Pour ces derniers, la technique de combustion ne présente que peu de difficultés, le prélèvement pouvant être placé dans une coupelle de forme appropriée.

Lorsque l'échantillon possède une tension de vapeur élevée, il faut absolument veiller à ce qu'aucune volatilisation ne se produise dans la bombe avant la mise de feu car la plus grande partie de la fraction vaporisée échappe, le plus souvent, à la combustion. Par ailleurs, le défaut d'étanchéité du récipient de pesage du prélèvement rend alors impossible la détermination exacte de la masse.

Une solution, qui fut longtemps adoptée pour ce type de liquides, consiste à introduire la substance dans une ampoule en verre fusible qui est ensuite scellée (25, 26, 27, 28, 29). L'allumage est assuré de façon classique par un fil de platine enroulé autour de l'ampoule. Cette technique présente divers inconvénients :

- la fermeture de l'ampoule risque de provoquer une altération du prélèvement si une fraction de celui-ci s'est déposée à proximité du point de scellement,
- l'explosion qui survient généralement lors de la mise de feu entraîne la volatilisation d'une partie de l'échantillon. En conséquence, les risques de combustion incomplète sont assez élevés,
- le verre fondu peut éventuellement retenir quelques produits intermédiaires de combustion.

Pour éviter ces difficultés, deux solutions ont été proposées. La première consiste à enfermer le prélèvement dans un sachet soudé, réalisé à partir d'une feuille de polyéthylène ou de polyester (30, 31). Dans la deuxième solution, les auteurs (32, 33) utilisent une coupelle en platine dont le couvercle s'ouvre automatiquement à l'allumage.

Les capsules étanches apportent une solution à la manipulation des réactifs auto-inflammables dans l'oxygène ou hygroscopiques.

La combustion des substances explosives présente fréquemment des difficultés considérables. En effet, les combustions explosives conduisent presque toujours à la destruction des accessoires de la bombe (électrodes, coupelles) et à la formation de résidus imbrûlés. Ces inconvénients peuvent être évités en dispersant ou en solubilisant le prélèvement dans une quantité connue, mais souvent importante, de substance auxiliaire (esters, cétones...) (34, 35). Il en résulte que l'énergie intéressante, celle correspondant à la combustion de l'échantillon, ne représente parfois que 30 % de l'énergie totale mesurée.

III.2. État final

Si l'on veut obtenir des valeurs numériques fiables et en déduire des enthalpies de formation exactes, l'analyse précise des produits de combustion et la connaissance de leur état physique se révèlent aussi importantes que la mesure de la quantité de chaleur mise en jeu.

Lors de la combustion d'un composé organique contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, l'état final est

chimiquement et thermodynamiquement bien défini. Les produits formés sont du dioxyde de carbone gazeux, de l'eau liquide, de l'azote moléculaire ainsi qu'un peu d'acide nitrique en solution. La fraction de gaz dissout dans la phase liquide et l'eau vaporisée dans le volume de la bombe feront l'objet d'un développement ultérieur.

Le dosage du dioxyde de carbone dans les gaz après réaction permet de mettre en évidence les combustions incomplètes à condition de connaître la composition élémentaire de l'échantillon. La technique de dosage la plus couramment utilisée est celle développée par Rossini (36) ; elle est fondée sur une détermination gravimétrique après absorption sur l'ascarite (amiante sodée). Pour des composés inconnus ou de composition incertaine, les combustions incomplètes peuvent être mises en évidence par la détection du monoxyde de carbone.

L'acide nitrique présent dans l'eau de la bombe après combustion est dosé par alcalimétrie et la correction correspondante effectuée lors du calcul calorimétrique.

La détermination de la chaleur de formation du composé étudié repose uniquement sur la connaissance des enthalpies de formation du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'acide nitrique. Ces données auxiliaires sont maintenant connues avec une excellente précision (37, 38).

Lors de la combustion d'un dérivé soufré organique, l'état final est moins défini ; la paroi de la bombe est recouverte de gouttelettes dans lesquelles la concentration d'acide sulfurique est variable. De plus, la transformation en acide sulfurique du soufre présent dans l'échantillon n'est pas totale : pour obtenir une transformation quantitative et éviter la présence de dioxyde de soufre, il suffit de ne pas éliminer l'air que contient la bombe avant son remplissage (les oxydes d'azote formés au cours de la combustion catalysent la transformation $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$).

Une difficulté d'un autre ordre apparaît lorsque l'un des produits de combustion est solide comme dans le cas des composés organoborés. Après réaction, la paroi de la bombe est tapissée d'une poudre blanche tandis que la partie inférieure contient une solution aqueuse. Il y a alors incertitude quant à la forme cristalline, au degré d'hydratation, au taux de dissolution, parfois même à la nature chimique du solide.

Dans le cas des composés halogénés, l'halogène peut, en fin de combustion, se trouver dans différents états d'oxydation, ce qui rend pratiquement impossible une détermination exacte et précise du bilan thermochimique. Si l'iode se trouve toujours sous forme élémentaire, 80 à 85 % du chlore se transforment en chlorure et 5 à 10 % du brome en bromure (le complément à 100 étant à l'état de corps simple, chlore ou brome). En ce qui concerne le fluor, on le retrouve sous forme de fluorure et de tétrafluorure de carbone selon des proportions variables. Ce point particulier est développé ultérieurement.

Dans le cas des composés organométalliques, les difficultés considérables pour définir l'état final des combustions ont découragé, pendant longtemps, les chercheurs après les premières expériences de Berthelot, en 1899, sur le diméthyl et diéthylmercure. En effet, si la partie organique de la molécule conduit toujours à du dioxyde de carbone et de l'eau, on obtient aussi un mélange très complexe de composés inorganiques du métal.

Ainsi, la combustion, dans une bombe statique, de substances contenant du plomb peut conduire à un mélange de plomb pulvérulent, d'oxydes PbO et PbO_2 , de carbonate PbCO_3 et de nitrate $\text{Pb(NO}_3)_2$, celle de substances phosphorées à un mélange d'acides H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et HPO_3 .

Là encore, tout bilan thermochimique correct est impossible. Ces difficultés montrent que l'emploi du calorimètre à bombe classique du type Berthelot comme instrument de précision doit être limité aux composés organiques contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Une technique plus récente a permis, en homogénéisant dans le calorimètre lui-même le contenu de la bombe après combustion, de déterminer la chaleur de formation d'une

grande variété de composés organiques et minéraux : c'est la calorimétrie en bombe rotative.

Les pionniers dans le développement du calorimètre à bombe mobile sont Popoff et Schirokich (39) qui décrivent un appareil dans lequel la bombe oscille d'un certain angle avec une période de douze secondes. Des améliorations sont ultérieurement apportées par Sumner (7, 8) à l'Université de Lund. Puis, le Bureau des Mines de Bartlesville et le Laboratoire National Argonne aux États Unis (6, 40) mettent au point un calorimètre dans lequel la bombe subit une rotation autour de deux axes perpendiculaires à l'issue de la combustion (Figures 7 et 8).

On donnera une idée de la qualité des appareils réalisés en indiquant que l'énergie parasite dégagée par la rotation d'une bombe de 3,850 kg pendant une minute est de l'ordre de 1 joule. Une combustion libre dans ce cas environ 30 000 joules.

Du point de vue chimique et thermodynamique, l'état final est correctement défini grâce à l'emploi d'un solvant ou d'un réactif convenablement choisi placé dans la bombe avant sa mise sous pression d'oxygène.

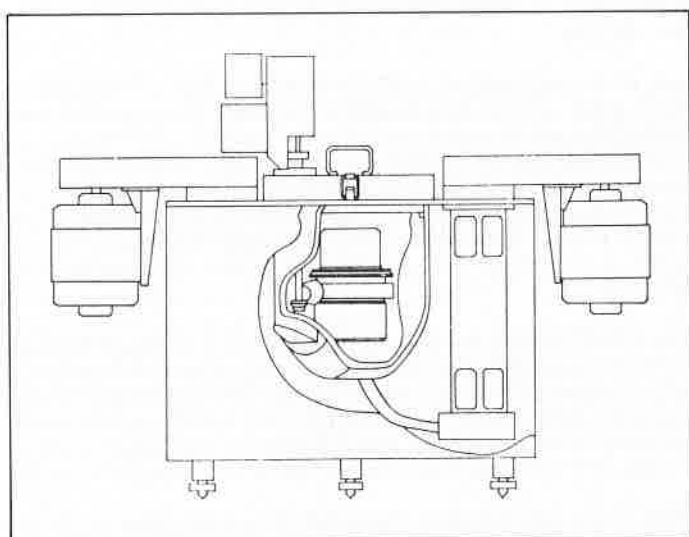


Figure 7. Calorimètre à bombe rotative type Argonne.

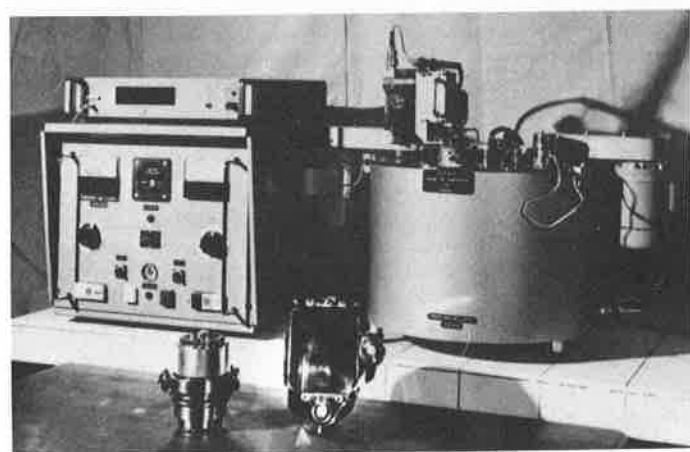


Figure 8. Calorimètre à bombe rotative type Argonne.

Dans le cas des dérivés organiques soufrés, il est possible d'obtenir une solution de concentration uniforme d'acide sulfurique en utilisant l'eau comme solvant. Dans d'autres cas, le mélange aqueux peut contenir un acide ou une base, un oxydant ou un réducteur. La rotation a alors pour but, non seulement d'homogénéiser le contenu de la bombe, mais de mettre en contact les divers réactifs qui conduisent à un état final défini.

Le tableau 1 montre quelques applications de la calorimétrie en bombe rotative (41).

Tableau I. Applications de la calorimétrie en bombe rotative

Composés	Solvant	État final
Composés organiques du soufre.....	H ₂ O	H ₂ SO ₄ , aq.
Composés organiques du chlore.....	H ₂ O/As ₂ O ₃	HCl, aq.
Composés organiques du brome.....	H ₂ O/As ₂ O ₃	HBr, aq.
Composés organiques du fluor.....	H ₂ O	HF, aq. + (CF ₄) g.
Composés organiques du plomb.....	H ₂ O/HNO ₃ /As ₂ O ₃	Pb (NO ₃) ₂ , aq.
Composés organiques du manganèse.....	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ O ₂	Mn (NO ₃) ₂ , aq.
Composés organiques du silicium mélangés avec du trifluorure de benzyle.....	H ₂ O	H ₂ SiF ₆ , aq. + HF, aq.

Dans le cas de composés organochlorés ou bromés, c'est une solution aqueuse réductrice d'anhydride arsénieux qui est placée dans la bombe rotative au cours de son remplissage (20 à 30 cm³ d'une solution 3M). Après rotation de la bombe, à l'issue de la combustion, la phase liquide contient les oxydes As₂O₃ et As₂O₅ ainsi que la totalité de l'halogène sous forme d'halogénure. Cette méthode, déjà utilisée par Berthelot et Matignon, conduisait à une réduction incomplète en bombe statique.

Une solution aqueuse d'anhydride arsénieux et d'acide nitrique est placée dans la bombe rotative lorsqu'on étudie des composés contenant du plomb. L'acide nitrique dissout les composés solides dans lesquels le plomb se trouve au degré d'oxydation + 2 ainsi que le plomb finement divisé produit au cours de la combustion. En présence d'acide nitrique, l'oxyde arsénieux amène au degré d'oxydation + 2 la totalité du plomb qui se trouve à un degré d'oxydation supérieur.

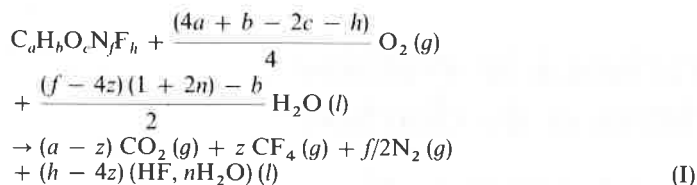
Lorsque la substance à étudier contient du manganèse, une solution d'acide nitrique et d'eau oxygénée amène, là encore, le métal au degré d'oxydation + 2.

Dans chaque cas particulier, il faut de la patience et... de l'intuition pour trouver la composition convenable de la solution qui doit être placée dans la bombe. On conçoit aisément que, dans l'étude des composés métalliques, l'expérimentateur se trouve devant une source importante d'imprécisions : l'ignorance de nombreuses données thermodynamiques intervenant dans le calcul des réductions à l'état de référence (corrections de Washburn, voir 5). Cependant, les résultats sont souvent d'une qualité très satisfaisante bien qu'inférieure à celle obtenue en calorimétrie en bombe statique lors de l'étude des substances solides contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène où l'incertitude n'excède pas 0,01 %. C'est donc moins la détermination du bilan calorimétrique que celle du bilan chimique qui limite la précision et l'exactitude des mesures. En calorimétrie en bombe rotative, l'incertitude est rarement inférieure à 0,1 %. Les trois exemples suivants donnent une idée de cette incertitude et des difficultés rencontrées.

Substances	- ΔE _c ^o /kcal mol ⁻¹	
	Laboratoire thermochimie Université de Lund	Bureau des mines Bartlesville
soufre	143,18 ± 0,15	142,81 ± 0,15
1-pentanethiol	985,33 ± 0,15	985,05 ± 0,35
thiocyclopentane	775,25 ± 0,10	773,80 ± 0,31

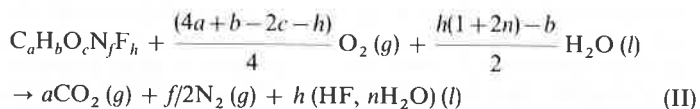
Le second exemple est relatif à l'étude des composés organofluorés. Il a été montré que la combustion d'un composé organique fluoré, de

formule générale $C_aH_bO_cN_fF_h$, s'effectue selon l'équation (I) si le rapport h/b est supérieur à l'unité.



L'équation ci-dessus n'est que théorique car les quantités de CF_4 formées varient d'une expérience à l'autre ; de plus, la quantité d'acide nitrique formée à partir de l'azote contenu dans la molécule ne figure pas dans l'équation.

Si le rapport h/b est inférieur à 1, l'équation théorique de combustion s'écrit



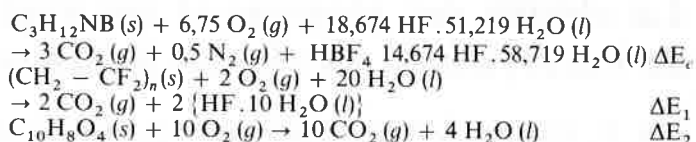
La détermination de la quantité de tétrafluorométhane formée est donc nécessaire mais l'inertie chimique de ce composé rend impossible l'application de toute méthode directe d'analyse chimique. L'analyse par spectrométrie de masse des gaz de combustion (40, 42) n'est pas assez précise. On peut (40) déduire la teneur en CF_4 de la différence entre la quantité de fluor présente dans l'échantillon et la quantité d'ions fluorures dans la solution contenue dans la bombe.

Certains auteurs (42) préfèrent utiliser la différence entre la quantité de carbone présente dans l'échantillon et la quantité de dioxyde de carbone contenue dans les gaz de combustion. Par ailleurs, il est nécessaire de déterminer les quantités de platine dissoute et d'acide nitrique formée par oxydation de l'azote ; dans ce dernier cas, la méthode de Devarda conduit à des résultats satisfaisants.

Le dernier exemple peut être fourni par un travail de Good et ses collaborateurs (43) qui ont déterminé, par calorimétrie de combustion dans l'oxygène, l'énergie de formation du triméthylamine borane (TMAB).

Le prélèvement de TMAB, préalablement mélangé à une quantité connue de fluorure de vinylidène, est placé dans un sachet en polyester. L'ensemble est ensuite mis sous forme de pastille. La phase liquide placée dans la bombe est une solution aqueuse d'acide fluorhydrique.

Les réactions principales, s'effectuant dans la bombe, sont schématisées ci-dessous. Le bore apparaît sous la forme d'une solution aqueuse d'acide fluoborique de composition voisine de $HBF_4 \cdot 14,5 HF \cdot 58,5 H_2O$.



Si q_n et q_b représentent les effets thermiques liés, respectivement, à la formation de l'acide nitrique et à la combustion de la mèche d'allumage, la quantité de chaleur Q mesurée est égale à la somme

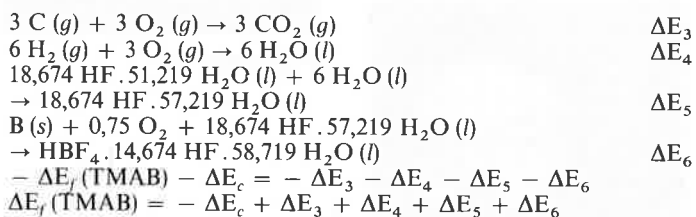
$$Q = -\Delta E_c - \Delta E_1 - \Delta E_2 + q_n + q_b$$

ΔE_c , ΔE_1 et ΔE_2 sont les accroissements d'énergie interne liés aux processus de combustion du TMAB, du fluorure de vinylidène et du polyester.

$$-\Delta E_c = Q + \Delta E_1 + \Delta E_2 - q_n - q_b$$

(ΔE_c , ΔE_1 et ΔE_2 sont des quantités négatives).

Le calcul de l'énergie de formation du TMAB à partir des corps simples, $-\Delta E_f$ (TMAB), nécessite la connaissance des accroissements d'énergie interne ΔE_3 à ΔE_6 correspondant aux transformations suivantes



En raison du nombre élevé des termes correctifs, il n'est pas surprenant de constater que ΔE_c ne représente que 30 % de l'énergie totale mesurée. On voit tout le soin que doit apporter l'expérimentateur pour obtenir une valeur exacte de l'énergie de formation : il ne faut pas oublier qu'en calorimétrie de combustion cette grandeur est presque toujours la différence de deux grands nombres.