Calorimétrie de combustion à volume constant dans l'oxygène (2e 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

IV. Bilan calorimétrique des réactions de combustion-étalonnage

IV.1. Étalonnage

Lorsqu'on fait brûler une substance dans une bombe calorimétrique, on peut écrire, en première approximation, que la quantité de chaleur engendrée par la combustion de l'échantillon a servi à augmenter de $\Delta\theta$ la température du système calorimétrique

$$M\,\Delta\theta = -\,\Delta E_c\, m_s$$

M représente l'équivalent énergétique du système calorimétrique, ΔE_c est la chaleur de combustion, à volume constant, de l'unité de masse de substance (dans les conditions expérimentales) et m_s la masse de l'échantillon dans le vide.

IV.2 Systèmes d'étalonnage

Trois techniques sont applicables pour déterminer l'équivalent énergétique du système calorimétrique.

a) Un calcul direct à partir des capacités calorifiques des différents constituants du système calorimétrique permet d'obtenir M. Cette méthode, qui fut utilisée dans les débuts de la calorimétrie, ne fournit pas de résultats satisfaisants car elle suppose connues, avec précision et exactitude, les capacités calorifiques spécifiques et les masses des différents éléments (ce qui est parfois difficile compte tenu, en particulier, de la variété des métaux et alliages intervenant dans la construction des bombes).

b) L'introduction de l'étalonnage électrique date du début du siècle. On sait, à l'heure actuelle, mesurer l'énergie dissipée dans une résistance avec une exactitude élevée. Cependant, l'appareillage à mettre en œuvre est toujours délicat et onéreux. De plus, lorsque la cellule calorimétrique n'est pas totalement intégrante (fuites) l'équivalent énergétique dépend de la cinétique spatiale et temporelle du flux thermique détecté. Pour éviter des erreurs systématiques, il est indispensable que les processus d'étalonnage et de combustion se déroulent suivant des cinétiques identiques au sein d'une même géométrie.
En raison des puissances élevées mises en jeu pendant des temps très courts, cette méthode d'étalonnage n'est pratiquement utilisée, en calorimétrie de combustion, que dans les laboratoires chargés de déterminer l'énergie de combustion de substances de référence.

c) La méthode utilisée le plus fréquemment est l'étalonnage par combustion d'une substance dont l'énergie de combustion dans les conditions expérimentales est connue avec précision.

Après plusieurs propositions, charbon, camphre, naphtalène, c'est l'acide benzoïque qui a été retenu internationalement comme étalon en thermochimie de combustion. L'échantillon diffusé actuellement par le N.B.S. porte la référence 39 *i*. La valeur de son énergie de combustion a été déterminée par le National Bureau of Standards, Washington, le National Physical Laboratory (GB) et l'Université Libre d'Amsterdam, (NL). Les valeurs trouvées sont (à 25 °C, sous 25 atmosphères) :

$26434{,}4 \pm 3{,}3\ \mathrm{J\ g^{-1}}$ (44)
$26434{,}4 \pm 1{,}8\ \mathrm{J\ g^{-1}}$ (45)
$26432{,}7 \pm 1{,}6\ \mathrm{J\ g^{-1}}$ (46)

A côté de l'acide benzoïque certifié, étalon primaire pour la calorimétrie de combustion à la bombe, de nombreuses substances permettent de contrôler l'exactitude des systèmes calorimétriques ou de comparer leurs performances (étalons secondaires). Plusieurs d'entre elles ont fait récemment l'objet de recherches concertées.

Voici quelques substances qu'il semble raisonnable de recommander. Dans le cas où l'on étudie des composés solides contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, on a souvent suggéré d'utiliser l'acide succinique (47) comme étalon secondaire. Si l'on étudie des substances liquides volatiles, c'est l'isooctane C_8H_{18} (2,2,4 triméthylpentane) qui doit être employé (48).

La combustion d'une substance solide contenant du carbone de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, exige, pour être rapide et complète, la présence d'un matériau auxiliaire (pastille d'acide benzoïque) si sa teneur en azote est élevée. Dans ce cas, on peut utiliser l'urée CH_4N_2O comme étalon secondaire (49). Si la substance étudiée contient peu d'azote, on peut employer l'acétanilide $C_6H_5\ NHCO\ CH_3$ (C_8H_9NO) (50) ; l'acide hippurique (51), l'acide nicotinique $C_6H_5NO_2$ et la créatinine

$$HN = \underbrace{CN\,(CH_3)\,CH_2CONH}$$

sont également proposés (52).

L'emploi du thianthrène $C_{18}H_8S_2((C_6H_4)_2S_2)$ est suggéré, depuis longtemps, pour la calorimétrie de combustion des substances contenant du soufre (53). Pour celle des composés organohalogénés, ce sont les acides fluorobenzoïques (54) et chlorobenzoïques et bromobenzoïques (55) qui sont recommandés. Récemment (56), l'oxyde de triphénylphosphine $C_{18}H_5O\,P$ a été proposé comme étalon secondaire pour la calorimétrie de combustion des substances contenant du phosphore.

IV.3. Mesure de l'élévation de température

Dans un calorimètre « adiabatique », la température de l'enceinte externe est à tout instant égale à celle de l'eau du seau calorimétrique ; on peut considérer qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système calorimétrique et l'extérieur et que toute l'énergie libérée par la combustion a bien servi à élever la température de ce système.

Dans le cas d'un calorimètre à enceinte externe isotherme, il faut tenir compte des échanges thermiques dus à la différence de température entre le système calorimétrique et l'enceinte externe. Il faut aussi prendre en considération l'énergie parasite apportée par l'agitation de l'eau dans le seau calorimétrique et par la rotation éventuelle de la bombe.

Les deux méthodes générales de calcul de l'élévation de température corrigée ($\Delta\theta_{corr}$), connues respectivement sous les noms de méthode de Dickinson et de Regnault-Pfaundler, sont décrites en détail dans l'ouvrage « Experimental Thermochemistry » et dans les ouvrages ou publications correspondants aux références (58, 62, 63, 64).
Nous en rappelons l'essentiel. Le graphe représentant l'évolution de la température θ du liquide calorimétrique en fonction du temps est donné par la figure 9.

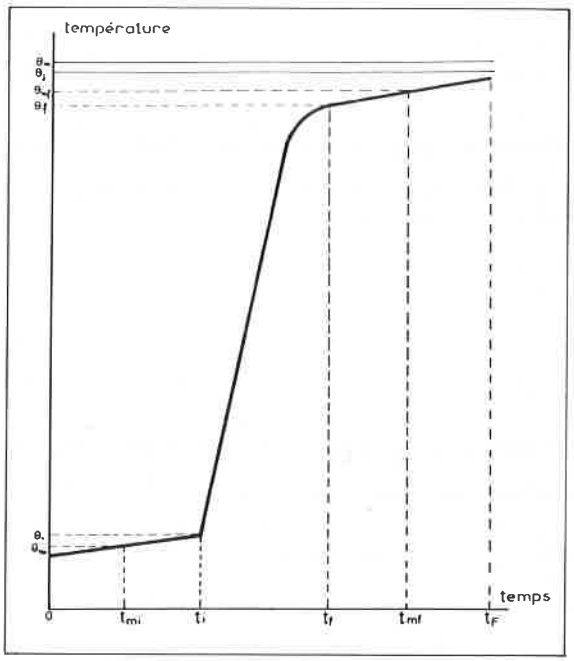

Figure 9. Évolution de la température du système calorimétrique en fonction du temps au cours d'une détermination.

Pour exploiter ce graphe, on le divise en trois parties.
- la prépériode de t_0 à t_i. Elle dure de 10 à 20 minutes pendant lesquelles l'élévation de température résulte uniquement de l'agitation et des échanges thermiques entre le système calorimétrique et l'enceinte externe. Cette variation, théoriquement exponentielle, est pratiquement linéaire ; elle satisfait la loi de Newton.
- la prépériode principale de t_i à t_f. Elle dure de 5 à 10 minutes pendant lesquelles aux deux effets précédents se superpose l'augmentation de température due à la réaction.
- la postpériode de t_f à t_F. Elle dure de 10 à 20 minutes pendant lesquelles on retrouve les conditions de la prépériode.

L'accroissement de température mesuré $\Delta\theta$ est égal à la différence ($\theta_f - \theta_i$). Compte tenu des effets thermiques parasites, on définit un accroissement de température $\Delta\theta_{corr}$ dû à la réaction seule

$$\Delta\theta_{corr} = \Delta\theta - \delta\theta \qquad \text{(I)}$$

Pour évaluer la correction $\delta\theta$, on admet que le taux $\frac{d\theta}{dt}$ de l'accroissement de température résultant de l'agitation et des échanges thermiques peut être mis sous la forme d'une somme de deux termes

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

Expression dans laquelle u représente la contribution, supposée

constante, de l'énergie d'agitation du liquide calorimétrique et $k(\theta_j - \theta)$ la contribution des échanges thermiques (θ_j : température de l'enceinte externe). k est simplement le coefficient de refroidissement du calorimètre.

Dans un article précédent (60), on a décrit les limites de validité d'une telle relation dont l'expression et le mode d'exploitation ne sont pas rigoureusement exacts. En effet, ce n'est pas la température θ indiquée par le thermomètre placé dans le seau calorimétrique qu'il faut considérer mais celle de la paroi du récipient. Par ailleurs, on peut se demander s'il est légitime d'admettre, comme on le fait toujours, que la constante de refroidissement, k, du calorimètre n'est pas influencée par l'élévation de température (2 à 3 °C) du liquide calorimétrique. Des travaux récents (48, 46, 61) permettent de disssiper cette incertitude.
De l'équation (II), il résulte que la correction $\delta\theta$ peut se mettre sous la forme

$$\delta\theta = \int_{t_i}^{t_f} \frac{d\theta}{dt}\, dt = \int_{t_i}^{t_f} u + k(\theta_j - \theta)\, dt \qquad \text{(III)}$$

En remarquant que, par définition, le taux d'accroissement $\frac{d\theta}{dt}$ est nul lorsque θ atteint la valeur θ_∞ (valeur de la température atteinte pour un « temps infini »), on également

$$\theta_j = \theta_\infty - \frac{u}{k} \qquad \text{(IV)}$$

et

$$\frac{d\theta}{dt} = k(\theta_\infty - \theta) \qquad \text{(V)}$$

Soit respectivement, g_{mi} et g_{mf} les valeurs de $\frac{d\theta}{dt}$ aux instants médians t_{mi} et t_{mf} des périodes initiale et finale. Il vient

$$k = \frac{g_{mi} - g_{mf}}{\theta_{mf} - \theta_{mi}} \qquad \text{et} \qquad u = g_{mf} + k(\theta_{mf} - \theta_j)$$

soit

$$\theta_\infty = \frac{g_{mf}}{k} + \theta_{mf} = \frac{g_{mi}\theta_{mf} - g_{mf}\theta_{mi}}{g_{mi} - g_{mf}}$$

et

$$\frac{d\theta}{dt} = g_{mf} + k(\theta_{mf} - \theta) \qquad \text{(VI)}$$

L'intégration entre les instants t_i et t_f, de l'une quelconque des équations (II) (V) et (VI) permet d'estimer la correction $\delta\theta$.
Si θ_m représente la valeur moyenne de la température du système calorimétrique pendant la période principale, on obtient les trois relations :

$$\delta\theta = \{u + k(\theta_j - \theta_m)\}(t_f - t_i) \qquad \text{(VII)}$$
$$\delta\theta = k(\theta_\infty - \theta_m)(t_f - t_i) \qquad \text{(VIII)}$$
$$\delta\theta = \{g_{mf} + k(\theta_{mf} - \theta_m)\}(t_f - t_i) \qquad \text{(IX)}$$

La détermination de la température moyenne θ_m peut être réalisée par intégration graphique ou numérique.

La méthode de Dickinson (62) est fondée sur une intégration graphique (figure 10).

Il faut déterminer un instant t_m, auquel correspond la température θ_m, tel que l'équation suivante soit satisfaite :

$$-g_i(t_m - t_i) - g_f(t_f - t_m) = k\int_{t_i}^{t_f} (\theta - \theta_\infty)\, dt = -\delta\theta \qquad \text{(X)}$$

Cette vérification est obtenue lorsque les aires des deux surfaces hachurées sur la figure 10 sont égales. Les résultats obtenus sont exacts mais la mise en œuvre de cette méthode est relativement fastidieuse.

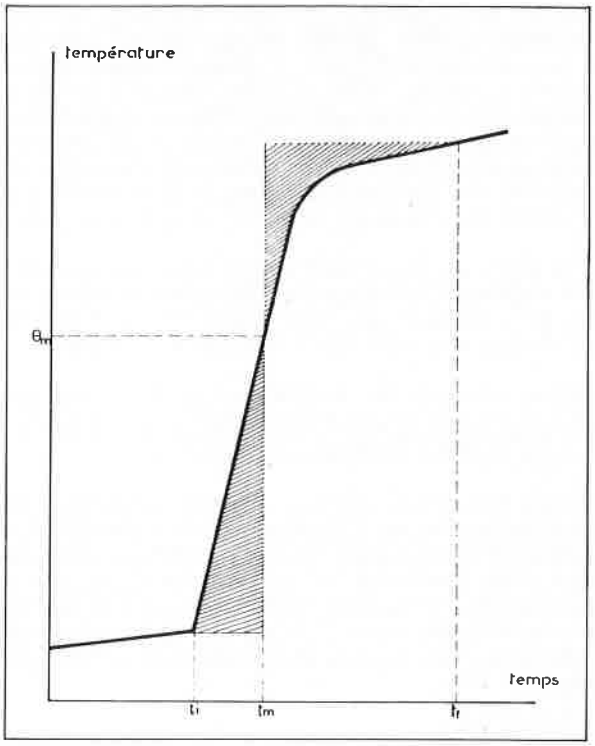

Figure 10. Méthode de Dickinson. Résolution graphique.

La méthode de Regnault-Pfaundler (57) (63) fait appel à une intégration numérique. Si, au cours de la période principale, on fait n relevés θ_r de la température à des intervalles de temps Δt égaux, il vient

$$\theta_m = \left\{\sum_{r=2}^{n-1} \theta_r + \frac{\theta_i + \theta_f}{2}\right\} \frac{\Delta t}{t_f - t_i} \qquad \text{(XI)}$$

$$\theta_m = \left\{\sum_{r=2}^{n-1} \theta_r + \frac{\theta_i + \theta_f}{2}\right\} \frac{1}{n - 1}$$

Cette technique exige que l'intervalle de temps Δt n'excède pas, en principe, 15 secondes. Cependant, pour une incertitude donnée sur l'estimation de la correction $\delta\theta$, la valeur de Δt est fonction du calorimètre. Dans le cas du calorimètre à bombe rotative, type Argonne, utilisé avec une sonde de platine de 25 ohms comme détecteur de température, d'excellents résultats sont obtenus en effectuant des mesures à des intervalles de 30 secondes. En général, Δt doit être d'autant plus court que la « réponse » du détecteur est rapide.

Les températures θ_i et θ_f peuvent être soit déterminées graphiquement soit calculées par la méthode des moindres carrés en admettant que, pendant les périodes initiale et finale, les graphes $\theta = f(t)$ sont linéaires. Ces graphes sont en réalité des portions d'exponentielles puisque

$$\frac{d\theta}{dt} = k(\theta_\infty - \theta)$$

L'erreur commise en faisant cette approximation est négligeable car des méthodes de calcul identiques sont utilisées au cours de l'étalonnage du système calorimétrique et de la combustion d'un échantillon de la substance étudiée.

Une étude comparative des résultats fournis par un appareil à jaquette isotherme classique (Prolabo, type précision), un appareil « adiabatique » (Parr, type 1230) et un appareil à jaquette isotherme à bombe rotative (type Laboratoire National Argonne) a été réalisée (48).

L'usage d'un calorimètre « adiabatique » permet de diviser par

quatre ou cinq la durée totale de chaque détermination expérimentale : la prépériode et la postpériode disparaissent pratiquement et, de ce fait, le calcul de correction dû aux échanges thermiques. Cependant, le réglage du système d'asservissement est délicat. Deux thermistances, constituant les bras d'un pont de Wheatstone, sont placées, respectivement, dans le seau calorimétrique et dans l'enceinte externe. Tout écart de température entraîne un déséquilibre du pont de mesure. La tension de déséquilibre est utilisée, après amplification, pour commander deux vannes électromagnétiques qui permettent d'injecter, dans le circuit de régulation thermique de l'enceinte externe, la quantité d'eau chaude ou froide nécessaire au rétablissement de l'équilibre du pont de mesure. l'écart entre la température (θ) du système calorimétrique et celle (θ_j) de l'enceinte externe n'excède pas 10^{-3} °C. Les auteurs ont vérifié que cet écart, dû au temps de réponse du système d'asservissement, ne provoque pas d'échange thermique appréciable entre les deux enceintes compte tenu de la sensibilité du détecteur de température.

Dans le cas des trois instruments comparés, la détermination de l'équivalent énergétique du système calorimétrique est faite avec un écart type à la moyenne compris entre 0,07 et 0,05 %.

IV.4. Température de référence

Une détermination expérimentale ne s'effectue pas à une température constante mais s'étend sur plusieurs degrés (environ 2,5 °C) entre la température initiale θ_i et la température finale corrigée $\theta_{f,\,corr}$

$$\theta_{f,\,corr} = \theta_f - \delta\theta$$

Quelle température de référence convient-il de prendre ? Examinons les différentes étapes représentées par la figure 11.

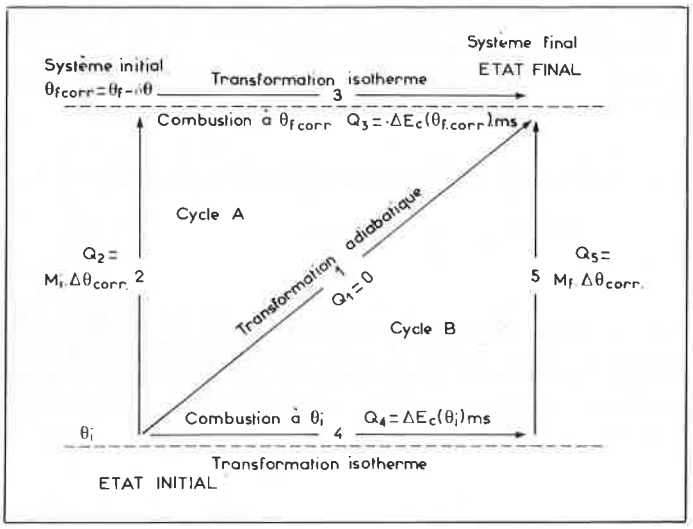

Figure 11. Cycles thermodynamiques d'une réaction de combustion

L'étape 1 schématise le processus expérimental. La correction de température $-\ \delta\theta$ équivaut à la restitution au système des pertes thermiques dues à ses échanges avec l'extérieur ; elle a donc pour effet de rendre adiabatique la transformation.
Au cours de l'étape 2, il faut fournir au système initial réel la quantité de chaleur

$$Q_2 = M_i\,\Delta\theta_{corr}$$

pour amener sa température de θ_i à $\theta_{f,\,corr}$, M_i étant l'équivalent énergétique du système initial.
De même, au cours de l'étape 5, il faut fournir au système final réel

$$Q_5 = M_f\,\Delta\theta_{corr}$$

Au cours de l'étape 3, qui représente la combustion à la température constante $\theta_{f,\,corr}$, il faut enlever au système une quantité de chaleur égale à celle que dégagerait la combustion de la substance à cette même température (afin de maintenir constante la température du système)

$$Q_3 = \Delta E_c\,(\theta_{f,\,corr}).\,m_s$$

m_s représente la masse de l'échantillon et $-\ \Delta E_c\,(\theta_{f,\,corr})$ l'énergie de combustion de la substance à la température $\theta_{f,\,corr}$.
De même, au cours de l'étape 4

$$Q_4 = \Delta E_c(\theta_i).\,m_s$$

En considérant les deux cycles A et B, on peut écrire

$$Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = O$$

soit

$$M_i = \frac{-\ \Delta E_c(\theta_{f,\,corr}).\,m_s}{\Delta\theta_{corr}} \qquad \text{(XII)}$$

$$M_f = \frac{-\ \Delta E_c(\theta_i).\,m_s}{\Delta\theta_{corr}} \qquad \text{(XIII)}$$

Il apparaît donc que si l'on prend la température finale comme référence, l'équivalent énergétique qui intervient dans les calculs est celui du système calorimétrique initial (et vice versa).

En pratique, l'état initial étant plus simple et d'une définition plus accessible, il sera pris comme système de référence. En conséquence, les conditions expérimentales doivent être choisies de sorte que la température finale soit la plus proche possible de la température de référence soit, le plus souvent, 25 °C.

Il convient de remarquer que M_i est considéré comme constant dans l'intervalle de température compris entre θ_i et $\theta_{f,\,corr}$; M_i est donc une valeur moyenne de l'équivalent énergétique du système initial entre ces deux températures. On s'efforce, lors des déterminations calorimétriques (étalonnage ou détermination d'une chaleur de combustion), de reproduire la même élévation de température entre les mêmes limites afin que la variation de M_i avec la température n'intervienne pas.

IV.5. Équivalent énergétique du système de référence

Si l'on appelle :
$\Delta E_{c,b}\,(\theta_{f,\,corr})$: l'énergie spécifique de combustion de l'acide benzoïque à la température $\theta_{f,\,corr}$, sous la pression d'oxygène utilisée
m_b : la masse de l'échantillon dans le vide
q_b : l'énergie de combustion du fil d'allumage
q_n : l'énergie de formation de l'acide nitrique

l'équation XII peut se mettre sous la forme

$$M_i = \frac{-\ \Delta E_{c,b}(\theta_{f,\,corr}).\,m_b + q_b + q_n}{\Delta\theta_{corr}} \qquad \text{(XIV)}$$

Cependant, en examinant les composants du système initial, il apparaît que certains ont des caractéristiques non reproductibles d'une détermination à l'autre. Ce sont, notamment,
- l'échantillon, par sa masse et sa capacité calorifique,
- la coupelle de platine porte-échantillon dont la forme et les dimensions doivent être adaptées à la substance étudiée.

On définit donc un système calorimétrique initial de référence qui ne comprend que des éléments invariables. Son équivalent énergétique M_{is} se déduit de l'équivalent du système initial réel M_i par la relation

$$M_{is} = M_i - \Sigma\,C_i$$

Dans cette relation, $\Sigma\,C_i$ représente la somme des capacités calorifiques des éléments variables du système.

V. Énergie de combustion dans les conditions de référence

Remplaçons, dans la bombe, l'acide benzoïque par un échantillon de masse m_s d'une substance dont on veut déterminer l'énergie de combustion ΔE_c à la température $\theta_{f,\,corr}$
On a :

$$-\Delta E_c(\theta_{f,\,corr}) = \frac{M_i \cdot \Delta\theta_{corr} - q_b - q_n}{m_s}$$

expression dans laquelle M_i représente l'équivalent énergétique du système initial réel calculé à partir de M_{is} et des capacités calorifiques de la substance et de la coupelle porte échantillon.
Bien que les états initial et final soient définis pour chaque combustion, ce ne sont pas des états de référence. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans des conditions différentes, il convient de corriger la variation d'énergie interne expérimentale $\Delta E_c(\theta_{f,corr})$ pour obtenir celle d'une réaction idéale de combustion dans laquelle réactifs et produits sont dans leur état de référence (ΔE_c^o).

En 1933, un chercheur américain, Washburn, (65) a publié les calculs qui permettent de passer de ΔE_c à ΔE_c^o pour les composés du type C_aH_b et $C_aH_bO_c$. Cette correction a été étendue aux composés organiques contenant de l'azote, du soufre ou des halogènes (54, 58, 59).

Le schéma suivant, donné à titre d'exemple, concerne une molécule de type $C_aH_bO_c$.
Les différentes étapes permettant de passer de l'état initial de référence à l'état final de référence sont représentées par la figure 12.

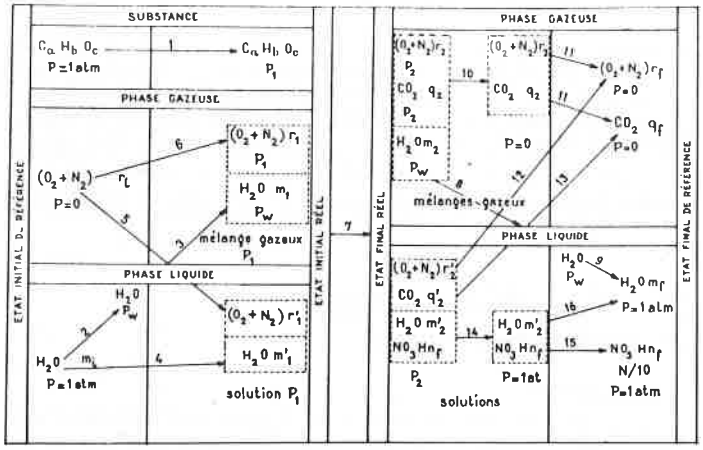

Figure 12. Correction de Washburn

Étape 1 : compression de n_1 moles de substances solide ou liquide de 1 atmosphère à la pression P_1 (variation d'énergie ΔE_1).
Étape 2 : décompression de m_1 moles d'eau liquide de la pression 1 atmosphère à la pression P_w, tension de vapeur saturante de l'eau à la température $\theta_{f,\,corr}$ (variation d'énergie ΔE_2).
Étape 3 : vaporisation de m_1 moles d'eau sous la pression P_w à la température $\theta_{f,\,corr}$ (variation d'énergie ΔE_3).
Étape 4 : compression de m_1' moles d'eau à la pression 1 atmosphère à la pression P_1 (variation d'énergie ΔE_4).
Étape 5 : dissolution de r_1' moles $(O_2 + N_2)$ dans m_1' moles d'eau liquide sous la pression P_1 (variation d'énergie ΔE_5).
Étape 6 : compression de r_1 moles de mélange $(O_2 + N_2)$ de la pression $P = O$ à la pression P_1 (variation d'énergie ΔE_6).
Étape 7 : réaction de combustion dans la bombe (variation d'énergie ΔE_c).
Étape 8 : condensation de m_2 moles d'eau sous la pression P_w à la température θ_r (variation d'énergie ΔE_8).
Étape 9 : compression de m_2 moles d'eau liquide de P_w à la pression 1 atmosphère (variation d'énergie ΔE_9).
Étape 10 : décompression d'un mélange gazeux contenant r_2 moles de $(O_2 + N_2)$ et q_r moles de CO_2 de la pression P_2 à la pression $P = O$ (variation d'énergie ΔE_{10}).
Étape 11 : séparation de r_2 moles de $(O_2 + N_2)$ et q_2 moles de CO_2 sous la pression $P = O$ (variation d'énergie nulle).
Étape 12 : passage en phase gazeuse de r_2' moles de $(O_2 + N_2)$ en solution sous la pression P_2 (variation d'énergie ΔE_{12}).
Étape 13 : passage en phase gazeuse de q_2' moles de CO_2 en solution sous la pression P_2 (variation d'énergie ΔE_{13}).
Étape 14 : décompression de la solution contenant n_f moles de HNO_3 dans m_2' moles d'eau de la pression P_2 à la pression 1 atmosphère (variation d'énergie nulle).
Étape 15 : extraction de n_f moles de HNO_3 de la solution finale puis dissolution dans l'eau jusqu'à la concentration N/10.

Si q_w est la somme des énergies correspondant aux étapes 1 à 15,

$$\Delta E_c^o = -\frac{M_i \cdot \Delta\theta_{corr} - q_b - q_n - q_w}{m_s}$$

ΔE_c^o représente l'énergie de combustion dans les conditions de référence. A partir de cette donnée, on peut calculer l'enthalpie de formation (ΔH_f^o) de la molécule considérée. C'est cette dernière valeur qui figure généralement dans les tables données thermochimiques (66, 67, 68) sous la forme $\Delta H_f^o(s)$ ou $\Delta H_f^o(l)$.

VI. Conclusion et bibliographie

La calorimétrie de combustion en bombe, dans l'oxygène, est l'une des techniques physicochimiques de mesure qui, très tôt, ont atteint un degré élevé de précision et d'exactitude.

L'introduction récente des appareils à bombe rotative a permis d'étendre, de façon considérable, le domaine d'application de la calorimétrie initialement limité aux substances contenant au plus du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

Cependant, les problèmes posés par la calorimétrie de combustion ne se limitent pas aux difficultés inhérentes aux mesures calorimétriques proprement dites.

Pour chaque type de composés soumis à la combustion, il est nécessaire de déterminer la composition chimique de l'état final par des méthodes analytiques soigneusement mises au point. Il faut effectuer une étude thermochimique (mesure de chaleurs de réaction et de dissolution) afin de déterminer les énergies liées aux différentes transformations permettant le passage des états initial et final réels aux états de référence. L'ignorance de cet aspect de la calorimétrie rendrait vain la mise en œuvre d'équipements très performants et illusoires les espoirs que permet une meilleure définition de l'état final.

En particulier, les calorimétries de titrage, de réaction, de solution se révèlent des compléments indispensables à la calorimétrie de combustion ; les travaux propres à chacune d'elles se sont le plus souvent développés dans des domaines d'applications différents.

Bibliographie

(1) A. Magnus et F. Becker, *Zeit. physik. Chem.*, 1951, **196,** 378.
(2) W.A. Keith et H. Mackle, *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **54,** 353.
(3) A.R. Meetham et J.A. Nicholls, *Proc. roy. Soc.*, 1960, **A256,** 384.
(4) H. Mackle et P.A.G. O'Hare, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59,** 2693.
(5) S.N. Hajiev, *Rev. sci. Instr.*, 1970, **41,** 68.
(6) W.N. Hubbard, C. Katz et G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58,** 142.
(7) L. Smith et S. Sunner, The Svedberg Memorial Edition, Uppsala Suède **1944,** p. 352.

(8) S. Sunner, *Thèse*, Université de Lund, Suède, 1949.
(9) E.F. Mueller, Temperature, its mesurement and control in Science and Industry, Rheinhold, New York, 1941, 106-170.
(10) F.E. Smith, *Phil. Mag.*, 1912, (6), **24**, 541.
(11) M. Padoa et B. Foresti, *Gazz. chim. ital.*, 1923, **53**, 493.
(12) M. Padoa et B. Foresti, *Ber.*, 1925, **58**, 1339.
(13) H. Ginsberg, Thèse, Brunswick, 1923.
(14) W.A. Roth, H. Ginsberg et R. Lasse, *Zeit. Electrochemie*, 1924, **30**, 417.
(15) W.S. McEvan et C.M. Anderson, *Rev. sci. Instr.*, 1955, **26**, 280.
(16) T.W. Richards, L.J. Henderson et G.S. Forbes, *Proc. amer. Acad. Arts. Sci.*, 1905, **41**, 11.
(17) V.V. Ponomarev et T.A. Alekseeva *Zh. fiz. Khim., SSSR*, 1961, **35**, 1629.
(18) K. Quitzsch, H. Schaffernicht et G. Geiseler, *Zeit. phys. Chem.*, 1963, **223**, 200.
(19) W. Parker, W.V. Steele, W. Stirling et I. Watt, *J. Chem. Thermodyn.*, 1975, **7**, 795.
(20) W. Müller et D. Schuller, *Ber Bunsenges. phys. Chem.*, 1971, **75**, 79.
(21) H. Tachoire et E. Calvet, Symposium International de thermodynamique et de thermochimie, Lund, (Suède) 1963 et H. Tachoire, H.A. Skinner, E. Calvet et R. Chastel, *Trans. Faraday Soc.* 1965, **61**, 1068.
(22) H. Tachoire, Thèse, Marseille (1965).
(23) J. Delafontaine, R. Sabbah et M. Laffitte, *Zeit. für physik. Chem., Neue Folge*, 1973, **84**, 157.
(24) M. Mansson, *J. chem. Thermodyn.*, 1973, **5**, 721 ; 1974, **6**, 1018.
(25) T.W. Richards et R.H. Jesse, *J. am. chem. Soc.*, 1910, **2**, 268.
(26) R. Thompson, *J. chem. Soc.*, 1953, 1908.
(27) E.J. Prosen et F.D. Rossini, *J. Res. N.B.S.*, 1941, **27**, 289.
(28) J. Coops, D. Mulder, J.W. Dienske et J. Smittenberg, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 1947, **66**, 153.
(29) N. Adrianse, H. Dekker et J. Coops, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 1965, **84**, 393.
(30) H. Mackle et R.G. Mayrick, *Pure appl. Chem.*, 1961, **2**, 25.
(31) W.D. Good et D.W. Scott, Experimental Thermochemistry, vol II, H.A. Skinner, Ed., Interscience, New York, 1962, p. 17.
(32) C. Mosselman et H. Dekker, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 1969, **88**, 257.
(33) H. Dekker et C. Mosselman, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 1970, **89**, 1276.
(34) E.E. Baroody, G.A. Carpentier, R.A. Robb et H.F. Zimmer, *J. chem. Eng. Data* 1968, **13**, 215.
(35) M.F. Zimmer, E.E. Baroody, M.G. Graff, G.A. Carpentier et R.A. Robb, *J. chem. Eng. Data* 1966, **11**, 579.
(36) Experimental thermochemistry, vol. 1, F.D. Rossini, Ed., Interscience, New York, 1956, p. 65.
(37) Computer Analysis of thermochemical Data, Nitrogen compounds, sept. 1972. J.B. Pedley University of Sussex, Brighton, Sussex, U.K.
(38) National Bureau of Standards, Technical Note 270-3 (1968) US Printing office, Washington DC 20402.
(39) M.M. Popoff et P.K. Schirokich, *Z. phys. chem.*, 1933, **A167**, 183.
(40) D.W. Scott, W.D. Good et G. Waddington, *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 1080.
(41) H.A. Skinner, *Thermo. Nucl. Mater. Proc. Symp.*, 1963, 143.
(42) J.D. Cox, H.A. Gundry et A.J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 653.
(43) W.D. Good, J.P. McCullough et M. Månsson, microfiche S.T.A.R. n° 64-1887 et Symposium de thermodynamique et de thermochimie, Lund (Suède), 1963.
(44) K.L. Churney et G.T. Armstrong, *J. Res. N.B.S.* 1963, **72A**, 453.
(45) H.A. Gundry, D. Harrop, A.J. Head et G.B. Lewis, *J. chem. Thermodyn.*, 1969, vol. 1, n° 3, 321.
(46) C. Mosselman et H. Dekker, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 1969, **88**, 161.
(47) R.C. Wilhoit et D. Shiao, *J. chem. Eng. Data*, 1964, **9**, 595.
M. Ducros, R. Levy et G. Meliava, *Bull. Soc. chim. France*, 1969, p. 1387.
C.E. Vanderzee, M. Månsson et S. Sunner, *J. chem. Thermodyn*, 1972, **4**, 533.
(48) G.T. Armstrong et W.H. Johnson, 3e Conférence de thermodynamique chimique et Symposium sur les techniques physicochimiques à hautes températures (1 000 à 4 000 K), 3 au 7 septembre 1973, Baden près Vienne (Autriche). VIII, manuscrits suppl., pages 55 à 72.
(49) H.M. Huffman, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 1009.
M. Månsson et S. Sunner, *Acta chem. scand.*, 1963, **17**, 723.
W.H. Johnson, *J. Res. nat. Bur. Stand. (US)*, 1975, **79A**, 487.
(50) I. Wadsö, *Acta chem. scand.*, 1962, **16**, 471.
W.H. Johnson, *J. Res. nat. Bur. Stand. (US)* 1975, **79A**, 487.
(51) W.N. Hubbard, F.R. Frow et G. Waddington, *J. phys. Chem.*, 1961, **65**, 1326.
(52) H.M. Huffman, E.L. Ellis et S.W. Fox, *J. amer. chem. Soc*, 1936, **58**, 1728.
W. Johnson, *J. Res. nat. Bur. Stand. (US)*, 1975, **79A**, 425 et 487.
(53) S. Sunner et B. Lundin, *Acta chem. scand.*, 1953, **7**, 1112.
W.N. Hubbard, C. Katz et G. Waddington, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 142.
W.A. Keith et H. Mackle, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 353.
S. Sunner, *Acta chem. scand.*, 1963, **17**, 728.
J.H. Huu, H.K. Yen et Y.L. Geng, *Acta chim. sin.*, 1966, **32**, 242.
W.H. Johnson, *J. Res. nat. Bur. Stand. (US)*, 1975, **79A**, n° 4, 561.
(54) W.D. Good, D.W. Scott et G. Waddington, *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 1080.
J.D. Cox, H.A. Gundry et A.J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 653.
(55) L. Smith, L. Bjellerup, S. Krook et H. Westermark, *Acta chem. scand.*, 1953, **7**, 65.
L. Bjellerup et L. Smith, *Kgl. Fysiograph. Sällskap. Lund Förh.*, 1954, **24**, 21.
S.N. Hajiev et M.J. Agarunov, *J. organomet. Chem.*, 1968, **60**, 1080.
A.T. Hu, G. Sinke, M. Månsson et B. Ringner, *J. chem. Thermodyn.*, 1972, **4**, 283.
L. Bjellerup, *Acta chem. scand.*, 1959, **13**, 1511.
(56) A.J. Head et D. Harrop, 4e Conf. Internationale de Thermodynamique chimique, Août 1975, Montpellier, *J. Chem. Thermodyn.*, 1977, **9**, 1067.
(57) Référence 36, p. 27.
(58) Experimental Thermochemistry, vol. 1, F.D. Rossini éd. et vol. 2, H.A. Skinner éd., Interscience, New York, 1962.
(59) E.E. Barroody, G.S. Winne et M.F. Zimmer, Res. and Dev. Dpt. U.S. Naval Propellant Plant., New-weps report 8686, Tech. Report 154, Août 1964.
(60) H. Tachoire et P. Clechet, *L'actualité chimique*, 1975, **3**, 17.
(61) K.L. Churney et G.T. Armstrong, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1968, **78A**, 453.
(62) H.C. Dickinson, *Nat. Bur. Stand. Bulletin*, 1915, (45), **11**, 189.
(63) J.M. Sturtevant, Technics of Organic chemistry, Tome 1, 1e partie, chap. 10, Weissberger éd., Interscience publishers New York.
(64) J. Coops, K. Van Ness, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1947, **66**, 113-176.
(65) E.W. Washburn, *J. Res. nat. Bur. Stand.*, 1933, **10**, 525.
(66) J.D. Cox et G. Pilcher, Thermochemistry of organometalic compounds, Academic Press, 1970.
(67) M. Kh. Karapet'Yants et M.L. Karapet'Yants, Thermodynamic constants of organic an inorganic compounds, Ann-Arbor Humphrey Sciences Publishers, 1970.
(68) E. Domalski, *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, 1972, **1**, (2), 221.