

La calorimétrie et ses applications actuelles

Comment définir la calorimétrie ?

Le terme calorimètre, proposé par Lavoisier dans son *Traité élémentaire de chimie* (1789, date facile à retenir...), se réfère étymologiquement à la mesure de la chaleur. Cependant, la notion de chaleur est aujourd'hui ambiguë, même chez les scientifiques, car sa définition est affaire de convention : pour certains (thermiciens, calorimétristes), elle peut s'emmagasiner ; pour beaucoup, elle ne peut que s'échanger ; pour une majorité, elle peut se transmettre à la fois par conduction, convection et radiation ; pour certains physiciens, l'énergie radiée n'est pas de la chaleur ; pour certains enfin, la chaleur n'est même pas une grandeur mesurable mais simplement un processus. Ceci nous amène à préférer définir aujourd'hui la calorimétrie *comme la mesure de l'énergie thermique produite ou absorbée par un système*.

Quels sont les principaux types de calorimètres et leurs domaines d'application ?

Pour un classement simple et général de la bonne centaine de calorimètres inventés depuis deux siècles [1], on peut distinguer deux grandes catégories, elles-mêmes subdivisées entre une forme active et une forme passive [2-3].

Dans les **calorimètres adiabatiques**, on tente de supprimer les échanges thermiques entre l'échantillon et le thermostat qui l'entoure. Les calorimètres adiabatiques *passifs* n'utilisent pour cela qu'une isolation thermique – qui n'est jamais parfaite – et peuvent être appelés « **quasi-adiabatiques** ». Leur archétype est le calorimètre de Berthelot (*figure 1a*). Ces calorimètres sont surtout utilisés quand l'effet thermique est appréciable et, avant tout, de courte durée (pour limiter les corrections nécessaires par suite de l'adiabatisme imparfait) : calorimétrie de combustion

(principale application industrielle), de dissolution, de mélange. Une manière ingénieuse de pallier leur imperfection est de comparer en permanence la température de l'échantillon et d'une référence situés dans le même thermostat et d'annuler immédiatement toute différence par une puissance de compensation produite par effet Joule ou Peltier : c'est le principe de l'analyse calorimétrique différentielle (ACD) à compensation de puissance ou « **power compensation DSC** » où, de plus, la référence est soumise à une variation de température. Dans les calorimètres adiabatiques *actifs*, ou « **adiabatiques vrais** », c'est la température du thermostat qui est ajustée à celle de l'échantillon pour annuler les échanges thermiques. Ils sont surtout appréciés pour les études de matériaux à basse et très basse température (4 à 250 K), où les échanges thermiques par rayonnement sont minimaux et où l'adiabatisme est donc excellent, et pour des études de sécurité (auto-échauffement) à partir de la température ambiante.

Dans les **calorimètres diathermes**, les échanges thermiques entre échantillon et thermostat sont au contraire favorisés. Dans les calorimètres diathermes *passifs*, ceci est obtenu par une bonne conduction thermique, soit vers un matériau où deux **phases** en équilibre (eau et glace pour le calorimètre de Lavoisier et Laplace (*figure 1b*), et plus tard, de Bunsen) changent de proportion en fonction de l'énergie thermique échangée (principe aujourd'hui pratiquement abandonné), soit à travers un **fluxmètre thermique**, selon le principe du microcalorimètre Tian-Calvet à piles thermoélectriques [4] (*figure 1c*). Avec un montage « différentiel » utilisant deux thermopiles connectées en opposition (l'une contenant l'échantillon, l'autre la référence), ce dernier type de calorimètre est aujourd'hui le plus répandu, en recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée. Ceci tient à sa sensibilité, à sa stabilité à long terme (plusieurs mois si nécessaire), à son domaine de température (77 à 1 500 K) et à son

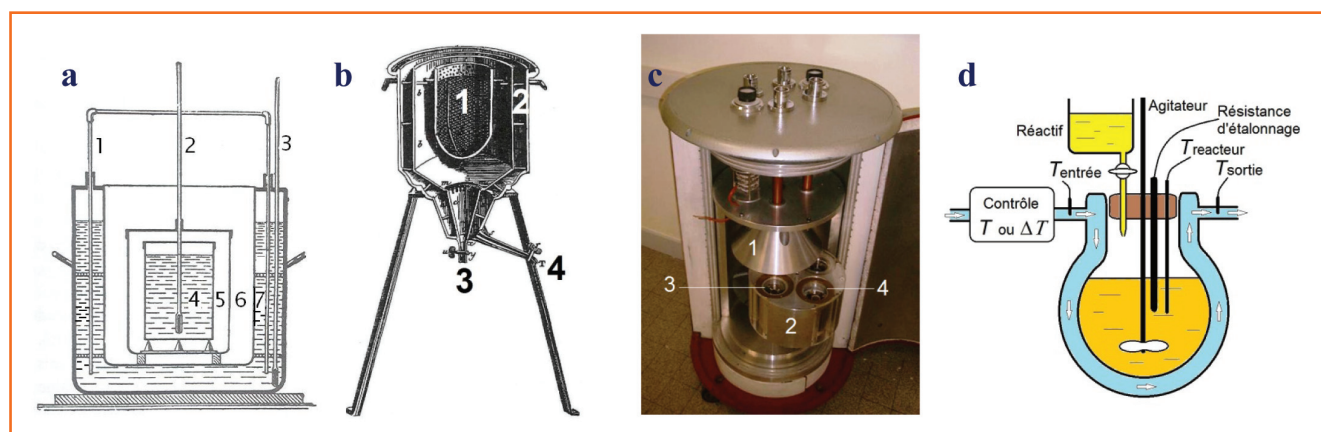


Figure 1 - **a) Calorimètre quasi-adiabatique à eau.** Le thermomètre (2) permet de suivre l'effet thermique dans le « seau calorimétrique » (4), isolé (par les lames d'air (5) et (6)) du bain thermostatique (7) muni d'un agitateur (1) et d'un thermomètre (3). **b) Calorimètre diatherme à changement de phase de Lavoisier et Laplace.** Un effet exothermique en (1) produit une eau de fusion récoltée en (3) puis pesée. Celle qui sort en (4) provient de l'écran de glace de protection (2) et n'est pas pesée. **c) Calorimètre diatherme à fluxmètre thermique du type Tian-Calvet.** Cette maquette ouverte (d'un mètre de hauteur) laisse voir, sous le cône équirépartiteur de température (1), le cylindre central du thermostat (2) où l'on voit bien les thermopiles (3) et (4) – un millier de jonctions chromel-alumel chacune –, les deux autres étant derrière. **d) Calorimètre de réaction :** *adiabatique vrai* si le liquide de l'enveloppe est maintenu à la même température que le réacteur ; *diatherme passif* si ce liquide collecte (ou cède) l'énergie thermique mesurée par la différence de température entre l'entrée et la sortie.

adaptation aux systèmes ouverts grâce au montage différentiel qui permet, sans perturber la mesure, d'introduire facilement un réactif gazeux, liquide ou solide, ou d'éliminer un produit de la réaction. Sous une forme miniaturisée, les appareils d'ACD à flux-mètre thermique (« heat-flow DSC ») appliquent le même principe. Dans les calorimètres diathermes *actifs*, peu répandus, on simule, par une **puissance de compensation** au niveau de l'échantillon (et qui est la grandeur mesurée), le résultat d'un bon échange thermique avec le thermostat, c'est-à-dire qu'on asservit la température de l'échantillon à celle du thermostat.

Certains calorimètres récents, qu'on qualifie d'*hybrides*, peuvent fonctionner au choix, mais pas simultanément, soit comme diathermes, soit comme adiabatiques. Ils sont connus sous le nom de *calorimètres de réaction* et utilisés pour la conduite maîtrisée des réactions chimiques (figure 1d).

D'autres appareils enfin permettent d'effectuer de la *calorimétrie indirecte*. C'est le cas des « **calorimètres à consommation d'oxygène** » dont l'usage s'est beaucoup développé au cours des deux dernières décennies pour les études de prévention des incendies [5] : l'analyse de l'air, recueilli dans un cône ou une hotte après sa circulation autour de l'objet enflammé (meuble, cloison... ou même automobile), permet de connaître la quantité d'oxygène consommée, qui est ensuite convertie en énergie thermique à l'aide d'une sorte de « formule magique », la relation de Thornton, établie voici un siècle [6], selon laquelle un kilogramme d'oxygène consommé fournit 13,1 MJ d'énergie thermique, ce qui est considéré comme une valeur moyenne pour la combustion des substances organiques. Le même principe est utilisé pour suivre le métabolisme des êtres vivants, y compris les humains, avec la mesure complémentaire de la quantité de gaz carbonique produite. C'est parce que ces calorimètres ne mesurent aucunement l'énergie thermique produite, mais permettent simplement d'estimer cette énergie à partir d'une quantité de réactif (O₂) ou de produit (CO₂), qu'il convient de parler de *calorimétrie indirecte*.

Sur quelle grandeur physique le calorimètre mesure-t-il l'effet de la chaleur ?

L'idée très répandue qu'un calorimètre mesure nécessairement une *variation de température* n'est exacte que pour les calorimètres adiabatiques (actifs ou passifs), dont c'est le principe. C'est pourquoi au lieu de classer les calorimètres à partir des échanges thermiques, on peut partir de la grandeur mesurée, ce qui conduit encore aux cinq grandes familles qui viennent d'être énumérées : **adiabatiques vrais** (on ne mesure que la température de l'échantillon), **quasi-adiabatiques** (on mesure la température de l'échantillon mais aussi de quoi la corriger), **à changement de phase** (on mesure une quantité de matière transformée), **à fluxmètre thermique** (on mesure le flux thermique cédé ou reçu par l'échantillon), **à compensation de puissance** (on mesure la puissance annulant l'effet thermique à sa source).

À quoi nous sert aujourd'hui la calorimétrie ?

Parce que des échanges thermiques accompagnent la grande majorité des phénomènes physiques, chimiques et biologiques, et que la mesure calorimétrique est un moyen de les suivre, de les quantifier et de les comprendre, le champ

d'application de la calorimétrie est très vaste et nous oblige, dans le cadre de ce point, à nous contenter d'une énumération dans de nombreux domaines :

- **Énergie** : mesures d'enthalpies de combustion des combustibles habituels (gaz naturel, charbon, coupes de pétrole...) afin d'établir leur valeur marchande, mais aussi de déchets (pour évaluer leur intérêt énergétique). Plus récemment, recherche de matériaux optimaux pour le stockage réversible aussi bien de l'énergie thermique (stockage par changement de phase) que de l'hydrogène : on considère qu'une enthalpie d'adsorption de 15 kJ·mol⁻¹ permettrait de stocker efficacement l'hydrogène et de pouvoir le restituer facilement. Également mesures de radioactivité dans les réacteurs nucléaires ou sur les déchets radioactifs (par conversion des rayonnements α , β et γ en énergie thermique, au cœur d'un calorimètre Tian-Calvet contenant un absorbeur de rayonnement adéquat : plomb, aluminium...).
- **Médecine** : contrôle de longévité des piles de pacemaker, avant implantation, par mesure de la puissance thermique dissipée (de l'ordre du microwatt), par effet Joule, par le courant de fuite interne.
- **Environnement et sécurité** : mise au point de séparation de CO₂ peu exothermique, détermination de l'enthalpie de combustion de tous matériaux susceptibles d'être incendiés (en vue d'améliorer la sécurité de l'habitat).
- **Biologie** : premier domaine examiné (souris de Lavoisier) et toujours d'actualité puisqu'on peut suivre le métabolisme de toutes sortes d'êtres vivants (virus, bactéries, insectes, plantes...) en fonction des conditions imposées.
- **Chimie fine et pharmacie** : détermination des énergies de liaison de nouvelles molécules (par exemple à partir de mesures d'enthalpie de combustion et de sublimation des substances solides à la température ambiante) pour comparaison avec les énergies obtenues par simulation pour les diverses conformations de ces molécules et pour détermination de la configuration effective ; détermination (surtout par ACD) de la proportion d'isomère actif restant dans une substance pharmaceutique (étude de vieillissement, détermination de la date de péremption).
- **Pétrochimie** : étude des mécanismes de la catalyse hétérogène (à partir des enthalpies de chimisorption et de réaction).
- **Génie chimique et procédés** : études de sécurité du stockage, de sécurité des procédés (calorimètre adiabatique ARC (« accelerating rate calorimeter »), calorimètres de réaction « hybrides »).
- **Matériaux** : suivi calorimétrique de la prise des ciments et autres liants hydrauliques, transformation des matériaux ou des systèmes dans des conditions extrêmes : hautes pressions (emmagasinement d'énergie à l'interface liquide/solide pour amortisseurs d'atterrissage), échauffement ou refroidissement à plus de 1 000 K·s⁻¹ (extrusion ou moulage de polymères).

- [1] Médard L., Tachoire H., *Histoire de la Thermochimie*, Publications de l'Université de Provence, **1994**.
- [2] Rouquerol J., Wadso I., Lever T.J., Haines P.J., Developments in nomenclature (Chap. 2) in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 5, "Further advances, techniques and applications", M. Brown, P. Gallagher (eds), Elsevier, **2007**, p. 13-54.
- [3] Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Denoyel R., Calorimétrie : principes, appareils et utilisations, in *Analyse et Caractérisation*, Techniques de l'Ingénieur, **2012**, article P 1202.
- [4] Calvet E., Prat H., *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, **1958**.
- [5] Janssens M., Calorimetry, in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 3rd ed., Springer, **2002**, p. 3-44.
- [6] Thornton W., The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compound, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1917**, 33, p. 196-203.

Cette fiche a été préparée par **Jean Rouquerol**, directeur de recherche émérite, **Françoise Rouquerol**, professeure émérite, **Isabelle Beurroies**, maître de conférences, **Philip Llewellyn** et **Renaud Denoyel**, directeurs de recherche, au Laboratoire MADIREL (UMR Aix-Marseille Université/CNRS, Campus de Saint-Jérôme, Marseille ; jean.rouquerol@univ-amu.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.