

Quoi de neuf depuis la calorimétrie de Lavoisier et de Berthelot ?

Résumé Après avoir rappelé l'apport de Lavoisier et Laplace – le premier calorimètre jamais construit et utilisé – et celui de Berthelot – l'exploitation intensive, entre autres, de la calorimétrie de combustion à la bombe, sur laquelle sont donnés ici quelques éléments –, cet article souligne la polyvalence de la calorimétrie différentielle à fluxmètre thermique introduite par Tian et Calvet. L'application de la calorimétrie à deux types de mesures de rayonnement est évoquée : la dosimétrie du rayonnement dans les réacteurs nucléaires et la mesure d'énergie de rayonnements cosmiques. Une classification simple et pédagogique des calorimètres est aussi proposée.

Mots-clés **Définition de la calorimétrie, bombe calorimétrique, calorimétrie quasi adiabatique, calorimétrie à fluxmètre thermique, classification des calorimètres.**

Abstract **What's new since Lavoisier and Berthelot's calorimetry?**

After reminding the part played by Lavoisier and Laplace – the first calorimeter ever built and used – and also by Berthelot – smart and intensive use of bomb calorimetry, about which some information is provided –, the author stresses the versatility of the heat-flowmeter differential calorimetry introduced by Tian and Calvet. Reference is made to the application of calorimetry to the study of radiations: dosimetry in nuclear reactors and also energy measurement of cosmic radiations. A simple and pedagogical classification of calorimeters is also proposed.

Keywords **Definition of calorimetry, calorimetric bomb, quasi-adiabatic calorimetry, heat-flowmeter calorimetry, classification of calorimeters.**

Lavoisier et Berthelot : deux grands noms de la chimie, que nous associons inmanquablement, en France, à la calorimétrie.



Figure 1 - Antoine Lavoisier (1743-1794).

Antoine Lavoisier (figure 1) est en effet l'inventeur du mot « calorimètre », à propos duquel il s'excusait qu'il ait une racine grecque associée à une racine latine [1]. Mais surtout, il est, avec Pierre-Simon Laplace, le concepteur et l'utilisateur du calorimètre à glace que nous connaissons tous par les belles planches réalisées par son épouse, Marie-Anne Paulze, que l'on retrouve au premier plan du célèbre tableau de David, dont elle avait été

l'élève. Ce tout premier calorimètre (figure 2) était remarquable par au moins trois aspects. Tout d'abord, la glace se répartissait entre deux récipients concentriques avec deux fonctions différentes : le récipient extérieur servait de thermostat et d'écran contre les perturbations thermiques extérieures, alors que seul le récipient intérieur, qui entourait la cellule d'expérience, servait à la mesure de la chaleur produite par l'expérience. Ensuite, ce calorimètre tirait parti de la précision de l'un des meilleurs instruments de mesure de l'époque, la balance. Enfin, il démontrait, justement avec cette balance, que les notions de chaleur et de température pouvaient être séparées (ce qui même aujourd'hui n'est pas évident pour tous !), puisque cet instrument mesurait la chaleur sans aucune mesure de température.

Quant à Marcellin Berthelot (figure 3), nous associons spontanément son nom à la « bombe calorimétrique » pour les études de combustion – même si nous savons aujourd'hui que cette bombe a été inventée par Paul Vieille (devenu

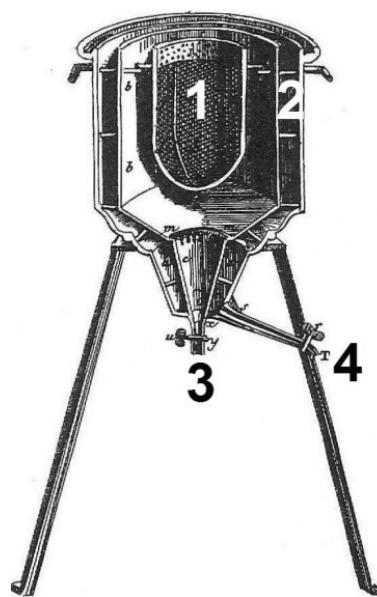


Figure 2 - Calorimètre à changement de phase de Lavoisier et Laplace. Le système étudié est placé en 1. On pèse l'eau de fusion récoltée en 3. Celle qui sort en 4 provient de l'écran de glace de protection (2) et n'est pas pesée.

lui aussi académicien) dans ce qui a été ensuite appelé Laboratoire Central des Poudres [2] –, ainsi qu'au calorimètre à eau quasi adiabatique (figure 4) que nous appelons en France « calorimètre de Berthelot », mais que les Anglo-Saxons appellent plutôt « calorimètre de Thomsen », ou que le thermochimiste polonais Swietoslawski appelait simplement « calorimètre ordinaire » ; en effet, plusieurs décades avant Berthelot, il était utilisé par Favre et Silberman, Thomsen, Regnault ou Hess. En réalité, le mérite de Berthelot, qui était un expérimentateur habile et imaginatif, est d'avoir fait un excellent usage de ces deux instruments et d'avoir attiré de nombreux collaborateurs ou élèves qu'il a fort bien guidés, en ajoutant les dispositifs ingénieux nécessaires pour des mesures particulières. Il est ainsi à l'origine de très nombreux

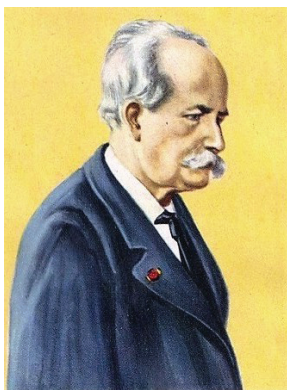


Figure 3 - Marcellin Berthelot (1827-1907).

résultats expérimentaux, non seulement en calorimétrie de combustion, mais aussi en calorimétrie de mélange, de dissolution, de vaporisation, de détermination de la capacité calorifique... La quantité et la qualité de ces résultats sont impressionnantes. C'est ainsi que la célèbre « circulaire 500 » du National Bureau of Standards qui donnait en 1952 la première compilation exhaustive et critique de propriétés de thermodynamique chimique ne se référait pas à moins de 223 publications dont Berthelot était auteur ou co-auteur ! Berthelot,

qui avait une carrière à la fois scientifique (professeur au Collège de France, membre de sept académies en France et à l'étranger, auteur de 1 200 brevets) et publique (sénateur inamovible, deux fois ministre), était encensé par ses pairs et considéré comme l'un des plus grands chimistes au tournant des XIX^e et XX^e siècles, au point qu'à sa mort, en 1907, il fut inhumé au Panthéon (avec son épouse décédée quelques heures plus tôt), tandis qu'en vue de célébrer le centenaire de sa naissance en 1927, une souscription nationale mais aussi internationale fut ouverte pour construire ce qui est toujours aujourd'hui la Maison de la Chimie.

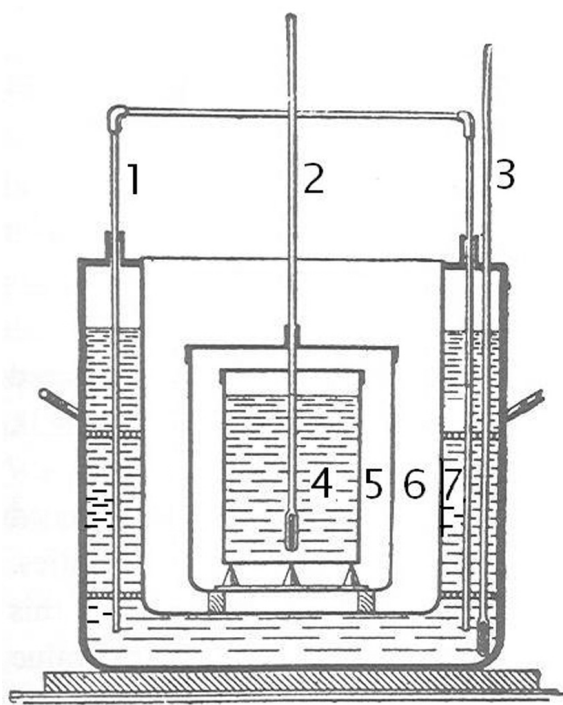


Figure 4 - Calorimètre quasi adiabatique à eau. Les lames d'air (5 et 6) fournissent l'isolation thermique du seau calorimétrique (4). L'agitateur à mouvement vertical (1) égalise la température de l'enceinte thermostatique. Les thermomètres (2 et 3) mesurent les températures du seau calorimétrique et du thermostat.

Pour beaucoup d'entre nous, ces deux noms associés à la calorimétrie lui donnent un caractère sans aucun doute historique, mais parfois aussi vieillot : le calorimètre de Berthelot, longtemps utilisé dans les travaux pratiques de thermodynamique, apparaissait souvent comme un équipement d'un autre âge, avec son petit « seau calorimétrique » et son isolation en feutre de laine. Il faut aussi reconnaître que la littérature concernant

Encadré 1

Comment définir la calorimétrie ?

Lavoisier, créateur du terme « calorimètre », le définissait comme un « appareil relatif à la mesure du calorique », c'est-à-dire de la chaleur. Malheureusement, le terme chaleur a chez les scientifiques des significations variées. Si calorimétristes et thermiciens considèrent volontiers que la chaleur peut s'accumuler (comme dans un calorimètre adiabatique ou dans un poêle à accumulation de chaleur), une majorité de physico-chimistes et de thermodynamiciens n'appellent chaleur que l'énergie thermique en cours de transfert, ce qui s'accorde bien avec l'expression du premier principe de la thermodynamique. D'autres considèrent que la chaleur ne peut pas se transmettre par rayonnement, et certains enfin ne lui reconnaissent même pas la qualité d'une grandeur physique mais seulement celle d'un processus. Étant donné ce manque d'accord sur la définition de la chaleur, il nous semble préférable d'éviter ce terme dans la définition de la calorimétrie, en précisant simplement que « la calorimétrie est la mesure de l'énergie thermique produite ou absorbée par le système étudié. »

la calorimétrie est loin d'utiliser une nomenclature homogène, et que même le concept de chaleur – dont on s'attend à ce qu'il soit fondamental en calorimétrie – recouvre des réalités très différentes d'un scientifique à l'autre (voir encadré 1), ce qui ne facilite pas l'enseignement de la calorimétrie.

Nous savons pourtant que la production ou l'absorption d'énergie thermique associée à la grande majorité des transformations physiques, chimiques ou biologiques fait de cette mesure d'énergie une manière presque universelle de suivre ces phénomènes et de les quantifier. C'est ce qui a conduit à une amélioration et à une modernisation constante, depuis un siècle, de la calorimétrie et de ses modes d'application (voir encadré 2).

C'est l'avènement de la **calorimétrie à fluxmètre thermique**, introduite par Albert Tian (figure 5) à Marseille dans les années 1920-1925, puis rendue différentielle et améliorée par son élève Édouard Calvet (figure 5) dans les années 1950-1965, qui, selon l'expression cycliste, a permis un véritable « changement de braquet » dans l'exploitation de la calorimétrie [3] (voir encadré 3 p. 18). Ce dernier type de calorimétrie a en effet repoussé de plusieurs ordres de grandeur la *sensibilité* et la *stabilité* à long terme des appareils d'usage commode.



Figure 5 - Albert Tian (1880-1972) (à gauche) et Édouard Calvet (1895-1966), physico-chimistes à l'origine de la microcalorimétrie à fluxmètre thermique.

Les grandes familles de calorimètres

Schématiquement, un calorimètre comporte toujours d'une part le système étudié (qu'on appellera l'échantillon, en bon contact thermique avec son contenant), et d'autre part une enceinte thermostatique qui l'entoure plus ou moins complètement. Entre les deux, les échanges thermiques sont soit défavorisés (calorimètres *adiabatiques*, constituant les deux premières familles ci-dessous), ou au contraire favorisés (calorimètres *diathermes*, constituant les deux familles suivantes). Dans une présentation didactique et simple cela conduit à distinguer cinq familles principales :

- Les **calorimètres adiabatiques vrais**, où, en vue d'annuler presque complètement les échanges thermiques entre échantillon et enceinte thermostatique, la température de cette dernière est asservie à celle de l'échantillon. On mesure la variation de température de l'échantillon. Exemple : calorimètre de mesure de C_p à basse et très basse température.

- Les **calorimètres quasi adiabatiques**, où seule une isolation thermique est utilisée pour limiter les échanges thermiques entre échantillon et enceinte thermostatique. Comme pour les adiabatiques vrais, on mesure la variation de température de l'échantillon, mais on doit la corriger par une évaluation des échanges thermiques résiduels. Exemples : calorimètre quasi adiabatique à eau de la figure 4, calorimètre à vase Dewar.

- Les **calorimètres à fluxmètre thermique**, où, au contraire des précédents, on favorise l'échange thermique entre échantillon et enceinte thermostatique, tout en mesurant la fraction (habituellement importante) qui traverse le fluxmètre qui les relie. Exemple : microcalorimètre Tian-Calvet de la figure 6.

- Les **calorimètres à changement de phase**, qui favorisent également l'échange thermique et où la mesure porte sur la quantité de matière ayant subi le changement de phase. Exemple : calorimètres à glace de Lavoisier et Laplace de la figure 2, ou encore de Bunsen.

- Enfin, les **calorimètres à compensation de puissance**, où l'effet thermique produit par le phénomène étudié est en permanence annulé *in situ* (au niveau même de l'échantillon), le plus souvent par effet Joule, mais aussi par effet Peltier ou pneumatique (en profitant de l'échauffement ou du refroidissement obtenu par compression ou décompression d'un gaz). La compensation de puissance peut s'appliquer à tout calorimètre différentiel des familles précédentes. Elle prime alors dans la description du calorimètre car c'est sur elle que repose la mesure. Exemple : calorimètre différentiel à balayage et à compensation de puissance.

Certains calorimètres, comme les « **calorimètres de réaction** » utilisés en génie des procédés, peuvent passer d'une famille à l'autre, selon le mode opératoire adopté : nous les appelons « hybrides ». D'autres enfin, appelés « **calorimètres par consommation d'oxygène** », utilisés dans les études d'incendie, évaluent de manière indirecte l'énergie thermique produite, et pour cette raison, sortent du cadre des familles ci-dessus.

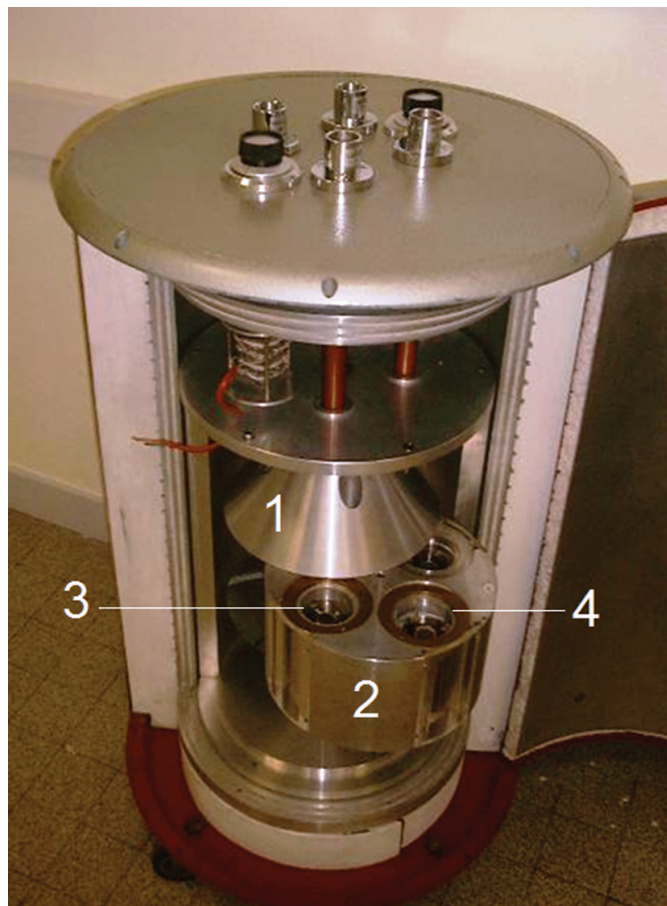


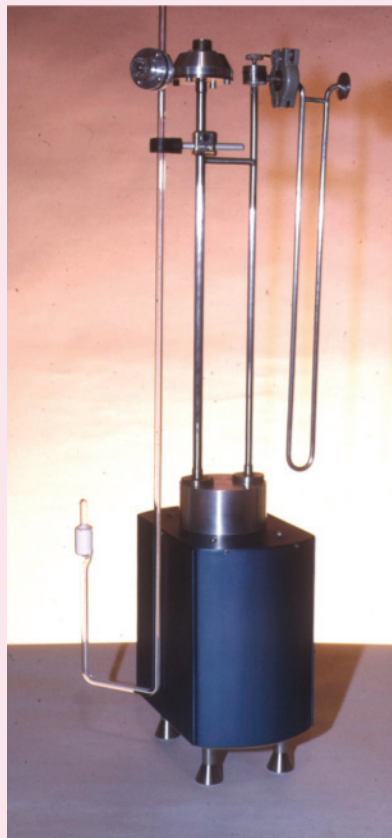
Figure 6 - Microcalorimètre à fluxmètre thermique du type Tian-Calvet. Cette maquette ouverte laisse voir, sous le cône équirépartiteur de température (1), le cylindre central (2) du thermostat contenant les thermopiles (3 et 4) (deux autres se trouvant derrière) avec environ un millier de jonctions chromel-alumel chacune.

On pouvait désormais mesurer la « microcalorie », à l'origine du terme « microcalorimètre » (dont l'emploi est moins systématique maintenant que ce type de calorimétrie est très répandu), et poursuivre des mesures sur plusieurs semaines ou même plusieurs mois : corrosion de métaux, développement de souches bactériennes, rayonnement dans les réacteurs nucléaires... On pouvait aussi effectuer des mesures en *système ouvert*, avec introduction de réactifs gazeux, liquides ou même solides. Or ceci était très difficile avec les calorimètres adiabatiques, également capables de bonnes performances, mais où la nécessité d'isoler thermiquement le mieux possible l'échantillon recommandait d'éviter toute tubulure d'introduction de réactif ou d'extraction de produit.

Enfin, dès le début des années 1970, on pouvait couvrir un domaine de température allant de 77 à 1 500 K (les calorimètres adiabatiques étant, eux, plutôt adaptés aux températures entre 0 et 300 K). Étant donc la plus polyvalente, cette calorimétrie différentielle à fluxmètre thermique, selon le principe Tian-Calvet (figure 6), est aujourd'hui la plus utilisée [4]. C'est à l'issue du premier Congrès international de microcalorimétrie qu'il organisait à Marseille en 1965 qu'Édouard Calvet proposait la création de ce qui est devenu l'Association française de calorimétrie et d'analyse thermique (AFCAT), toujours très vivante⁽¹⁾.

Dans le même temps se développait l'**analyse thermique des matériaux**, c'est-à-dire l'enregistrement d'une propriété physique d'un matériau en fonction de sa température. Parmi d'autres propriétés physiques (masse, longueur, quantité de gaz émis...), se trouve bien sûr l'énergie thermique échangée par l'échantillon. À cette intersection entre la calorimétrie

La tradition marseillaise de calorimétrie



Microcalorimètre d'adsorption gazeuse à 77 et 87 K, en dehors de son cryostat. Il contient deux thermopiles de mille thermocouples chacune, est rempli d'hélium gazeux, et l'ampoule porte-échantillon (visible ici à côté) est introduite dans l'une des deux thermopiles par une ouverture inférieure.

La tradition de calorimétrie à Marseille (sur laquelle on trouve beaucoup d'éléments dans la référence [2]) a commencé avec la nomination, en 1854, de son premier professeur de chimie générale, **Pierre-Antoine Favre**. Élève de Jean-Baptiste Dumas, il effectuait déjà depuis douze ans, avec Jean-Thiébaud Silbermann, d'importants travaux en calorimétrie de combustion au Conservatoire Royal des Arts et Métiers à Paris. Il améliorait avec du duvet d'oie l'isolation de son calorimètre à eau quasi adiabatique, ce que fit à nouveau Berthelot une vingtaine d'années plus tard, dans ses premières expériences de calorimétrie. Mais il utilisait aussi un calorimètre plus original basé sur le principe du thermomètre à mercure : un doigt de gant contenant l'échantillon entrant sur le côté d'un ballon d'un demi-litre, rempli de mercure et prolongé par un capillaire sur lequel on pouvait suivre l'expansion du mercure sous l'effet de la chaleur. Il l'appelait aussi le « thermomètre à calories ». C'est avec ce calorimètre qu'il poursuivit, après son arrivée à Marseille, les premiers travaux jamais publiés en calorimétrie d'adsorption gazeuse, avec l'objectif d'étudier le « mouillage des solides par les gaz », c'est-à-dire l'adsorption physique des gaz [6].

Au XX^e siècle, ce sont Tian puis Calvet qui ont repris (et brandi très haut !) le flambeau de la calorimétrie. **Albert Tian** inventa en effet le microcalorimètre à thermopile et à compensation par effet Peltier, pour le développement duquel il obtint en 1926 une importante subvention de l'Académie des sciences. Son élève **Édouard Calvet** perfectionna l'appareil en lui ajoutant notamment le montage différentiel et obtint la création à Marseille d'un laboratoire propre du CNRS, le Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie (CTM). Les possibilités offertes par le microcalorimètre Tian-Calvet aux études de thermochimie, de métallurgie, de microbiologie ou encore d'adsorption et de matériaux nanoporeux ont alors été exploitées aussi bien au CTM (sous les directions successives d'Édouard Calvet, Marc Laffitte, Jean-Claude Mathieu et Jean Rouquerol) que dans d'autres laboratoires de la Faculté des sciences (Henri Tachoire, Jean-Paul Bros), de la Faculté de pharmacie (Jean-Claude Sari) ou du CNRS (Jean-Pierre Bélaïch). Cette approche est très vivante aujourd'hui au MADIREL (Renaud Denoyel, Philip Llewellyn, Isabelle Beurroies), où fonctionne un parc important de microcalorimètres dont par exemple les deux seuls au monde capables de mesures de microcalorimétrie d'adsorption gazeuse isotherme à 77 ou 87 K (voir figure)... dans la droite ligne de la tradition lancée par Pierre-Antoine Favre un siècle et demi plus tôt.

Bien entendu, pendant le même temps, la microcalorimétrie a essaimé et s'est développée dans de nombreux laboratoires en France (et à l'étranger), comme l'illustre la variété de provenance des auteurs de ce dossier.

et l'analyse thermique se trouve l'**analyse calorimétrique différentielle** (ACD), appelée en anglais « differential scanning calorimetry » (**DSC**) et donc souvent aussi en français calorimétrie différentielle à balayage. La mesure d'énergie thermique y est faite soit par un fluxmètre thermique, selon le principe Tian-Calvet, soit par compensation de puissance, essentiellement par effet Joule. Aujourd'hui très au point [5], ce type de calorimétrie permet des mesures rapides et, comme on le verra plus loin, est très utilisé pour obtenir une information sur la cinétique des réactions en fonction de la température (vieillesse de principes actifs en pharmacie, d'aliments, de polymères, études de sécurité chimique...) ou sur la température des changements de phase et l'énergie mise en jeu (stockage de l'énergie).

Les articles qui constituent ce dossier abordent beaucoup d'applications actuelles de la calorimétrie, mais pas toutes. On aurait pu en effet y ajouter la mesure des **énergies de combustion** que nous avons introduite avec le nom de Berthelot. Cette dernière application est aujourd'hui très commune pour évaluer le pouvoir calorifique de toutes sortes de combustibles, y compris de déchets, et pour fixer le prix ou la

composition de ceux dont le pouvoir calorifique est garanti, comme le gaz de ville. La technique la plus répandue est celle de la bombe dite « de Berthelot », placée dans un calorimètre à eau, adiabatique ou quasi adiabatique, mais on utilise aussi la technique de la flamme continue, avec un échangeur permettant à une masse ou à un flux d'eau de récupérer la chaleur évacuée par les gaz de combustion. À l'opposé de ces estimations de routine, il existe aussi des mesures d'énergie de combustion de très grande exactitude, que seuls effectuent un très petit nombre de laboratoires universitaires dans le monde, ayant pour objectif la détermination des énergies de liaison dans les molécules nouvelles, notamment lorsqu'elles se prêtent à plusieurs conformations. Pour gagner un ordre de grandeur dans l'exactitude (car les différences d'énergie entre deux conformations sont faibles devant les énergies de combustion), ces laboratoires utilisent une « bombe tournante ». Celle-ci permet de mettre en solution tout résidu solide de la combustion qui se déposerait sur la paroi afin d'obtenir l'état final bien défini nécessaire à un calcul exact de thermodynamique. L'inexactitude relative peut alors descendre à quelques dix-millièmes et fait de cette technique l'un des fleurons de la thermodynamique expérimentale.



Figure 7 - Calorimètre ATLAS du CERN en cours de construction (à gauche) et avec sa couronne de « tuiles scintillatrices » (à droite). ATLAS Experiment © 2016 CERN.

On aurait pu aussi ajouter la **mesure des rayonnements α , β et γ** dans les réacteurs nucléaires à l'aide de différents absorbeurs (plomb, graphite, béryllium...) placés dans des piles thermoélectriques Tian-Calvet : ces « dosimètres Calvet » ont été systématiquement introduits à la fin des années 1960 dans les réacteurs nucléaires construits aussi bien en France qu'en Union soviétique et la robustesse de ces thermopiles a permis de les maintenir en service jusqu'à maintenant. Il n'a été nécessaire que de changer périodiquement le système de lecture et d'enregistrement (qui reste extérieur au réacteur), au fur et à mesure des progrès de l'électronique puis de l'informatique.

Enfin, pour illustrer la modernité de la calorimétrie, on aurait pu ajouter la **mesure d'énergie de rayonnements cosmiques** (notamment les bosons à masse élevée de Brout-Englert-Higgs) par le calorimètre Atlas de 46 mètres de long, 25 mètres de diamètre et 7 000 tonnes (le poids de la tour Eiffel) installé en 2004 au CERN à Genève à 100 mètres sous terre (figure 7). Les premières mesures ont été effectuées en 2007, et dès 2013, François Englert et Peter Higgs se partageaient le prix Nobel de physique...

(1) www.afcat.net

[1] Lavoisier A., *Traité élémentaire de chimie*, tome 1, Cuchet, Paris, **1789**, p. 285.

[2] Médard L., Tachoire H., *Histoire de la Thermochimie*, Publications de l'Université de Provence, **1994**, p. 209-211.

[3] Legendre B., Grenet J., Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), in *Analyse et Caractérisation, Techniques de l'Ingénieur*, **2010**, article P 1205.

[4] Calvet E., Prat H., *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, **1958**.

[5] 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.

[6] Favre P.A., Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, tome 1, **1874**, p. 209.

Jean ROUQUEROL*,
directeur de recherche émérite au MADIREL (UMR 7246,
CNRS/Aix-Marseille Université).

*jean.rouquerol@orange.fr

ribori.
INSTRUMENTATION

La Vraie Alternative



* Analyse thermique

* Calorimétrie

* Générateur de gaz

* Couplage TG/GC-MS

* Four/étuve de laboratoire

* Balance de laboratoire



www.ribori-instrumentation.com