

LIGNÉE TECHNIQUE OU L'ÉVOLUTION D'UN INSTRUMENT

#3 Inventions fondatrices de la calorimétrie

Un « calorimètre » est un appareil capable de mesurer la chaleur, c'est-à-dire l'énergie thermique dégagée ou absorbée par le système étudié. L'intérêt de mesurer les échanges de chaleur vient de ce qu'ils accompagnent la très grande majorité des phénomènes aussi bien physiques que chimiques ou biologiques : chute, friction, déformation, dissolution, combustion d'un matériau, passage d'un courant électrique, irradiation lumineuse, croissance d'une plante, d'une souche de virus, d'un animal.

Le calorimètre à glace fondante de Lavoisier et Laplace (1783)

a été l'instrument fondateur de la calorimétrie. Premier à être appelé « calorimètre », il démontrait aussi, contrairement à une idée encore très répandue aujourd'hui, que *les notions de chaleur et de température sont différentes* et qu'elles peuvent même être indépendantes. En effet, dans ce calorimètre, la chaleur dégagée par l'échantillon (par exemple une souris !) ne change pas sa température (qui reste à 0°C) mais produit une eau de fusion (qui s'écoule par le robinet inférieur central E de la figure 1) qu'il suffit de peser pour mesurer cette chaleur sans thermomètre. Cet instrument a été à l'origine de la famille des **calorimètres « à changement de phase »**, où la chaleur produit soit la fusion d'un solide (suivie soit par pesée, soit par déplacement d'un index de mercure dans un capillaire, sous l'effet d'un changement de volume (Bunsen, 1870)), soit l'évaporation d'un liquide (suivie par mesure de la quantité de vapeur produite (Dewar, 1904)).

Le calorimètre « à eau » ou « ordinaire »

n'est curieusement né qu'un peu plus tard, de l'évidence que la chaleur produisait un échauffement (en l'absence d'un changement de phase, bien sûr) et qu'il était donc facile de la suivre avec un thermomètre. Un petit récipient central, rempli d'eau, contient la cellule porte-échantillon ou est lui-même le siège de la réaction étudiée. Entouré d'air (pour être thermiquement isolé), il se trouve au centre d'un récipient plus grand, lui-même entouré d'eau à température constante. Ce calorimètre est souvent appelé en France « calorimètre de Berthelot » car, sans en être l'inventeur, il l'a beaucoup utilisé. Ce calorimètre est très adapté aux mesures de courte durée. En revanche, son isolation thermique simplement passive ne permet pas de mesure calorimétrique pour des phénomènes d'une durée supérieure à la demi-heure.

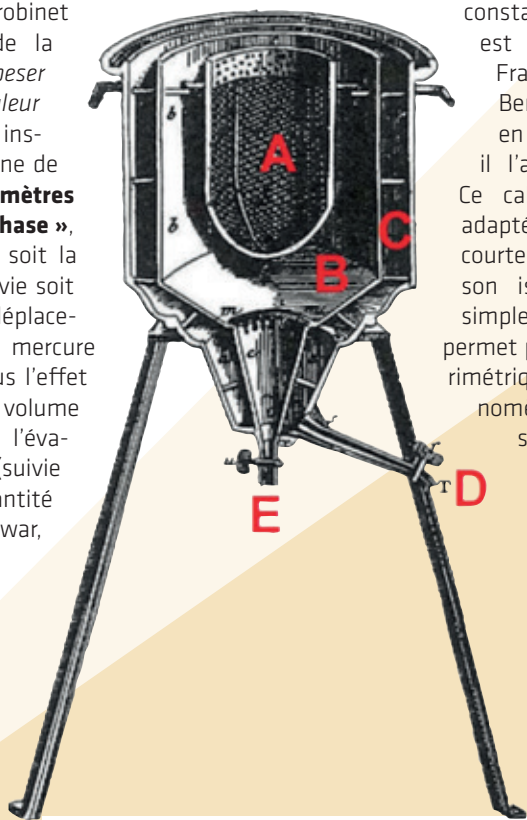


Figure 1 : Calorimètre à glace de Lavoisier et Laplace
A : Cellule expérimentale - B : Enceinte de mesure remplie de glace
- C : Enceinte protectrice remplie de glace - D : Évacuation d'eau de l'enceinte protectrice - E : Évacuation d'eau de l'enceinte de mesure.
Photo © Publication Lavoisier A.L. et Laplace P.S. Mémoire sur la Chaleur, CR Acad. Royale des Sciences, 28 juin 1783.

Première rupture technique entre le calorimètre « à eau » et le calorimètre adiabatique

Comment pallier le défaut d'isolation thermique du calorimètre à eau ? En amenant son environnement à une température capable d'annuler tout échange thermique : c'est la proposition faite et expérimentée en 1849 par Person à Besançon, qui a donné naissance à la famille des **calorimètres adiabatiques**.

La *figure 2* donne le principe d'un calorimètre utilisable en mode adiabatique et très utilisé aujourd'hui pour évaluer les risques d'échauffement incontrôlé au cours de nouvelles réactions chimiques ou simplement pendant le stockage d'un nouveau matériau. Comme ces appareils visent à supprimer tout échange thermique entre la cellule expérimentale et son environnement, ils sont particulièrement performants en-dessous de la température

ambiante et jusqu'aux très basses températures (hydrogène liquide, hélium liquide) car les échanges par rayonnement y sont réduits. À ces températures ils ne peuvent plus bien sûr contenir d'eau et ils sont totalement métalliques (certains auteurs les appellent alors « anéroïdes », c'est-à-dire sans liquide).

Par comparaison, comme ils sont moins performants pour bloquer les échanges thermiques, les calorimètres « à eau » ou « ordinaires » décrits précédemment sont appelés **calorimètres semi-adiabatiques**. Comme celle des calorimètres adiabatiques, cette famille comporte aussi des calorimètres sans eau. C'est ainsi qu'un calorimètre semi-adiabatique construit en 1846 par Favre et Silbermann n'utilisait que du mercure et fonctionnait en réalité comme un très gros thermomètre. Son réservoir contenant près d'un demi-litre de mercure pouvait accueillir en son centre l'échantillon étudié. Son concepteur, Pierre-Antoine Favre, premier professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Marseille, l'appelait son « thermomètre à calories » : dans le capillaire, le ménisque de mercure se déplaçait d'environ 0,3 mm par calorie.

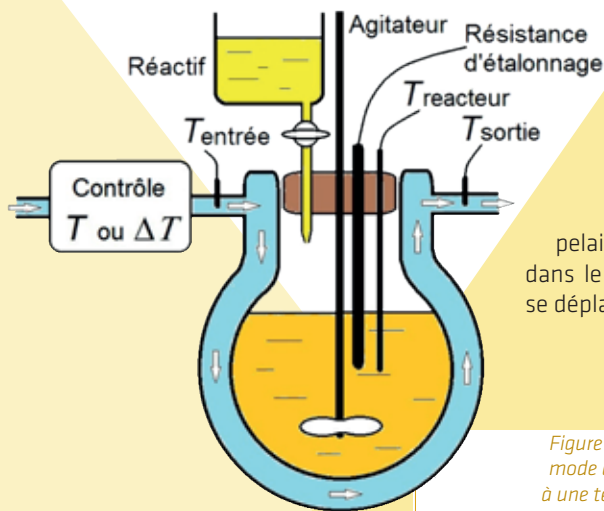


Figure 2 : Calorimètre de réaction fonctionnant en mode adiabatique. Le liquide de l'enveloppe arrive à une température « T_entrée » identique à celle du réacteur et son débit est suffisant pour que la différence entre « T_entrée » et « T_sortie » reste négligeable.

Schéma tiré de J. Rouquerol *et al.*, La calorimétrie et ses applications actuelles, *L'Act. Chim.*, 2017, 417, p. 63-64.

Les ruptures techniques du montage différentiel et de la thermopile

Le montage différentiel. L'utilisation d'un thermocouple permettait de suivre la température d'un échantillon mais pas vraiment de mesurer la chaleur qu'il dégageait ou absorbait. L'invention du montage différentiel par Roberts-Austen a changé la donne. Ce montage utilise deux cellules calorimétriques (l'une servant à l'expérience, l'autre, remplie de matériau inerte, servant de référence) situées dans un même environnement et dont les signaux sont soustraits l'un de l'autre en permanence. Ceci permet d'éliminer tous les effets parasites qui proviennent de l'environnement (variations de température, courants d'air...) car ils ont le

même effet sur les deux cellules. Le signal résultant devient significatif et utile. Les premiers calorimètres construits sur ce principe ont été utilisés pour la mesure de la radioactivité : d'abord par Curie et Laborde (1903), puis par Rutherford et Barnes (1904), Angström (1905) et Duane (1909) qui le complétèrent par une compensation de puissance (par effet Joule) permettant d'annuler les différences de température entre les deux cellules.

La thermopile de Tian. Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Marseille, Albert Tian imagina et construisit, en 1923, en associant une cinquantaine de thermocouples dans une « thermopile », le premier véritable calorimètre à **fluxmètre thermique** : la chaleur s'y écoule par conduction à travers une batterie de thermocouples dont on peut dire qu'ils sont disposés « thermiquement en parallèle » (ce qui assure un très bon écoulement) et « électriquement en série » (ce qui permet d'additionner leurs forces électromotrices et d'obtenir un signal électrique facilement enregistrable).

Amélioré par Edouard Calvet (étudiant puis successeur d'Albert Tian à la chaire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Marseille) par un montage différentiel (1947), le microcalorimètre Tian-Calvet (*figure 3*) est apprécié pour sa sensibilité, sa stabilité, son large domaine de température (77 à 1500 K) et sa grande souplesse d'utilisation, aussi bien en système fermé qu'en système ouvert.



Figure 3 : Calorimètre à fluxmètre thermique du type Tian-Calvet (1965). Cette maquette ouverte laisse voir, sous le cône équirépartiteur de température (1), le cylindre central (2) du thermostat dont on voit deux des quatre thermopiles (3 et 4) qui possèdent environ un millier de jonctions chromel-alumel chacune.

Photo © Jean Rouquerol

▲ -- La calorimétrie aujourd'hui

Les ruptures et inventions évoquées apportent les bases d'une classification des différents calorimètres, d'autant plus nécessaire que plus d'une centaine ont été imaginés et construits pour saisir cette grandeur évanescence qu'est la chaleur. On distingue en effet deux grandes catégories symétriques :

A/ Celle où on essaye de *retenir l'énergie thermique* dans la « cellule calorimétrique » qui contient le système étudié et qui, du coup, va s'échauffer (si le système étudié dégage de la chaleur) ou se refroidir (si le système absorbe de la chaleur) : cette catégorie contient les familles des **calorimètres adiabatiques** (surtout utilisés pour des mesures de capacité calorifique) et des **calorimètres semi-adiabatiques** (très utilisés pour étudier des phénomènes courts : mélanges ou réactions en solution, combustions...). Toutes deux mesurent la chaleur par la *variation de température* qui en résulte

B/ Celle où au contraire *on laisse la chaleur quitter ou rejoindre librement* le système étudié tout en la mesurant au passage. Cette catégorie contient la famille des **calorimètres à fluxmètre thermique** (la chaleur est alors mesurée un peu comme on le fait avec un ampèremètre pour le courant électrique) mais aussi les **calorimètres à changement de phase** qui utilisent une substance thermiquement connectée au système étudié, dont on mesure une variation de masse, de longueur ou de volume.

Nous sommes donc arrivés à quatre familles bien distinctes. Nous devons toutefois en ajouter une *qui n'est pas vraiment séparée des précédentes* : c'est celle où l'énergie thermique produite ou absorbée est immédiatement compensée *in situ*, au niveau même de l'échantillon, en sorte qu'elle n'en change

pas la température et qu'elle ne s'écoule pas non plus : c'est la famille des **calorimètres à compensation de puissance**, qui peut exister seule, mais est souvent associée à l'une des quatre familles précédentes.

Soulignons qu'aujourd'hui 80% des calorimètres utilisés dans le monde pour des applications très variées sont des calorimètres différentiels à fluxmètre thermique du type Tian-Calvet (exemple *figure 4*).

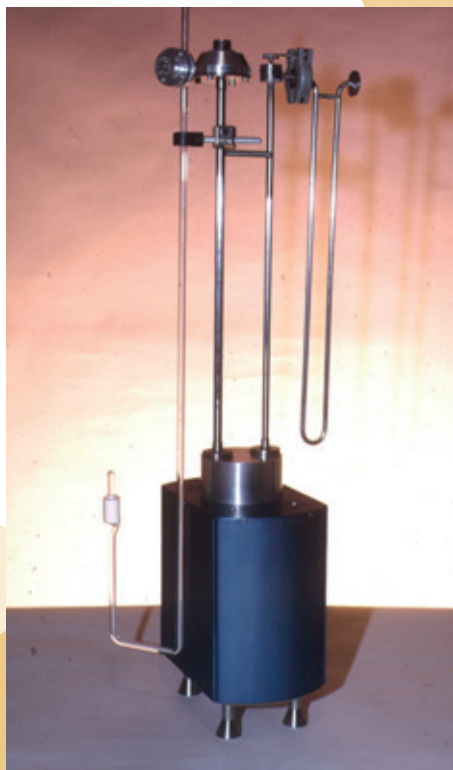


Figure 4 : Microcalorimètre Tian-Calvet (1972) à 4000 thermocouples construit à Marseille pour les mesures d'adsorption gazeuse à 77 et 87 K.

Photo © Jean Rouquerol

LIGNÉE TECHNIQUE* OU L'ÉVOLUTION D'UN INSTRUMENT

*Définition d'une lignée technique :
« [...] les objets évoluent selon des « lignées », c'est à dire des ensembles regroupant les objets de même type, ayant même fonction et même principe de fonctionnement ».

Bruno JACOMY

Cette plaquette s'inscrit dans un projet d'inventaire et de valorisation du patrimoine scientifique, technique et contemporain d'Aix-Marseille Université.

Contact :

Culture et Patrimoine Scientifique
Direction de la Recherche et de la Valorisation

3 place Victor Hugo
13003 Marseille
corine.levy-battesti@univ-amu.fr
+33(0)4 13 94 97 29

Rejoignez le réseau !
Join the network



www.univ-amu.fr

Cette plaquette a été réalisée en partenariat avec le Laboratoire Matériaux
Divisés, Interfaces, Réactivité, Electrochimie (MADIREL)



Auteur : **Jean Rouquierol**, directeur de recherche émérite CNRS au laboratoire MADIREL et ancien directeur du Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS à Marseille.

Sur une idée de **Corine Lévy Battesti**, ingénieur d'étude, chargée de l'inventaire des instruments scientifiques d'Aix-Marseille Université.

Avec la participation scientifique de **Isabelle Beurroies** enseignant-chercheur au laboratoire MADIREL.