

Détermination des capacités thermiques en fonction de la température par calorimétrie de chute

Determination of specific heat as function of temperature by drop calorimetry

Bernard LEGENDRE¹, Danièle de GIROLAMO¹, Pierre LE PARLOUËR² et Bruno HAY³

¹ Laboratoire de chimie physique minérale et bioinorganique (LCPMB), EA 401, Faculté de Pharmacie, Rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France, bernard.legendre@cep.u-psud.fr.

² Thermal Consulting, 35 Chemin de Crépieux, BP 142, 69643 Caluire Cedex, France, leparlouer@thermalconsulting.com.

³ Laboratoire national de métrologie et d'essais, 29 Avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes, France, bruno.hay@lne.fr.

Résumé

Le LNE dispose d'une installation de mesure de capacité thermique massique basée sur le principe de la calorimétrie de chute. Cet équipement est destiné à l'étalonnage en enthalpie et en capacité thermique de matériaux de référence. De nombreuses précautions doivent être prises afin de réaliser ce type de mesure avec une faible incertitude. Le laboratoire LCPMB de Châtenay-Malabry présente dans ce document les procédures et conditions expérimentales qu'il applique dans le cadre de ces travaux de recherches pour une détermination précise des fonctions enthalpie et capacité thermique.

MOTS CLÉS : CALORIMÉTRIE DE CHUTE, CAPACITÉ THERMIQUE MASSIQUE, ENTHALPIE, ÉTAÏN.

Abstract

The LNE has developed a bench for specific heat measurement based on the principle of the drop calorimetry. This set-up is intended for the calibration of reference materials for enthalpy and specific heat measurement. Many cautions must be taken in order to carry out this kind of measurement with a small uncertainty. The LCPMB Laboratory of Châtenay-Malabry presents in this document the procedures and experimental conditions which it applies within the framework of these research tasks for an accurate determination of the enthalpy and specific heat functions.

KEY WORDS: DROP CALORIMETRY, SPECIFIC HEAT, ENTHALPY, TIN.

1. Introduction

Les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie sont des méthodes d'essai souvent mises en œuvre dans les laboratoires d'analyse physico-chimique à des fins de recherche ou de contrôle qualité. Les équipements utilisés, tels que les calorimètres ou les DSC (*Differential Scanning Calorimeter*), doivent être étalonnés en température et en énergie avec des matériaux de référence. Pour répondre à ces besoins en raccordement métrologique, le LNE s'est engagé dans le développement d'un moyen de référence en calorimétrie permettant d'étalonner des matériaux de référence (indium, étain, aluminium...) en capacité thermique massique ou en enthalpie de fusion sur la plage de température [23 °C, 1 000 °C].

La capacité thermique massique à pression constante, c_p , est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, car elle permet d'avoir accès aux variations d'enthalpies en fonction de la température pour une phase donnée. Elle s'exprime en joule par kelvin et par kilogramme ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$) ou éventuellement en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ (capacité thermique molaire), à condition d'avoir défini la mole.

Elle est définie par l'expression suivante (où H est la fonction enthalpie) :

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

Une collaboration a été mise en place avec le laboratoire LCPMB de Châtenay-Malabry sur ce sujet, d'une part pour choisir la méthode calorimétrique idoine et d'autre part pour définir les meilleures conditions (expérimentales et matériels) pour la détermination des fonctions enthalpie et capacité thermique. Ce laboratoire a notamment une longue expérience sur la mesure des enthalpies de formation et des capacités thermiques d'alliages métalliques à haute température [1-3].

Une étude bibliographique [4] relative aux matériaux de référence et aux techniques calorimétriques utilisées pour la détermination des enthalpies de fusion et des capacités thermiques massiques, a été réalisée.

La calorimétrie de chute apparaît comme la méthode permettant de déterminer ces fonctions à haute température avec la plus faible incertitude. L'approche retenue, sur la base de cette étude et de divers échanges d'expériences, est de modifier un calorimètre à flux commercialisé (Calorimètre Calvet HT1000 de marque Sétaram) afin d'obtenir des incertitudes de mesure compatibles avec l'étalonnage de matériaux de référence.

La présente publication décrit les moyens matériels, les conditions expérimentales ainsi que les procédures d'étalonnage et d'essais appliquées par le LCPMB pour réaliser des mesures de capacités thermiques massiques avec ce type de calorimètre.

2. Description du calorimètre à flux

Cet appareil est essentiellement constitué de deux cellules de mesure situées symétriquement dans un bloc calorimétrique (voir figure 1), d'un four et d'un dispositif d'introduction des éprouvettes.

Deux capteurs fluxmétriques, composés d'un ensemble de thermocouples de type S (platine/platine rhodié 10 %) montés en série (thermopile), entourent les cellules de mesure et les relient thermiquement au bloc calorimétrique. L'ensemble est placé dans un four fonctionnant entre 20 °C et 1 000 °C.

Un dispositif de manipulation permet d'introduire les éprouvettes dans les cellules de mesure sous atmosphère neutre de façon à éviter toute dégradation ou oxydation de l'éprouvette à haute température.

Lorsqu'une éprouvette, située dans l'une des cellules de mesure, se transforme (fusion), s'échauffe ou se refroidit, elle échange de la chaleur (absorbée ou dégagée) avec le bloc calorimétrique qui l'entoure *via* les capteurs fluxmétriques. Le signal électrique délivré par ces capteurs est proportionnel aux flux thermiques échangés par conduction entre les cellules et le bloc calorimétrique. L'intégrale de ce signal en fonction du temps est égale, à

la sensibilité du fluxmètre près, à l'énergie dégagée ou absorbée dans la cellule de mesure.

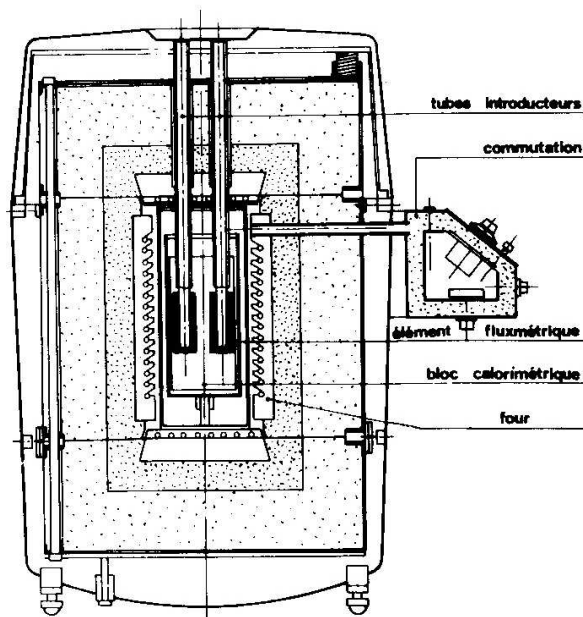


Fig. 1. – Calorimètre à flux type « Calvet ».

3. Les méthodes de mesure

La détermination de la capacité thermique massique à pression constante à l'aide d'un calorimètre à flux peut être réalisée par différentes méthodes :

- Méthode à programmation de température continue ;
- Méthode à programmation incrémentale de température (par palier) ;
- Méthode par chute.

3.1. Méthode à programmation de température continue

Cette méthode nécessite trois essais successifs réalisés dans des conditions expérimentales identiques :

- Un premier essai, appelé usuellement « blanc », est réalisé entre deux températures T_1 et T_2 avec des creusets vides qui seront utilisés au cours des deux essais suivants. Les températures T_1 et T_2 encadrent le domaine de températures sur lequel la capacité thermique massique doit être caractérisée. Un palier d'une heure au minimum est d'abord réalisé (le calorimètre étant déjà en équilibre thermique à la température T_1 depuis cinq ou six heures), puis une montée en température entre T_1 et T_2 est réalisée avec une vitesse constante de $0,01 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ou $0,02 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. L'essai s'achève par un palier d'une heure à la température T_2 .
- Un deuxième essai consiste à appliquer le même traitement thermique, avec les mêmes creusets que précédemment en plaçant dans l'un d'eux un matériau de référence dont la capacité thermique massique est parfaitement connue et qui ne présente pas de

changement de phase ou de transition entre les températures T_1 et T_2 .

- Le troisième essai est réalisé avec le matériau à caractériser dans les mêmes conditions que ci-dessus. La masse de ce produit doit être du même ordre de grandeur que celle du matériau de référence.

La figure 2 présente schématiquement les courbes (thermogrammes) obtenues par méthode à programmation de température continue.

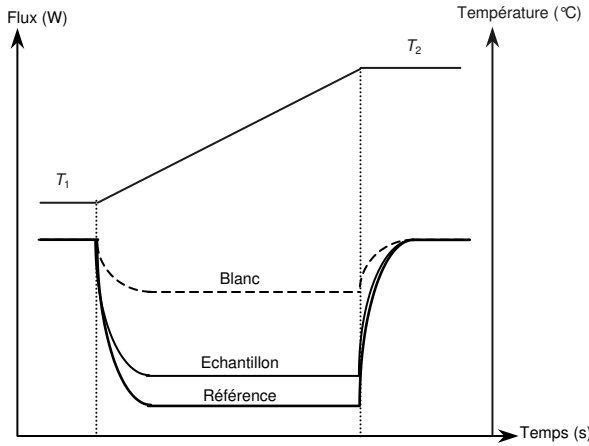


Fig. 2. – Thermogrammes obtenus par « méthode continue ».

La capacité thermique massique est alors déterminée à une température T à l'aide de l'expression suivante :

$$c_{pe}(T) = \frac{\Phi_e - \Phi_b}{\Phi_r - \Phi_b} \cdot \frac{m_r}{m_e} \cdot c_{pr}(T) \quad (2)$$

avec :

- m_e = masse de l'échantillon (kg) ;
- m_r = masse du matériau de référence (kg) ;
- Φ_b = flux mesuré lors de l'essai sans échantillon (W) ;
- Φ_r = flux mesuré lors de l'essai avec le matériau de référence (W) ;
- Φ_e = flux mesuré lors de l'essai avec l'échantillon (W) ;
- $c_{pr}(T)$ = capacité thermique du matériau de référence ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$) ;
- $c_{pe}(T)$ = capacité thermique de l'échantillon ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$).

Cette méthode, bien adaptée pour les appareils rapides de type DSC (*Differential Scanning Calorimeter*), l'est beaucoup moins pour le calorimètre HT1000 qui présente une forte inertie thermique. En effet, les vitesses de montée en température doivent être très faibles et les paliers de stabilisation initiaux et finaux doivent être suffisamment longs afin d'assurer une bonne homogénéité de température au sein du calorimètre, ce qui implique une durée d'expérience très longue.

Par exemple, la mesure de la capacité thermique massique de l'étain entre 25 °C et 232 °C (température de

fusion) nécessite quatorze jours pour chacun des trois essais, ce qui entraîne une quantité de points de mesures très importante. Par ailleurs, si un incident intervient au cours d'une des trois expériences (coupure de courant, changement de la bouteille de gaz...), celle-ci devra être refaite. Cette méthode pourrait néanmoins être retenue pour explorer de faibles domaines de températures.

3.2. Méthode à programmation incrémentale de température

Cette méthode consiste à parcourir le domaine de températures compris entre T_1 et T_2 par des incréments de température de quelques degrés (10 °C ou 20 °C maximum) en réalisant une succession de paliers et de montées en température (voir figure 3). Elle nécessite la réalisation de trois essais successifs :

- le premier avec deux cellules vides sans échantillon ;
- le second avec un matériau de référence ;
- le troisième avec l'éprouvette à caractériser.

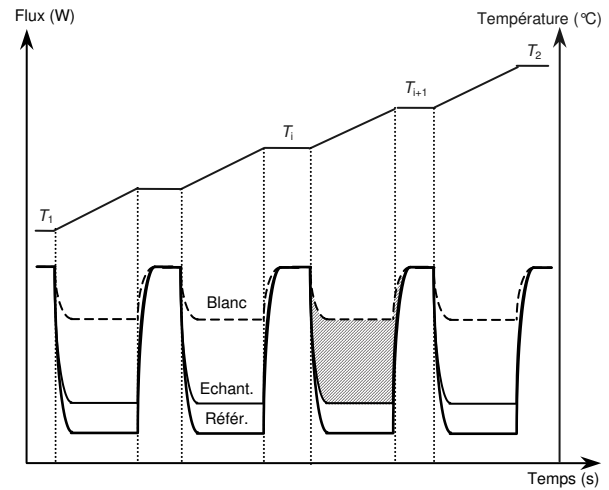


Fig. 3. – Thermogrammes obtenus par la méthode par paliers.

Pour un incrément de température donné, l'aire sous la courbe correspond à l'énergie absorbée par l'éprouvette pour passer de la température T_i à la température T_{i+1} . La capacité thermique massique moyenne à la température moyenne $\bar{T} = (T_i + T_{i+1})/2$ est donnée par la formule suivante :

$$\overline{c_{pe}(\bar{T})} = \frac{\int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_e dT - \int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_b dT}{\int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_r dT - \int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_b dT} \cdot \frac{m_r}{m_e} \cdot c_{pr}(\bar{T}) \quad (3)$$

La méthode incrémentale étant encore plus « consommatrice » de temps que la méthode continue, elle ne peut s'appliquer que sur de faibles domaines de températures. En revanche, elle présente l'avantage de permettre de réaliser des mesures d'énergie entre deux états d'équilibre thermique (avant et après chaque incrément de température), ce qui conduit généralement à de plus faibles incertitudes de mesure. Pour cela, il est

nécessaire de déterminer précisément les températures T_i et T_{i+1} . La capacité thermique massique déterminée par cette méthode étant une valeur moyenne sur le domaine $[T_i - T_{i+1}]$, il est recommandé d'utiliser des incréments de température de quelques degrés.

3.3. Calorimétrie de chute

Cette méthode consiste à maintenir une éprouvette de masse m_e à une température constante T_0 (en général 25 °C) et à la faire chuter dans le calorimètre réglé à une température T supérieure à T_0 . L'énergie absorbée par l'éprouvette durant son réchauffement dans le calorimètre est mesurée par les capteurs fluxmétriques. La fonction enthalpie entre deux températures T_0 et T est obtenue par intégration du signal délivré par le calorimètre sur toute la durée du refroidissement (voir figure 4).

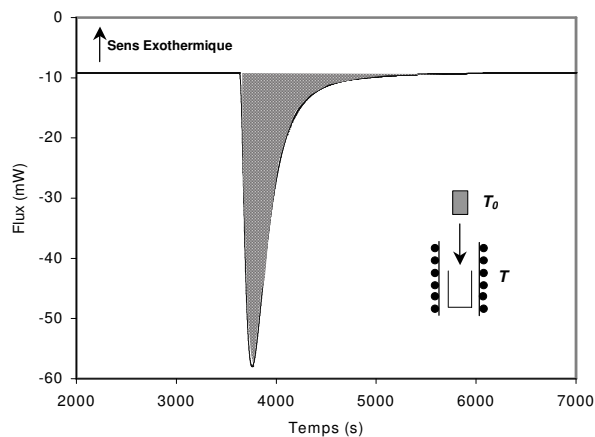


Fig. 4. – Courbe obtenue par « calorimétrie à chute ».

Ces mesures sont répétées pour différentes températures T de façon à obtenir la fonction $\Delta H = f(T)$ entre 298,15 K et T . Cette fonction polynomiale peut se présenter de différentes façons ; nous retiendrons la formulation proposée par SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) :

$$H(T) = a - c \cdot T - \sum (n-1) \cdot d \cdot T^n . \quad (4)$$

La dérivée de cette fonction par rapport à T permet de déterminer la fonction $c_p = f(T)$:

$$c_p(T) = -c - \sum n \cdot (n-1) \cdot d \cdot T^{n-1} . \quad (5)$$

Ce qui permet d'exprimer la fonction de Gibbs $G = f(T)$ sous la forme [5] :

$$G(T) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + \sum d \cdot T^n . \quad (6)$$

Au cas où un changement de phase se produit, s'il s'agit d'une transition d'ordre 1 au sens d'Erhenfest, c'est-à-dire qui présente une discontinuité de la fonction H , il faudra déterminer cette fonction dans chaque domaine de température. A la température de transition, la différence des fonctions H entre chaque phase permet de connaître l'enthalpie de changement de phase, appelée aussi

« chaleur latente » ; cela s'applique aux fusions et au phénomène d'allotropie.

En ce qui concerne les transitions du deuxième ordre, sans discontinuité de la fonction H mais de sa dérivée par rapport à T (c_p), il sera possible de mesurer les variations d'enthalpie jusqu'à la fin de la transition, cela peut s'appliquer pour la transition β/β' des laitons (CuZn) ou pour des transitions de type ferroalliage magnétique (Fe, Ni...).

Les conditions de mise en œuvre de cette technique sont développées dans la partie 4.

4. Conditions matérielles de mise en œuvre de la méthode de calorimétrie à chute

Trois éléments doivent être particulièrement étudiés : l'introducteur, le montage calorimétrique, le vide et le balayage de gaz.

4.1. L'introducteur

L'introducteur est un sas qui permet de mettre en communication le matériau à faire chuter et le montage calorimétrique. Cet élément doit être thermostaté à l'aide d'un dispositif de circulation d'eau et sa température doit être mesurée avec une résolution de 0,01 °C.

L'intérieur de l'introducteur doit être soumis au même balayage de gaz que celui qui circule dans le montage calorimétrique. La chute de l'éprouvette ne sera réalisée qu'après un temps de balayage suffisamment long, afin que la totalité de l'air qui a pénétré dans l'introducteur lors de son chargement soit chassé et remplacé par le gaz neutre.

Plusieurs types d'introducteurs ont été utilisés avec ce type de calorimètre dont un fabriqué et commercialisé par Sétaram, un mis au point au laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Grenoble (LTPCM-ENSEEG) par le Professeur C. Colinet et modifié par le LCPMB, et un montage mis au point au LCPMB.

4.2. Le montage calorimétrique

Le terme « montage calorimétrique » désigne l'ensemble des pièces introduites dans le calorimètre et qui vont contenir les matériaux étudiés. L'utilisation des éléments suivants est préconisée pour les mesures réalisées sur la gamme de température comprise entre 25 °C et 1 000 °C : une gaine externe, un tube externe en quartz et un tube guide.

4.2.1. La gaine externe

Cette pièce est un tube d'alumine qui va du haut de la cellule de mesure à la sortie du calorimètre. Cette pièce est fournie par le constructeur (Sétaram).

4.2.2. Le tube externe en quartz et les creusets

Le terme quartz utilisé par les verriers désigne en fait un produit constitué uniquement de silice vitreuse. Ce tube, qui relie l'introducteur à la cellule de mesure, est positionné à l'intérieur du tube d'alumine. L'avantage du quartz réside dans le fait que ce matériau est étanche et est particulièrement bien adapté à la tenue au vide alors que l'alumine est légèrement poreuse.

Par contre, au-delà de 600 °C, les défauts de la silice vitreuse peuvent générer des variations d'énergie non négligeables dues aux échanges par rayonnement.

Pour remédier à cela, un creuset d'alumine à fond rond (hauteur de 100 mm, diamètre extérieur de 12,2 mm, diamètre intérieur de 9,20 mm) est placé à l'intérieur du tube de quartz. Avant toute mesure, les creusets neufs subissent un traitement thermique consistant à les chauffer au minimum 24 heures à 1 000 °C. Par la suite, ces creusets sont conservés dans une étuve à une température supérieure à 110 °C.

Dans le cas des étalonnages en température, des creusets de quartz (de diamètre inférieur à 9 mm), placés à l'intérieur du tube en alumine, peuvent être utilisés. Ce dispositif permet de récupérer facilement les matériaux utilisés lors de l'étalonnage en température.

Avant d'être introduites dans le calorimètre les pièces en quartz doivent être nettoyées avec de l'eau distillée, et rincées avec de l'éthanol 96GL. Elles sont ensuite placées au minimum 24 heures dans une étuve à 110 °C.

4.2.3. Le tube guide

Il s'agit d'une pièce métallique en acier inoxydable dont le haut est en forme d'entonnoir et dont le bas entre à l'intérieur du creuset d'alumine sur une longueur d'environ 1 cm. Ce tube permet de guider l'éprouvette de l'introducteur vers le centre du creuset au cours de la chute. Il sert également de piège pour d'éventuelles traces d'oxygène. Il doit être nettoyé après chaque expérience.

4.3. Le contrôle de l'atmosphère d'essai

4.3.1. Le vide

Un groupe de pompage pouvant atteindre un vide secondaire (10^{-6} mbar) doit être relié au montage calorimétrique. Il est important de s'assurer que les vibrations engendrées par cette pompe ne se transmettent pas au calorimètre, et qu'elle n'induit pas de parasites électriques susceptibles de perturber le signal calorimétrique. Le groupe de pompage sera relié au montage calorimétrique par des raccords à vide métalliques qui devront être dégazés avant toute utilisation.

4.3.2. Le gaz de balayage

Le choix du gaz dépend de la gamme de température explorée. L'argon de type U est bien adapté pour des températures comprises entre 25 °C et 700 °C, au-delà de cette température ou pour des produits particulièrement sensibles à l'oxygène (comme l'aluminium), un gaz de

qualité ultra pure est recommandé. Même avec une très bonne qualité de gaz, des cartouches de purification placées à la sortie de la bouteille de gaz sont préconisées pour piéger les traces d'oxygène. Les tuyaux d'arrivée de gaz devront être en acier inoxydable ou en cuivre, ils devront être relativement souples et arriver à une hauteur supérieure à l'introducteur de façon à obtenir une légère surpression au niveau de l'introducteur.

Un bulleur à double flacon contenant un produit visqueux (glycol) doit être installé en sortie de l'introducteur, afin d'éviter une introduction d'air par la sortie et de permettre de contrôler le débit de gaz de sortie. Celui-ci devra être suffisamment faible afin d'éviter de générer des perturbations dans les cellules.

5. Mise en œuvre de la méthode à chute

5.1. Etalonnage en température

Le domaine de fonctionnement du calorimètre étant très étendu (de la température ambiante à 1 000 °C), il est préférable de réaliser l'étalonnage en trois zones de températures qui se recouvrent : la première de la température ambiante jusqu'à 350 °C, la deuxième de 300 °C à 680 °C et la troisième de 600 °C à 1 000 °C.

L'étalonnage du calorimètre en température est réalisé à l'aide de matériaux dont la température de fusion est utilisée comme repère thermométrique. Le matériau est placé dans un creuset de silice, lui-même situé dans un tube d'alumine. La quantité de métal utilisée pour cette opération est de l'ordre du gramme. La hauteur de produit dans le creuset ne doit pas dépasser 1,5 cm.

Les matériaux utilisés sont les métaux définissant les points fixes primaires [6] ou secondaires [7] de l'Échelle internationale de température (EIT-90). Ils doivent présenter une pureté d'au moins 5N (99,999 %) et être exempts d'oxydes ou de sulfures. Les matériaux étalons préconisés sont l'indium, l'étain et le plomb pour la première zone ; le plomb, le zinc et l'antimoine pour la deuxième zone ; l'antimoine et l'argent pour la troisième zone. L'aluminium peut également être utilisé en remplaçant les creusets en silice par des creusets en alumine.

Compte tenu du faible nombre de points fixes de température disponibles au-delà de 600 °C, il est proposé d'utiliser un alliage de composition eutectique Ag-Cu (39,9 % d'argent et 60,1 % de cuivre) dont la température de fusion (égale à 779,8 °C), obtenue expérimentalement et optimisée par la méthode CALPHAD (*Calculation of phase diagram*) [8], est extraite de la base de données SSOL de SGTE (*Scientific Group ThermoData Europe*).

Pour chaque matériau, les températures de fusion sont mesurées pour différentes vitesses de chauffe, $\beta = 0,01$ K/min, $\beta = 0,02$ K/min et $\beta = 0,05$ K/min. Neuf mesures de température de fusion sont ainsi réalisées dans chaque zone de températures.

Des expressions polynomiales (7), donnant la correction de température à appliquer en fonction de la vitesse de chauffe β et de la température T , sont déterminées pour chacune des zones à partir de ces mesures.

$$\begin{aligned} C &= b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot \beta \\ C &= b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot \beta + b_3 \cdot \beta^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Le polynôme retenu est celui qui donne les valeurs de température corrigées les plus proches de celles des points fixes de température utilisés.

5.2. Etalonnage en énergie

Lorsqu'une éprouvette chute dans le calorimètre, celui-ci délivre un signal électrique proportionnel au flux thermique échangé entre l'éprouvette et la cellule de mesure. Le facteur de proportionnalité, appelé aussi « constante d'étalonnage » ou « sensibilité », exprimé usuellement en $\mu\text{V}/\text{mW}$, doit être déterminé en fonction de la température par un étalonnage en énergie du calorimètre.

La méthode d'étalonnage en énergie la plus communément utilisée consiste à mesurer l'aire S sous la courbe délivrée par le calorimètre lorsqu'un matériau de référence passe de la température de l'introducteur à celle de la cellule, puis à comparer le résultat obtenu avec la valeur de référence ΔH_r .

La sensibilité du calorimètre à une température T est alors donnée par l'expression (8) :

$$k(T) = \frac{\Delta H_r}{S} \quad (8)$$

Le matériau utilisé est de l'alumine alpha appelé saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ certifiée par le NIST (*National Institute of Standards and Technology*) avec une incertitude de 0,1 % entre 70 K et 1 173 K. Les valeurs indiquées dans le certificat d'étalonnage délivré par le NIST sont exprimées en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il faut donc rapporter ces valeurs au nombre de moles qui « chute », soit $n = m/M$, m est la masse pesée et M la masse molaire en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$k(T) = \frac{m}{M} \cdot \frac{\Delta H_r}{S} \quad (9)$$

La variation d'enthalpie $[H_T - H_{298}]$ donnée dans le certificat doit être corrigée de deux termes comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= [H_T - H_{298}] + C_p^T [T_m - T_i] \\ &+ C_p^{298} [298,15 - T_i] \end{aligned} \quad (10)$$

avec :

T_m : température de la cellule (en K) ;

T_t : température de la table la plus proche de T_m (en K) ;

T_i : température de l'introducteur (en K) ;

C_p^T : capacité thermique de Al_2O_3 à T_i (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

C_p^{298} : capacité thermique de Al_2O_3 à T_i (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

H_T : variation d'enthalpie en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 0 K et T (K) ;

H_{298} : variation d'enthalpie en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 0 K et 298 K.

Appliquons l'expression (10) dans le cas d'une mesure réalisée pour des températures de l'introducteur T_i et de la cellule T_m respectivement de 297,35 K et de 520,76 K. La température la plus proche de T_m trouvée dans le certificat est $T_t = 520$ K. Les termes H_T à 520 K et H_{298} sont égaux à 31 303 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 10 020 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. La capacité thermique molaire de l' Al_2O_3 à 520 K est 107,64 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le second terme de l'expression (10) s'écrit donc : $0,76 \cdot 107,64 = 81,8$ J.

Le troisième terme, correspondant à la correction due à l'écart de température entre 298,15 K et la température de l'introducteur, est $0,8 \cdot 79,01 = 63,21$ J (la capacité thermique molaire de l' Al_2O_3 à 298,15 K étant de 79,01 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Le facteur k a été déterminé à 520 K en réalisant une série de 10 mesures de variation d'enthalpie entre 298,15 K et 520 K avec de l'alumine alpha.

La valeur moyenne de k , ainsi obtenue, est de $4,85 \cdot 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\mu\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ avec un écart type de $3,97 \cdot 10^{-6}$. La masse des éprouvettes d'alumine alpha était de l'ordre de 20 mg à 30 mg, mesurée avec une résolution de 0,01 mg.

5.3. Procédures d'essais

Le tube externe en quartz est raccordé à l'introducteur sans être descendu dans le four. Un vide d'environ 10^{-4} mbar est réalisé à l'intérieur du tube à l'aide du groupe de pompage. Un gaz neutre est ensuite introduit lentement (cette opération prend quatre à cinq minutes) et le balayage de gaz est maintenu pendant dix à douze minutes, puis le vide est réalisé de nouveau. Cette opération est réalisée trois ou quatre fois, puis le tube est rempli de gaz et descendu très lentement dans le four.

Préalablement à une série de mesures, il est nécessaire de réaliser un « essai à blanc », c'est-à-dire sans éprouvette dans l'introducteur. Dans ce cas, il faut ouvrir puis refermer l'introducteur (pour simuler la mise en place d'une éprouvette dans l'introducteur), effectuer un balayage de gaz pendant environ 10 min, vérifier qu'il n'y a pas de variation notable de la ligne de base, puis manipuler le dispositif de libération de l'éprouvette (pour simuler la chute d'une éprouvette). Il faut alors attendre environ trente minutes avant de charger l'introducteur avec une éprouvette. Le protocole est ensuite le même : introduction, attente pendant 10 min avec un balayage de gaz et vérification de la ligne de base, puis chute de l'éprouvette dans le calorimètre.

Ces opérations doivent être réalisées au moins dix fois pour une même température T_m afin de pouvoir déterminer une valeur moyenne de ΔH avec une faible incertitude. La série de mesure est généralement réalisée en alternant les chutes du matériau de référence et du matériau à caractériser. Les variations d'enthalpie sont déterminées pour chaque chute du matériau à caractériser en calculant la valeur de la constante k à partir de la chute du matériau

de référence précédente ou suivante. Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir de l'influence des variations de la constante k en fonction du remplissage de la cellule de mesure.

Il faut cependant être vigilant sur le volume occupé dans la cellule par les éprouvettes, et il est recommandé de vider la cellule tous les trois ou quatre jours.

A l'issue d'une série de mesures, la température d'essai est augmentée de 10 K au maximum, voire 5 K si un changement de phase est susceptible de se produire.

La température T_i de l'introducteur doit être stable avant de réaliser chaque chute. En effet, une erreur de 0,1 °C sur la mesure de la température de l'introducteur induit une erreur de 8 J sur la mesure de ΔH ; de même une erreur de 0,1 °C sur la mesure de la température du calorimètre à 247 °C induit une erreur de 11 J. C'est pourquoi il est indispensable de vérifier la stabilité thermique du calorimètre après chaque changement de température. Il est également nécessaire d'attendre environ une heure après la chute d'une éprouvette avant d'en introduire une nouvelle, afin que la ligne de base du signal calorimétrique soit parfaitement stable.

La mesure de variation d'enthalpie par calorimétrie à chute est d'autant moins sensible aux erreurs sur les mesures de T_m et T_i que l'écart entre ces deux températures est important.

Détermination de la capacité thermique massique

Les mesures de variation d'enthalpie, entre 298,15 K et T , permettent de définir deux fonctions $\Delta H_{298,15}^T = f(T)$, l'une pour la phase solide et l'autre pour la phase liquide. Elles sont représentées par un polynôme dont la dérivée donnera la capacité thermique massique.

Détermination de l'enthalpie de fusion

Les variations d'enthalpie à la température de fusion pour les phases solides et liquides sont calculées à l'aide des deux fonctions $\Delta H_{298,15}^T$ définies précédemment. La différence entre ces deux valeurs correspond à l'enthalpie de fusion du matériau étudié.

5.4. Application au cas de l'étain

Cette procédure d'essai a été appliquée à l'étude de la capacité thermique de l'étain. Des mesures ont été réalisées à quinze températures différentes comprises entre 298,15 K et 521,84 K.

Les résultats de mesure sont présentés dans le tableau 1. Ils sont comparés aux données issues des tables de données thermodynamiques de Barin [9] et de SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) relatives aux capacités thermiques, aux fonctions enthalpie et enthalpie libre. Les écarts relatifs entre les mesures présentées dans ce document et celles tirées des travaux de SGTE et Barin sont compris entre 0,1 % et 4,7 %.

Tableau 1
Mesure de l'enthalpie de l'étain.

T (K)	$\Delta H_{298,15}^T$ (J.mol ⁻¹)		
	ce travail	Barin	SGTE
298,15	0,00	0,00	0,00
370,45	1970,13	1 999,67	2 006,24
380,47	2 281,60	2 284,34	2 291,43
395,63	2 650,92	2 718,48	2 726,14
420,29	3 307,85	3 438,41	3 447,70
430,75	3 581,40	3 726,14	3 736,16
440,89	3 930,21	4 024,35	4 035,30
451,09	4 160,76	4 342,06	4 354,21
461,25	4 519,04	4 647,38	4 661,09
471,35	4 907,07	4 949,31	4 964,84
481,51	5 200,54	5 256,55	5 274,44
491,57	5 420,49	5 562,62	5 583,34
501,83	5 746,66	5 876,66	5 900,89
511,83	13 278,55	13 202,18	13 394,73
521,84	13 695,97	13 498,16	13 688,16

L'enthalpie de fusion de l'étain a également été calculée à 505,08 K à partir des deux dernières valeurs d'enthalpie mesurées pour la phase solide et des deux premières pour la phase liquide. La valeur obtenue est de 7 147,26 J.mol⁻¹, à comparer avec celles proposées par SGTE et Barin, respectivement 7 193,90 J.mol⁻¹ et 7 029,12 J.mol⁻¹, ce qui représente un écart relatif de 0,7 % et 1,7 %.

Remarque : L'information sur l'incertitude de mesure manque actuellement pour interpréter complètement les résultats de mesure annoncés dans cet article. Le LNE, qui modifie actuellement un calorimètre similaire à celui du LCPMB pour en faire un moyen métrologique de référence, estimera ensuite les incertitudes de mesure de capacité thermique massique et d'enthalpie de fusion obtenues avec cet équipement.

6. Conclusion

Pour pouvoir effectuer des mesures fiables d'enthalpie par calorimétrie à chute, il faut respecter les points suivants :

- Étalonner le calorimètre en température ;
- Peser des éprouvettes d'environ 50 mg avec une résolution de 0,01 mg ;
- Mettre l'installation sous vide à chaque mise en place des tubes ;
- Maintenir un balayage de gaz de haute pureté durant les mesures ;

- Attendre au minimum 10 min entre le positionnement de l'éprouvette dans l'introducteur et sa chute ;
- S'assurer de la stabilité en température du calorimètre avant de démarrer une expérience ;
- Réaliser chaque jour un essai à blanc avant la première mesure pour vérifier la stabilité de la ligne de base ;
- Réaliser l'étalonnage en puissance du calorimètre à l'aide un matériau étalon après chaque mesure effectuée sur le matériau étudié ;
- Acquérir le signal du calorimètre pendant 60 min au minimum après la chute de l'éprouvette ;
- Mesurer la température de l'introducteur avec une résolution de 0,01 C ;
- Réaliser au minimum 30 mesures par température, ce qui représente cinq ou six jours de mesures environ ;
- Vider régulièrement (tous les trois ou quatre jours) le tube dans lequel chutent les éprouvettes. Inspecter et nettoyer si nécessaire le tube entonnoir ;
- Parcourir le domaine de température à étudier par incrément de 5 K.

Des mesures d'enthalpie ont été réalisées sur de l'étain de haute pureté (5N) en respectant ces recommandations. Les résultats obtenus sont cohérents avec les données issues des tables thermodynamiques de Barin et SGTE.

Références

- [1] MORGANT G., LEGENDRE B. et SOULEAU C., « Capacités calorifiques molaires des composés TlSe et Tl₂Se dans les états solides et liquides », *Ann. Chim. Fr.*, **7**, 1982, 301-308.
- [2] MORGANT G., SOULEAU C., LEGENDRE B. et BORDAS S., « Capacité calorifique molaire du composé Bi₄Te₆ dans les états solides et liquides », *Journal of Thermal Analysis*, **32**, 1987, 1201-1207.
- [3] LEGENDRE B., FEUTELAIS Y. et DIDRY J.R., « Capacité calorifique molaire du composé Sb₄₀₅Te₅₉₅ dans les états solides et liquides entre 298 K et 922 K », *Journal of Thermal Analysis*, **34**, 1998, 345-357.
- [4] LE PARLOUËR P. et LEGENDRE B., « Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques », *Revue française de métrologie*, **1**, 2005, 19-26.
- [5] DINSDALE A., "SGTE Data for pure elements", *NPL Report*, DMA(A) 195, 1989.
- [6] PRESTON-THOMAS H., "The International temperature scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia*, **27**, n° 1, 1990, 3-10.
- [7] BEDFORD R.E., BONNIER G., MAAS H. et PAVESE F., "Recommended values of temperature on the International temperature scale of 1990 for a selected set of secondary reference points", *Metrologia*, **33**, n° 2, 1996, 133-154.
- [8] KATTNER U.R., "The thermodynamic modelling of multicomponent phase equilibria", *JOM*, **49**, n° 12, 1997, 14-19.
- [9] BARIN I. et KNACKE, "Thermochemical properties of inorganic substances", *Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Verlag Stahleisen m.b.h. Düsseldorf*.