

DETERMINATION CALORIMETRIQUE DES ENTHALPIES DE FORMATION EN METALLURGIE

R. Castanet

CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET DE MICROCALORIMETRIE
DU C. N. R. S. 26, RUE DU 14^e R. I. A.,
F-13003, MARSEILLE, FRANCE

(Reçu le 25 juillet, 1989)

The calorimetric methods used for the measurement of the enthalpy of formation of metallic systems are described and discussed. Special attention is paid to direct reaction calorimetry, dissolution calorimetry, precipitation calorimetry, combustion calorimetry... and non-reacting calorimetry is considered as an additional method from this point of view. Emphasis is placed on their particular field of application. Some recent developments are given.

Pendant les dix dernières années, de nombreux articles de revues concernant les méthodes expérimentales en thermodynamique chimique ont été publiés, notamment par Komarek [1-6], Kubaschewski [7-10], Spencer [8], Navrotsky [9], Predel [11, 12], Bruzzone [13] et Hertz [14]. Cependant ceux qui traitent des méthodes calorimétriques en particulier sont rares ou concernent un domaine limité, tel que, par exemple, les problèmes géologiques [9]. Le but de cet article est donc de mettre l'accent sur les procédures expérimentales utilisées pour la détermination calorimétrique des enthalpies de formation en fonction des différents objectifs des expérimentateurs (mesure des enthalpies intégrales ou partielles de formation des alliages liquides ou solides, détermination des limites de phases...) et suivant les conditions expérimentales (tension de vapeur élevée de l'alliage ou de ses constituants, haute température, grande oxydabilité...).

Le but principal de l'étude thermodynamique de tout système est de déterminer l'énergie de Gibbs de formation en fonction de la composition et de la température avec une précision telle qu'il soit possible d'en déduire les grandeurs thermodynamiques intégrales et partielles (H , S , C_p , ...) pour toutes les phases en présence. On peut alors décrire le système dans son ensemble et résoudre de nombreux problèmes parmi lesquels certains problèmes industriels. Les grandeurs thermodynamiques de formation peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$G^e(x, T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + \dots$$

$$H(x, T) = a - cT - dT^2 + \dots$$

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest*

$$S^e(x, T) = -b - c - c \ln T - 2dT + \dots$$

$$C_p^e(x, T) = -c - 2dT + \dots$$

où a, b, c, d, \dots sont des fonctions du type:

$$a = x(1-x) \sum_i a_i x^i$$

dans le cas d'un système binaire. Ces coefficients n'ont évidemment pas de sens physique et doivent être utilisés seulement pour reproduire les résultats expérimentaux aussi fidèlement que possible.

La meilleure façon d'obtenir G en fonction de la température est de mesurer l'énergie de Gibbs de formation à une température donnée, $G^f(T_0)$, et l'enthalpie de formation en fonction de T , $H^f(T)$, dans le domaine de température $T_1 < T < T_2$ désiré.

Alors,

$$\begin{aligned} G^f(x, T) &= H^f(T_0) + \int_{T_0}^T C_p^e dT - T \left[S^f(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p^e}{T} dT \right] = \\ &= G^f(x, T_0) + \int_{T_0}^T C_p^e(x, T) dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^e(x, T)}{T} dT \end{aligned}$$

On peut constater que la partie calorimétrique est très importante. La détermination de $C_p^e(x, T)$ peut se faire de deux manières :

Par calorimétrie de réaction :
$$C_p^e = \frac{dH^f(T)}{dT}$$

Par enthalpimétrie :
$$C_p^e = C_p - \sum_i x_i C_p^0(i)$$

où $C_p^0(i)$ est la capacité calorifique du constituant i pur.

Calorimétrie de réaction directe (CRD)

Dans cette méthode, les deux constituants (ou plusieurs dans le cas de systèmes polyconstitués) réagissent ensemble pour donner l'alliage dans l'état d'équilibre désiré. C'est probablement la méthode la plus utilisée dans le monde. En effet :

— Elle peut être employée avec de nombreux types de calorimètres, y compris, avec quelques limitations, les calorimètres adiabatiques ;

— elle permet l'obtention de l'enthalpie de formation des phases solides et liquides ;

— dans de nombreux cas, elle autorise également la détermination directe des enthalpies partielles de formation ;

— enfin, elle peut être utilisée pour déterminer les limites de phases.

Nous allons montrer, en tant qu'exemple, ce qui peut être réalisé dans le cas d'un système hypothétique dont le diagramme de phases est représenté sur la figure 1.

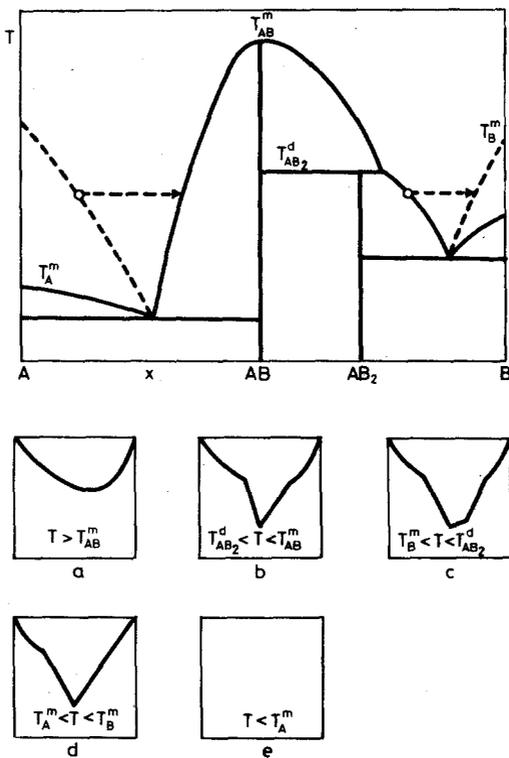


Fig. 1 Diagramme de phases binaire hypothétique et enthalpie de formation à différentes températures

a) A $T > T_{AB}^m$, nous obtenons évidemment l'enthalpie intégrale de formation de la phase liquide dans tout le domaine de concentration à partir des effets thermiques correspondant à des additions successives de B dans le bain (A pur avant la première addition de B). Si les quantités de B ajoutées au bain sont suffisamment petites (c'est-à-dire si les variations de fraction molaire en B , δx_B , dues aux additions de B sont faibles), $H^f/\delta x_B$ peut être considéré comme la pente de H et l'enthalpie partielle de B peut être directement obtenue. Les valeurs de δx_B choisies dépendent évidemment de la courbure de $H(x_A)$. Les mesures peuvent naturellement être réalisées par additions de A aussi bien que de B . L'accord entre les deux séries de mesures est d'ailleurs un bon test de qualité des résultats. Quand les mesures sont

effectuées à différentes températures, la capacité calorifique d'excès de l'alliage liquide $C_p^e = dH^f/dT$, (écart à la loi de Kopp-Neumann) en est déduite. Les résultats concernant les alliages liquides Mn-Ge [15] et In-Te [16] obtenus avec un calorimètre Calvet haute-température sont illustrés par les figures 2 à 4.

b) A $T_{AB_2}^d < T < T_{AB}^m$, le même type de mesure conduit à l'enthalpie de formation de la phase liquide de part et d'autre des régions diphasées (liq + AB sol). Dans les domaines diphasés, les additions de A (ou de B) provoquent la précipitation du composé intermédiaire solide AB et l'on obtient ainsi son enthalpie de formation. Le C_p^e du solide peut également être obtenu si les mesures sont effectuées à différentes températures. Les limites des régions diphasées correspondent aux changements de pente de l'enthalpie intégrale et aux discontinuités des enthalpies partielles à la température de travail. Les figure 5 et 6 montrent les résultats obtenus à 1270 K sur le système Pd-Ge [18].

c) A $T_B^m < T < T_{AB_2}^d$, la courbe $H^f(x)$ montre deux pics qui correspondent à la formation des composés AB et AB_2 .

d) A $T_A^m < T < T_B^m$, les résultats sont semblables au cas précédent pour $x_B < 0,5$ mais pour $x_B > 0,5$ les additions de B sur AB solide ne conduisent pas à l'équilibre puisque B solide ne réagit pas avec AB solide.

e) Enfin, aucun résultat ne peut être obtenu à $T < T_A^m$ puisqu'il n'y a pas de phase liquide pour permettre la réaction entre les constituants purs. Ainsi, dans le cas du diagramme en pointillé de la figure 1, l'enthalpie de formation de AB_2 ne pourra pas être mesurée de cette manière, ni celle de la phase liquide au dessous du point de

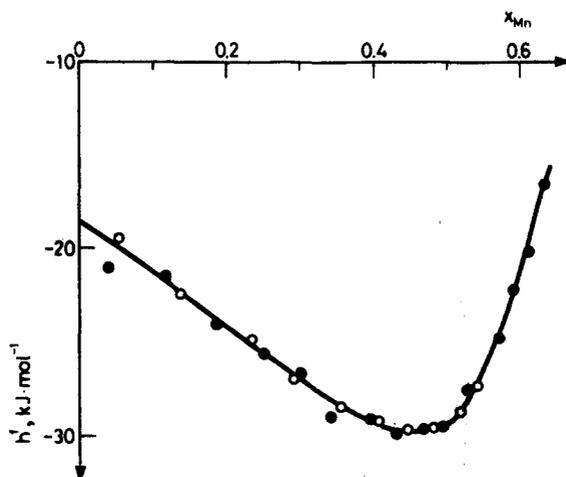


Fig. 2 Enthalpie molaire partielle du manganèse à 1278 K dans les alliages liquides Mn-Ge par référence au manganèse solide [15]

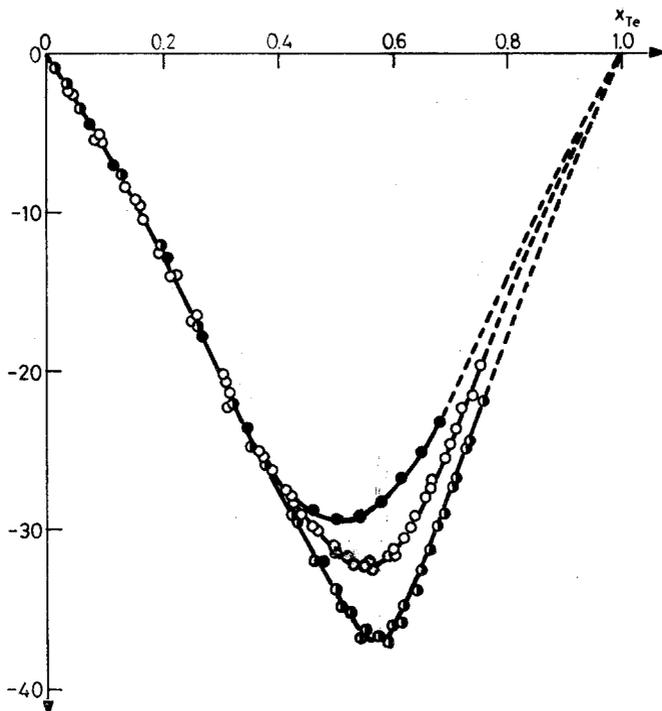


Fig. 3 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages In-Te liquides à 1340 K (●), 1123 K (○) et 987 K (◐) par référence aux deux composants liquides

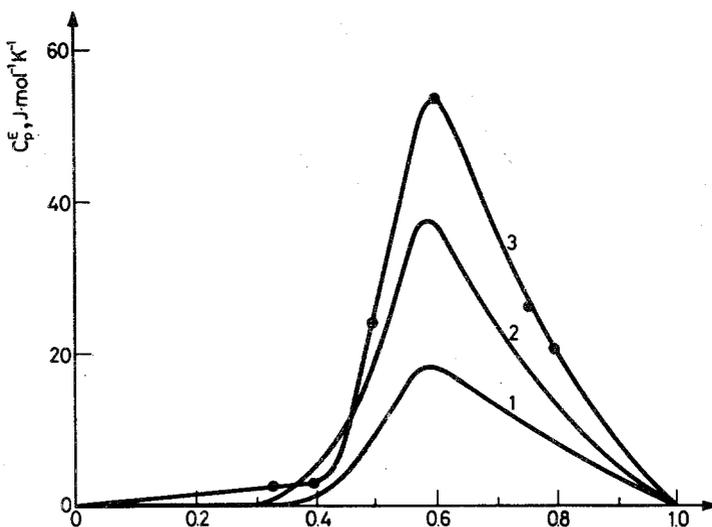


Fig. 4 Capacité thermique des alliages liquides In-Te déterminés par calorimétrie de réaction directe [16] entre 1123 et 1230 K (courbe 1) et entre 987 et 1123 K (courbe 2). La courbe 3 a été obtenue par calorimétrie adiabatique [17] à 1023 K

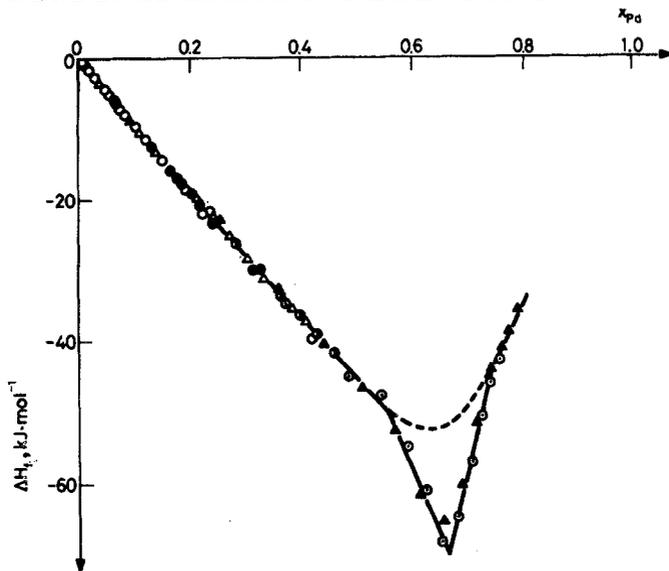


Fig. 5 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages Pd-Ge à 1270 K [18] par référence aux constituants liquides

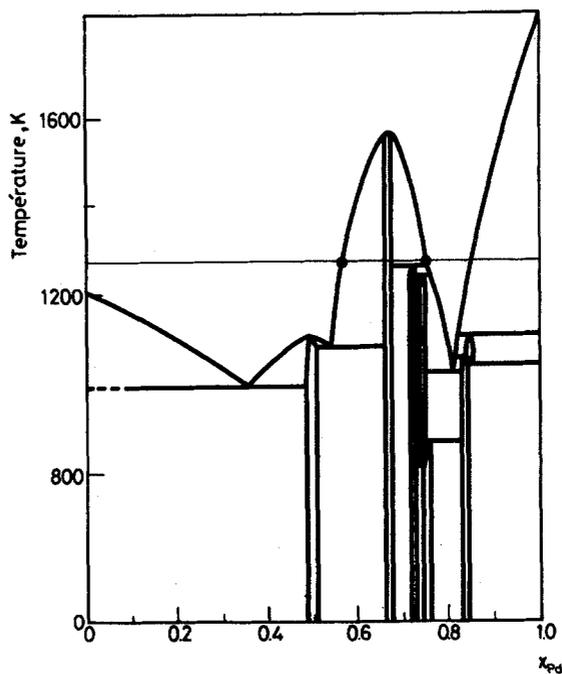


Fig. 6 Diagramme de phases du système Pd-Ge. Les points ont été déduits des cassures de la courbe $H^J(x)$ obtenue par CRD à 1270 K

fusion de B . Cependant, il est possible de déterminer les enthalpies partielles de formation de A et de B par additions successives de A et de B solides dans un alliage liquide préparé hors calorimètre (de compositions correspondant aux cercles de la figure 1, par exemple). Alors, l'enthalpie intégrale de formation du liquide peut être calculée :

$$H^f = x_A H_A^f + x_B H_B^f$$

ainsi que celle du composé solide AB . Il est possible de réaliser la même série de mesures du côté riche en B par additions de A , ce qui conduit à l'enthalpie de formation de AB_2 solide. Les figures 7 et 8 montrent les résultats obtenus à 1380 K

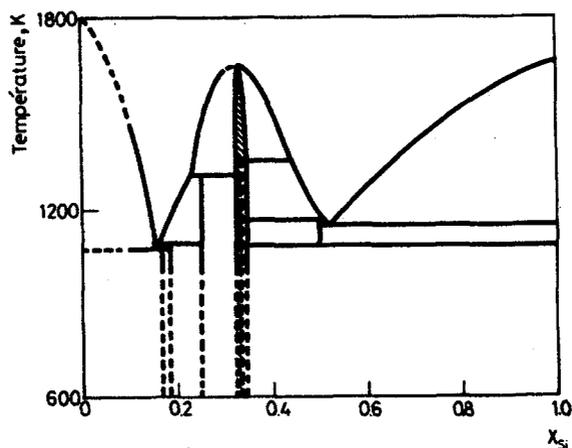


Fig. 7 Diagramme de phases du système Pd-Si

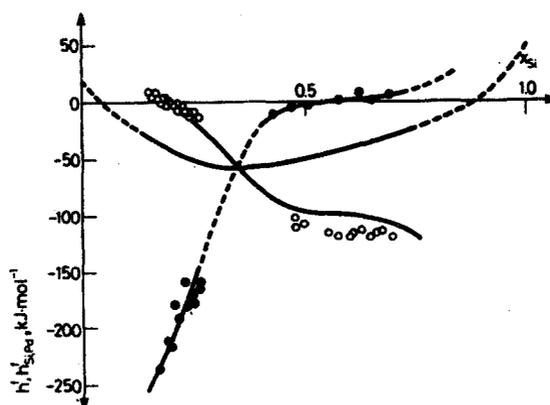


Fig. 8 Enthalpies molaires partielles de Si (●) et de Pd (○) à 1380 K dans les alliages Pd-Si déterminées séparément par CRD (cf. texte) et référées aux deux constituants solides [19]

pour les alliages liquides Pd-Si [19]. H^f a été calculé à partir de deux séries indépendantes de mesures du côté riche en Pd et riche en Si. La précision sur les valeurs intégrales est évidemment inférieure puisque H^f correspond à la somme de deux mesures. D'ailleurs, comme l'on peut le voir sur la figure 8, l'enthalpie partielle de Pd calculée à partir de celle de Si (trait plein) n'est pas en total accord avec sa détermination expérimentale (cercles vides).

Procédures expérimentales

La procédure la plus simple (et dans bien des cas la meilleure) est la méthode directe de chute (MDC) [20] : le constituant solide B à T_0 (proche de la température ambiante en général) est ajouté par chute directe dans la cellule calorimétrique à T_c contenant A liquide pur lors de la première addition (Fig. 9). On mesure donc l'enthalpie de la réaction :

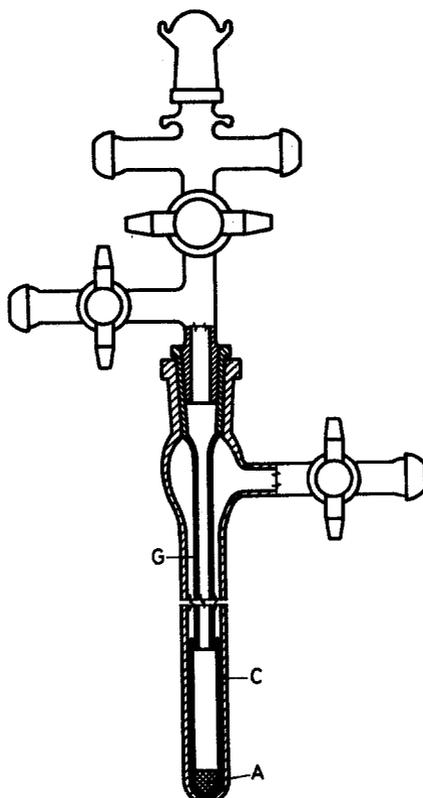
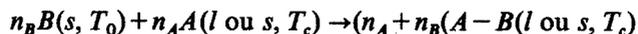


Fig. 9 Cellule calorimétrique utilisée en CRD [20] sans préchauffage (méthode de chute directe)

où A ou B doit être liquide à T_c . La variation d'enthalpie de B de T_0 à T_c doit être connue pour pouvoir calculer l'enthalpie de formation de $A-B$ par référence aux deux constituants purs liquides à T_c . Une telle variation est aisément mesurable avec le même appareillage par chutes de B pur dans la cellule calorimétrique vide. De plus, il est nécessaire de mettre l'accent sur le fait que ce terme enthalpique n'est pas toujours une source de moindre précision. En effet, quand l'enthalpie de formation de $A-B$ référée aux constituants liquides est négative, la variation d'enthalpie de B (enthalpie de fusion comprise) réduit l'effet thermique global mesuré et joue le rôle de compensation. La méthode devient une méthode de zéro. L'erreur expérimentale est réduite si l'enthalpie de B est bien connue entre T_0 et T_c ce qui est généralement le cas pour les métaux purs. Pour les alliages Cu-Si liquides [21], nous avons trouvé $H_{\min}^f = -14,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 1370 \text{ K}$ et $x_{s,1} = 0,25$ par référence à Cu liquide et Si sous-refroidi. Suivant Hultgren et al. [22] la variation d'enthalpie entre 298 et 1370 K et l'enthalpie de fusion de Si sont respectivement égales à 27,11 et 50,55 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'effet global mesuré est alors seulement + 5,07 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La méthode directe de chute peut être utilisée non seulement pour les systèmes condensés mais aussi pour les réactions gaz-solide. Gerdanian et al. [23, 24] ont de cette façon déterminé les enthalpies partielles de l'oxygène dans des systèmes métal-oxygène en fonction de la composition pour des phases non-stoechiométriques et Kleppa et al. [25-29] ont appliqué la même méthode aux systèmes métal-hydrogène.

Quand l'enthalpie de formation référée aux états de référence choisis est positive, la précision est améliorée par un préchauffage du constituant qui chute. Une telle méthode de chute indirecte peut être réalisée soit en arrêtant l'échantillon dans la cellule calorimétrique juste au-dessus du creuset de réaction jusqu'à ce que sa température atteigne T_c (Fig. 10) soit par un four placé au-dessus du calorimètre. L'usage d'un four permet de stabiliser l'échantillon à des températures différentes de T_c . Un cryostat à la place du four permet d'effectuer des chutes d'échantillons liquides à la température ambiante en les solidifiant.

La première méthode a été utilisée principalement par Bros et al. à haute température (jusqu'à 1750 K) pour les alliages liquides Au-Ag-Ge [30] et Au-Ag-Si [31]. Le métal ajouté est solide. D'autres appareillages employés par Wittig et Huber [32, 37], Tichnor et Bever [33] et Misra et al. [34] utilisent des échantillons liquides. Sommer et al. [35] ont employé une procédure analogue pour déterminer l'enthalpie de mélange des métaux alcalins avec les terres rares. Oehme et Predel [36], enfin, ont mis au point un calorimètre travaillant jusqu'à 1300 K pour l'étude des mélanges liquides. Dans tous les cas, plusieurs échantillons peuvent être introduits successivement dans le creuset réactionnel pour conduire aux enthalpies intégrales et partielles en fonction de la concentration dans une seule série de mesures.

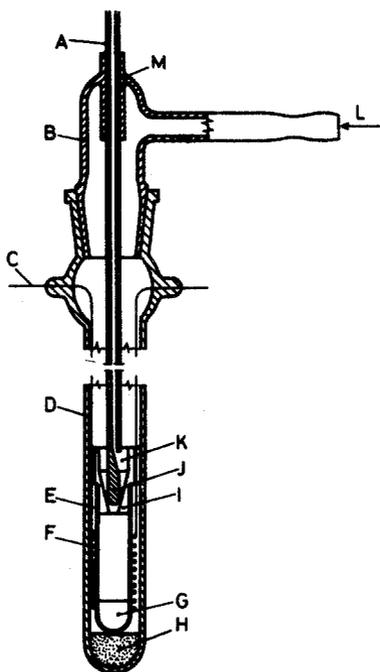


Fig. 10 Cellule calorimétrique utilisée en CRD [30] avec préchauffage (méthode de chute indirecte)

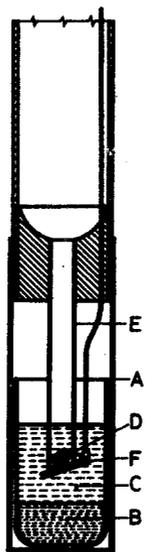


Fig. 11 Cellule calorimétrique utilisée en CRD [39] avec préchauffage pour des alliages à forte pression de vapeur très oxydables

Les calorimètres de type adiabatique sont également susceptibles d'être utilisés dans ce but. Itagaki et Yazawa [38], par exemple, ont mesuré l'enthalpie de mélange de Pb et Bi. Quand la pression de vapeur du bain est trop élevée à la température de mesure un liquide protecteur à basse pression de vapeur peut être placé sur l'alliage (Fig. 11) de façon à éviter évaporation du bain et attaque de l'échantillon pendant le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermique. Cette méthode a été exploitée par Claire et al. [39] pour la mesure de l'enthalpie de mélange de Tl avec Hg au dessus du point de fusion de Tl (c'est à dire non loin de la température d'ébullition de Hg). Une autre manière d'éviter l'évaporation du second constituant a été mise au point par Bros [40] et par Castanet [41] : le métal à ajouter est placé dans une ampoule scellée sous vide qui est brisée par un piston qui ferme en même temps l'enceinte réactionnelle (Fig. 12).

En outre, dans le cas d'alliages liquides présentant des enthalpies de formation fortement négatives il n'y a pas de pertes du constituant à forte tension de vapeur, même à des températures relativement élevées, car son activité est fortement

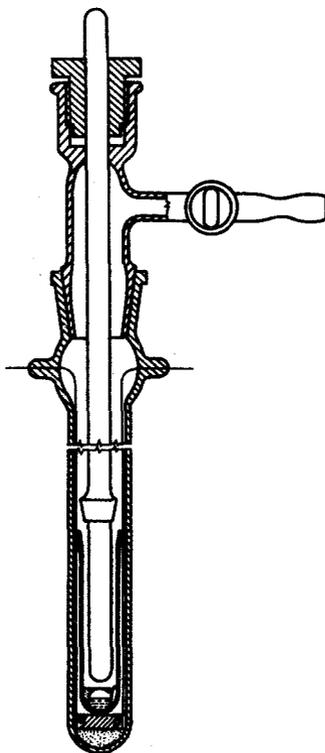


Fig. 12 Cellule calorimétrique utilisée en CRD [41] avec un constituant à forte tension de vapeur (bris d'ampoule)

abaissée par les hétéro-associations présent dans le mélange. En 1979, Castanet et Bergman [55] ont ainsi obtenu pour $0 < x_{Te} < 1/3$ l'enthalpie de mélange des alliages liquides Ag-Te en ajoutant du tellure pur dans de l'argent liquide à 1378 K c'est à dire au dessus du point d'ébullition du tellure (Fig. 13). Pour $x_{Te} < 1/3$ (Ag_2Te , Fig. 14), en effet, il n'y a pas d'atome libre de tellure dans le mélange. De

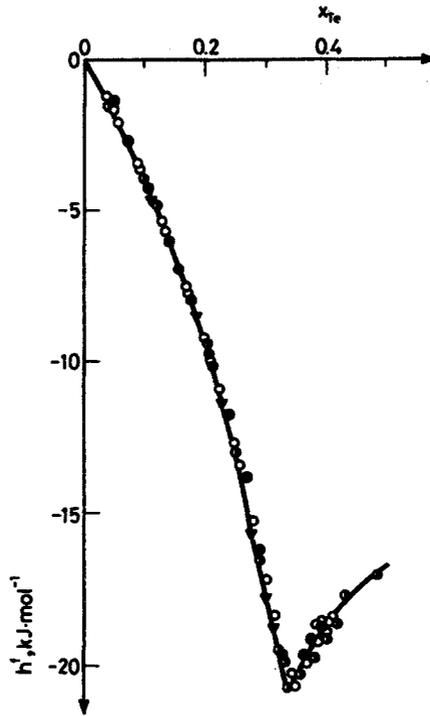


Fig. 13 Enthalpie molaire intégrale de formation des alliages liquides Ag-Te par référence aux deux constituants liquides [55] à 1378 K (▼), 1302 K (◐), 1255 K (○) et 1235 K (●)

plus, afin d'éviter toute évaporation pendant la dissolution, il est possible d'ajouter dans A pur un composé intermédiaire du système au lieu du constituant à forte tension de vapeur. Cette façon d'opérer a été utilisée par Kotchi et al. [56] pour la détermination de l'enthalpie de formation des mélanges liquides Pb-Se ($0 < x_{Se} < 0,5$) par additions du composé PbSe.

Enfin, la méthode de levitation, plus sophistiquée mais très élégante, élimine tout risque de contamination par les parois puisque le processus réactionnel a lieu sans contact. Elle a été employée par Froberg et Betz [42] pour la mesure de l'enthalpie de mélange des alliages Fe-Cu et Nb-Si et par Arpacı et Froberg [43] pour les alliages Mo-Si à 3087 K.

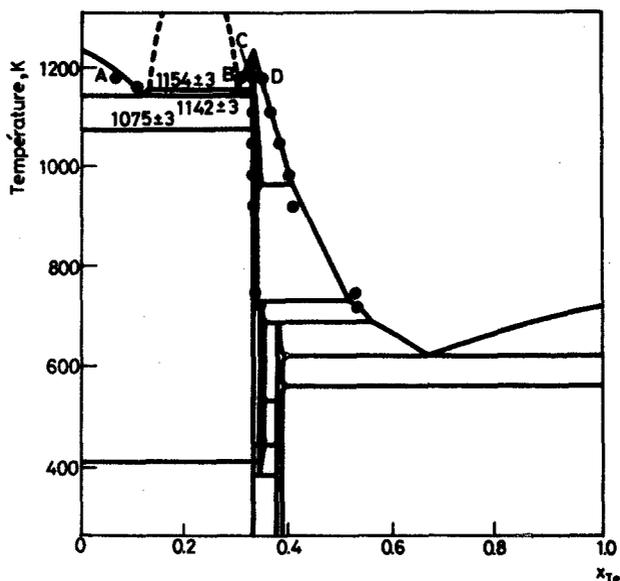


Fig. 14 Diagramme de phases du système Ag-Te

Les méthodes précédentes sont particulièrement bien adaptées à la détermination des enthalpies de formation des alliages liquides. La mesure des enthalpies de solidification de ces mêmes alliages permet cependant d'en déduire l'enthalpie de formation à l'état solide. L'enthalpie de fusion des alliages peut être obtenue par analyse calorimétrique ou par enthalpimétrie comme on le verra plus loin. La méthode utilisée par Gather [44] permet de cette façon d'obtenir l'enthalpie de formation des solides jusqu'à 8000 K.

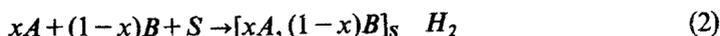
Il existe cependant des méthodes conduisant à l'enthalpie de formation des solides par réaction directe. La première a été développée par Kubaschewski et Dench [45, 46] dont le calorimètre a été par la suite amélioré par Kubaschewski et Grundman [47]. L'appareil travaille jusqu'à 1900 K. Les deux constituants purs en poudre sont intimement mélangés et chauffés d'une température T_0 où aucune réaction n'a lieu jusqu'à la température T où ils réagissent pour donner l'alliage. Ce dernier est ensuite chauffé de T_0 à T et l'enthalpie de formation correspond à la différence entre les deux effets thermiques. La méthode a été utilisée par d'autres chercheurs comme par exemple Ferro et al. [48, 49]. Suivant une autre procédure employée par Robins et Jenkins [132] pour les composés intermétalliques, la réaction entre les deux composants sous forme de poudre est initiée par la combustion d'une tablette de thermité et continue ensuite d'elle-même si son enthalpie est suffisamment négative. La troisième méthode a été développée par Gachon et al. [50-53]. De petites quantités de constituants en poudre mélangés en

proportions convenables sont introduits dans le calorimètre à une température légèrement inférieure au point de fusion du composé à obtenir de telle sorte que la réaction ait lieu. Gachon [54] a ainsi obtenu l'enthalpie de formation de nombreux composés solides de Fe, Co et Ni avec Ti et Zr et de Pd et Pt avec Ti, Zr et Hf. L'utilisation de telles méthodes nécessite cependant une attention particulière à l'état final des échantillons, la source principale d'erreur étant les réactions incomplètes.

La CRD a été également utilisée pour l'étude des systèmes d'oxydes. La méthode est malheureusement rarement applicable aux silicates car les réactions entre la silice et les oxydes métalliques sont généralement trop lentes. Elle ne peut être utilisée que lorsque les constituants ont des acidités fortement différentes, comme, par exemple, pour la formation des vanadates de plomb à partir de PbO solide et V_2O_5 liquide [57].

Calorimétrie de dissolution (CD)

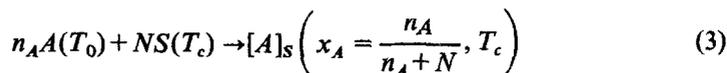
La CRD peut donc permettre la détermination de l'enthalpie de formation des solides mais nous venons de voir qu'elle présente certaines limitations pour ce propos. Il est alors possible de s'adresser à la calorimétrie de dissolution qui a été largement utilisée. Elle consiste à mesurer l'enthalpie de dissolution du composé ou de l'alliage A_xB_{1-x} et celle d'un mélange mécanique de même proportion $xA + (1-x)B$ dans le même solvants :

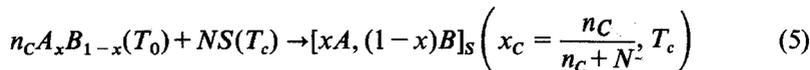
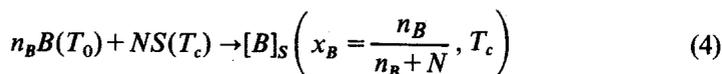


Si les concentrations finales sont les mêmes pour (1) et (2), l'enthalpie de formation de A_xB_{1-x} en est déduite :

$$H^f = H_2 - H_1$$

D'un point de vue pratique, préparer un mélange mécanique avec le même rapport $x/(1-x)$ que pour A_xB_{1-x} et obtenir les mêmes concentrations finales par rapport au solvant ne sont pas choses aisées. De ce fait, la procédure la plus couramment employée consiste à mesurer les enthalpies de dissolution à haute dilution de A_xB_{1-x} , A et B dans le solvant et d'extrapoler à dilution infinie :





Pour $x_A = x_B = x_C = 0$, la somme des états finals de (3) et (4) est égale à celui de (5) puisqu'il n'y a aucune interaction entre *A* et *B*. Alors

$$H^f(T_0) = x H_{\text{diss.}A}^{\infty} + (1-x) H_{\text{diss.}B}^{\infty} - H_{\text{diss.}A_x B_{1-x}}^{\infty}$$

Les méthodes expérimentales sont évidemment les mêmes que dans le cas de la CRD. En général, les températures des solutés, T_0 , et du solvant, T_c , sont différentes. H^f est donc obtenu à T_0 , c'est à dire à température ambiante (ou même à basse température avec un cryostat placé au-dessus du calorimètre) où la CRD est inopérante. D'une manière générale, la précision de la CD est inférieure à celle de la CRD puisque les enthalpies de formation sont obtenues en tant que somme de trois termes enthalpiques. Cependant, la précision peut être améliorée en utilisant, quand cela est possible, un des deux constituants de l'alliage comme solvant.

Jadis, les solvants usités étaient principalement des solutions aqueuses comme les acides hydrochloriques ou hydrofluorhydriques, même dans le cas des alliages métalliques. Les résultats correspondaient à la différence entre des valeurs très élevées des enthalpies de dissolution ce qui conduisait à une précision très faible. Par la suite les solvants métalliques ont été introduits. Un bon solvant doit répondre aux exigences suivantes :

— dissoudre les solutés dans un temps raisonnable, typiquement une vingtaine de minutes en ce qui concerne les calorimètres à flux ;

— correspondre à des enthalpies de dissolution modérées afin de minimiser les erreurs ;

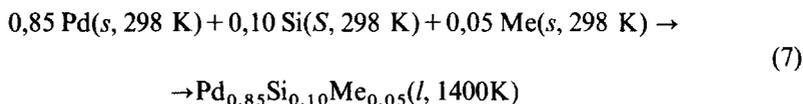
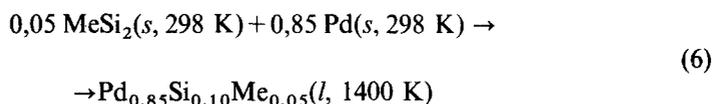
— avoir une tension de vapeur suffisamment faible pour éviter toute évaporation.

Les deux premières conditions sont malheureusement souvent contradictoires. Le choix d'un solvant est le problème principal en calorimétrie, comme celui de l'électrolyte en F. E. M. Il n'y a pas de solvant universel. L'étain liquide a été probablement le plus utilisé car il permet la dissolution de nombreux métaux à des températures pas trop élevées. Il a été surtout employé lorsque les calorimètres haute température n'étaient pas aussi développés que maintenant. En 1952, Ticknor et Bever [58] l'ont utilisé pour la détermination de l'enthalpie de formation des alliages Ag-Au. Il a été très employé par Kleppa pour les alliages binaires [59] et ternaires [60]. Avec les métaux de transition les temps de dissolution sont parfois trop longs et la température du bain doit être augmentée. Meyer-Lieutaud et al. [62-

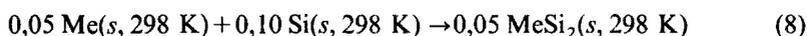
63], par exemple, ont dû travailler à 1173 K pour mesurer l'enthalpie de formation des phases solides Sm-Co, Sm-Co-Cu, Y-Co-Cu et Ce-Co-Cu.

De nombreux autres métaux liquides ont joué le rôle de solvant en calorimétrie de dissolution : l'aluminium utilisé par Mathieu et al. [63], le cuivre et ses alliages [64, 65], le nickel et le fer [66], le gallium [72], le plomb [77]. . . Le germanium est à haute température ($T > 1210$ K) un excellent solvant du fait de son agressivité assez uniforme pour beaucoup de métaux et alliages [133]. Des solvants spécifiques ont été employés. Nous mentionnerons particulièrement à ce sujet Kleppa qui a obtenu l'enthalpie de formation de Mn_5C_2 dans $Mn_{0.6}Ni_{0.4}$ [67], de B_4C dans $Mn_{0.6}Ni_{0.4}B_{0.02}$ [68], de Mn_2B et MnB_2 dans Cu [69], de LaB_6 dans Pt_2B [70] et de CrB_2 dans Pd_2B [71]. L'utilisation d'un four au-dessus du calorimètre est particulièrement utile quand le composé à dissoudre n'est stable qu'à haute température. Baier et al. [73] ont mesuré de cette manière à $T = 956$ K l'enthalpie de formation de la phase β du système Ag-Al ($\approx Ag_3Al$) qui n'est stable qu'entre 870 et 1053 K.

Afin de mesurer l'enthalpie de formation de siliciures de métaux de transition, Kleppa a mis au point une nouvelle méthode [74]. Grâce à la méthode de chute, il a mesuré séparément les effets thermiques correspondant aux réactions suivantes (où Me = Ti et V) :



En combinant les équations (6) et (7), il vient :



et :

$$H^f(MeSi_2, s, 298 K) = H_7 - H_6.$$

La méthode est très proche de la calorimétrie de dissolution (ici Pd-Si joue le rôle du solvant) et de la calorimétrie de réaction directe. La même procédure a été appliquée par Kleppa [75] à la mesure de PdTi en utilisant Cu-Si à la place de Pd-Si. Dans chaque cas, les « solvants » ont des compositions correspondant à de bas points de fusion où la dissolution est complète.

Naturellement, la CD peut être employée non seulement pour la détermination des enthalpies de formation mais encore pour celle des transformations à l'état

solide. Hertz [76], par exemple, a obtenu l'enthalpie de la transition ordre-désordre de AuCu_3 par dissolutions dans l'étain.

La CD a été aussi appliquée à l'étude des systèmes d'intérêt géologique [9]. Jadis, les solutions d'acide minéraux étaient très utilisées et maintenant encore la calorimétrie de dissolution dans HF peut être utile dans des cas particuliers comme pour l'étude des phases aqueuses et, de façon plus générale, chaque fois que le processus de dissolution doit être réalisé à température ambiante [9]. Torgeson et Sahama [78] sont ainsi arrivés à l'enthalpie de formation de Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 et CaSiO_3 .

La calorimétrie de dissolution en bain d'oxyde a de nombreux avantages : dissolution aisée des composés contenant Al_2O_3 et MgO , faibles enthalpies de dissolution, emploi de faibles quantités de solutés (souvent difficiles à préparer) [9]. Un autre point important concerne la possibilité de travailler avec des solvants tamponnés (Tableau 1). L'enthalpie de dissolution dépend alors très faiblement de la concentration et sa variation peut souvent être négligée. Il n'est plus nécessaire d'extrapoler les résultats à dilution infinie. De nombreux solvants ont été utilisés [9, 79]. Parmi les plus employés on peut citer $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Na}_2\text{O}-4\text{MoO}_3$, $9\text{PbO}-3\text{CdO}-4\text{B}_2\text{O}_3$, $0,35\text{Na}_2\text{O}-0,35\text{B}_2\text{O}_3-0,30\text{SiO}_2$ et les mélanges $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Une série de chromites spinelles [80], des silicates et germanates [81] et des tungstates de Mg, Co, Ni, Cu et Zn ont été étudiés de cette façon ainsi que les systèmes $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [83], $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ [84], $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [85] et des verres borosilicatés [86].

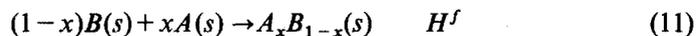
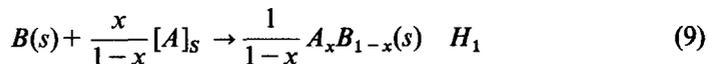
Calorimétrie de précipitation (CP)

La calorimétrie de précipitation exploite la possibilité de provoquer la précipitation de la phase étudiée par addition d'un de ses constituants dans une solution diluée du second constituant dans un métal solvant liquide. Elle a été mise au point par Bryant et Pratt [87, 88] pour la détermination des enthalpies de formation de NiSi, PdSi et de certains composés III-V tels que InAs, InSb et GaSb pour lesquels les mesures de Schottky et Bever [89] par calorimétrie de dissolution en bain d'étain avaient échoué. La procédure de la CP est la suivante : un des constituants est dissous dans le solvant. Par addition du second constituant, un composé solide AB est formé qui précipite si sa solubilité est assez faible. La solubilité de AB doit être inférieure à celle du premier constituant. Cette condition est d'ailleurs une explication de l'échec de la CD. Les distinctions entre les deux techniques sont clairement mises en évidence par les équations suivantes :

Tableau 1 Solvants utilisés à haute température en calorimétrie de dissolution en bains d'oxydes. Ref. [9]

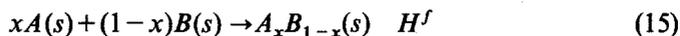
Solvent	Temp. range, °C	Uses	Limitations	Comments
2PbO-B ₂ O ₃	650-900	Excellent for SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , GeO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , MgO, CoO, NiO, CuO, ZnO, CdO, CaO, Cu ₂ O	forms insoluble precipitates with TiO ₂ , SnO ₂ , Mn ₂ O ₃ . Cannot be used under reducing atm. Can be used for Mn ²⁺ (and Fe ²⁺) containing oxides under inert atm. when oxides can be maintained same as above	Solvent of choice when applicable
9PbO-3CdO-4B ₂ O ₃	650-900	same as above		above generally preferable
3Na ₂ O-4MnO ₃	650-750	good for TiO ₂ , SnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , MgO, CoO, NiO, ZnO, CdO	SiO ₂ and other acid oxides dissolve slowly. Not used under reducing atm., vaporizes significantly at higher temp.	does not form a glass upon cooling
0,35Na ₂ O-0,35B ₂ O ₃ -0,35SiO ₂	800-900	Good for SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO and FeO, MnO under reducing atmospheres		hygroscopic; caref. prepared and stored

Calorimétrie de précipitation :



$$H^f = (1-x) H_1 + x H_2$$

Calorimétrie de dissolution :



$$H^f = x H_1 + (1-x) H_2 - H_3$$

La CP est basée sur la synthèse de la phase à étudier tandis que la CD repose sur un processus de destruction de cette phase. Dans les deux cas, les états finals doivent être soigneusement vérifiés afin d'éviter toute précipitation incomplète (CP) ou incomplète dissolution (CD). Le champ d'application de la CP est relativement limité.

Calorimétrie de combustion (CC)

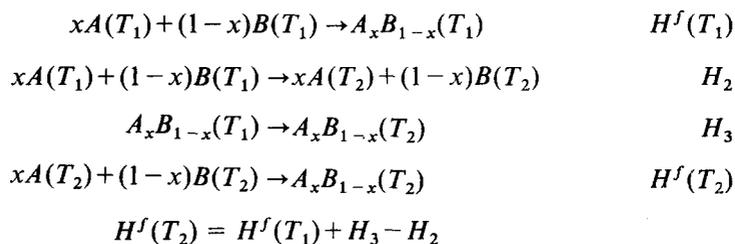
En calorimétrie de combustion, plus encore qu'en CD, les résultats obtenus correspondent à de petites différences entre des valeurs élevées et la précision est souvent faible. Cependant la CC en bombe à oxygène est une technique bien au point qui peut être utilisée en métallurgie quand les autres ne sont pas applicables [90]. Naturellement ces restrictions ne sont valables que pour les systèmes métalliques et ne s'appliquent pas aux oxydes (ou aux halogénures) pour lesquels la CC est en fait CRD (c'est le cas de travaux de Charlu et al. [91, 92] pour l'étude des oxydes de Ti, V, et W à haute température).

D'autres gaz ont été utilisés en CC. Très récemment, Kuwata et al. [93] ont employé un mélange d'oxygène et d'azote pour la détermination de l'enthalpie de formation des solutions solides TiS_x ($1,95 < x < 2,00$). En effet non seulement la température mais aussi la pression partielle d'oxygène sont des facteurs importants pour l'obtention d'une combustion complète. Dans le cas de TiS_x , la quantité

d'imbrulé croit avec la pression d'oxygène. Les halogènes, principalement le fluor, ont été utilisés [94, 95]. D'une manière générale, le fluor est préférable à l'oxygène car les fluorures métalliques présentent moins de déviations à la stoechiométrie que les oxydes et il est souvent plus facile d'arriver à une combustion complète en formant un unique fluorure plutôt que dans le cas d'états d'oxydation multiples avec d'autres oxydants [95]. Le problème de la CC est, une fois de plus, l'état final des produits de la réaction qui doit être soigneusement défini.

Enthalpimétrie

Nous n'aborderons ici les méthodes enthalpimétriques, c'est à dire la détermination des contenus de chaleur, que du point de vue de leurs relation avec la calorimétrie de réaction. Puisqu'à très haute température ($T_2 > 1800$ K) l'enthalpimétrie est plus facile à mettre en œuvre que la calorimétrie de réaction, les enthalpies de réaction sont surtout obtenues à partir des enthalpies de formation déterminées à $T_1 < 1800$ K combinées à des mesures de variations d'enthalpie entre T_1 et T_2 :



Il est évidemment possible d'appliquer la méthode à la détermination de $H^f(T_2)$ à basse température ou à la température standard de 298,15 K. De façon générale, les mesures enthalpimétriques au-dessous de la température ambiante sont effectuées par calorimétrie adiabatique tandis que la calorimétrie de chute ou la calorimétrie adiabatique à balayage sont utilisées au-dessus de l'ambiante. Les méthodes de mesure de la capacité thermique des solides à haute pression et basse température ont été décrites par Loriers-Susse [122]. A très haute température, les techniques de chauffage par impulsion sont maintenant très employées.

Les résultats les plus précis sont obtenus par calorimétrie adiabatique [7, 8] qui est utilisée jusqu'à 1800 K : Andrews et al. [97] de 300 à 550 K, Cash et al. [98] de 300 à 1200 K, Rogez et al. [99] de 800 à 1800 K et Kubaschewski et Grundman [100] de 700 à 1700 K, par exemple. Le calorimètre adiabatique de chute de Conard et al. [101] opère de 400 à 1400 K.

La calorimétrie par lévitation [42, 43] est utilisable jusqu'à 3000 K sans réaction

parasite mais au-delà de cette limite les pertes par radiations deviennent prohibitives. Des expériences de très courtes durée ont alors été mises au point. C'est le cas de toutes les méthodes où l'échantillon sous forme de fil métallique est chauffé électriquement pendant un très court laps de temps [108-111].

Spilrain et al. ont construit un appareil à pulsation différentielle susceptible de travailler à 1800 K sous 300 bars [102], puis à 3000 K [103]. Petrova et Chekhovskoi [104, 105] ont mesuré la capacité thermique de TiC et NbC de 1600 K à 2400 K par une méthode automatique à pulsation et celle de Nb a été mesuré jusqu'à 5000 K par Mozharov et Savatimski [106]. Enfin, Seydel et al. [107] ont développé une méthode de chauffage pulsé pendant des durées inférieures à la microseconde permettant d'obtenir simultanément les capacités thermiques, les résistivités électriques, les volumes spécifiques et les coefficients d'expansion thermiques des métaux liquides jusqu'à 12 000 K.

Dans un domaine de température plus restreint mais incluant probablement 80% des besoins, la calorimétrie de chute classique utilise surtout des calorimètres à flux. Les déterminations enthalpiques peuvent être réalisées de haute température à température ambiante ou à 273 K à l'aide d'un calorimètre à glace comme dans le cas de Denielou et al. [112-114]. La méthode développée par Oelsen et al. [115] peut aussi être appliquée avec des calorimètres à température ordinaire. Une attention particulière doit être accordée aux états hors-équilibre que l'on peut obtenir au

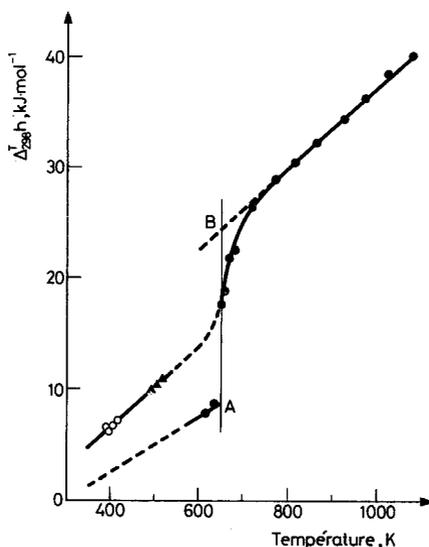


Fig. 15 Variation d'enthalpie, $\Delta_{298}^T H$, de 298 K à T de l'eutectique riche en tellure du système Ge-Te dans l'état cristallin, liquide stable et liquide sous-refroidi [117, 118]. (●) états stables (méthode de chute), (○) liquide sous-refroidi (méthode de chute), (▲) état vitreux (calorimétrie différentielle à balayage)

refroidissement. Afin d'éviter une telle source d'erreurs, la calorimétrie de chute de la température ambiante à haute température (connue sous le nom de « méthode de chute inverse ») est employée avec des calorimètres à haute température. Nous avons, par exemple, déterminé ainsi l'enthalpie de l'alliage liquide $\text{Au}_{0,75}\text{Si}_{0,25}$ entre 625 et 1350 K [116] et la capacité thermique de l'eutectique riche en tellure du système Ge-Te [117, 118] (Fig. 15).

Quand les mesures couvrent un domaine de température comprenant le point de fusion (ou tout autre transition de premier ordre) l'enthalpie de changement d'état est déduite en fonction de la température par différence entre les enthalpies des phases liquide et solide. $H^{us}(T)$ est une valeur hypothétique souvent utile en CRD pour des changements d'états de référence. Holm et Gronvold [119] et Blachnik et Igel [120] ont réalisé de nombreuses mesures de ce type sur la cryolithe et les chalcogénures.

Conclusion

Il était évidemment impossible dans cet article de couvrir tous les champs d'application de la calorimétrie, même du point de vue particulier des métaux et oxydes. Les mesures d'enthalpie en fonction de la température peuvent être utilisées pour l'étude de nombreux phénomènes comme les transformations ordre-désordre (cf. Charrin et al. [121], alliages Cd-Mg), la relaxation structurale des matériaux amorphes [123] ou les transitions vitreuses [124]. Deneuille et al. [131] ont développé une méthode de double chute compensée pour la mesure directe des enthalpies ordre-désordre à l'aide d'un calorimètre Calvet : la différence entre les effets thermiques produits par le chauffage simultané des échantillons ordonné et désordonné de mêmes masses dans les deux cellules thermoélectriques est à la base de la méthode.

Des champs importants d'applications, tels que les enthalpies d'adsorption ou de corrosion, décrites par Gravelle [125, 126] et par Kuhn et Sham El Din [127] ont dû être négligés. Le vieillissement des solutions solides sursaturées, le recuit des métaux déformés, irradiés ou trempés peuvent être étudiés par calorimétrie isotherme [128]. Il n'a pas été possible, non plus, d'aborder le problème de l'étalonnage des appareils qui est pourtant essentiel en calorimétrie, ni celui de l'automatisation. Ces sujets ont d'ailleurs été traités par Regelsberg et al. [129] et par Hatem et al. [130]. La calorimétrie est la partie la plus ancienne de la thermodynamique. Ses champs d'application et ses différentes orientations sont réellement immenses.

References

- 1 K. L. Komarek, in *Metallurgical Chemistry*, ed. O. Kubaschewski, HMSO, London, 16 (1972) 75.
- 2 K. L. Komarek, *Z. Metallkde*, 64 (1973) 325 and 406.
- 3 K. L. Komarek, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 936.
- 4 K. L. Komarek, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87 (1983) 709.
- 5 H. Ipser and K. L. Komarek, *Z. Metallkde*, 75 (1984) 11.
- 6 K. L. Komarek and H. Ipser, *Pure and Appl. Chem.*, 56 (1984) 1511.
- 7 O. Kubaschewski, P. J. Spencer, W. A. Dench, in *Chemical Thermodynamics* vol. 1, pp. 317, The Chem. Soc., 1973.
- 8 P. J. Spencer, *Pure and Appl. Chem.*, 47 (1976) 267.
- 9 A. Navrotsky, *Phys. Chem. Min.*, 2 (1977) 89.
- 10 O. Kubaschewski, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 199.
- 11 B. Predel and I. Arpshofen, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 211.
- 12 B. Predel, *Calphad*, 6 (1982) 199.
- 13 G. Bruzzone, *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 239.
- 14 J. Hertz, *J. Thermal Anal.*, 30 (1985) 1227.
- 15 R. Castanet, *Z. Metallkde*, 77 (1986) 26.
- 16 H. Saïd and R. Castanet, *High Temp. High Pressures*, 10 (1978) 681.
- 17 S. Takeda, H. Okazaki and S. Tamaki, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 (1982) 5203.
- 18 R. Castanet and R. Chastel, *Z. Metallkde*, 78 (1978) 97.
- 19 C. Bergman, R. Chastel, M. Gilbert, R. Castanet and J.-C. Mathieu, *J. Phys.*, 41 (1980) C8-591.
- 20 T. Kang and R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 51 (1977) 125.
- 21 R. Castanet, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 787.
- 22 R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser, K. Kelley and D. Wagmans. 'Selected values of the thermodynamic properties of the elements', *Am. Soc. Met.*, Ohio, USA, 1973.
- 23 C. Picard and P. Gerdanian, *J. Solid State Chem.*, 14 (1975) 66.
- 24 G. Boureau and P. Gerdanian, *Acta Metall.*, 24 (1976) 717.
- 25 G. Boureau, O. J. Kleppa and P. Dantzer, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 5247.
- 26 G. Boureau and O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 3915.
- 27 P. Dantzer and O. J. Kleppa, *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 1.
- 28 P. Dantzer and O. J. Kleppa, *J. Solid State Chem.*, 35 (1980) 34.
- 29 O. J. Kleppa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87 (1983) 741.
- 30 S. Hassam, M. Gaune-Escard and J.-P. Bros, *High Temp. Sci.*, 16 (1983) 131.
- 31 S. Hassam, M. Gaune-Escard and J.-P. Bros, *Actes J. C. A. T.*, XIV (1983).
- 32 F. E. Wittig and F. Huber, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 1181.
- 33 L. B. Ticknor and M. B. Bever, *J. Metals*, 4 (1952) 941.
- 34 S. Misra, H. P. Singh and P. U. Nayak, *Indian J. Technol.*, 6 (1968) 254.
- 35 F. Sommer, J. J. Lee and B. Predel, *Z. Metallkde*, 71 (1980) 818.
- 36 G. Oehme and B. Predel, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 267.
- 37 F. E. Witting and G. Keil, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 144 (1985) 253.
- 38 K. Itagaki and A. Yazawa, *Trans. J. Inst. Met.*, 10 (1969) 259.
- 39 Y. Claire, R. Castanet and M. Laffitte, *J. Less-Comm. Met.*, 31 (1973) 83.
- 40 J.-P. Bros, Thesis, Aix-Marseille (France), 1968.
- 41 R. Castanet, J.-P. Bros and M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 65 (1968) 1536.
- 42 M. G. Froberg and G. Betz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87 (1983) 782.
- 43 E. Arpaci and M. G. Froberg, *Z. Metallkde*, 76 (1985) 440.
- 44 G. R. Gathers, J. W. Shammer and R. L. Brier, *Res. Sci. Instrum.*, 47 (1976) 471.
- 45 O. Kubaschewski and W. A. Dench, *Acta Metall.*, 3 (1955) 339.
- 46 W. A. Dench, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1279.
- 47 O. Kubaschewski and J. Grundmann,

- Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81 (1977) 1239.
- 48 R. Ferro and R. Capelli, *Atti Accad. Naz. Lincei*, 34 (1963) 659.
- 49 R. Ferro, R. Capelli and A. Borsese, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 13.
- 50 J. C. Gachon, J. Giner and J. Hertz, *Scripta Met.*, 15 (1981) 981.
- 51 J.-C. Gachon, M. Dirand and J. Hertz, *J. Less-Comm. Met.*, 85 (1982) 1.
- 52 J.-C. Gachon and J. Hertz, *Calphad*, 7 (1983) 1.
- 53 J.-C. Gachon, M. Dirand and J. Hertz, *J. Less-Comm. Met.*, 92 (1983) 307.
- 54 J.-C. Gachon, *Doct. Sci. Phys.*, Nancy 1 (France), 1986.
- 55 R. Castanet and C. Bergman, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 83.
- 56 K. P. Kotchi, R. Castanet and J.-C. Mathieu, *J. Thermal Anal.*, in press.
- 57 T. Yokokawa and O. J. Kleppa, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 954.
- 58 L. B. Ticknor and M. B. Bever, *J. Met.*, 4 (1952) 941.
- 59 O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 354.
- 60 O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 842.
- 61 F. Meyer-Lieutaüd, C. H. Allibert and R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 127 (1987) 243.
- 62 F. Meyer-Lieutaüd, S. Derkaoui, C. H. Allibert and R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 127 (1987) 231.
- 63 J.-C. Mathieu, B. Jounel, P. Desré and E. Bonnier, *Proc. IAEA Symp: Thermodyn. Nucl. Mater.*, Vienna, 1967.
- 64 M. G. Benz and J. F. Elliott, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 230 (1964) 706.
- 65 R. D. Dokken and J. F. Elliott, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 233 (1965) 1351.
- 66 F. Wooley and J. F. Elliott, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967) 1872.
- 67 O. J. Kleppa and K. C. Hong, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 243.
- 68 K. C. Hong and O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 797.
- 69 O. J. Kleppa and S. Sato, *J. Chem. Thermodyn.*, 14 (1982) 133.
- 70 L. Topor and O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 993.
- 71 L. Topor and O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.*, 17 (1985) 109.
- 72 H. Saïd and R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 68 (1979) 213.
- 73 M. Baier, C. Chatillon-Colinet and J.-C. Mathieu, *Ann. Chim., Sci. Mater.*, 6 (1981) 291.
- 74 L. Topor and O. J. Kleppa, *Met. Trans. A*, 17A (1986) 1217.
- 75 L. Topor and O. J. Kleppa, *Z. Metallkde.*, 77 (1986) 633.
- 76 J. Hertz, *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 63 (1966) 781.
- 77 W. Vogelbein, M. Ellner and B. Predel, *Thermochim. Acta*, 44 (1981) 141.
- 78 O. Torgeson and T. Sahama, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2156.
- 79 O. J. Kleppa, *CNRS Intern. Coll.*, n° 201 *Thermochimie*, 1972, pp. 119.
- 80 F. Müller and O. J. Kleppa, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 397 (1973) 171.
- 81 A. Navrotsky, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 4035.
- 82 A. Navrotsky and O. J. Kleppa, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 756.
- 83 T. V. Charlu, R. C. Newton and O. J. Kleppa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39 (1975) 1487.
- 84 J. Rogez, R. Chastel, C. Bergman, C. Brousse, R. Castanet and J.-C. Mathieu, *Bull. Minéral.*, 106 (1983) 119.
- 85 J. Rogez and J.-C. Mathieu, *Phys. Chem. Lig.*, 14 (1985) 259.
- 86 A. Navrotsky, R. L. Hervig, B. N. Roy and M. Huffman, *High Temp. Sci.*, 19 (1985) 133.
- 87 S. Martosudirdjo and J. N. Pratt, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 23.
- 88 A. W. Bryant and J. N. Pratt, *Metallurgical Chemistry Symp.*, Brunel Univ. - NPL, UK, Paper 1.2, Ed. O. Kubaschewski, London HMSO, 1972.
- 89 N. F. Schottky and M. B. Bever, *Acta Metall.*, 6 (1958) 320.
- 90 C. E. Holley Jr. and E. J. Huber Jr., 'Combustion calorimetry of metals and simple metallic compounds', in *Experimental Thermodynamics. Combustion calorimetry*, Ed. by S. Sunner and M. Mansson, Pergamon, Oxford, 1 (1979) 211.

- 91 T. V. Charlu and O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.*, 5 (1973) 325.
- 92 T. V. Charlo, O. J. Kleppa and T. B. Reed, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 1065.
- 93 N. Kuwata, M. Nishio, H. Himode and M. Wakihara, *Thermochim. Acta*, 109 (1986) 181.
- 94 P. Gross, C. Hayman and M. C. Stuart, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 8 (1967) 39.
- 95 W. N. Hubbard, G. K. Johnson and V. Y. Leonidov, 'Combustion in fluorine and other halogens', in *Experimental Thermodynamics, Combustion calorimetry*, Ed. by S. Sunner and M. Mansson, IUPAC, Pergamon, Oxford, 1 (1979) 255.
- 96 R. Sabbah and M. Coten, *Thermochim. Acta*, 49 (1981) 307.
- 97 J. T. S. Andrews, P. A. Norton and E. F. Westrum Jr., *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 949.
- 98 W. M. Cash, E. E. Stansburg, C. F. Moore and C. R. Brooks, *Rev. Sci. Instrum.*, 52 (1981) 895.
- 99 J. Rogez and J. Le Coze, *Rev. Phys. Appl.*, 15 (1980) 341.
- 100 O. Kubaschewski and J. Grundmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1239.
- 101 B. R. Conard, R. Sridhar and J. S. Warner, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 817.
- 102 E. E. Shpilrain, D. N. Kagan and S. M. Ulyanov, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 18 (1980) 1184.
- 103 E. E. Shpilrain, D. N. Kagan and S. N. Ulyanov, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 19 (1981) 1040.
- 104 I. I. Petrova and V. Y. Chekhovskoi, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 16 (1978) 1226.
- 105 I. I. Petrova and V. Y. Chekhovskoi, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 19 (1981) 603.
- 106 G. I. Mozharov and A. I. Sovatimskii, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 19 (1981) 954.
- 107 U. Seydel, H. Bauhof, W. Fucke and H. Wadle, *High Temp. High Pressures*, 11 (1979) 35.
- 108 A. Cezairliyan, M. R. Morse, H. A. Beckman and C. W. Beckett, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A74 (1970) 65.
- 109 A. Cezairliyan, J. L. McClure and C. W. Beckett, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A75 (1971) 1.
- 110 K. W. Henry, D. R. Stephens, D. J. Steinberg and E. B. Royce, *Rev. Sci. Instrum.*, 43 (1972) 1777.
- 111 G. R. Gathers, J. W. Shanner and D. A. Young, *Phys. Rev. Letters*, 33 (1974) 70.
- 112 L. Denielou, Y. Fournie, J. P. Petitet and C. Tequi, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 8 (1971) 119.
- 113 L. Denielou, J. P. Petitet and C. Tequi, *J. Chem. Eng. Data*, 27 (1982) 129.
- 114 L. Denielou, J. P. Petitet and C. Tequi, *J. Chem. Eng. Data*, 29 (1984) 116.
- 115 W. Olsen, K. H. Rieskamp and O. Oelsen, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 26 (1955) 253.
- 116 R. Castanet and C. Bergman, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 4 (1979) 419.
- 117 R. Castanet and C. Bergman, *J. Less-Comm. Met.*, 68 (1979) 119.
- 118 R. Castanet and C. Bergman, *Phys. Chem. Liquids*, 14 (1985) 219.
- 119 B. J. Holm and F. Gronvold, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 2043.
- 120 R. Blachnik and R. Igel, *Z. Naturforsch.*, 29b (1974) 625.
- 121 L. Charrin, R. Castanet and M. Laffitte, *C. R. Acad. Sci.*, 282C (1976) 19.
- 122 C. Loriers-Susse, *High Temp. High Pressures*, 12 (1980) 119.
- 123 C. Bergman, I. Avramov, C. Y. Zahra and J.-C. Mathieu, *J. Non-Cryst. Solids*, 70 (1985) 367.
- 124 P. Verdier and R. Castanet, *J. Thermal Anal.*, 31 (1986) 865.
- 125 P. C. Gravelle, *J. Thermal Anal.*, 14 (1978) 53.
- 126 P. C. Gravelle, *Catalysis Rev.*, 16 (1977) 37.
- 127 A. T. Kuhn and A. M. Sham El Din, *Surface Tech.*, 20 (1983) 55.
- 128 A.-M. Zahra and M. Laffitte, *Analisis*, 6 (1978) 133.
- 129 M. Regelsberger, R. Wernhardt and M. Rosenberg, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 19 (1986) 525.
- 130 G. Hatem, P. Gaune, J.-P. Bros, F.

- Gehring and E. Hayer, *Rev. Sci. Instrum.*, 52 (1984) 585.
- 131 J. L. Deneuille, D. Gratias, C. Chatillon-Colinet and J.-C. Mathieu, *High Temp. High Pressures*, 9 (1977) 445.
- 132 D. A. Robins and J. Jenkins, *Acta Met.*, 3 (1955) 598.
- 133 R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 103 (1934) 21.

Zusammenfassung – Kalorimetrische Verfahren zur Messung der Bildungsenthalpie von metallischen Systemen wurden beschrieben und diskutiert. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei der Hinreaktionskalorimetrie, der Lösungskalorimetrie, der Fällungskalorimetrie, der Verbrennungskalorimetrie geschenkt, Nichtreaktionskalorimetrie wurde als eine zusätzliche Methode in dieser Hinsicht betrachtet. Das spezielle Anwendungsgebiet dieser Verfahren wird hervorgehoben und einige Neuentwicklungen gegeben.

Резюме — Описаны и обсуждены calorimetрические методы, используемые для определения энтальпии образования металлических систем. Особое внимание уделено прямой реакционной calorimetрии, жидкостной calorimetрии, осадочной и топочной calorimetрии, а не реакционная calorimetрия с этой точки зрения рассматривается как дополнительный метод. Особое ударение сделано на их применении в отдельных областях. Приведены недавние достижения в этих методах.