

## Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- Le Conservatoire numérique communément appelé le Cnum constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre ([www.eclydre.fr](http://www.eclydre.fr)).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](https://cnum.cnam.fr))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment possible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

## NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Auteur(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Adresse	Paris : Conservatoire national des arts et métiers, 193.-195.
Nombre de volumes	125
Cote	CNAM-BIB P 1329-B et P 1329-C
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Note	La collection comporte des lacunes : n°24; n°58; n°63; n°67; n°76-n°77
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.abes.fr/cbs//DB=2.1/SET=17/TTL=3/REL?PPN=261820893&amp;RELTYPE=NT">https://www.sudoc.abes.fr/cbs//DB=2.1/SET=17/TTL=3/REL ?PPN=261820893&amp;RELTYPE=NT</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B_P1329-C">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B_P1329-C</a>
<b>LISTE DES VOLUMES</b>	
	<a href="#">N°25 (1936)</a>
	<a href="#">N°26 (1937)</a>
	<a href="#">N°27 (1937)</a>
	<a href="#">N°28 (1937)</a>
	<a href="#">N°29 (1938)</a>
	<a href="#">N°30 (1939)</a>
	<a href="#">N°31 (1936)</a>
	<a href="#">N°32 (1938)</a>
	<a href="#">N°33 (1938)</a>
	<a href="#">N°34 (1938)</a>
	<a href="#">N°35 (1938)</a>
	<a href="#">N°36 (1938)</a>
	<a href="#">N°37 (1938)</a>
	<a href="#">N°38 ( 1938)</a>
	<a href="#">N°39 (1938)</a>
	<a href="#">N°40 (1939)</a>
<b>VOLUME TÉLÉCHARGÉ</b>	<a href="#">N°41 (1939)</a>
	<a href="#">N°42 (1939)</a>
	<a href="#">N°43 (1939)</a>
	<a href="#">N°44 (1939)</a>
	<a href="#">N°45 (1938)</a>
	<a href="#">N°46 (1940)</a>
	<a href="#">N°47 (1940)</a>
	<a href="#">N°48 (1940)</a>
	<a href="#">N°49 (1940)</a>
	<a href="#">N°50 (1940)</a>
	<a href="#">N°51 (1941)</a>
	<a href="#">N°52 (1941)</a>
	<a href="#">N°53 (1941)</a>
	<a href="#">N°54 (1941)</a>
	<a href="#">N°55 (1942)</a>
	<a href="#">N°56 (1942)</a>
	<a href="#">N°57 (1942)</a>
	<a href="#">N°59 (1942)</a>

	<a href="#">N°60 (1941)</a>
	<a href="#">N°61 (1942)</a>
	<a href="#">N°62 (1943)</a>
	<a href="#">N°64 (1943)</a>
	<a href="#">N°65 (1943)</a>
	<a href="#">N°66 (1943)</a>
	<a href="#">N°68 (1943)</a>
	<a href="#">N°69 (1943)</a>
	<a href="#">N°70 (1943)</a>
	<a href="#">N°71 (1943)</a>
	<a href="#">N°72 (1944)</a>
	<a href="#">N°73 (1943)</a>
	<a href="#">N°74 (1944)</a>
	<a href="#">N°75 (1944)</a>
	<a href="#">N°78 (1944)</a>
	<a href="#">N°79 (1944)</a>
	<a href="#">N°80 (1944)</a>
	<a href="#">N°81 (1944)</a>
	<a href="#">N°82 (1944)</a>
	<a href="#">N°83 (1944)</a>
	<a href="#">N°84 (1944)</a>
	<a href="#">N°85 (1944)</a>
	<a href="#">N°86 (1945)</a>
	<a href="#">N°87 (1945)</a>
	<a href="#">N°88 (1945)</a>
	<a href="#">N°89 (1945)</a>
	<a href="#">N°90 (1945)</a>
	<a href="#">N°91 (1945)</a>
	<a href="#">N°92 (1945)</a>
	<a href="#">N°93 (1945)</a>
	<a href="#">N°94 (1945)</a>
	<a href="#">N°95 (1946)</a>
	<a href="#">N°96 (1946)</a>
	<a href="#">N°97 (1946)</a>
	<a href="#">N°98 (1944)</a>
	<a href="#">N°99 (1945)</a>
	<a href="#">N°100 (1945)</a>
	<a href="#">N°101 (1946)</a>
	<a href="#">N°102 (1946)</a>
	<a href="#">N°103 (1946)</a>
	<a href="#">N°104 (1946)</a>
	<a href="#">N°105 (1946)</a>
	<a href="#">N°106 (1946)</a>
	<a href="#">N°107 (1947)</a>
	<a href="#">N°108 (1947)</a>
	<a href="#">N°109 (1947)</a>
	<a href="#">N°110 et 111 (1947)</a>
	<a href="#">N° 112 (1947)</a>
	<a href="#">N° 113 (1947)</a>
	<a href="#">N° 114 (1947)</a>
	<a href="#">N° 115 (1947)</a>
	<a href="#">N° 116 (1947)</a>
	<a href="#">N° 117 (1947)</a>
	<a href="#">N° 118 (1948)</a>
	<a href="#">N° 119 (1948)</a>
	<a href="#">N° 120 (1948)</a>
	<a href="#">N° 121 (1948)</a>
	<a href="#">N° 122 (1947)</a>

	<a href="#">N° 123 (1948)</a>
	<a href="#">N° 124 (1948)</a>
	<a href="#">N° 125 (1948)</a>
	<a href="#">N° 126 (1948)</a>
	<a href="#">N° 127 (1948)</a>
	<a href="#">N° 128 (1948)</a>
	<a href="#">N° 129 (1948)</a>
	<a href="#">N° 130 (1949)</a>
	<a href="#">N° 131 (1949)</a>
	<a href="#">N° 132 (1949)</a>
	<a href="#">N° 133 (1948)</a>
	<a href="#">N° 134 (1949)</a>
	<a href="#">N° 135 (1948)</a>
	<a href="#">N° 136 (1949)</a>
	<a href="#">N° 137 (1950)</a>
	<a href="#">N° 138 (1950)</a>
	<a href="#">N° 139 (1950)</a>
	<a href="#">N° 140 (1950)</a>
	<a href="#">N° 141 (1950)</a>
	<a href="#">N° 142 (1948)</a>
	<a href="#">N° 143 (1950)</a>
	<a href="#">N° 144 (1950)</a>
	<a href="#">N° 145 (1951)</a>
	<a href="#">N° 146 (1951)</a>
	<a href="#">N° 147 (1951)</a>
	<a href="#">N° 148 (1951)</a>
	<a href="#">N° 149 (1951)</a>
	<a href="#">N° 150 (1951)</a>
	<a href="#">N° 151 (1951)</a>
	<a href="#">N° 152 (1951)</a>
	<a href="#">N° 153 (1952)</a>
	<a href="#">N° 154 (1952)</a>
	<a href="#">N° 155 (1952)</a>

<b>NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ</b>	
Auteur(s) volume	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Volume	<a href="#">N°41 (1939)</a>
Adresse	Paris : Conservatoire national des arts et métiers, 1939
Collation	1 vol. (14 p.) : ill. ; 28 cm
Nombre de vues	20
Cote	CNAM-BIB P 1329-B (17)
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Thématique(s)	Histoire du Cnam
Typologie	Revue
Langue	Anglais Français
Date de mise en ligne	10/04/2025
Date de génération du PDF	07/02/2026
Recherche plein texte	Disponible
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.fr/039014541">https://www.sudoc.fr/039014541</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B.17">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B.17</a>

## **Note de présentation du ....**

---

...

P.1329

8<sup>e</sup> Rue. 107. (18)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
LABORATOIRE D'ESSAIS



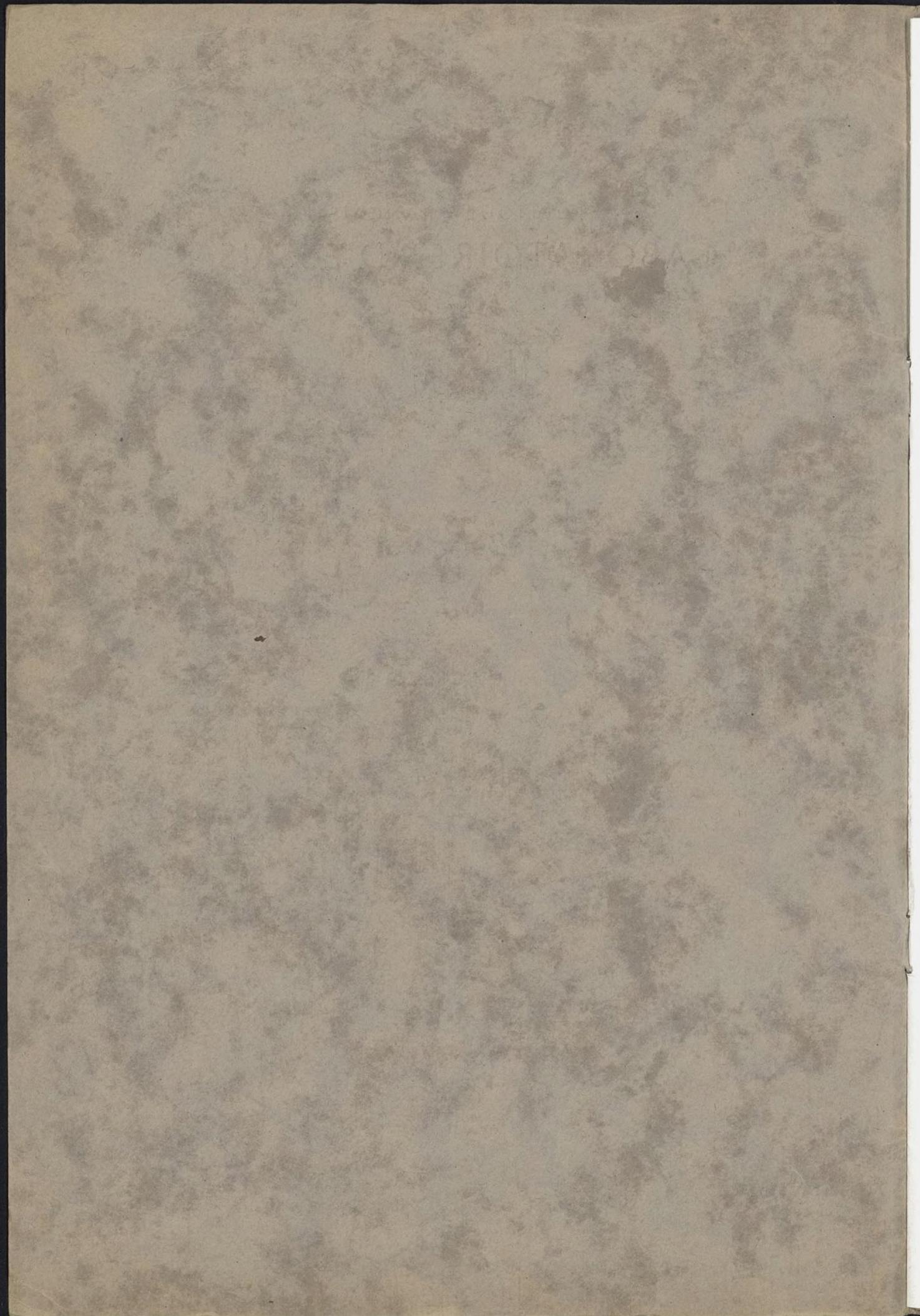
L'ENREGISTREMENT PHOTOGRAPHIQUE  
DANS L'ANALYSE PONDÉRALE  
OU THERMIQUE CONTINUES ET DANS  
L'ANALYSE PONDÉRALE ET THERMIQUE  
CONTINUES ET SIMULTANÉES

par P. Dubois

PUBLICATION N° 41

(Extrait de "Mesures")

Juin 1939)



## LABORATOIRE D'ESSAIS

(Conservatoire National des Arts et Métiers)



# L'ENREGISTREMENT PHOTOGRAPHIQUE DANS L'ANALYSE PONDÉRALE OU THERMIQUE CONTINUES ET DANS L'ANALYSE PONDÉRALE ET THERMIQUE CONTINUES ET SIMULTANÉES

par

P. DUBOIS

Docteur ès-sciences



Extrait de la revue " MESURES "  
(Juin 1939)  
Numéro spécial du Centenaire  
de la Photographie



# L'ENREGISTREMENT PHOTOGRAPHIQUE DANS L'ANALYSE PONDÉRALE OU THERMIQUE CONTINUES ET DANS L'ANALYSE PONDÉRALE ET THERMIQUE CONTINUES ET SIMULTANÉES

Le LABORATOIRE D'ESSAIS DU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS, en dehors des travaux courants d'essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines, ainsi que des étalonnages de haute précision exécutés dans sa *Section des Étalons Nationaux...* s'est également donné pour tâche d'entreprendre de nombreuses recherches originales sur la technique des mesures et des essais, et sur toutes questions scientifiques intéressant directement l'industrie.

Grâce à la haute bienveillance de son Directeur, M. G.-A. BOUTRY, que nous ne saurions trop remercier, nous avons le plaisir de présenter à nos lecteurs, l'étude que l'un des collaborateurs du Laboratoire d'Essais, M. P. DUBOIS, *Docteur ès Sciences*, a écrite spécialement pour ce numéro du Centenaire de la Photographie.

## L'ANALYSE PONDERALE CONTINUE

L'analyse pondérale continue d'une substance soumise à une variation régulière de la température en fonction du temps a été imaginée par M. GUICHARD, qui l'a appliquée avec beaucoup de succès à l'étude de la déshydratation.

Au plateau d'une balance était suspendu, par un fil, un creuset contenant la matière à déshydrater. Ce creuset se trouvait dans un four soumis à une élévation régulièrement croissante de la température. On traçait point par point les courbes: poids-temps, température du four-temps (fig. 1). Les études faites par M. GUICHARD (1) lui ont permis de préciser les conditions rationnelles de l'analyse gravimétrique.

Pour les systèmes univariants, tels que ceux que donnent les sels hydratés cristallisés (a) l'ancienne méthode de définition des espèces chimiques par l'obtention d'un poids constant, à

température constante, est insuffisante. Comme on n'expérimente qu'à quelques températures fixes, arbitrairement choisies, on risque de ne pas découvrir les espèces chimiques qui n'existent que dans un court intervalle de variation de la température. Au surplus, il y a, pour un hydrate  $H_1$  par exemple, des conditions optimum de transformation (à rechercher) en un autre hydrate  $H_2$ . Si les conditions opératoires ne sont pas favorables, l'hydrate  $H_1$  pourra se transformer en un hydrate  $H_3$  sans que le passage par l'hydrate intermédiaire  $H_2$  soit facilement perceptible.

Pour les systèmes bivariants tels que ceux que donnent certains précipités colloïdaux (b), la déshydratation à température fixe, jusqu'à poids constant, conduit le plus souvent à des erreurs. Un exemple typique est celui de la silice  $\text{SiO}_2$  qui, comme l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , préparée à chaud vers  $100^\circ$ , ne se combine pas avec l'eau. En desséchant, à différentes températures fixes, cette silice ou cette alumine humides, on peut trouver, à chacune de ces températures, des poids constants qui feraient penser à l'existence d'une infinité d'hydrates définis

(a) Dans ces systèmes la tension de dissociation ne dépend que de la température.

(b) Dans certains de ces systèmes bivariants la tension de vapeur dépend de la température et de la concentration en eau sur le solide.

(fig. 2). Cela tient au fait qu'à la température  $T$  la pression d'équilibre  $P$  entre la quantité  $C$  d'eau adsorbée sur la silice, ou l'alumine, et la vapeur d'eau, est déterminée par la formule de

FREUNDLICH:  $P = K c^{\frac{1}{n}}$  ( $K$  constante,  $n$  constante  $> 1$ ). Et, comme la pression  $P$  décroît très rapidement quand la concentration  $C$  diminue la vitesse de déshydratation, qui dépend de cette pression, devient vite négligeable. En conséquence, la courbe poids-temps (à tempé-

rature fixe) accuse un pseudo-palier avant séchage complète. En opérant à des températures régulièrement croissantes cette courbe a, au contraire, une allure continue (fig. 3), caractéristique du phénomène d'adsorption.

Enfin, si l'alumine est préparée à froid, elle forme avec l'eau des hydrates définis en même temps qu'elle s'hydrate par adsorption. Alors que la composition de l'hydrate intermédiaire (fig. 4) semble voisine de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ , il est probable qu'il s'agit du dihydrate en raison de l'excédent de poids, eu égard à ce composé, donné par l'eau adsorbée qui, d'autre part, empêche l'obtention d'un palier net.

La méthode de M. GUICHARD a été utilisée par de nombreux auteurs. SKRAMOSKY (2) a enregistré photographiquement la courbe poids-température relative à la déshydratation du penta-

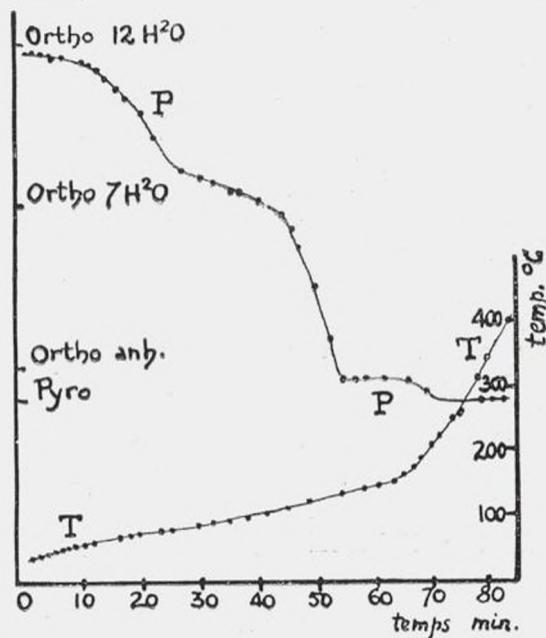


Fig. 1. — Déshydratation de l'orthophosphate de soude  $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ ,  $12 \text{ H}_2\text{O}$  à températures croissantes. En abscisses, le temps en minutes; en ordonnées, à gauche les compositions successives, à droite les températures (PP: courbe des compositions; TT: courbe des températures). L'accroissement de la température a été volontairement accélérée vers la fin de l'expérience.

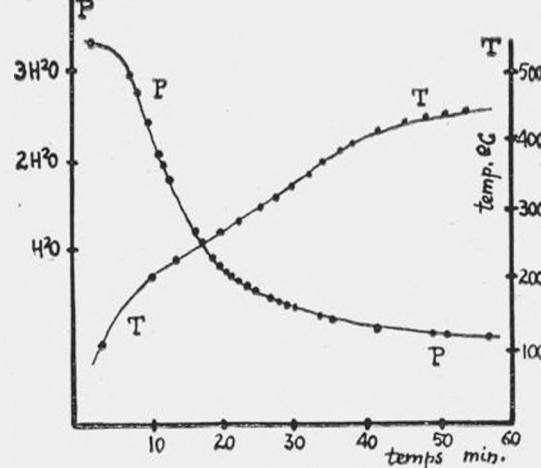


Fig. 3. — Déshydratation en températures régulièrement croissantes des alumines préparées à  $100^\circ$ .

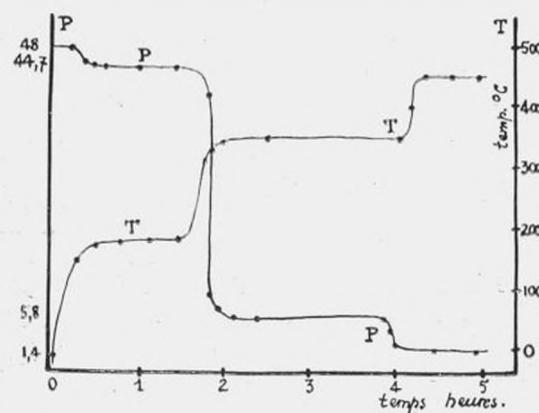


Fig. 2. — Déshydratation de l'alumine (préparée à froid) à diverses températures. P : poids d'eau % d'alumine anhydre.

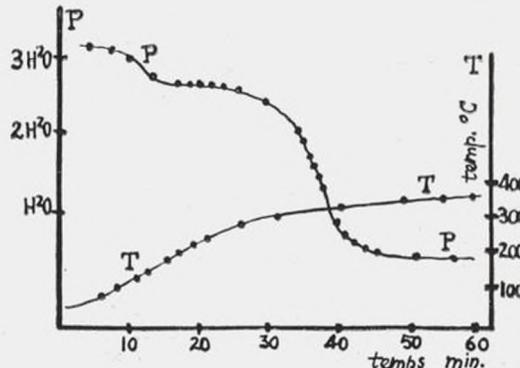


Fig. 4. — Déshydratation en températures régulièrement croissantes des alumines préparées à froid.

hydrate du sulfate de cuivre (fig. 5). Dans une étude sur la décomposition thermique à l'air des sels manganeux (3), j'ai employé une balance à enregistrement photographique, donnant

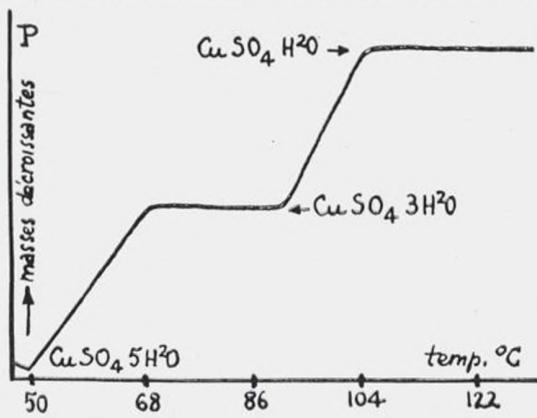


Fig. 5.

aussi les courbes poids-température (fig. 6, 7, 8, 9, 10). Un procédé spécial assurait une élévation régulière de la température en fonction du temps (c). J'ai aussi réalisé un dispositif permettant de travailler à l'abri de l'air. Sur le fléau d'une balance, fig. 11, on fixe un appareil en pyrex à l'aide d'un ressort *r* appuyant sur la tige pleine. Le produit à déshydrater est introduit dans le réservoir par l'extrémité A. On met cette extrémité en relation avec une trompe à

(c) On examinera plus loin le principe de différents dispositifs qui peuvent être utilisés à cet effet.

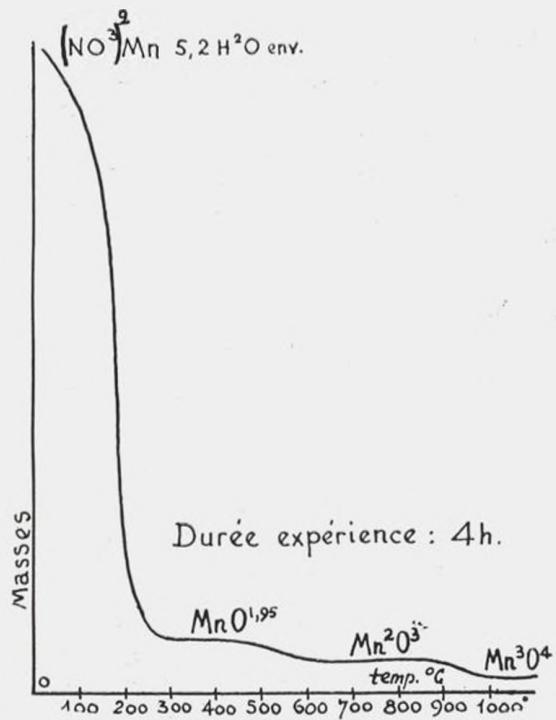


Fig. 6.

eau et on ferme au chalumeau après avoir fait le vide. Pendant le chauffage progressif du four, l'eau passe en A où elle peut être solidifiée à l'aide d'une atmosphère réfrigérée. La condensation est en effet empêchée sur le trajet intermédiaire par un chauffage électrique. L'enregistrement de la perte de poids en fonction de la température se fait sur un papier photographique par un procédé d'optique. Alors que, dans un courant d'air, on obtient (fig. 12), à partir de l'hydrate du sesquioxyde de manganèse humide, du bioxyde de manganèse impur, puis du sesquioxyde Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> β, dans le vide,

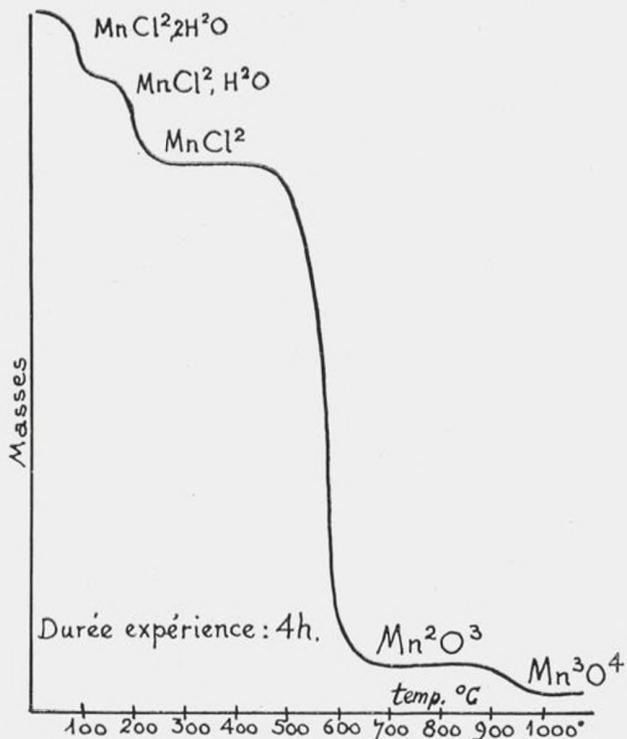


Fig. 7.

on obtient d'abord l'hydrate Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, puis une autre variété du sesquioxyde de manganèse, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α, très oxydable à chaud.

Il faut dire qu'il est bon d'enregistrer en plus de la courbe poids-température la courbe température-temps pour vérifier la régularité de

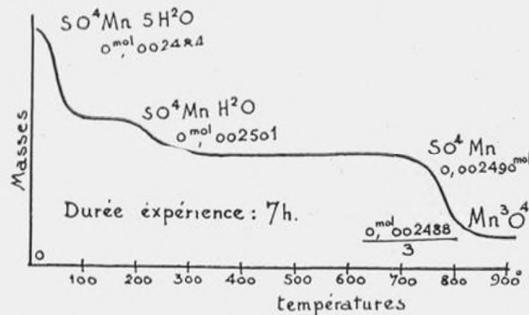


Fig. 8.

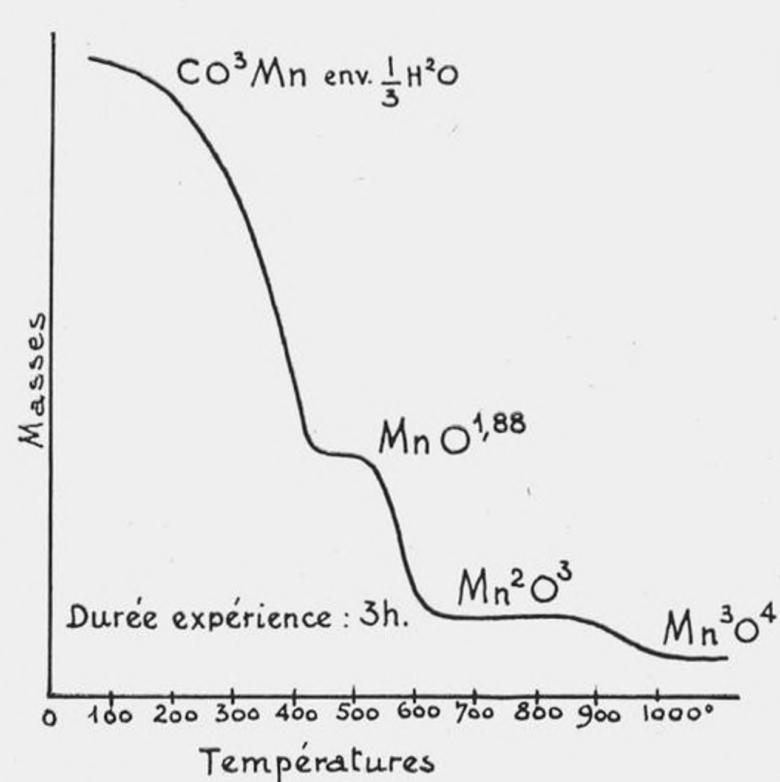


Fig. 9.

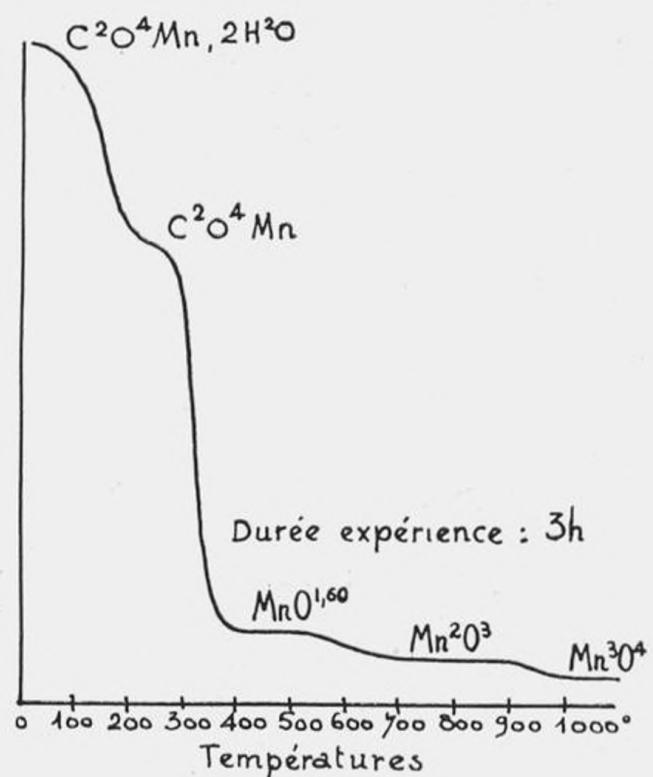


Fig. 10.

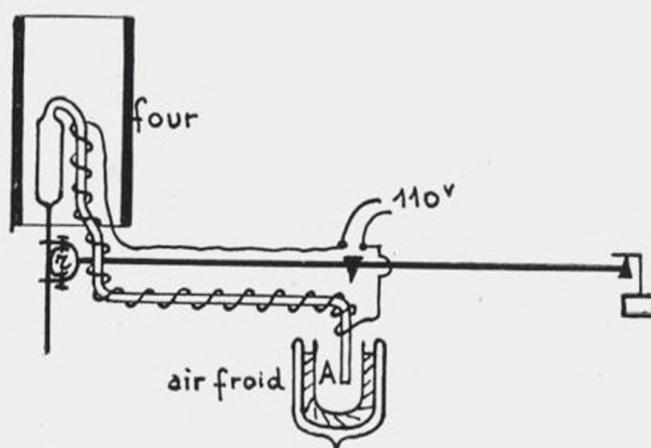


Fig. 11.

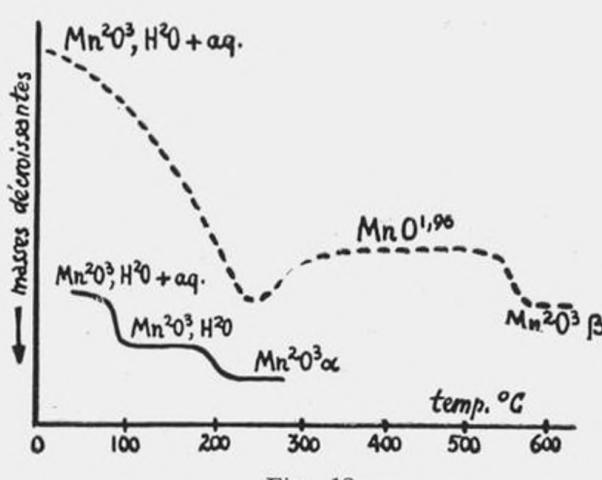


Fig. 12.

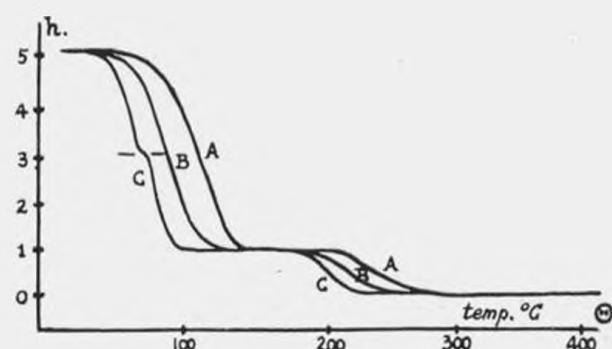


Fig. 13. — Influence de la vitesse d'échauffement sur la déshydratation du pentahydrate de sulfate de cuivre. La vitesse d'échauffement est de 180° C à l'heure pour la courbe A, 100° C à l'heure pour la courbe B, 30° C à l'heure pour la courbe C

l'ascension de la température. A cet effet, P. VALLET (4) a réalisé plusieurs appareils donnant l'enregistrement photographique de ces deux courbes. Il a surtout étudié la déshydratation du pentahydrate du sulfate de cuivre et de l'heptahydrate du sulfate de magnésium.

L'étude théorique et pratique faite par cet auteur a mis en évidence l'importance de différents facteurs. Ainsi, c'est seulement avec une vitesse d'échauffement assez lente qu'on ob-

serve (fig. 13) la formation du trihydrate de sulfate de cuivre à partir du pentahydrate. Si on diminue la quantité de matière on favorise l'apparition de ce même trihydrate (fig. 14 et 15). Ce dernier se forme aussi de plus en plus facilement quand l'épaisseur de la matière augmente,

quand la surface d'ouverture du creuset diminue, et quand la distance de la couche superficielle au bord du creuset augmente.

Beaucoup d'autres auteurs, SCHREIBER (qui a étudié 49 dithyonates ou sulfates anhydres ou hydratés), LEFOL, PATRY, SÜE, LONGCHAM-  
BON (d)... ont utilisé la méthode avec succès.

Mais, comme l'a fait remarquer M. Guichard, l'analyse pondérale continue effectuée à l'aide d'une élévation régulière de la tempé-

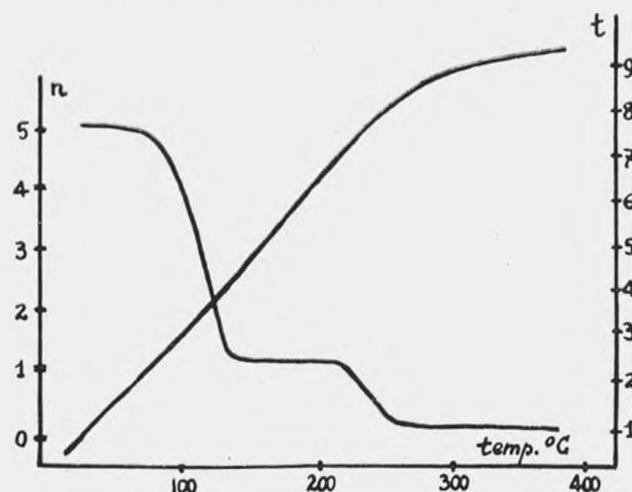


Fig. 14. — Influence de la quantité de matière sur la déshydratation du pentahydrate de sulfate de cuivre:  $m = 1897$  gr.

serve (fig. 13) la formation du trihydrate de sulfate de cuivre à partir du pentahydrate. Si on diminue la quantité de matière on favorise l'apparition de ce même trihydrate (fig. 14 et 15). Ce dernier se forme aussi de plus en plus facilement quand l'épaisseur de la matière augmente,

(d) Références bibliographiques dans le mémoire précité de M. Guichard.

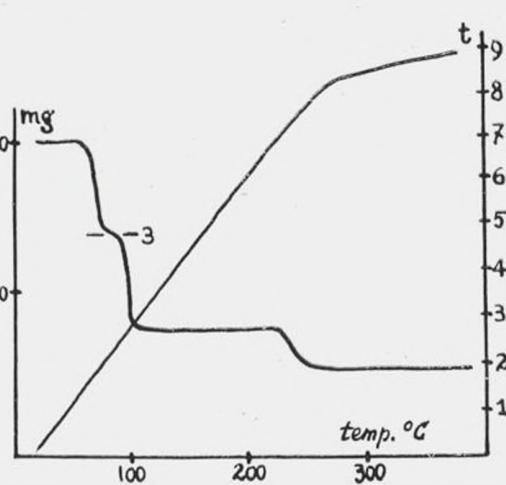


Fig. 15. — Influence de la quantité de matière sur la déshydratation du pentahydrate de sulfate de cuivre:  $m = 200$  mgr.

ture ne permet pas, dans tous les cas, d'identifier toutes les espèces chimiques susceptibles de prendre naissance dans les décompositions thermiques qui se font avec perte de poids. Toutefois cette méthode est un moyen rapide et généralement sûr d'investigation. On doit espérer qu'elle entrera prochainement dans la pratique de tous les laboratoires, mêmes industriels, et qu'elle transformera la technique habituelle de la gravimétrie.

#### L'ANALYSE THERMIQUE CONTINUE

L'analyse thermique est si utilisée dans les laboratoires de recherche et dans les laboratoires industriels qu'il suffira d'en rappeler brièvement le principe et les applications (e).

Cette analyse est basée sur le dégagement ou l'absorption de chaleur qui se produit: au moment d'un changement d'état, au passage d'une variété à une autre variété allotropique d'un corps pur, au moment d'une réaction entre espèces chimiques; ces transformations étant provoquées par une variation régulière de la température.

(e) Pour plus de détails consulter : Rosenheim et Dejean, *Technique moderne*, nov. 1919, p. 466. Les méthodes d'étude des alliages métalliques, par Léon Guillet.

C'est dans l'étude des changements d'états que l'analyse thermique a été le plus anciennement employée. Si on soumet une espèce chimique à une variation régulière de la température, on observe au moment du changement éventuel d'état un palier (caractéristique du corps pur) dans la courbe température-temps. La position de ce palier est affectée par l'addition au corps pur de corps pouvant former avec lui des solutions. Il est évidemment indispensable de s'assurer que le palier de cette courbe n'est pas imputable à une brusque variation de la vitesse de chauffage de la substance. C'est une des raisons pour lesquelles on utilise par exemple la courbe de solidification car, un corps qui se refroidit, sans transformation, dans un milieu dont la température n'est pas sensiblement affec-

tée par sa présence, le fait suivant une allure régulière en accord avec la relation

$$\theta = \theta_0 e^{-\frac{Kt}{c}}$$

$\theta$  différence de température entre le corps et le milieu ambiant,  $\theta_0$  cette différence à l'origine.

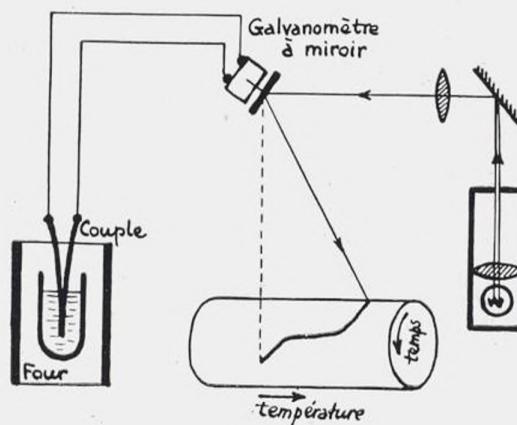


Fig. 16.

gine, K constante en relation avec les conditions opératoires, c, chaleur spécifique, t temps.)

Des appareils variés, tels que ceux de RENGADE, COSTE... permettent l'enregistrement de ces courbes (fig. 16). Dans le cas des alliages on a une brisure de la courbe au moment de l'apparition des premiers cristaux et un palier à la solidification de l'eutectique éventuel. Les températures auxquelles se produisent ces phénomènes servent à l'établissement des lignes du liquidus et du solidus des diagrammes (fig. 17).

La méthode précédente manque de sensibilité quand on est en présence de petits phénomènes thermiques comme dans les points de transfor-

AUSTEN dans laquelle on compare la température d'un étalon (sans point de transformation) à celle de la substance qui est placée à côté de l'étalon dans un four soumis à une variation régulière de la température. On enregistre à l'aide d'un appareil tel que celui de LE CHATELIER-SALADIN (fig. 18), la courbe : température de l'étalon-différence de température entre cet étalon et la substance étudiée (fig. 19).

Les vitesses de chauffage ou de refroidissement relatives à ces deux corps ont une importance essentielle pour l'obtention de crochets nets dans les courbes enregistrées.

On peut signaler en passant une étude intéressante faite par RENCKER (5) sur l'état vitreux. Cet auteur a montré (fig. 20), qu'il y a seulement variation de la chaleur spécifique quand on passe par le point de transformation.

Dans cet exemple, comme dans l'étude des transformations irréversibles, où il faut enregis-

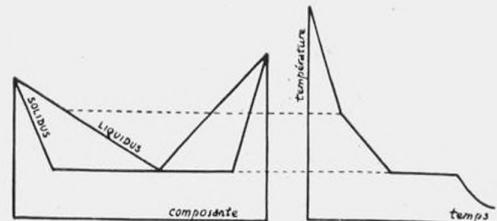


Fig. 17.

trer les courbes d'échauffement, on doit assurer la régularité de l'ascension de la température; cette ascension étant faite assez lentement; surtout dans le cas des substances qui sont mauvaises conductrices de la chaleur. Beaucoup d'appareils du type des « transmetteurs de programme thermique » montés sur les fours indus-

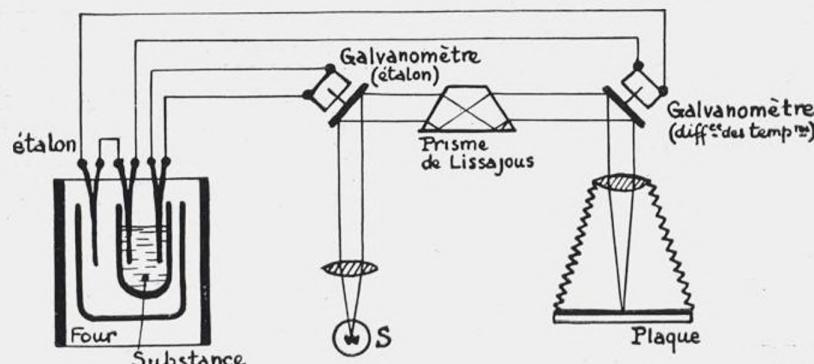


Fig. 18.

mations de beaucoup d'acières à l'état solide. Aussi, a-t-on imaginé des méthodes différentielles.

L'une des plus utilisées est celle de ROBERTS

triels résolvent ce problème. Avec les fours à cycle thermique imposé de CHEVENARD (fig. 21), qui se classent dans la même catégorie, on a de faibles oscillations de la température autour de

la ligne représentative de la loi choisie (fig. 22). J'ai aussi réalisé (fig. 23) un dispositif (6) peu onéreux et de construction facile qui donne une ascension de la température sensiblement linéaire en fonction du temps ( $t$ ). On utilise pour cela un four auxiliaire  $F_a$  de faible inertie thermique qui se place en dérivation sur le four principal  $F_p$ . Un circuit électrique se forme et s'interrompt périodiquement au contact d'un bilame tenu par un support  $S$  dans le four auxiliaire, et d'un fil

prime le chauffage du four principal. On peut de même, comme je l'ai fait, déplacer par un moteur le curseur d'un rhéostat placé en série sur le circuit de chauffage d'un four. On a alors une courbe température-temps à allure continue. Si la linéarité de cette courbe est désirable, on peut aussi déplacer d'un mouvement uniforme (c'est facile dans les fours ordinaires CHEVERNARD fig. 24), le contact I qui donne la température constante dans ces fours.

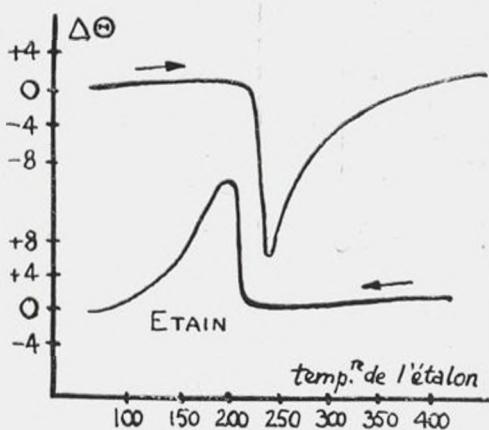


Fig. 19.

en platine soulevé d'un mouvement uniforme par un moteur électrique. Ce circuit actionne, quand il est fermé, un relais qui établit ou sup-

(f) On trouvera plus loin la description d'un autre dispositif que j'ai aussi beaucoup utilisé.

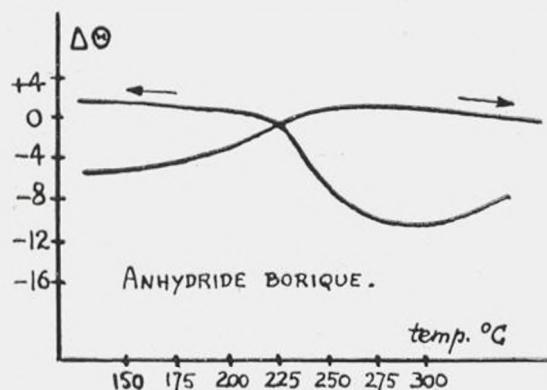


Fig. 20.

Il semble, malgré tout désirable de vérifier la régularité de l'ascension de la température du four. Si on dispose d'un enregistreur, il fournira la courbe température du four-temps. On doit, à ce sujet, signaler l'intérêt des enregistreurs qui peuvent donner simultanément jusqu'à 6 courbes température-temps. Ces appa-

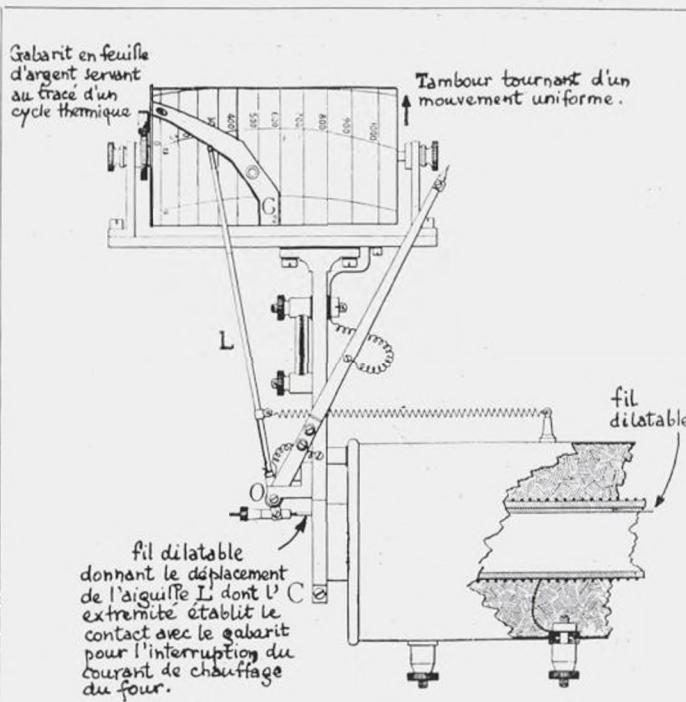


Fig. 21.

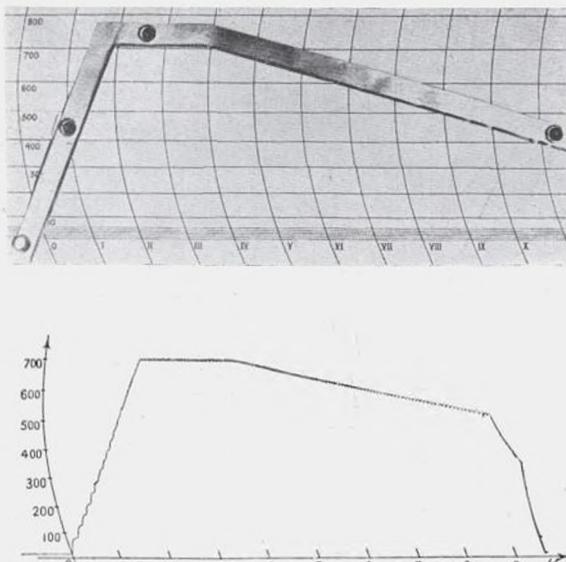


Fig. 22. — Gabarit en feuille d'argent servant au tracé d'un cycle thermique, et courbe (température-temps) réalisée ainsi par un four à cycle thermique imposé.

reils associés aux transmetteurs de programme thermique assurent donc un contrôle complet des opérations qui se font suivant un processus déterminé à l'avance.

mique dans le cas des solides permettant la confection de bâtonnets par découpage, ou par agglomération d'une poudre. Les dilatomètres simples donnent la courbe (fig. 25) de dilatation

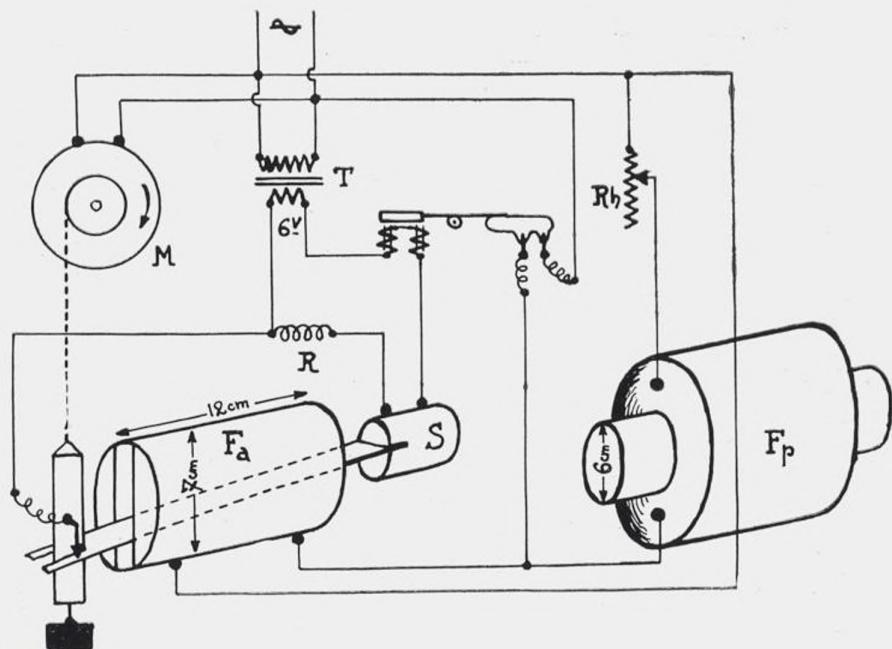


Fig. 23.

Les transformations qu'on vient d'étudier provoquent aussi des variations de dimensions de la matière qui sont utilisées dans l'analyse dilatométrique. Cette méthode de recherche pourra être avantageusement substituée à l'analyse ther-

en fonction de la variation de la température qu'il faut réaliser d'une façon régulière dans le cas où on enregistre la courbe de chauffage.

Cette précaution n'est plus indispensable avec le dilatomètre différentiel de CHEVENARD (fig.

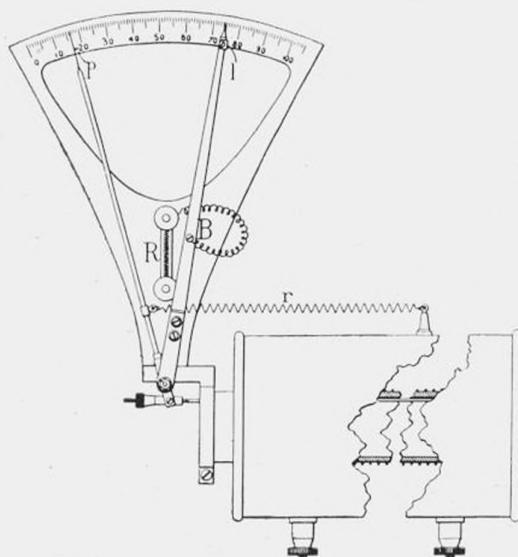


Fig. 24.

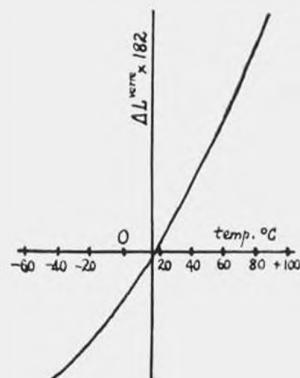


Fig. 25. — Courbe de dilatation d'un verre organique.

26) pourvu que l'étaillon et la substance étudiés soient assez comparables en ce qui concerne la capacité et la conductibilité calorifiques.

Les études nombreuses faites avec cet appareil si remarquable sont bien connues (7). Je don-

nerai seulement (fig. 27) une courbe que j'ai obtenue dans des recherches sur l'influence de la trempe sur l'état vitreux.

semblait intéressant d'associer les 2 méthodes. C'est ce que j'ai réalisé (8) à l'aide de la *balance analyseur thermique à enregistrement photographique*.

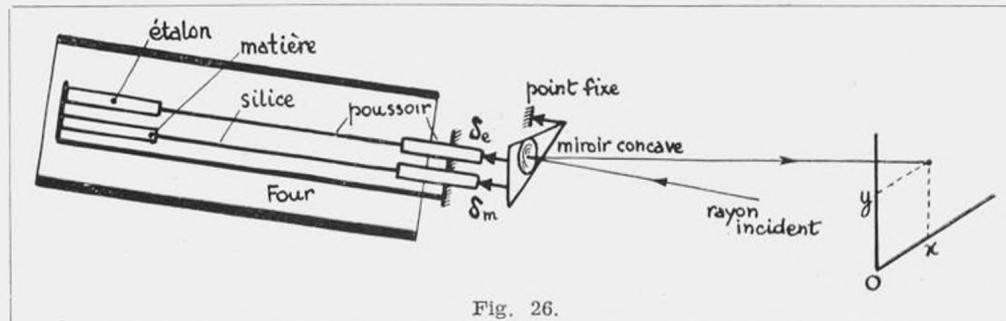


Fig. 26.

Comme on l'a vu, l'analyse pondérale continue ne donne aucun renseignement sur les phénomènes qui ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. D'autre part, l'analyse thermique n'indique pas cette variation éventuelle. Il

graphique dont je vais indiquer le principe et quelques exemples d'application (g).

(g) Un modèle de type industriel est en cours de montage.

#### ANALYSE PONDERALE ET THERMIQUE CONTINUES ET SIMULTANÉES

*Description de la balance-analyseur thermique* (fig. 28). — Le fléau (avec amortisseur à glycérine) de sensibilité réglable à environ 2 mg. supporte la substance où se trouve le couple  $C_s$ .

Sur le prolongement de l'arête du couteau central, une tige, solidaire du fléau, porte un miroir plan  $M_1$  qui reçoit, sous l'incidence  $45^\circ$ , un faisceau de lumière cylindrique vertical. Une deuxième réflexion se produit, sous la même incidence sur le miroir fixe  $M_3$ . La lumière parallèle, reçue par le miroir  $M_4$  du galvanomètre,

donne une image  $p'$  de la source ponctuelle  $P$ . Les variations de poids de la substance, provoquant la rotation du miroir  $M_1$ , s'inscrivent donc, suivant  $OY$ , sur un papier photographique.

Le couple, placé dans la substance qui s'échauffe,  $C_s$ , provoque la rotation du miroir  $M_4$  du galvanomètre dont la sensibilité est réglable en agissant sur une résistance  $S$  placée en série. Les températures s'inscrivent donc, suivant  $OX$ , sur le papier photographique.

La courbe de la température du four, en fonction du temps, est rendue sensiblement linéaire par un régulateur à air  $R$  chauffé à l'aide d'un enroulement placé en dérivation sur le four principal  $F$ . La pendule remonte régulièrement, par l'intermédiaire d'un levier tournant autour du point  $p$ , une tige métallique qui établit ou interrompt un courant actionnant le relais  $r$ . Ce dernier ouvre ou ferme le circuit de chauffage du four.

L'inscription de cette courbe (température du four-temps), se fait ainsi :

Sur l'axe de la petite aiguille de l'horloge est fixé un tambour qui, par l'intermédiaire d'un fil, fait tourner, à l'aide d'un levier, le miroir plan  $M_2$  autour de l'axe  $AB$ ; le temps s'inscrit donc suivant  $OY$ . La température se marque suivant  $OX$  car le couple  $C_f$  placé dans un creuset contenant de l'alumine calcinée, provoque la rotation du miroir à galvanomètre  $M_4$ .

Mais ce galvanomètre doit être mis alternativement en relation avec les deux couples montés en parallèle. Pour cela, 3 roues en cuivre, fixées sur le même axe et portant des dents établissent les liaisons nécessaires ou les suppriment.

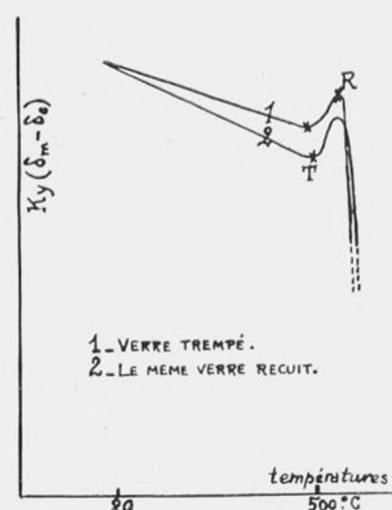
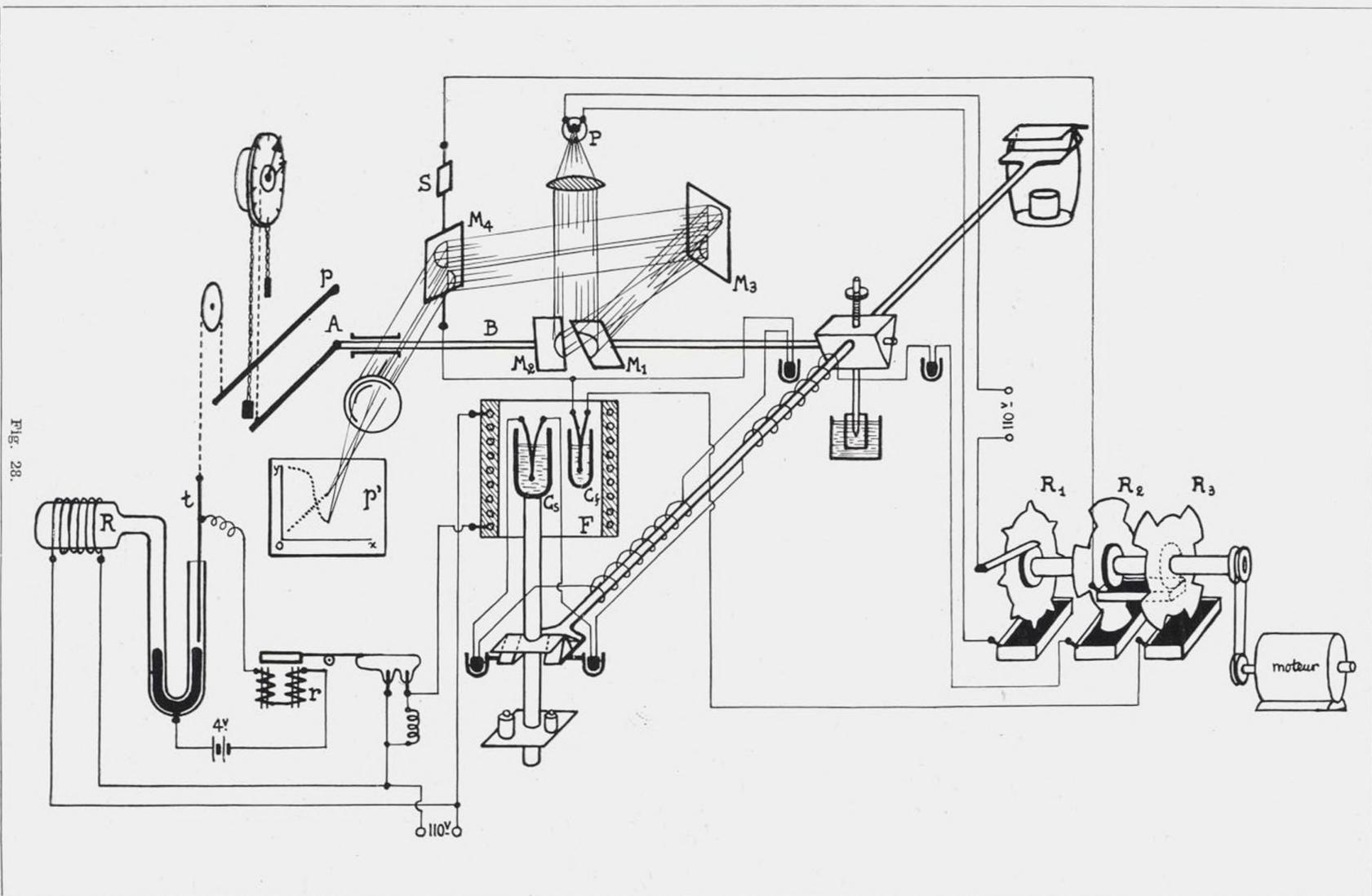


Fig. 27. — Ce diagramme montre : a) Le coefficient de dilatation du verre trempé est supérieur à celui du verre recuit jusqu'au point de transformation  $T$ ; b) Le point de transformation du verre trempé est situé à une température un peu plus basse que celle du verre recuit; c) La dilatation entre le point de transformation et le point de ramollissement  $R$  est plus forte pour le verre trempé que pour le verre recuit.



Le passage du premier au deuxième couple se fait sans que le galvanomètre revienne au zéro; la dent de l'une des roues  $R_2$ , par exemple, quittant le mercure 2 ou 3 secondes après que la dent de l'autre roue  $R_3$  a pris contact avec ce dernier. Dès l'instant où les 2 couples sont ainsi en parallèle et pendant l'oscillation du galvanomètre (environ 15 sec.) qui en résulte (si les 2 couples sont à des températures différentes) l'éclairage s'éteint grâce à la roue  $R_1$ .

*Premières applications.* — Je donnerai d'abord, la courbe de la figure 29 relative à la décomposition thermique du permanganate de baryum. La première perte d'oxygène est si rapide que,

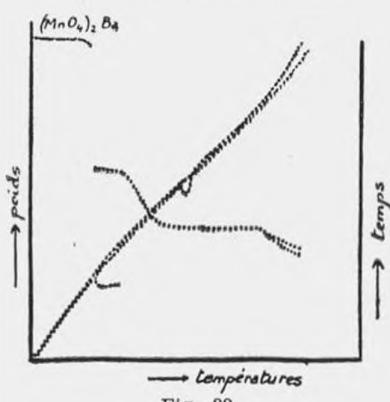


Fig. 29.

pendant qu'elle se produit, le papier photographique n'est pas impressionné sur la courbe poids-température. Par contre, la courbe : température de la substance-temps indique un grand dégagement de chaleur. Cette courbe montre aussi, à température plus élevée, un phénomène thermique qui se produit à poids constant.

Dans une étude faite en collaboration avec

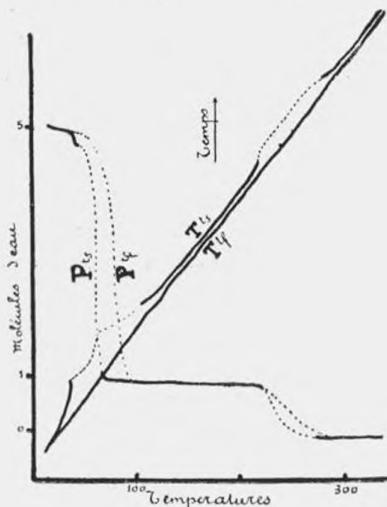


Fig. 30.

E. RENCKER (9), nous avons d'abord opéré sur des masses différentes de sulfate de manganèse pentahydraté et avec des vitesses de

chauffe différentes en plaçant la substance dans un creuset ouvert ou fermé. Dans tous les cas (fig. 30), d'après la courbe : poids-température du four ( $P.t_f$ ), et la courbe : temps-température du four ( $T.t_f$ ), qui est rectiligne, on passe directement du penta au monohydrate. C'est ce que l'un d'entre nous avait annoncé antérieurement. Mais la courbe : temps-température de la substance ( $T.t_s$ ) marque deux accidents thermiques. Le premier se manifeste sur la courbe poids-température de la substance ( $P.t_s$ ) par un court palier horizontal. Toutefois ce palier se déplace quand on change les conditions expérimentales. Peut-être la décomposition d'un hydrate intermédiaire commence-t-elle avant que celle du pentahydrate ne soit achevée?

Par ailleurs, nous avons utilisé des bâtonnets formés, comme pour l'étude dilatométrique, en agglomérant à la presse des cristaux de pentahydrate. Dans ces conditions on note (fig. 31), sur les courbes : poids-température, l'existence

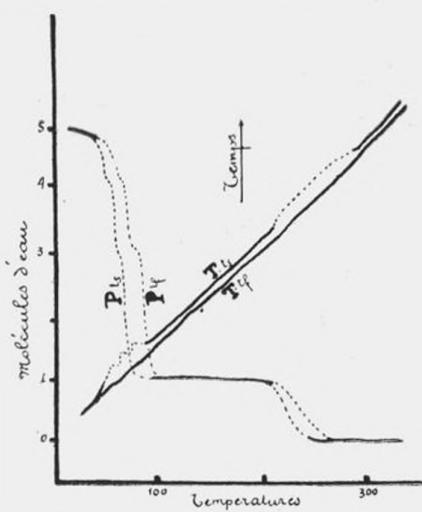


Fig. 31.

de deux paliers nouveaux correspondant régulièrement aux tétra et au trihydrate. La formation de ces hydrates et de celui à une molécule d'eau, donne lieu aux trois phénomènes thermiques enregistrés sur la courbe : temps-température de la substance ( $T.t_s$ ).

Comme l'a déjà remarqué P. VALLET, on voit qu'il est nécessaire d'opérer dans des conditions variées pour déceler certains hydrates par la méthode de M. GUICHARD.

Enfin, en collaboration avec P. BRETON (10), nous avons étudié la décomposition thermique des vanadates d'ammonium.

Dans une série d'environ 50 expériences, nous avons obtenu des résultats reproductibles, en accord avec les courbes de la figure 32. L'ascension de la température du four était sensiblement linéaire en fonction du temps, comme le montre la courbe 1. La température de la

substance a été enregistrée en fonction du temps sur la courbe 2 qui montre les différents phénomènes thermiques intervenus au cours de la décomposition.

La courbe 3 est celle de la variation du poids de la substance en fonction de la température du four, et la courbe 4 est relative à cette variation de poids en fonction de la température de la substance. Le four placé verticalement étant incomplètement fermé, les produits gazeux provenant de la décomposition pouvaient s'éliminer rapidement.

Comme on le voit sur ces différentes courbes, données à titre d'exemples, la décomposition du métavanadate d'ammonium, réalisée dans des conditions assez variées en ce qui concerne la masse du composé (de 0 g. 5 à 5 g.) et le temps

des 32 et 33, un produit intermédiaire. La composition de ce dernier, un peu variable d'une expérience à l'autre, était en accord avec la formule  $(V_2 O_5)_{8.3} (NH_4)_2 O$ , dans l'expérience de la figure 33.

Nous avons entrepris de nouvelles recherches pour savoir si ce produit était un composé défini ou une solution solide.

Comme on le voit, il est nécessaire, dans la plupart des cas, d'associer l'analyse pondérale à l'analyse thermique. Il est certainement commode de réaliser, en un seul temps, les opérations à l'aide de la balance-analyseur thermique. Mais on n'est pas dispensé ainsi d'associer d'autres méthodes de recherche, telles que les diagrammes X ou l'étude thermomagnétique, aux précédentes.

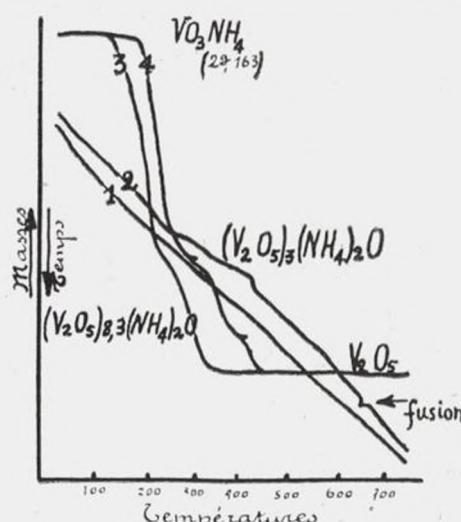


Fig. 32.

de chauffe (de 1 à 5 heures), donne, à partir de 200°, du trivanadate  $(V_2 O_5)_3 (NH_4)_2 O$ , de couleur noire.

Vers 275°, la décomposition du trivanadate commence et il se forme à 440°, environ, l'anhydride vanadique,  $V_2 O_5$ , de couleur brique, qui fond vers 660°. Toutefois, il semble bien que l'on obtienne, au cours de cette décomposition, comme le montrent les paliers des courbes 4, qui ont été réduites au 1/3 dans les figures 4, qui ont été réduites au 1/3 dans les figures 4,

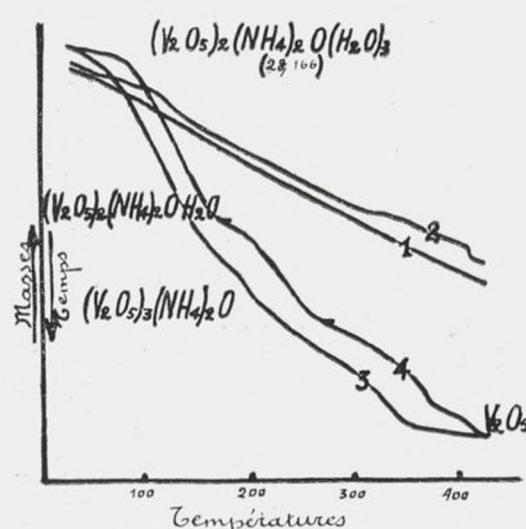


Fig. 33.

Cela revient à dire, une fois de plus, qu'il n'existe pas de méthode universelle de recherche et qu'il faut recouper par différents procédés, les résultats fournis par chacun d'eux pour arriver à serrer de près la vérité.

P. DUBOIS,  
LABORATOIRE D'ESSAIS  
(CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS.)

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Guichard, *Annales de Chimie*, 11<sup>e</sup> série, tome 9, p. 324, 1938.
- (2) Skramosky, *Trav. Chim. Tchecoslovaq.* 5 (1933) 1.
- (3) P. Dubois, *Thèse Paris* (1935). *Ann. Chim.*, 5, 1936, 411.
- (4) P. Vallet, *Thèse Paris* (1936).
- (5) E. Rencker, *Thèse Paris* (1935).
- (6) P. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, t. 5, p. 344, 1938.
- (7) Analyse dilatométrique des matériaux, par P. Chevenard (*Dunod, éditeur, Paris*).
- (8) P. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, t. 3, p. 1178, 1936.
- (9) E. Rencker et P. Dubois, *C. R.* 203, 1936, p. 185.
- (10) P. Dubois et P. Breton, *C. R.* 206, p. 1969, 1938.



