

ACQUISITION ET TRAITEMENT DE DONNEES MICROCALORIMETRIQUES

APPLICATION A LA MISE EN ŒUVRE D'UN MICROCALORIMETRE
TIAN-CALVET – 1000 °C

G. MORGANT, J. R. DIDRY, *B. LEGENDRE et *C. SOULEAU

*Laboratoire de Mathématique; *Laboratoire de Chimie Minérale II; UER des Sciences
Pharmaceutiques et Biologiques, Université de Paris Sud XI, Rue J. B. Clément,
92290 Chatenay Malabry, France*

(Reçu le 20 mars, 1981)

This paper describes a Basic language program for use with an APPLE II micro-computer on line in a microcalorimetric set. Automatic area measurements, permanent control of physical parameters of manipulations and calculations lead to enthalpy values defined with an accuracy better than one per cent.

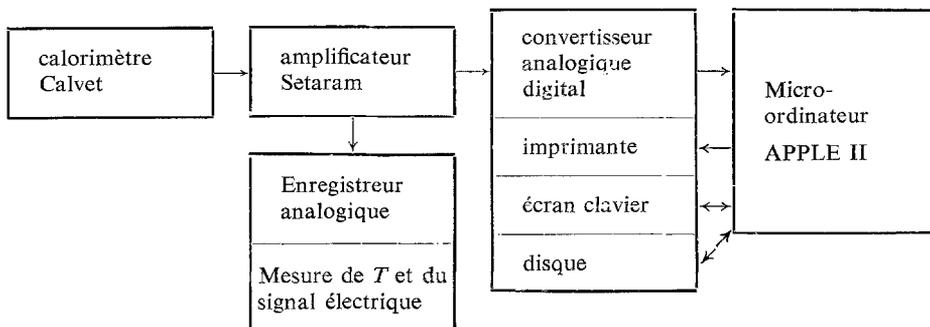
Pour nous affranchir des mesures planimétriques et des calculs intermédiaires nécessaires à l'exploitation des résultats des manipulations en microcalorimétrie, nous avons mis au point un système d'acquisition et de traitement de données à l'aide d'un micro-ordinateur APPLE II de 48 k octets pour lequel nous avons rédigé un programme en langage BASIC. L'accès aux valeurs des enthalpies que nous calculons ainsi s'en trouve considérablement simplifié et les résultats obtenus à l'aide d'un microcalorimètre Tian-Calvet 1000 °C atteignent régulièrement une incertitude inférieure à un pour cent avec une excellente fiabilité due au contrôle exercé en continu par le système d'acquisition de données sur les paramètres physiques qui règlent le fonctionnement du montage microcalorimétrique.

Description de la chaîne de mesure

La chaîne de mesure comporte un microcalorimètre de chute Calvet 1000 °C et un amplificateur Setaram, reliés à un convertisseur analogique digital et à un micro-ordinateur (APPLE II) équipé d'une console de visualisation, d'une imprimante et d'un lecteur de disque.

Le tableau 1 indique le plan du dispositif. Le signal électrique à la sortie du calorimètre est tout d'abord amplifié par un manovoltmètre Setaram qui délivre une tension comprise entre – 100 et + 100 mV; ce signal est ensuite transformé dans un convertisseur analogique digital en un nombre binaire de 12 bits, ce qui permet une précision relative de lecture de $2.5 \cdot 10^{-4}$. Ce résultat, stocké dans une mémoire de deux octets est ainsi disponible pour être traité par un programme rédigé en langage évolué BASIC. Une étude préliminaire sur des éléments de pile étalon

Tableau I



Weston a montré que les mesures de tension par le convertisseur digital analogique restaient stables dans le temps. Cette stabilité – très supérieure à celle de la tension délivrée par l'amplificateur du signal électrique microcalorimétrique – prouve que notre système d'acquisition de données n'introduit pas d'erreur complémentaire.

Description du programme de traitement des informations (***)

Le programme, rédigé en langage BASIC évolué, permet de traiter successivement les données relatives aux mesures calorimétriques sur une série d'échantillons et de déterminer les quantités de chaleur en $J \cdot mol^{-1}$ mises en jeu lors de leur introduction dans le calorimètre soit par référence directe à un étalon d'alumine [1] introduit dans des conditions identiques aux échantillons, soit par référence à la constante K du calorimètre. On peut en effet montrer à partir de l'équation de Tian [2–6] que ces quantités de chaleur sont proportionnelles à la surface S du signal calorimétrique de ligne de base convenablement corrigée selon la relation:

$$\Delta H_{T_i}^{T_m} = K S$$

où T_m est la température de mesure, T_i la température des échantillons à l'introduction par chute.

Le programme fait appel à cinq sous programmes dont nous donnons ci-après les fonctions:

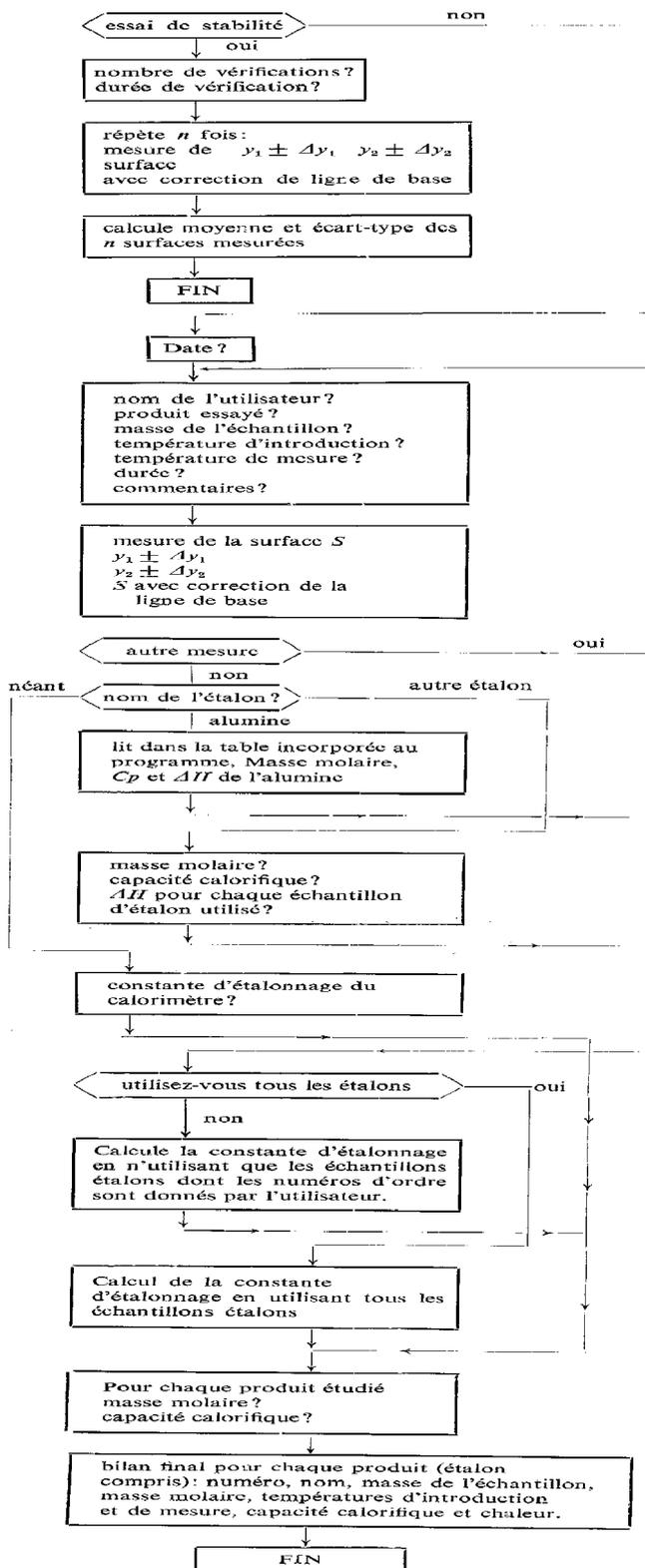
a – Définition d'une "mesure élémentaire de tension" à la sortie du convertisseur analogique digital, après 9 mesures successives permettant de réduire au minimum le bruit de fond du signal.

b – Détermination de la surface S du signal calorimétrique avec correction de la ligne de base. Cette opération comporte trois étapes:

*** Ce programme complet est à la disposition des lecteurs intéressés à l'adresse des Laboratoires des auteurs de la publication. L'organigramme de ce programme est donné dans le tableau 2.

Tableau 2

Organigramme mettant en évidence les diverses décisions et opérations du programme décrit



– Définition d'un "point zéro" de la ligne de base après cent mesures élémentaires successives avant l'introduction de l'échantillon. La moyenne de ces cent mesures (y_1) et la moyenne des écarts absolus (Δy_1) entre deux mesures successives sont prises en compte.

La moyenne des écarts absolus entre deux mesures successives renseigne sur la stabilité de la chaîne de mesure; elle correspond le plus souvent pour le système expérimental présentement utilisé à $3 \cdot 10^{-2}$ mV lorsque l'échelle de sensibilité est de ± 100 mV.

– La mesure proprement dite du signal électrique après chute de l'échantillon. Cette étape dure de 20 à 40 minutes selon l'amplitude de l'effet thermique mesuré, fonction de la masse de produit étudié, et de la différence entre la température d'introduction et la température de mesure.

– Définition du zéro de la ligne de base après la mesure. On opère de manière identique à la définition du "point zéro" avant la mesure, on obtient ainsi y_2 et Δy_2 . Les valeurs y_1 , Δy_1 , y_2 , Δy_2 sont mises en mémoire et imprimées pour chaque mesure; on peut ainsi vérifier la stabilité de l'ensemble et le retour aux conditions initiales. Lorsque la chaîne de mesure fonctionne normalement, l'écart entre y_1 et y_2 n'est pas supérieur à $3 \cdot 10^{-2}$ mV; cet écart est d'autant plus important que la mesure a duré plus longtemps.

c – Acquisition des données propres à chaque échantillon: masse, température de l'introduction, température de la mesure, masse molaire, C_p à 298 K.

d – Etalonnage par rapport à l'alumine du NBS (1) dont les valeurs de référence (enthalpie relative et C_p) ont été mises en mémoire.

e – Sortie des résultats d'enthalpie relative de l'échantillon entre 298 K et la température de la mesure.

Contrôle de la reproductibilité des mesures

Le programme précédemment décrit peut également être utilisé pour vérifier la reproductibilité et la stabilité de l'ensemble dans les conditions usuelles de travail. On peut simuler un nombre quelconque de mesures de durées arbitraires et noter la surface S du signal calorimétrique qui doit bien sûr, dans ce cas, être voisine de 0.

Un enregistreur analogique est utilisé pour mesurer la température de la cellule de mesure du calorimètre et contrôler le tracé de la ligne de base pour rechercher les perturbations dues à l'alimentation en courant électrique. La reproductibilité des résultats obtenus est de l'ordre de 10^{-3} .

Conclusion

Le système d'acquisition et de traitement de données microcalorimétriques que nous avons décrit nous permet donc de parvenir rapidement et d'une manière précise aux enthalpies des systèmes étudiés. Nous attirons l'attention sur la modicité des moyens mis en œuvre qui permettent cependant d'atteindre une qualité convenable de résultats.

Bibliographie

1. U.S. Department of Commerce, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Certif. Stand. Ref. Mater. Synthetic sapphire (Al_2O_3) Washington, D.C., (Aug. 26, 1970).
2. A. TIAN, Compt. Rend. Soc. Biol. Fr., 1922, 87, 869.
3. A. TIAN, Bull. Soc. Chim. France, 1923, 1421.
4. A. TIAN, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1924, 178, 705.
5. E. CALVET et H. PRAT, Microcalorimétrie, Paris, Masson Ed, 1955.
6. E. CALVET et H. PRAT, Récents progrès en microcalorimétrie, Paris, Dunod Ed, 1958.

RÉSUMÉ — Description d'un programme rédigé en langage BASIC évolué permettant, à l'aide d'un micro-ordinateur APPLE II, d'effectuer les mesures de surface des signaux en microcalorimétrie et de contrôler en permanence les conditions de fonctionnement de la chaîne de mesure. Le traitement des données fournies par un microcalorimètre Tian Calvet 1000 °C conduit à des enthalpies définies avec une incertitude inférieure à un pour cent.

ZUSAMMENFASSUNG — Ein in der BASIC-Sprache verfasstes Programm ermöglicht es bei Verwendung eines Mikrocomputers APPLE II, die Flächen der mikrokalorimetrischen Signale zu messen und die Bedingungen der Funktion der Messkette ständig zu steuern. Die Verarbeitung der Daten eines Mikrokalorimeters Tian Calvet 1000 °C führt zu Enthalpie-Werten von einer Genauigkeit innerhalb 1 %.

Резюме — Описана программа на языке бейзик для использования ее с микро-ЭВМ APPLE II, работающей в режиме на линии с микрокалориметрической установкой. Автоматические измерения воздуха, постоянный контроль физических параметров обращения и вычислений, привели к значениям энтальпии, определенных с точностью лучше одного процента.