

TRAITEMENT DU SIGNAL EN MICROCALORIMETRIE: APPLICATIONS EN CINETIQUE ET EN THERMODYNAMIQUE

HENRI TACHOIRE

*Laboratoire de Thermochemie, Université de Provence, Place Victor Hugo,
F-13331 Marseille Cedex 03 (France)*

JEAN-LUC MACQUERON

*Laboratoire de Traitement du Signal, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,
F-69621 Villeurbanne (France)*

VINCENT TORRA

Département de Physique, Université des Iles Baléares, E-07071 Palma de Mallorca (Spain)
(Reçu le 26 février 1986)

ABSTRACT

The authors describe the modelling of microcalorimetric devices by means of heat-transport equations and the techniques for signal processing of the instrumental response. These techniques enable to transform the devices commonly used as integrators into actual "thermal oscillographs". Thus, the range of application of microcalorimetry and differential scanning calorimetry is considerably enlarged in kinetics and thermodynamics.

Particularly, the numerical processing is extended to deal with slightly time-varying systems, either the experimental devices used to study first-order transitions induced by an evolution in temperature (variable temperature $T(t)$) or the devices used to study liquid-liquid mixtures obtained by continuous addition of one component (variable mass $m(t)$).

The authors present examples of recent applications selected from

- (1) kinetic studies on solid-solid transformations (martensitic transformations undergone by copper-based shape-memory materials),
- (2) thermodynamic studies on aqueous solutions of ionic and non-ionic amphiphiles and on molecular mixtures.

RESUME

Les auteurs décrivent la modélisation de dispositifs microcalorimétriques à l'aide des équations de transfert de la chaleur et les techniques de traitement de la réponse instrumentale. Ces techniques permettent de transformer en véritables "oscillographes thermiques" des appareils utilisés habituellement en intégrateurs. Cela étend, de façon considérable, le domaine d'application de la microcalorimétrie et de l'analyse calorimétrique différentielle en thermodynamique et en cinétique.

Les auteurs présentent des applications récentes empruntées à

(1) l'étude de transformations de type solide-solide (transformations martensitiques subies par des matériaux à mémoire de forme à base de cuivre),

(2) la description thermodynamique de solutions aqueuses de substances amphiphiles ioniques et nonioniques et de mélanges moléculaires.

I. INTRODUCTION

Tout dispositif calorimétrique possède une cellule-laboratoire et un détecteur qui permet de comparer les effets provoqués par un processus-étalon et par le phénomène étudié. Lorsqu'une réaction se produit dans la cellule, initialement à une certaine température, de l'énergie a naturellement tendance à traverser sa paroi.

La plupart des dispositifs calorimétriques et des analyseurs calorimétriques différentiels sont fondés sur l'un ou l'autre des principes suivants:

(1) on rend cette fuite soit pratiquement nulle (appareils adiabatiques) soit très petite mais calculable avec précision et exactitude: on maîtrise alors les pertes par rayonnement, conduction et convection (appareils à jaquette isotherme ou isopériboliques). Le système détecteur est un thermomètre placé à l'intérieur du vase calorimétrique,

(2) on cherche à rendre totale cette fuite thermique. Le système est alors un fluxmètre qui, par intégration de sa réponse, permet d'évaluer la quantité totale de chaleur mise en jeu.

La calorimétrie à conduction fait appel à ce dernier principe: c'est une technique déjà ancienne [1] qui est à la base de la plupart des instruments commercialisés aujourd'hui. Elle se développe à partir des années 1920, époque à laquelle Albert Tian construit des instruments destinés à étudier la cinétique de réactions lentes en chimie organique [2]. Ce travail suit, de peu, sa réalisation de thermostats à enceintes multiples donnant une grande stabilité de la température dans les vases réactionnels.

Non différentiel, le système calorimétrique de Tian possède un détecteur thermoélectrique constitué par quelques dizaines de couples fer-constantan. Une seconde pile thermoélectrique permet de compenser, par effet Peltier, la plus grande partie de la réponse instrumentale lorsque l'effet étudié est exothermique. Dans le cas où cet effet est endothermique, cette compensation partielle est réalisée par un effet Joule dissipé dans une résistance placée dans la cellule-laboratoire.

Bien que le détecteur soit un fluxmètre, le signal obtenu ne représente la cinétique étudiée—à une "erreur de traînage" constante près—que lorsque celle-ci varie très lentement dans le temps. Fondée sur l'assimilation de l'appareil à un système du premier ordre, la modélisation faite par Tian permet de "corriger" le signal et d'obtenir une valeur approchée de la thermogénèse dans le cas de réactions lentes (la déformation de cette

thermogenèse par l'instrument est d'autant plus grande que celle-ci évolue rapidement dans le temps).

Les difficultés rencontrées par Tian—faible sensibilité des détecteurs, dérive de la ligne de base, numérisation des signaux impossible, etc.—l'empêchent d'utiliser pleinement les possibilités cinétiques de son instrument.

En 1947, l'introduction, par Édouard Calvet, du montage différentiel de deux éléments identiques élimine les dérives de la ligne de base alors que l'utilisation de couples chromel-constantan et la rationalisation des techniques de construction accroissent la sensibilité et la fiabilité des instruments [3,4].

Une vingtaine d'années plus tard, la sensibilité augmente encore grâce à l'emploi de couples à éléments semi-conducteurs. L'introduction de dispositifs analogiques et numériques d'acquisition et de traitement de la réponse instrumentale permet ensuite, progressivement, d'atteindre l'objectif recherché par Tian, il y a plus de soixante ans, et de transformer en "oscillographes thermiques" des appareils utilisés, le plus souvent, comme intégrateurs, pour mesurer des bilans énergétiques: leur domaine d'application est ainsi étendu de façon très importante.

Le traitement du signal permet, par principe, de considérer le système calorimétrique comme un système entrée $e(t)$ -sortie $s(t)$ et, donc, d'obtenir la fonction de transfert de l'appareil. Cette identification, associée à une modélisation du système à l'aide des équations de transfert de la chaleur, permet de restituer le signal d'entrée ou thermogenèse. La modélisation des dispositifs et les traitements mathématiques qui en résultent ont d'ailleurs conduit au développement d'instruments destinés à la mesure de plusieurs propriétés thermiques (capacités calorifiques, diffusivités, résistances de contact, ...) [5].

Pour effectuer cette identification, qui précède la déconvolution du signal, on assimile le dispositif expérimental à une "boîte noire": on déduit la relation fonctionnelle entre $e(t)$ et $s(t)$ de l'analyse de la réponse $h(t)$ à une distribution de Dirac δ_0 par exemple. Cela implique que soient satisfaits les principes de superposition et de permanence caractéristiques des systèmes linéaires (voir II.2): tous les travaux réalisés [6,7] montrent que les calorimètres à conduction de chaleur sont des systèmes linéaires dans leurs conditions normales d'utilisation.

Dans cette mise au point, nous rappellerons d'abord les premiers travaux concernant les techniques de déconvolution de la réponse instrumentale en calorimétrie. Nous présenterons ensuite une synthèse des travaux réalisés dans nos laboratoires dans le cadre d'une recherche concertée.

Comme le problème de la déconvolution des thermogrammes doit être résolu dans de nombreux domaines—mesure de paramètres cinétiques réactionnels, description d'équilibres en solution par titrage, application de ce titrage en analyse chimique, étude de phénomènes d'adsorption, de la

résistance de matériaux à la température, description thermodynamique de mélanges moléculaires, de solutions de substances amphiphiles, etc.—nous présenterons des résultats récents obtenus dans deux applications très différentes:

(1) l'étude cinétique de transformations de phase solide-solide induites par une évolution de la température (transformations martensitiques dans des alliages à base de cuivre de type Cu-Al-Zn et Cu-Al-Ni: le dispositif calorimétrique utilisé permet, simultanément, soit l'observation soit la mesure d'autres propriétés physiques [8-11],

(2) la description des propriétés thermodynamiques de solutions et de mélanges par calorimétrie à débit de réactif. On peut, en effet, relier la puissance instantanée absorbée lors d'un mélange ou d'une dilution aux enthalpies molaires partielles d'excès et aux enthalpies molaires partielles relatives (cas des mélanges moléculaires), aux enthalpies molaires apparentes relatives (cas des solutions aqueuses de tensioactifs ioniques par exemple) [11-13].

Dans ces deux applications, les systèmes calorimétriques ne sont pas rigoureusement invariants: la température évolue dans le premier cas, la masse du contenu de la cellule-laboratoire croît dans le second. Dans les protocoles d'identification et de déconvolution que nous décrivons, nous faisons intervenir cette légère évolution de la fonction de transfert instrumentale.

II. APPROCHE DE LA THERMOGENÈSE PAR DÉCONVOLUTION DE LA RÉPONSE INSTRUMENTALE

L'appareil construit par Tian est essentiellement destiné à l'étude cinétique des réactions lentes en chimie organique. L'inertie de cet instrument le conduit à s'intéresser à la restitution des thermogrammes à partir des thermogrammes, images des phénomènes déformées par la fonction d'appareil.

Tian admet que cet appareil se comporte comme un système invariant du premier ordre caractérisé par une constante de temps τ_1 (voir II.1 et II.4). Il admet donc que le signal obtenu en appliquant au thermogramme $s(t)$ la suite des opérations définies par l'expression $S\{s(t) + \tau_1\{ds(t)/dt\}\}$ représente bien la thermogenèse $e(t)$ cherchée (S est la sensibilité ou gain statique exprimé en watts par volt).

$$e(t) = \{s(t) + \tau_1 ds(t)/dt\} S$$

On connaît la forme de l'équation donnée par Tian pour exprimer la thermogenèse qu'il appelle W [2,4].

$$W = (p/g) \Delta + (\mu/g) d\Delta/dt$$

Δ est l'amplitude de la déflexion du galvanomètre détecteur, p , g et μ sont des grandeurs caractéristiques du calorimètre et du système détecteur.

Calvet et Camia étendent l'application de cette technique de filtrage inverse et proposent une méthode de correction graphique des thermogrammes [4]. En 1961, Camia suggère de réaliser automatiquement la suite des opérations précédentes sur le signal calorimétrique représenté par le courant thermoélectrique [14]. Trois ans plus tard [15], Rose automatise la technique en traitant la réponse instrumentale $s(t)$ (tension thermoélectrique) par un filtre inverse analogique construit à l'aide de circuits RC qui fournissent la dérivée de $s(t)$. A la même époque, Thouvenin, Hinnen et Rousseau développent une technique semblable et construisent des filtres inverses à plusieurs étages [16]. Mais, dès que l'on relie, en chaîne, trois ou quatre étages, le signal est très affaibli: en l'amplifiant, on amplifie aussi les bruits et les parasites électriques.

Après avoir procédé à une simplification de la méthode de déconvolution utilisant les variables d'état [17], Point, Petit et Gravelle [18] développent une technique de filtrage numérique utilisable pratiquement en ligne grâce à l'emploi d'un microprocesseur (le dispositif calorimétrique est assimilé à un système du premier ordre).

D'autres techniques de déconvolution sont développées à partir des années 1970: certaines (méthode d'optimisation [19] et analyse harmonique [11,20]) impliquent l'assimilation des instruments à une "boîte noire", d'autres nécessitent soit une modélisation globale par pôles et zéros soit la construction d'un modèle physique fondé sur la connaissance de la géométrie et des propriétés thermiques de chacun de leurs éléments constitutifs [21]. Cette dernière modélisation se révèle très intéressante. Elle permet d'étendre le domaine étudié aux cas où la configuration de la cellule calorimétrique varie dans le temps: on peut ainsi établir des protocoles d'identification et de déconvolution (voir II.4).

II.1. Modélisation

Les capteurs utilisés actuellement dans la construction des dispositifs calorimétriques à conduction transforment en différences de potentiel les différences de température produites par la chaleur (dégagée ou absorbée) des réactions.

Tout dispositif, constitué par un ensemble de M matériaux homogènes, peut être traité à l'aide de M équations de Fourier décrivant le transfert de la chaleur (méthode des constantes distribuées), [22].

$$w(\vec{r}, \rho_i c_i) = (\partial T_i / \partial t) - (1/\alpha_i) \Delta T_i \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, M$$

$w(\vec{r}, \rho_i c_i)$ représente la densité de puissance (dW/dV) développée dans l'élément de volume dV situé à la distance \vec{r} , $\rho_i c_i$ la capacité calorifique volumique de l'élément i et α_i sa diffusivité.

Il faut également faire intervenir les conditions de conservation du flux de chaleur aux surfaces limites des matériaux et de continuité, ou de discon-

tinuité, liées à l'absence ou à l'existence de résistances thermiques de contact: les calorimètres à conduction sont en effet des systèmes limités comportant des couplages newtoniens avec un thermostat.

La réponse instrumentale $h(t)$ à un dégagement de chaleur du type Dirac, obtenue par conversion linéaire des différences de température, est de la forme:

$$h(t) = \sum_1^{\infty} a_i \exp(-t/\tau_i)$$

La suite $\{\tau_i\}$ des constantes de temps dépend de la géométrie des matériaux et de la valeur des propriétés thermiques. La suite $\{a_i\}$ des coefficients d'amplitude dépend des constantes $\{\tau_i\}$ mais aussi de la position des détecteurs et de la source du dégagement thermique.

On a pu traiter, numériquement, certains exemples simples (milieux infinis à une dimension de géométrie plane ou cylindrique comportant jusqu'à cinq matériaux). Mais le traitement de systèmes calorimétriques à trois dimensions, de géométrie complexe, est pratiquement impossible. On ne peut pas modéliser, de façon exacte, l'appareillage ni obtenir une réponse numérique convenable.

Il faut indiquer, également, que la réponse instrumentale (thermogramme) est affectée d'une incertitude liée à la relation signal/bruit. En calorimétrie des mélanges (liquide-liquide), ce rapport signal/bruit est compris entre 100 et 1000. Il peut atteindre 10 000 et, même, 100 000 dans l'étude de transformations de phase thermoélastiques "explosives", du type $\beta-\gamma'$, dans des alliages à base de cuivre, mais aussi lors d'un étalonnage électrique. Une modélisation très élaborée n'est donc pas nécessaire: il suffit qu'elle représente, qualitativement, la plupart des caractéristiques du dispositif expérimental.

On peut bâtir une approche des systèmes calorimétriques, de façon purement numérique, à l'aide des différences finies. Des résultats intéressants ont été obtenus dans cette voie dans le cas d'un ou deux milieux couplés [5,23], en particulier, lors de la mesure de diffusivités thermiques et de résistances thermiques de couplage.

La méthode des constantes localisées [22,24] conduit, de façon simple, à une solution analytique. On décompose le système en un ensemble de N éléments i de capacité calorifique C_i couplés à un thermostat (de température T_0) et liés entre eux par des couplages caractérisés par des coefficients P_{ik} (inverses des résistances thermiques R_{ik}). Les équations représentatives sont de la forme

$$W_l(t) = C_l \{dT_l/dt\} + \sum_{k \neq l} P_{lk} (T_l - T_k) \quad \text{avec } l = 1, \dots, N$$

$W_l(t)$ représente la puissance développée à l'instant t dans l'élément l . Si

l'on assigne la valeur 0 à la température T_0 du thermostat ($T_0 = 0$), les équations précédentes deviennent

$$W_l(t) = C_l \{dT_l/dt\} + \sum_{l \neq k} P_{lk}(T_l - T_k) + P_l T_l \quad \text{avec } l = 1, \dots, N$$

Le terme $P_l T_l$ décrit le couplage direct du premier élément avec le thermostat.

Ce modèle est, par construction, linéaire dans le temps et dans l'espace. On obtient donc la réponse à un dégagement quelconque $W_l(t)$ par convolution de $W_l(t)$ à la réponse impulsionnelle associée à un choc de type Dirac développé dans l'élément l . Cette réponse s'écrit

$$T_l(t) = \sum a_{li} \exp(-t/\tau_i)$$

La suite $\{\tau_i\}$ est liée à la valeur des capacités calorifiques et des coefficients de couplage. La suite $\{a_{li}\}$ dépend, aussi, de l'emplacement du dégagement de chaleur. Tian a utilisé le cas le plus simple, qui correspond à N égal à 1, pour obtenir une approche de la thermogénèse à partir des thermogrammes expérimentaux (voir II et II.4), [2].

Lorsque des dégagements de chaleur ont lieu, simultanément, dans plusieurs éléments, la réponse est la somme des réponses correspondant à chaque dégagement considéré séparément (linéarité spatiale).

L'obtention de la réponse impulsionnelle d'un modèle à constantes localisées est facile par la transformation de Laplace. Dans le cas où seul l'élément l est le siège du dégagement thermique et où le système est initialement en équilibre avec le thermostat (pour $t < 0$, $T_1 = T_2 = \dots = T_N = T_0 = 0$), on a un système d'équations algébriques.

$$0 = C_1 p \underline{T}_1 + \sum P_{1k}(\underline{T}_1 - \underline{T}_k) + P_1 \underline{T}_1$$

$$1 = C_l p \underline{T}_l + \sum P_{lk}(\underline{T}_l - \underline{T}_k) + P_l \underline{T}_l$$

$$0 = C_N p \underline{T}_N + \sum P_{Nk}(\underline{T}_N - \underline{T}_k) + P_N \underline{T}_N$$

p représente la variable de Laplace et \underline{T} les transformées des températures.

La résolution de ce système permet d'obtenir l'expression de \underline{T}_l

$$\underline{T}_l = (a_m p^m + a_{m-1} p^{m-1} + \dots) / (b_N p^N + b_{N-1} p^{N-1} + \dots)$$

$$= \sum_{i=1}^N \{a_{li} / (p + \omega_i)\} = \sum_{i=1}^N \{a_{li} \tau_i / (1 + \tau_i p)\}$$

$$= S_l \left\{ \prod_{j=1}^m (1 + \tau_j^* p) / \prod_{i=1}^N (1 + \tau_i p) \right\}$$

S_l est la sensibilité liée à la température T_l ($S_l = \sum_{i=1}^N a_{li} \tau_i$)

L'application de la transformation inverse de Laplace à \underline{T}_l permet d'obtenir l'expression de la température T_l

$$T_l = \sum_{i=1}^N a_{li} \exp(-t/\tau_i)$$

et, ensuite, celle de la réponse impulsionnelle $h(t)$ par transformation des différences de température en différences de potentiel.

$$h(t) = \sum_{i=1}^N a_i \exp(-t/\tau_i)$$

Pour traiter ce type de modèle (à constantes localisées), on a développé une bibliothèque de programmes en langages FORTRAN et BASIC. Elle permet d'obtenir la réponse impulsionnelle des modèles et d'étudier son évolution avec les capacités calorifiques, les résistances de couplage, la géométrie, la localisation spatiale des sources thermiques, ... Elle permet aussi de calculer, par convolution, les thermogrammes et, donc, d'évaluer les performances de telle ou telle technique d'identification ou de déconvolution en fonction de la valeur du rapport signal/bruit. Un traitement numérique, par la méthode des différences finies, conduit aussi aux thermogrammes dans le cas où un ou plusieurs paramètres évoluent dans le temps.

II.2. Linéarité des instruments—Echelle relative

La structure des modèles invariants qu'on vient de décrire montre clairement son caractère linéaire dans le temps: la réponse à une thermogénèse $W(t)$ quelconque s'obtient donc par convolution avec la réponse impulsionnelle $h(t)$. Cette structure linéaire fait aussi que la réponse à plusieurs dégagements thermiques, simultanés ou non, développés en divers points de la cellule-laboratoire est la somme de toutes les réponses correspondant à chaque dégagement [6,7].

Une étude expérimentale montre que les systèmes réels ont un comportement linéaire dans le temps et dans l'espace: les lois d'addition et de multiplication par un réel sont vérifiées ainsi que la coïncidence de la réponse $s_H(t)$ à un signal de Heaviside avec l'intégrale de la réponse impulsionnelle (la linéarité impose en effet que $s_H(t)$ soit égal à la somme $\int_0^t h(\tau) d\tau$).

On a étudié, dans le cas de cellules calorimétriques de grande capacité, la réponse à des dégagements thermiques provoqués, simultanément ou non, en différents points: les résultats expérimentaux confirment bien la linéarité spatiale des instruments qui est une propriété très importante dans certains cas (étude de transformations de phase de type solide—solide subies par des échantillons de grandes dimensions). Dans l'étude des réactions en milieu liquide, l'agitation efficace du milieu réactionnel permet de considérer que le phénomène se produit dans un seul élément du modèle.

Une étude systématique de la réponse impulsionnelle de différents calorimètres à conduction de chaleur met en évidence une large variation de cette réponse avec le type d'instrument, le contenu de la cellule-laboratoire et l'emplacement du dégagement thermique: la constante de temps principale τ_1 peut évoluer de deux cents minutes à quelques secondes (cas

d'appareils non-isothermes–non-adiabatiques destinés à l'étude de cinétiques très lentes ou d'instruments utilisés dans celle de transformations de type solide–solide).

La représentation de ces réponses impulsionnelles dans une échelle relative ($\omega_1 t = t/\tau_1$) et une réduction à sensibilité unité montrent l'identité formelle de l'ensemble des comportements observés. La représentation des transformées de Fourier décrit clairement le comportement cinétique de tous les instruments [25].

L'examen de cette représentation dynamique montre comment l'utilisation d'une échelle réduite permet d'envisager un traitement global: tous les traitements mathématiques (identification, déconvolution, modélisation, etc.) développés pour un appareil déterminé sont, en principe, applicables à tous les autres instruments. Il suffit de particulariser, dans chaque cas, l'échelle temporelle en fonction de la valeur de la première constante de temps τ_1 .

L'étude de la réponse dynamique d'un grand nombre d'appareils a permis d'évaluer, à l'échelle relative près, les possibilités de restitution du signal d'entrée (thermogenèse) à partir du thermogramme expérimental et de la valeur du rapport signal/bruit. Le choix de la période d'échantillonnage retenue pour le traitement numérique des données dépend de la performance dynamique espérée en fonction de la valeur de τ_1 et du rapport signal/bruit.

II.3. Traitement de la réponse calorimétrique—Cas de systèmes invariants [26]

Les thermogrammes expérimentaux ne représentent la thermogenèse des phénomènes étudiés que si celle-ci évolue très lentement dans le temps. Le système calorimétrique introduit, en général, une déformation plus ou moins grande suivant la cinétique du phénomène et les caractéristiques de l'instrument.

Comme cet instrument est un système linéaire, on peut envisager de restituer la thermogenèse cherchée par analyse harmonique. Par application de la transformation intégrale de Fourier, la relation fonctionnelle

$$s(t) = M\{e(t)\}$$

liant l'entrée $e(t)$ (thermogenèse) et la sortie $s(t)$ (thermogramme) devient

$$S(\omega) = H(\omega)E(\omega)$$

$S(\omega)$ et $E(\omega)$ sont les transformées de Fourier des signaux $s(t)$ et $e(t)$, $H(\omega)$ la fonction de transfert de l'appareil, transformée de la réponse impulsionnelle $h(t)$.

L'utilisation d'une chaîne d'acquisition numérique des données permet celle de l'algorithme de la transformation rapide de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) et, donc, l'obtention facile de ces transformées.

On peut identifier le système calorimétrique [11,20], c'est-à-dire obtenir $H(\omega)$, en utilisant des signaux d'entrée connus (impulsions de durée

déterminée, retours au zéro après un régime permanent: la dérivée de ces retours représente bien une distribution de Dirac). On obtient, en général, ces signaux par des effets Joule développés dans des résistances.

La restitution de la thermogenèse $e'(t)$ correspondant à un thermogramme $s'(t)$ (déconvolution) est facile lorsque $H(\omega)$ est connue [11,20].

$$e'(t) = T^{-1}\{E'(\omega)/H(\omega)\} \quad T^{-1} \text{ symbolise la transformation inverse de Fourier.}$$

L'application de la transformation de Fourier se révèle simple et facile si l'on dispose d'un ordinateur dont la mémoire excède 64 kilobytes: on peut alors traiter des thermogrammes décrits par un échantillonnage de 2000 points. Lorsque les phénomènes étudiés sont de longue durée, la résolution diminue puisque la technique impose que les intégrales soient étendues à tout le thermogramme expérimental.

Par sa conception même, cette technique exige que le système calorimétrique reste invariant, c'est-à-dire que sa fonction de transfert reste la même au cours du processus servant à l'identification du système et au cours du phénomène étudié proprement dit.

Grâce à sa représentation dans le domaine dynamique des fréquences, la transformée de Fourier possède de nombreux avantages lors du traitement des modèles et des systèmes calorimétriques: mise en évidence, dans le domaine des hautes fréquences, du rôle de la fréquence de Shannon associée à la période d'échantillonnage, détermination du domaine fréquentiel non influencé par la valeur du rapport signal/bruit, étude comparative des possibilités de telle ou telle méthode d'identification ou de déconvolution, des effets parasites liés à l'utilisation des filtrages numériques, au lissage du bruit, etc.

Une réponse impulsionnelle $h(t)$, du type de celle qui est associée à un modèle à constantes localisées (somme de N termes exponentiels), permet d'envisager une restitution de la thermogenèse $e(t)$ (déconvolution du thermogramme $s(t)$) par application du filtrage inverse, par "compensation" successive des pôles et des zéros les plus importants de la fonction de transfert instrumentale [27].

Comme la réponse $h(t)$ est alors de la forme

$$h(t) = \sum_{i=1}^N a_i \exp(-\omega_i t) = \sum_{i=1}^N a_i \exp(-t/\tau_i)$$

on a, dans l'espace de Laplace,

$$H(p) = \sum_{i=1}^N \{a_i / (p + \omega_i)\} = \sum_{i=1}^N \{a_i \tau_i / (1 + \tau_i p)\}$$

S étant le gain statique égal à $\sum_{i=1}^N a_i \tau_i$, on a également

$$H(p) = S \left\{ \prod_{i=1}^M (1 + \tau_j^* p) / \prod_{i=1}^N (1 + \tau_i p) \right\}$$

L'application au signal $h(t)$ de la suite des opérations définies par l'expression $h(t) + \tau_1 \{dh(t)/dt\}$ permet d'éliminer, de la réponse impulsionnelle, le pôle $(-\omega_i = -1/\tau_i)$ associé à la valeur de la première constante de temps τ_1 , d'obtenir un signal $h_1(t)$ tel que

$$h_1(t) = h(t) + \tau_1 \{dh(t)/dt\} = \sum_{i=1}^N a_i [1 - (\tau_1/\tau_i)] \exp(-t/\tau_i)$$

Le premier terme de cette somme est nul. Dans l'espace de Laplace, cette "correction" équivaut à une multiplication de $H(p)$ par l'expression $(1 + \tau_1 p)$, opération qui fait "disparaître" le premier pôle de la fonction de transfert $H(p)$.

L'application itérative d'un tel traitement permet de compenser les pôles. En inversant la relation précédente, c'est-à-dire en calculant $h_1^*(t)$ tel que

$$h(t) = h_1^*(t) + \tau_1^* \{dh_1^*(t)/dt\}$$

on "compense" le premier zéro τ_1^* de la fonction de transfert instrumentale.

Dans l'espace de Laplace, ce traitement équivaut en effet à une division de $H(p)$ par l'expression $(1 + \tau_1^* p)$, opération qui fait "disparaître" le premier zéro de $H(p)$.

Les chaînes d'acquisition numériques fournissent des thermogrammes sous forme échantillonnée $s(t)$. Après compensation du pôle associé à la constante de temps τ_1 , la réponse calorimétrique devient, sous forme numérique,

$$s_1(I) = s(I) + \tau_1 [s(I + K) - s(I - K)] / (2K \Delta t) \quad (t = I \Delta t)$$

Après compensation du zéro associé à τ^* , cette réponse est de la forme

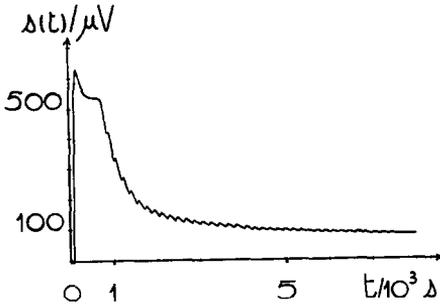
$$s^*(I) = [\tau^*/(\tau^* + \Delta t)] s^*(I - 1) + [\Delta t/(\tau^* + \Delta t)] s(I)$$

Les expressions précédentes permettent d'évaluer les pôles et les zéros les plus importants de la fonction de transfert instrumentale.

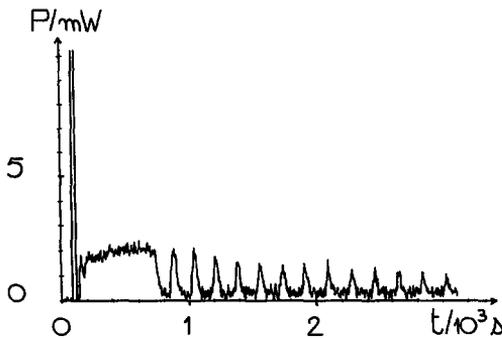
Pour obtenir cette fonction, on peut déterminer les suites $\{\tau_i\}$ et $\{\tau_j^*\}$ à partir d'une réponse connue correspondant, par exemple, à un arrêt du phénomène provoqué par l'expérimentateur. L'utilisation d'une valeur de τ_1 surestimée ou sousestimée entraîne, sur le graphe déconvolué, l'apparition d'un dépassement, ou d'un retard, dans le retour au zéro expérimental.

Le choix (par une approche progressive) de la valeur exacte de la constante de temps τ se traduit par le retour au zéro le plus rapide. La sensibilité du système (ou gain statique) est obtenue soit par étalonnage électrique (effet Joule) soit par utilisation d'un phénomène de thermicité connue.

Un ensemble de techniques d'identification et de déconvolution ont été appliquées aux calorimètres à conduction de chaleur. Parmi les premières,



(A)



(B)

Fig. 1. Réaction de Belousov-Zhabotinskii en système fermé: (A) allure du thermogramme expérimental $s(t)$; (B) évolution de la puissance développée en fonction du temps. Déconvolution réalisée par la méthode de la transformée en Z. Documents aimablement fournis par C. Rey, et al. [32].

on peut citer une méthode fondée sur les approximants de Padé [28], la méthode des fonctions modulatrices [29] et celle de la régression multilinéaire [30]. On a aussi construit des modèles physiques qui permettent de déterminer la valeur des capacités calorifiques C_i et des coefficients de couplage P_{ik} [22].

Pour déconvoluer le signal calorimétrique, d'autres méthodes ont été proposées et utilisées: méthodes d'optimisation [19] et du contrôle optimal [31], méthodes fondées sur l'utilisation de la transformée en Z [32] (Fig. 1) sur l'inversion des équations liées à des modèles représentant le comportement dynamique des appareils [33]. Un effort a été également fait pour l'emploi de systèmes correcteurs en ligne, systèmes fondés sur l'utilisation soit de circuits électroniques de filtrage inverse [26,27,34] soit de dispositifs d'asservissement (ou de compensation) par effet Joule ou Peltier [35].

Afin d'obtenir des informations générales sur les possibilités cinétiques de tel ou tel appareil, on a analysé la réponse dynamique d'un grand nombre d'instruments (en fonction de la valeur du rapport signal/bruit et du contenu de la cellule calorimétrique laboratoire). Cette étude, associée à l'utilisation d'une échelle relative, a permis de construire un modèle par pôles et zéros qui encadre le comportement dynamique de l'ensemble des appareils. On a pu ainsi évaluer les possibilités dynamiques de telle ou telle technique de traitement, d'atteindre, point par point, une thermogenèse exacte [25].

La description cinétique d'une réaction du premier ordre a été aussi étudiée: la modélisation a permis de décrire l'effet perturbateur du bruit affectant la réponse calorimétrique et de montrer l'importance du rapport constante de vitesse k /constante de temps τ_1 de l'instrument [36].

La déconvolution de thermogrammes associés à l'évolution spontanée d'un système fermé a conduit, par exemple, à la thermocinétique de "réactions oscillantes". Le cas de la réaction de Belousov-Zhabotinskii [32] est décrit par la Fig. 1.

II.4. Systèmes non-invariants

Quand on étudie des transformations solide-solide provoquées par une évolution de la température dans des matériaux à mémoire de forme (transformations de type martensitique), la réponse des instruments est elle-même modifiée par le changement de la température [9,37].

Un système calorimétrique n'est également pas rigoureusement invariant lorsqu'on mesure des enthalpies molaires partielles ou apparentes par mélange continu de réactifs (la masse du contenu de la cellule-laboratoire évolue dans le temps) [37,38].

Appliquer, dans ces cas, les techniques de traitement du signal développées pour traiter les systèmes invariants ne constitue donc, a priori, qu'une première approche dont on doit contrôler la validité.

Le cas des dispositifs calorimétriques destinés à étudier les transformations de type martensitique est simple, en première approximation.

La Fig. 2 montre l'évolution de la sensibilité d'un tel dispositif avec la température. Si cette évolution est notable lorsqu'on décrit l'ensemble du domaine de température accessible à l'appareil, elle n'excède pas 10% dans le domaine décrit habituellement au cours d'une manipulation (20 K environ pour un changement de phase).

L'étude de la réponse dynamique montre que la première constante de temps τ_1 évolue aussi légèrement (Fig. 3): le changement relatif observé est cependant inférieur à celui qui affecte la sensibilité.

L'évolution des propriétés dynamiques du système est donc très faible. Une partie importante des mesures ont été faites en utilisant une variation de température voisine de 0,3 K par minute. Pour une telle vitesse de

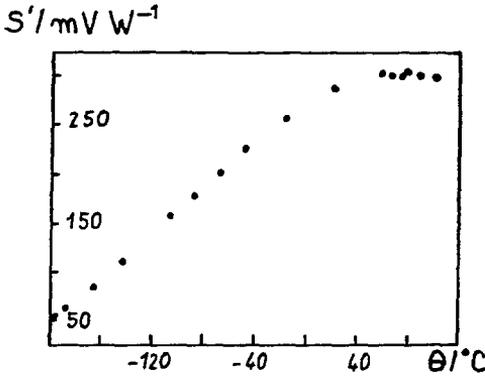


Fig. 2. Évolution de la sensibilité S avec la température: calorimètre à éléments semi-conducteurs destiné à l'étude de transformations de phase solide-solide [9,10], voir Fig. 10.

refroidissement et/ou d'échauffement, l'évolution de la sensibilité et de la première constante de temps τ_1 est pratiquement négligeable si l'on considère un intervalle de temps de l'ordre de la minute.

L'étude de la réponse dynamique montre qu'un choc énergétique a pratiquement disparu après 1 à 2 minutes: on peut donc utiliser les méthodes de traitement du signal déjà introduites dans le cas de systèmes invariants. Il suffit de faire évoluer, avec la température, la sensibilité de l'instrument et sa première constante de temps τ_1 .

Si l'on utilise des dispositifs d'addition continue de réactif, la situation est moins simple. Il est parfois difficile de réaliser un étalonnage électrique, par effet Joule, à cause de la présence (indispensable) d'un système d'agitation et, éventuellement, d'un milieu chimiquement agressif. L'analyse des thermogrammes liés à des retours au zéro expérimental provoqués par plusieurs arrêts successifs de l'addition de réactif met en évidence une évolution

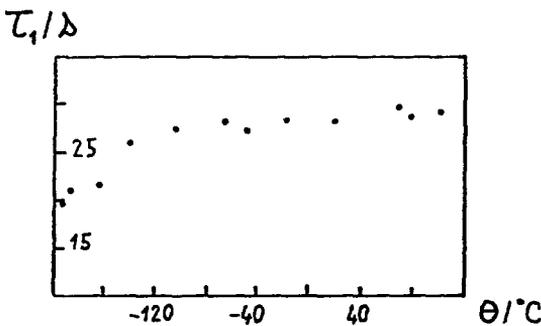


Fig. 3. Évolution de la première constante de temps τ_1 d'un calorimètre à éléments semi-conducteurs avec la température [9,10].

continue de la constante de temps τ_1 avec le volume du contenu de la cellule-laboratoire (évolution relative maximale de l'ordre de 10%).

Au début de chaque manipulation, l'étude de la dilution infinie du titrant exige l'identification de la configuration initiale de la cellule calorimétrique (avant toute addition de réactif): cela ne peut être réalisé, rigoureusement, qu'à l'aide d'un effet Joule.

Appliquées au cas de systèmes non-invariants, les équations dérivées des modèles à constantes localisées deviennent [39,40]

$$0 = C_1(dT_1/dt) + \sum_{k \neq 1} P_{1k}(T_1 - T_k) + P_1 T_1$$

$$W = C_i(t)(dT_i/dt) + \sum_{k \neq i} P_{ki}(T_i - T_k) + P_i T_i + \dot{C}_i T_i$$

$$0 = C_N(dT_N/dt) + \sum_{k \neq N} P_{Nk}(T_N - T_k) + P_N T_N$$

Le terme $\dot{C}_i T_i$ représente la puissance absorbée par le liquide injecté qui se trouve, initialement, à la température (T_0) du thermostat (prise comme référence, $T_0 = 0$). A la variation de la capacité C_i peut s'ajouter celle de plusieurs coefficients de couplage thermique qui évoluent avec le volume (c'est-à-dire la capacité calorifique) du contenu du vase réactionnel.

Une étude simplifiée à l'aide de l'équation de Tian, où le modèle est invariant à un seul élément, permet d'envisager une approche de l'identification du système et, donc, de la déconvolution de sa réponse.

L'équation de Tian s'écrit

$$W = C(dT/dt) + PT = P\{\tau_1(dT/dt) + T\} \quad \text{avec } \tau = C/P$$

W représente la thermogénèse et $T(t)$ le thermogramme expérimental. Dans le cas d'un système non invariant, on a

$$C = C(t) \text{ et } P = \text{constante}$$

soit

$$W = C(t)(dT/dt) + PT + \dot{C}T$$

Posons

$$W^* = W - \dot{C}T$$

On déduit de cela une équation de même forme que celle obtenue dans le cas d'un système invariant:

$$W^* = C(t)(dT/dt) + PT = P\{\tau(t)(dT/dt) + T\} \text{ avec } \tau(t) = C(t)/P$$

Dans cette relation, $\tau(t)$ prend, à l'instant t , pour chaque volume réactionnel, la valeur que l'on obtient, pour ce même volume, lorsque le système est invariant. On peut donc déterminer, sans difficultés, l'évolution de τ avec le temps t .

En analysant les retours au zéro associés à des arrêts du système de titrage, lorsque le volume réactionnel est égal à v_1, v_2, \dots (capacités calorifiques correspondantes C_1, C_2, \dots), on détermine des valeurs $\tau_1(v_1), \tau_2(v_2), \dots$ et, par un passage de l'échelle des volumes à l'échelle des temps, en utilisant le débit du titrant, la fonction $\tau(t)$.

Une extrapolation à rebours jusqu'à l'instant initial ($t = 0$) permet d'obtenir une description complète de $\tau(t)$. La mesure de la sensibilité S du dispositif calorimétrique dans une configuration invariante fournit la valeur du coefficient de couplage thermique $P(S = 1/P)$. On peut alors exprimer W^* à partir de $P, \tau(t)$ et du thermogramme $T(t)$.

Pour atteindre $W(= W^* + \dot{C}T)$, il faut estimer \dot{C} . On peut utiliser, pour cela, un étalonnage électrique développé au cours de l'addition d'un liquide A à lui-même: l'écart provoqué, dans le régime permanent, par l'addition de réactif représente l'effet du terme $\dot{C}T$.

Dans le cas où le modèle représentant l'instrument comporte N éléments ($N > 1$), la situation est plus compliquée. Deux possibilités se présentent. Soit le système peut, lorsqu'il est invariant, être décrit par une sensibilité constante et des pôles seulement, soit le système possède une sensibilité variable; son comportement doit être décrit à l'aide de pôles et de zéros.

Dans le premier cas, on obtient l'expression suivante pour le signal déconvolué $W(t)$,

$$W(t) = S \left\{ A(t)(d^N s(t)/dt^N) + B(t)(d^{N-1} s(t)/dt^{N-1}) + \dots \right. \\ \left. + N(t)(ds(t)/dt) + s(t) \right\} + \dot{C}T(t)$$

S représente la sensibilité du dispositif calorimétrique, $T(t)$ la température du mélange réactionnel, $A(t), B(t), \dots, N(t)$ des grandeurs telles que

$$A(t) = \prod_{i=1}^N \tau_i(t), \quad B(t) = \sum_{i=1}^N \prod_{l=1}^{N-1} \tau_l(t), \dots, \quad N(t) = \sum_{i=1}^N \tau_i(t)$$

Pour chaque titrant et chaque titrat utilisé, on obtient l'évolution des constantes de temps en analysant des retours au zéro expérimental associés à des arrêts successifs du système d'addition continue de réactif (voir Fig. 4, $\tau_1 = f(v)$).

On détermine la sensibilité S du dispositif calorimétrique soit par effet Joule soit par utilisation d'un processus de mélange de thermicité connue. L'évaluation du terme $\dot{C}T(t)$ implique que l'on connaisse la relation liant la température $T(t)$ à l'amplitude $s(t)$ du thermogramme. Dans une première approche, on peut admettre qu'il existe une simple proportionnalité entre ces deux grandeurs. On obtient alors \dot{C} , et la constante de proportionnalité, en mesurant l'écart, par rapport à un régime permanent obtenu par effet Joule, provoqué par l'injection d'un titrant identique au titrat utilisé (Fig. 5).

Dans le cas général, on a proposé, grâce à la modélisation, un ensemble de manipulations et d'algorithmes permettant de réaliser, de façon satisfai-

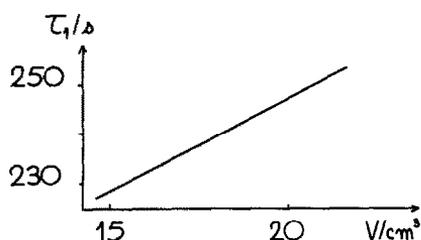


Fig. 4. Évolution de la première constante de temps τ_1 d'un calorimètre avec le volume du contenu de la cellule-laboratoire. Appareil ARION-Électronique de type BCP-Cellule-laboratoire contenant du cyclohexane (25°C), [37,38].

sante, l'identification des systèmes calorimétriques et la déconvolution de leur réponse.

Une étude expérimentale, réalisée à l'aide d'un calorimètre à conduction ARION-Électronique de type BCP, a montré [38] que la réponse dynamique de l'appareil peut être représentée par deux ou trois pôles, que la constante de temps τ_1 varie de façon linéaire avec le volume du contenu de la cellule calorimétrique (les autres constantes de temps n'évoluent pratiquement pas) et, en outre, que la sensibilité instrumentale n'est pas affectée par la variation du volume réactionnel.

Ces résultats apportent des simplifications remarquables par rapport au cas général (sensibilité constante et absence de zéros). On obtient en effet, pour $W(t)$, l'expression [39] où

$$W(t) = S \left\{ \tau_1(t) \tau_2 \tau_3 \left(\frac{d^3 s(t)}{dt^3} \right) + [\tau_1(t) \tau_2 + \tau_1(t) \tau_3 + \tau_2 \tau_3] \left(\frac{d^2 s(t)}{dt^2} \right) + [\tau_1(t) + \tau_2 + \tau_3] \left(\frac{ds(t)}{dt} \right) + s(t) + \left(\frac{\rho C \dot{V}}{m} / \left(\frac{\rho C \dot{V}}{J} \right) \right) (\Delta s / s)_{J, s(t)} \right\}$$

Les dérivées du thermogramme à l'instant t s'obtiennent, par différences, à partir des données liées aux instants t , $t + \Delta t$, $t + 2\Delta t, \dots, t - \Delta t$, $t - 2\Delta t$, etc.

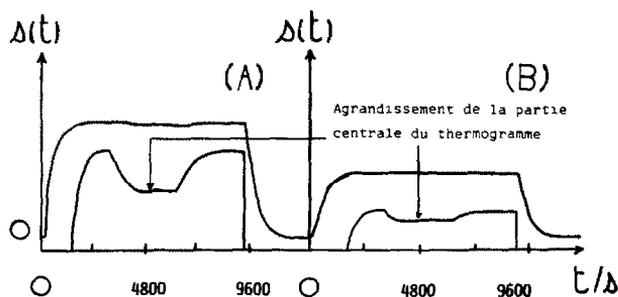


Fig. 5. Influence de la puissance dissipée et du débit de réactif (A), (B) eau ajoutée à de l'eau. Le débit du titrant est le même en (A) et en (B). La puissance constante W développée par effet Joule dans l'expérience (A) est deux fois supérieure à celle qui est dissipée dans l'expérience (B).

Les rapports $(\Delta s/s)_J$ sont déterminés à l'aide d'effets Joule développés en l'absence, et en présence, d'une addition continue d'un titrant à lui-même (voir Fig. 5).

Les termes $(\rho C\dot{V})_m$ et $(\rho C\dot{V})_J$ sont liés, respectivement, au titrant utilisé dans la mesure proprement dite et au titrant employé lorsque l'effet Joule est développé (pour déterminer le rapport $(\Delta s/s)_J$).

III. EXEMPLES D'APPLICATION

Les méthodes d'acquisition et de traitement des données qu'on vient de décrire trouvent une application particulièrement intéressante dans deux domaines: l'étude cinétique des transformations thermoélastiques dans les matériaux à mémoire de forme, la description thermodynamique des solutions et des mélanges.

Le développement de ces méthodes et leur application ont nécessité un ensemble de travaux: mise au point de dispositifs expérimentaux, modélisation de ces dispositifs à l'aide des équations de propagation de la chaleur, étude comparative des diverses techniques d'identification et de déconvolution.

Dans le premier exemple, c'est l'évolution programmée de la température des échantillons qui provoque le phénomène dont la cinétique varie très rapidement dans le temps. Cette variation de la température entraîne une évolution de la sensibilité du dispositif.

Dans le second exemple (étude thermodynamique des solutions et des mélanges), les méthodes de traitement du signal doivent être appliquées à des systèmes soit pratiquement invariants soit légèrement évolutifs (mélange par addition continue de réactif).

III.1. Étude de transformations de phase de type solide-solide. Cas des transformations martensitiques

Les matériaux à mémoire de forme subissent des changements de phase du premier ordre sans diffusion (transitions solide-solide). La phase-mère β se transforme en martensite par une légère modification de sa structure. Ces matériaux ont un double intérêt, fondamental (la connaissance des changements de phase dans les cristaux métalliques) et pratique. Matériaux à mémoire de forme, ils sont utilisés pour la construction de circuits de sécurité. Lors d'un soudage, il peut apparaître des domaines de phase de type β .

Des efforts réalisés sur les pièces soudées peuvent alors produire des germes de martensite et initier ainsi la fissuration des matériaux.

Comme les propriétés de ces matériaux évoluent légèrement dans le temps, une étude des causes de cette évolution est nécessaire: les travaux

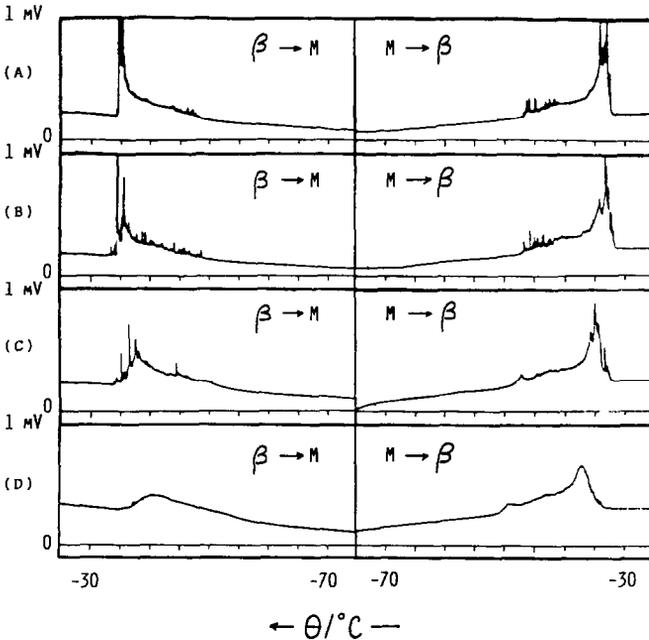


Fig. 6. Évolution du thermogramme (tension thermoélectrique en fonction de la température exprimée en °C) lié à une transformation de type martensitique dans un alliage cuivre-aluminium-zinc. Influence du nombre de cycles subis par l'échantillon. Phase $\beta \rightarrow$ martensite et martensite \rightarrow phase β : (A) 1er cycle; (B) 2ème cycle; (C) 10ème cycle; (D) 100ème cycle.

calorimétriques réalisés actuellement concernent la détermination de paramètres énergétiques globaux et celle de la cinétique de la transformation en fonction de la nature du matériau et de son état thermomécanique.

L'application de l'analyse calorimétrique différentielle met bien en évidence la très grande résolution des calorimètres à conduction. La Fig. 6 montre [9,41] l'évolution d'un thermogramme avec le nombre de cycles de transformation et de retransformation pour un échantillon d'alliage cuivre-aluminium-zinc (composition en masse: 74,4% Cu; 18,2% Zn; 7,4% Al). (échantillons fournis aimablement par le Professeur Rapacioli-CAB-Argentine).

Le traitement appliqué à l'échantillon comporte un chauffage à 850°C et un refroidissement à l'air en présence d'une légère protection thermique. Le premier cycle a lieu 24 heures après ce traitement. Les graphes obtenus montrent que la dynamique du phénomène observé subit un "lissage" lorsque le nombre de cycles appliqués à l'échantillon augmente.

La figure 7 présente un détail lié à la partie initiale d'une première transformation. *a* est le thermogramme brut, *b* la thermogénèse restituée par la déconvolution et *c* l'intensité de l'émission acoustique mesurée, simultanément, sur le même échantillon. La déconvolution ne peut pas introduire plus de détails dans le premier signal mais on peut élargir l'échelle

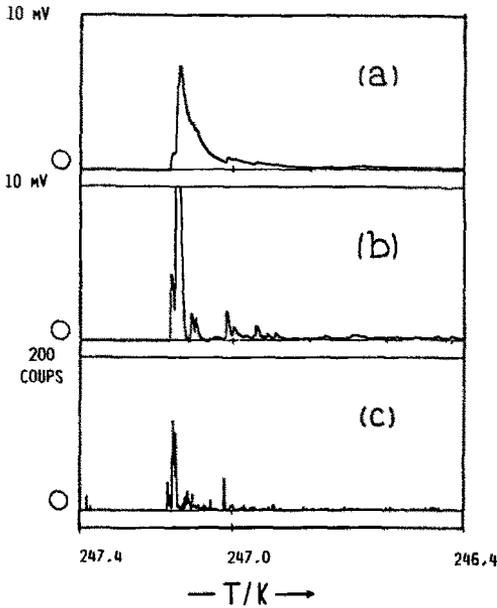


Fig. 7. Thermogramme (tension thermoélectrique en fonction de la température exprimée en K) correspondant à la partie initiale d'une transformation phase $\beta \rightarrow$ martensite: détail. (a) thermogramme brut, (b) thermogramme déconvolué, (c) intensité de l'émission acoustique correspondante.

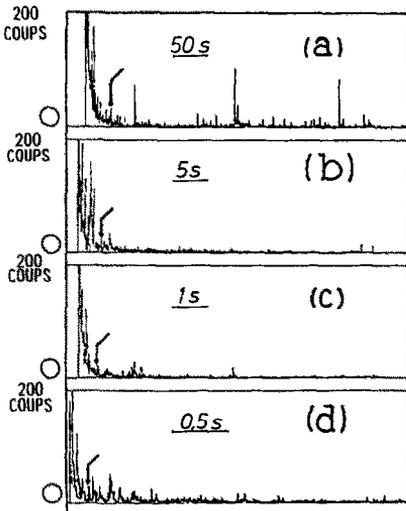


Fig. 8. Évolution, en fonction du temps, de l'intensité de l'émission acoustique associée à la partie initiale d'une transformation phase $\beta \rightarrow$ martensite. Les graphes (a), (b), (c) et (d) sont obtenus par un élargissement progressif de l'échelle des temps. La flèche indique le premier domaine de temps Δt dans lequel il n'y a pas d'activité acoustique.

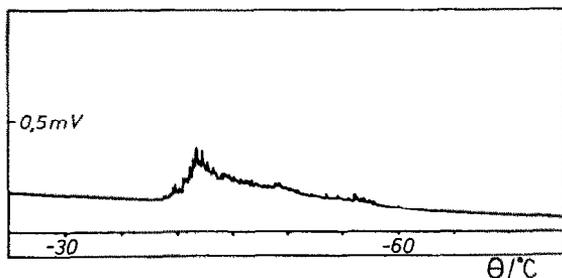


Fig. 9. Premier cycle de transformation phase $\beta \rightarrow$ martensite subi par un échantillon d'alliage cuivre-aluminium-zinc 24 heures après une trempe de 850°C à 0°C . Allure du thermogramme brut (tension thermoélectrique en fonction de la température exprimée en $^{\circ}\text{C}$).

des temps dans l'étude de l'émission acoustique (voir Fig. 8): l'apparition d'accalmies dépend de l'échantillonnage temporel (Δt) de l'intensité acoustique (nombre d'arches détectées dans un intervalle de temps Δt).

La Fig. 9 montre le thermogramme obtenu après application d'un autre type de traitement thermique (trempe et non refroidissement lent), la Fig. 10, les thermogrammes associés à des échantillons coupés selon des orienta-

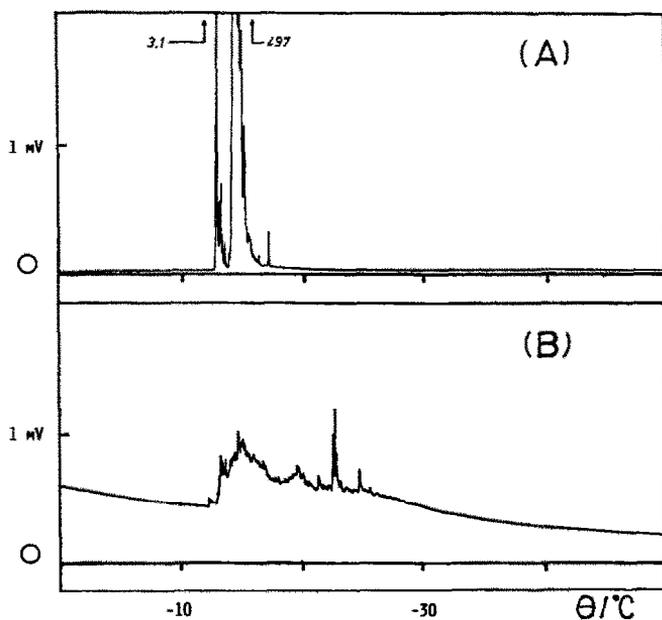


Fig. 10. Thermogrammes expérimentaux correspondant à une première transformation phase $\beta \rightarrow$ martensite (tension thermoélectrique en fonction de la température exprimée en $^{\circ}\text{C}$). (A) Cas d'un échantillon cuivre-aluminium-zinc coupé parallèlement au plan d'habitat. (B) Cas d'un échantillon coupé perpendiculairement à l'axe de la barre du matériau.

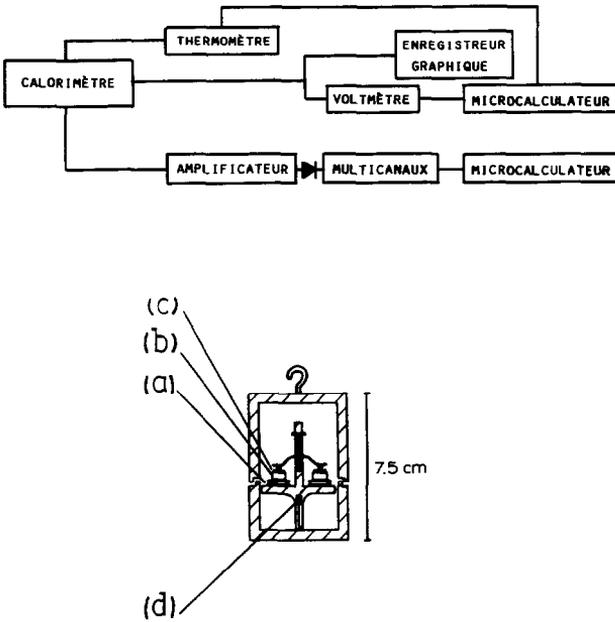


Fig. 11. Dispositif calorimétrique destiné à des mesures de thermosonimétrie, [10,11]. (A) Diagramme général de la chaîne d'acquisition des données. (B) Schéma du dispositif: (a) thermocouple; (b) échantillon et témoin; (c) détecteur piézoélectrique; (d) sonde thermométrique.

tions pratiquement perpendiculaires entre elles (matériaux soumis à des cyclages mécaniques constituant une éducation de l'échantillon).

Les observations calorimétriques directes (thermogrammes bruts) mettent en évidence la sensibilité de la technique et ses possibilités pour l'étude énergétique mais aussi dynamique des phénomènes. Les figures présentent un ensemble de graphes associés à des transformations se produisant à la suite de différents traitements thermiques et cyclages.

Les dispositifs calorimétriques utilisés (Fig. 11) permettent l'étude thermocinétique des transformations mais aussi la mesure simultanée de l'intensité de l'émission acoustique (thermosonimétrie) qui les accompagne. Etant donné les faibles dimensions de l'ensemble calorimétrique, il est indispensable d'utiliser un capteur piézoélectrique nu qu'on place contre l'échantillon. Ce capteur a 5 millimètres de diamètre, quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur. Ses dimensions sont proches de celles de l'échantillon (diamètre 4 à 10 millimètres, épaisseur de l'ordre du millimètre).

On a montré également que, pour des échantillons de forme convenable (longueur de 20 millimètres environ), une mesure simultanée de la résistivité est possible [9]. D'une manière générale, l'étude simultanée de diverses propriétés ne fournit pas le même type d'information. Ainsi, à la suite d'un traitement thermique donné, on peut obtenir une transformation accom-

pagnée d'une émission acoustique intense et d'un signal calorimétrique pratiquement inobservable. La situation inverse est également possible (fort signal calorimétrique accompagnant une émission acoustique d'intensité négligeable). [9,42]

L'état actuel des connaissances amène donc à associer plusieurs techniques afin d'obtenir une meilleure description des transformations étudiées: la déconvolution de la réponse calorimétrique se révèle indispensable.

L'étude de l'influence d'un cyclage thermique conduit à envisager l'association de la technique calorimétrique et/ou celle de l'émission acoustique à la microscopie électronique à balayage ou à l'observation optique. Deux dispositifs prototypes ont été construits couplant la mesure de l'intensité de l'émission acoustique à la microscopie électronique à balayage [43], cette mesure à l'observation optique et à l'étude calorimétrique [44].

Ce couplage de plusieurs techniques a pour but d'étudier, simultanément, le vieillissement des échantillons, l'évolution de leur état de surface et l'énergie associée aux transformations subies localement.

III.2. Étude thermodynamique des solutions et des mélanges moléculaires

L'étude des milieux liquides nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques de chaque constituant i de mélanges et de solutions. Sur les plans pratique et théorique (modélisation), la connaissance des enthalpies molaires partielles d'excès (H_i^E) ou relatives (L_i) et celle des enthalpies molaires apparentes relatives (ϕL_i) est souvent nécessaire, en particulier dans le domaine des grandes dilutions.

Grâce aux techniques qu'on vient de décrire, la microcalorimétrie à conduction de chaleur est devenue une technique d'investigation très bien adaptée à ce type de mesure.

Formalisme [45]

On rappellera d'abord que, pour un système binaire comprenant les constituants 1 et 2, l'enthalpie molaire de mélange $\Delta_{m,l}H_m$ est égale à l'enthalpie molaire d'excès H_m^E puisque la grandeur de mélange $\Delta_{m,l}H^{id}$ (système idéal) est nulle.

$$\Delta_{m,l}H_m - \Delta_{m,l}H^{id} = H_m^E = \Delta_{m,l}H_m$$

Si x_1 et x_2 sont les fractions molaires des constituants, H_1^* et H_2^* leur enthalpie molaire à l'état pur, H_1 et H_2 leur enthalpie molaire partielle dans le mélange, on a

$$H_m^E = x_1(H_1 - H_1^*) + x_2(H_2 - H_2^*) = x_1H_1^E + x_2H_2^E$$

On déduit, de ces relations, les grandeurs molaires partielles d'excès H_1^E et H_2^E .

$$H_1^E = H_m^E - x_2(\partial H_m^E / \partial x_2)_{T,P}$$

$$H_2^E = H_m^E + x_1(\partial H_m^E / \partial x_2)_{T,P}$$

Pour distinguer, de façon formelle, la contribution d'un solvant 1 et celle d'un soluté 2, Lewis et Randall ont introduit le concept de grandeur molaire apparente ϕJ_2 [46]. La contribution du solvant 1 est supposée constante dans tout le domaine de concentration: la variation observée de la propriété extensive J étudiée est reportée sur le soluté 2 seulement. A une relation du type

$$J_m = x_1 J_1 + x_2 J_2 \text{ ou } J = n_1 J_1 + n_2 J_2$$

dans laquelle J_1 et J_2 sont les grandeurs molaires partielles des deux constituants, on substitue la relation

$$J_m = x_1 J_1^* + x_2 \phi J_2 \text{ ou } J = n_1 J_1^* + n_2 \phi J_2$$

On connaît les relations classiques obtenues par dérivation

$$J_1 = J_1^* - (n_2^2/n_1)(\partial \phi J_2 / \partial n_2)_{n_1}$$

$$J_2 = \phi J_2 + n_2 (\partial \phi J_2 / \partial n_2)_{n_1}$$

ou, dans l'échelle des molalités, si m représente la quantité de soluté 2 pour 1 000 grammes de solvant de masse molaire M_1 ,

$$J_1 = J_1^* - \{m^2/(1\,000/M_1)\}(\partial \phi J_2 / \partial m)$$

$$J_2 = \phi J_2 + m(\partial \phi J_2 / \partial m)$$

Dans le cas particulier de la fonction enthalpie, on a l'habitude d'introduire une grandeur molaire partielle relative L_i en prenant, comme état de référence, celui de la substance pure pour le solvant 1, celui de la substance infiniment diluée pour le soluté 2. On a donc

$$L_1 = H_1 - H_1^* \text{ et } L_2 = H_2 - H_2^\infty \quad (L_2^\infty = 0)$$

La définition des fonctions ϕH_2 et de la grandeur molaire apparente relative ϕL_2 ($= \phi H_2 - \phi H_2^\infty$) implique que l'on ait la relation

$$n_2 \phi L_2 = n_1 L_1 + n_2 L_2 = L \quad (\text{puisque } \phi H_2^\infty = H_2^\infty)$$

L est l'enthalpie relative de la solution. On a, évidemment,

$$L_2 = H_2 - H_2^\infty = \phi L_2 + m(\partial \phi L_2 / \partial m)$$

$$L_1 = H_1 - H_1^* = -\{m^2/(1\,000/M_1)\}(\partial \phi L_2 / \partial m)$$

L'intérêt du concept de grandeur molaire apparente est multiple. On peut relier cette grandeur aux résultats des mesures calorimétriques. Elle permet de tabuler facilement, par exemple, les enthalpies de dilution $\Delta_{dil} H$. De plus, grâce aux relations précédentes, on peut calculer les grandeurs molaires partielles relatives L_1 et L_2 .

Si l'on peut interpréter les résultats en termes purement thermodynamiques, on peut aussi décrire des valeurs élevées de $\Delta_{dil} H$ en faisant intervenir un déplacement d'équilibre(s): ainsi, dans le cas d'une autoassociation de monomère, la valeur de l'enthalpie molaire apparente relative ϕL_2

du soluté représente la chaleur de formation des différentes espèces. En analysant ce bilan, on atteint leurs constantes et leurs enthalpies de formation. La modélisation du comportement des milieux liquides conduit également à prévoir la valeur des grandeurs molaires partielles H_i^E ou relative L_i .

Dispositifs expérimentaux

Les instruments utilisés sont du type Tian-Calvet. Ils sont équipés de deux éléments identiques (laboratoire et témoin) reliés suivant le mode différentiel (calorimètre Arion-Électronique de type BCP) [13]. Un dispositif d'addition continue de réactif est associé à chaque élément (les débits sont égaux). Les effets thermiques parasites, dus à un éventuel gradient de température entre le "titrat" placé dans une cellule calorimétrique et le "titrant" ajouté, à débit constant, dans celle-ci, sont rendus négligeables par la présence d'un échangeur thermique placé au dessus de chaque cellule. Le montage différentiel permet la compensation mutuelle des effets produits par les deux systèmes (identiques) d'agitation. Les instruments sont étalonnés à l'aide de processus dont l'enthalpie est bien connue (mélanges hexane-cyclohexane, benzène-cyclohexane, dilution de solutions de chlorure de sodium [47]).

Interprétation des thermogrammes [13,48]

Plaçons nous d'abord dans le cas où la cellule-laboratoire contient des quantités connues n_1 et n_2 des substances 1 et 2. Soit H_1 et H_2 les enthalpies molaires partielles respectives de ces constituants dans la solution "titrat". Le dispositif d'addition de réactif délivre, à débit molaire constant d_2 , la substance 2 à l'état pur. Son enthalpie molaire est égale à H_2^* (Fig. 12A).

Dans un intervalle de temps très court dt , dn_2 moles de 2 sont injectées dans la cellule-laboratoire. La quantité de chaleur dQ absorbée par le système est égale à l'accroissement d'enthalpie dH .

$$dQ = dH = \{n_1(H_1 + dH_1) + (n_2 + dn_2)(H_2 + dH_2)\} \\ - \{n_1H_1 + n_2H_2 + dn_2H_2^*\}$$

puisque l'addition de dn_2 moles du constituant 2 provoque des accroissements dH_1 et dH_2 des grandeurs molaires partielles H_1 et H_2 .

L'utilisation d'une relation de type Gibbs-Duhem

$$n_1 dH_1 + n_2 dH_2 = 0$$

permet d'obtenir

$$dQ = (H_2 - H_2^*) dn_2 = H_2^E dn_2$$

Ainsi, au cours du mélange continu, le rapport de la puissance P absorbée au débit d_2 du composé 2 ajouté représente l'enthalpie molaire partielle d'excès de 2

$$P/d_2 = \{dQ/dt\} / \{dn_2/dt\}$$

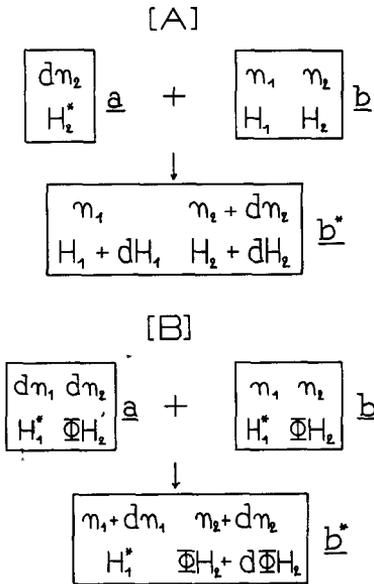


Fig. 12. Thermodynamique des solutions et des mélanges. (A) Description d'un processus de mélange en termes d'enthalpies molaires partielles. Etat initial: du titrant, a (composant 2 pur), du titrat contenu dans la cellule calorimétrique, b (mélange de deux constituants 1 et 2). Etat final du mélange: b*. (B) Description d'une dilution en termes d'enthalpie molaire apparente. Etat initial: du titrant, a (solution de 2 dans 1), du titrat, b (solution de 2 dans 1). Etat final de la solution, b*.

Si c'est le constituant 1 qui joue le rôle de "titrant", son débit molaire étant égal à d_1 , le rapport P/d_1 représente bien la grandeur d'excès H_1^E .

Décrivons maintenant un processus de dilution en termes de grandeurs molaires apparentes. Cette façon de faire est intéressante lorsque, le soluté 2 étant solide à l'état pur, on est amené à traiter les données calorimétriques liées à l'addition continue d'une solution de soluté 2 (dans le solvant 1) à une quantité déterminée soit de solvant 1 pur soit de solution (de 2 dans 1) placée dans la cellule calorimétrique laboratoire.

A l'expression

$$H = n_1 H_1 + n_2 H_2$$

on doit substituer la relation

$$H = n_1 H_1^* + n_2 \phi H_2$$

La quantité de chaleur dQ absorbée lorsque, à une solution contenant n_1 moles du constituant 1 et n_2 moles du constituant 2, on ajoute, pendant un court intervalle de temps dt , un "titrant" contenant dn_1 moles de 1 et dn_2 moles de 2, s'écrit (Fig. 12B)

$$dQ = dH = \{ (n_1 + dn_1) H_1^* + (n_2 + dn_2) (\phi H_2 + d\phi H_2) \} \\ - \{ n_1 H_1^* + n_2 H_2 + H_1^* dn_1 + \phi H_2' dn_2 \}$$

soit

$$dQ = n_2 d\phi H_2 + (\phi H_2 - \phi H'_2) dn_2$$

Puisque (dn_2/dt) représente le débit molaire d_2 du soluté 2, on peut écrire (car, lorsque la cellule-laboratoire contient initialement du solvant 1 pur, n_2 est égal à $d_2 t$),

$$P = (dQ/dt) = d_2 \{ t(d\phi H_2/dt) + (\phi H_2 - \phi H'_2) \}$$

Comme l'on a, par définition,

$$\phi L_2 = \phi H_2 - \phi H_2^\infty$$

on a, également,

$$P/d_2 = t(d\phi L_2/dt) + (\phi L_2 - \phi L'_2)$$

A dilution infinie, au début du "titrage", lorsque la cellule calorimétrique contient initialement du solvant 1 pur, on mesure une puissance P^∞ telle que

$$P^\infty/d_2 = \{0 + (0 - \phi L'_2)\} = -\phi L'_2 \text{ (puisque } \phi L_2^\infty = 0)$$

On déduit des deux dernières expressions

$$(P - P^\infty)/d_2 = \phi L_2 + t(d\phi L_2/dt) = d(t\phi L_2)/dt$$

L'intégration de cette expression entre les instants 0 et t conduit à la relation:

$$\int_0^t (P - P^\infty/d_2) d\tau = \int_0^t d(t\phi L_2) = t\phi L_2$$

Le calcul de l'intégrale constituant le membre gauche de cette égalité donne:

$$\int_0^t (P - P^\infty/d_2) d\tau = (1/d_2) \left(\int_0^t P d\tau - \int_0^t P^\infty d\tau \right) = (1/d_2) (\bar{P}t - P^\infty t)$$

$$\text{avec } \bar{P} = (1/t) \int_0^t P d\tau \text{ (= puissance moyenne)}$$

On obtient finalement (Fig. 13)

$$(1/d_2) (\bar{P}t - P^\infty t) = t\phi L_2 \text{ soit } \phi L_2 - \phi L'_2 = \bar{P}/d_2$$

puisque P^∞/d_2 est égal à $-\phi L'_2$

La différence $(\phi L_2 - \phi L'_2)$ représente l'enthalpie de dilution de la solution du soluté 2 de la molalité initiale m_i (dans le "titrant") à la molalité finale m_f (dans la cellule calorimétrique), quantité rapportée à une mole de soluté 2.

En examinant l'exemple donné par Fig. 13, on voit bien que l'on a

$$\phi L_2 = \phi L_2(m_f) = (\bar{P}/d_2) - (P^\infty/d_2)$$

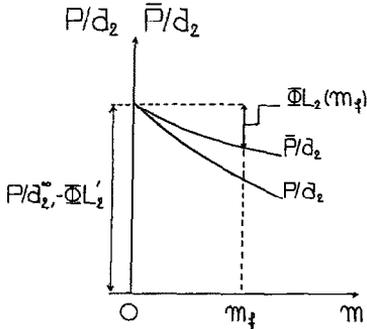


Fig. 13. Description d'un processus de dilution: interprétation des résultats calorimétriques en termes d'enthalpie molaire apparente du soluté. Graphes des fonctions P/d_2 et \bar{P}/d_2 .

Exemples

Nous allons illustrer, à l'aide de deux exemples, l'application des techniques calorimétriques qui ont été décrites et du formalisme qui vient d'être rappelé. Ces exemples montrent que le protocole expérimental est simple puisque, dans tous les cas, par une seule manipulation, on obtient un ensemble de résultats qui nécessitent habituellement de nombreuses mesures. Le dispositif calorimétrique utilisé a déjà été décrit dans ce paragraphe III.2.

Mesure des enthalpies molaires partielles d'excès H_1^E dans les mélanges moléculaires

Le dispositif calorimétrique est étalonné à l'aide d'un binaire de référence dont la grandeur molaire intégrale d'excès H_m^E est connue sous la forme d'un polynôme

$$H_m^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i = x_1 H_1^E + x_2 H_2^E$$

On déduit facilement, de cette somme, l'expression analytique des grandeurs molaires partielles H_1^E et H_2^E par l'intermédiaire des relations classiques:

$$H_1^E = H_m^E - x_2 \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

$$H_2^E = H_m^E + x_1 \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

Si c'est le constituant 1 pur qui est ajouté, à débit molaire d_1 constant, à une certaine quantité de constituant 2 placée dans la cellule-laboratoire, la réponse calorimétrique $e(t)$, obtenue par déconvolution du thermogramme brut $s(t)$, est telle que

$$e(t)S = H_1^E d_1 = P$$

P représente la puissance instantanée absorbée au cours du mélange et S le paramètre d'étalonnage exprimé en watts par volt ($e(t)$ est ici exprimé en volts).

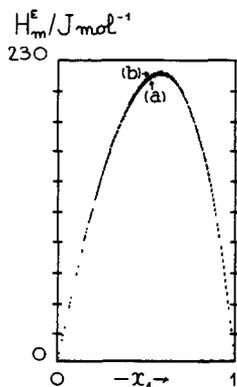


Fig. 14. Enthalpie molaire d'excès H_m^E du système cyclohexane (1)–hexane (2) à 25°C. (a) Résultats obtenus par Marsh et Stokes [52]. (b) Nos résultats [51].

Un ajustement permet de déterminer cet “équivalent énergétique” S qui n'évolue pas, de façon significative, avec le volume du contenu de la cellule-laboratoire.

Dans une série de mesures, on a utilisé, comme système étalon, le binaire benzène–cyclohexane [51] et vérifié l'exactitude des résultats en mesurant les grandeurs molaires partielles et intégrale d'excès d'un autre binaire dont la thermicité est également bien connue, le système cyclohexane–hexane [51] (Fig. 14).

Si la compensation, par filtrage inverse, des deux premières constantes de temps (τ_1 et τ_2) du dispositif calorimétrique ($\tau_3 \approx$ quelques secondes) ne permet pas de restituer la réponse $e(t)$ dans le tout début du mélange, l'utilisation d'un très faible débit de titrant conduit à des résultats fiables dès que la fraction molaire du titrant dans le mélange est de l'ordre du millièrme

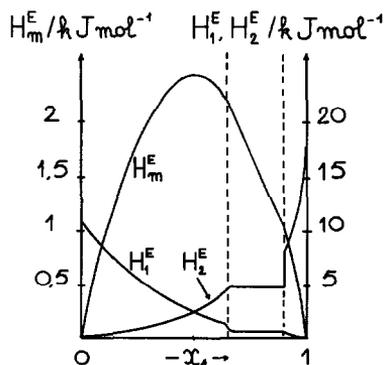


Fig. 15. Enthalpie molaire et enthalpies molaires d'excès du système 2 propanone (1)–n-hexadécane (2) à 25°C. Mise en évidence des limites de miscibilité [53].

(si le titrat initial est une substance pure): l'extrapolation à dilution infinie ne présente pas de difficultés.

On voit que, par une seule manipulation, on obtient, de façon continue, le graphe de la fonction $H_1^E = f(x_1)$ ou $H_2^E = f(x_2)$ selon que le constituant ajouté est la substance 1 ou la substance 2 et le titrat initial la substance 2 ou la substance 1. Plusieurs dizaines de systèmes ont été ainsi étudiés [13].

Il est intéressant de noter que le protocole expérimental qu'on vient de décrire permet de mettre en évidence la limite d'éventuelles zones de démixtion puisque les grandeurs partielles H_1^E et H_2^E n'évoluent pas dans un domaine déplasé. La Fig. 15 illustre cela dans le cas du système 2-propanone (1)-*n*-hexadécane (2) à 25°C.

Mesure des enthalpies molaires apparentes relatives ϕL_1 dans les solutions

L'exemple choisi concerne la solution aqueuse d'un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium. La cellule calorimétrique laboratoire contient, initialement, une certaine quantité d'eau. Le dispositif d'addition continue injecte, dans cette cellule, une solution aqueuse micellaire ($0,4 \text{ mol l}^{-1}$) de tensioactif (sa concentration micellaire critique est voisine de 8 mmol l^{-1} à 25°C).

Après déconvolution du thermogramme $s(t)$, l'utilisation du paramètre d'étalonnage S (exprimé en WV^{-1}) permet de transformer le signal $e(t)$ en thermogénèse P (puissance instantanée absorbée par le système).

De cette grandeur P , on déduit la puissance moyenne \bar{P} puis le rapport \bar{P}/d_2 et la grandeur apparente relative $\phi L_2(m)$ (Fig. 16).

$$\phi L_2(m) = (\bar{P}/d_2)_m - (P/d_2)^\infty$$

Là encore, on obtient, en une seule manipulation, en continu, le graphe de la fonction ϕL qui est à la base de nombreux développements thermody-

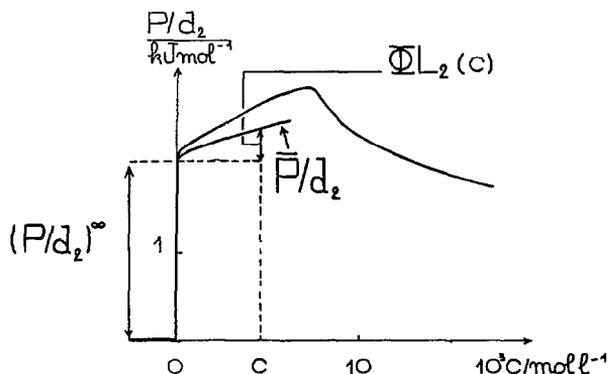


Fig. 16. Dilution d'une solution aqueuse ($0,4 \text{ mol kg}^{-1}$) de dodécylsulfate de sodium à 25°C. Interprétation des résultats calorimétriques en termes d'enthalpie molaire apparente relative ϕL_2 du soluté.

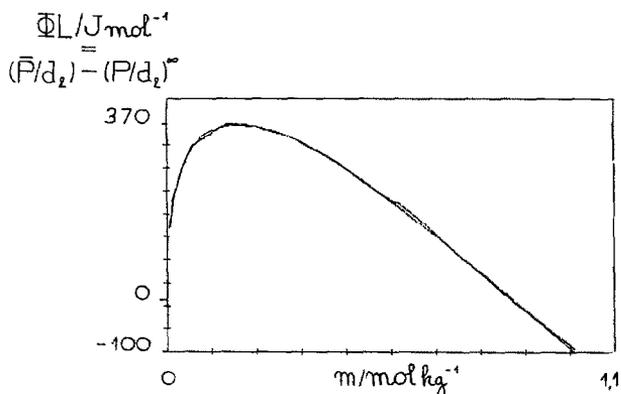


Fig. 17. Dilution d'une solution aqueuse (3 mol kg^{-1}) de chlorure de sodium à 25°C . Ajustement de la valeur du paramètre d'étalonnage S du dispositif calorimétrique.

namiques (modélisation, mesure de constantes et d'enthalpies d'association et de complexation, etc.).

Comme processus-étalon, on a retenu la dilution dans l'eau d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Plusieurs travaux rapportent des valeurs cohérentes pour l'enthalpie molaire apparente relative ϕL_2 de ce sel dans l'eau (solvant 1). A l'aide des données trouvées dans la littérature [54b,54c], on peut obtenir une expression analytique pour la fonction $\phi L_2(m)$ à 25°C . On a (pour $0,01 < m < 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

$$\begin{aligned} \phi L_2(m)/\text{J mol}^{-1} = & 1975(d_0 m^{1/2}) - 3331 m + 2252 m^{3/2} - 1508 m^2 \\ & + 515 m^{5/2} \quad (d_0 \text{ représente la masse volumique de l'eau}) \end{aligned}$$

La molalité m_i du sel dans la solution de titrant étant égale à 3 mol kg^{-1} , le rapport $(P/d_2)^\infty$ de la puissance absorbée à dilution infinie (début du titrage) au débit molaire d_2 du sel est égal à $-\phi L_2(3m)$. Par la suite, en cours de dilution, lorsque la molalité du chlorure de sodium dans la cellule-laboratoire est égale à m_f , on a

$$\phi L_2(m_f) = (\bar{P}/d_2)_{m_f} - (P/d_2)^\infty = \left[\{ \bar{e}(t)/d_2 \}_{m_f} - \{ e(t)/d_2 \}^\infty \right] S$$

Un ajustement permet de déterminer le paramètre d'étalonnage S (exprimé en WV^{-1}). La Fig. 17 montre qu'à l'aide d'un tel paramètre, invariant, on décrit, sans erreurs systématiques, la réponse calorimétrique $e(t)$ (exprimée en volts) obtenue par déconvolution du thermogramme brut $s(t)$.

IV. CONCLUSION

Les microcalorimètres à conduction de chaleur et les analyseurs calorimétriques différentiels ont vu, récemment, leur domaine d'application

s'étendre de façon importante grâce au développement de plusieurs techniques d'identification et de déconvolution et des techniques d'acquisition et de traitement du signal.

Comme le rapport signal/bruit est, en général, favorable, le potentiel de ces techniques peut être complètement utilisé. Mais, dans chaque cas, il faut évaluer, de façon critique, la qualité des résultats obtenus dans les opérations d'identification et de déconvolution.

Dans l'étude cinétique des transformations subies par les matériaux à mémoire de forme, une analyse des conditions imposées par l'évolution de la température conduit à des résultats dynamiques très favorables ("séparation" de transformations élémentaires "distantes" de 0,001 K par exemple). On peut donc évaluer les caractéristiques dynamiques du matériau qui se transforme et l'énergie associée à la transformation.

Dans l'étude thermodynamique ou cinétique des solutions et des mélanges, c'est dans le cas de systèmes invariants qu'on peut utiliser tout le potentiel des instruments et des techniques (cas de réactions lentes ou périodiques). Si les processus sont provoqués par une addition continue de réactif, une légère évolution de la configuration expérimentale se produit.

L'application de modèles et l'analyse de ses résultats permet d'introduire des protocoles convenables pour l'identification des systèmes et la déconvolution de leur réponse. On réalise ainsi des mesures exemptes d'erreurs systématiques dans des domaines où la concentration des réactifs est très faible (fractions molaires de l'ordre du millième, parfois moins).

V. REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la convention liant l'Université de Provence et l'Université des Iles Baléares. Les auteurs expriment leur reconnaissance aux responsables de la coopération scientifique franco-espagnole.

Certaines parties de ces recherches ont été soutenues par les projets CAI Cyt 0868/81 et 3562/83 et par le Gouvernement des Iles Baléares.

REFERENCES

- 1 A. Tian, Bull. Soc. Chim. Fr., 33 (1923) 427; C.R. Acad. Sci., 178 (1924) 705.
- 2 A. Tian, Recherches sur la calorimétrie par compensation. Emploi des effets Peltier et Joule, Louis Jean Éd., Gap (1933).
- 3 E. Calvet, C.R. Acad. Sci., 228 (1948) 1702.
- 4 E. Calvet et H. Prat, Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956; Recent Progress in Microcalorimetry, Pergamon Press, Oxford, 1963.
- 5 A. Degiovanni, Thèse de Sciences physiques, Lyon, 1975.
G. Sinicki, Thèse de Sciences physiques, Lyon, 1975.
- 6 E. Rojas, Thèse, Barcelone, 1971.
E. Rojas, V. Torra et J. Navarro, An. Fis., 67 (1971) 359.

- 7 E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron et J. Navarro, *An. Fis.*, 73 (1977) 300.
E. Cesari, Thèse, Barcelone, 1979.
- 8 A. Planes, J.L. Macqueron, M. Morin et G. Guenin, *Phys. Status Solidi A*: 66 (1981) 717.
A. Planes, D. Rouby, J.L. Macqueron, M. Morin et G. Guenin, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 15 (1982) 89.
- 9 Voir, par exemple: Actes des Journées d'étude sur les transformations thermoélastiques, Université de Palma, 1984 et 1985. Service des éditions de l'Université de Palma, Palma de Mallorca, Espagne.
- 10 C. Picornell, C. Segui, V. Torra, J. Hernaez et C. Lopez del Castillo, *Thermochim. Acta*, 91 (1985) 311.
- 11 H. Tachoire, J.L. Macqueron et V. Torra, *Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems*, NATO ASI Series C, 119, Reidel, Dordrecht, 1984, pp. 77-126.
- 12 J.P. Dubès, M. Barrès, E. Boitard et H. Tachoire, *An. Fis.*, 77 (1981) 52.
R. Kéchavarz, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 39.
- 13 J.P. Dubès, Thèse de Sciences physiques, Marseille, 1985.
R. Kéchavarz, Thèse de Sciences physiques, Marseille, 1985.
- 14 F.M. Camia, Actes des Journées internationales sur la transmission de la chaleur, Paris, 1961.
- 15 O. Rose, Thèse de 3ème cycle, Marseille, 1964.
- 16 Y. Thouvenin, C. Hinnen et A. Rousseau, Actes du Colloque international Microcalorimétrie, Marseille, (1965), CNRS, Ed., Paris (1967).
- 17 C. Brie, Thèse de Sciences physiques, Lyon, 1971.
- 18 R. Point, J.L. Petit et P.C. Gravelle, *J. Therm. Anal.*, 11 (1977) 431; *J. Catal.*, 48 (1977) 408.
R. Point, Thèse de docteur-ingénieur, Lyon, 1978.
R. Point, J.L. Petit et P.C. Gravelle, Actes des Journées de calorimétrie et d'analyse thermique (D1), Turin, 1978.
- 19 J. Gutenbaum, E. Utzig, J. Wisniewski et W. Zielenkiewicz, Actes Quatrième Conférence internationale de thermodynamique chimique, Montpellier, France, 9 (1975) 144.
J. Gutenbaum, E. Utzig, J. Wisniewski et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 24 (1976) 193.
E. Cesari, V. Torra, J. Navarro, E. Utzig et W. Zielenkiewicz, *An. Fis.*, 74 (1978) 93.
- 20 J. Navarro, V. Torra et J. Rojas, *An. Fis.*, 67 (1971) 367.
J. Navarro, E. Rojas et V. Torra, *Rev. Gen. Therm. Fr.*, 12 (1973) 1137.
- 21 E. Cesari, J. Hatt, E. Margas, J. Navarro, V. Torra, E. Utzig et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 28 (1980) 297.
E. Cesari, J. Ortín, V. Torra, J. Viñals, E. Utzig et W. Zielenkiewicz, *An. Fis.*, B, 78 (1982) 183.
- 22 J.L. Macqueron, J. Navarro et V. Torra, *An. Fis.*, 73 (1977) 163.
A. Isalgue, J. Ortín, V. Torra et J. Viñals, *An. Fis.*, 76 (1980) 182.
J. Navarro, E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 52 (1982) 175.
- 23 V. Torra, E. Rojas et M. Zamora, *An. Fis.*, 67 (1971) 119.
- 24 W. Zielenkiewicz et E. Margas, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 16 (1968) 101, 133.
- 25 E. Cesari, J. Ortín, V. Torra, J. Viñals, J.L. Macqueron, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 40 (1980) 269.
E. Cesari, J. Ortín, V. Torra, J. Viñals, J.L. Macqueron, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 29.
- 26 J. Navarro, V. Torra, E. Cesari, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1982) 49.
J. Navarro, V. Torra, E. Cesari, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1982) 54.

- E. Cesari, A. Planes, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1983) 89.
- 27 E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 1.
E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 17.
- 28 J. Ortín, V. Torra, J. Viñals et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 113.
- 29 J. Ortín, V. Torra, T. Castan et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 123.
- 30 J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 15.
- 31 J.L. Macqueron, J. Ortín, G. Thomas et V. Torra, *Thermochim. Acta.*, 67 (1983) 213.
J.L. Macqueron, G. Thomas et V. Torra, en H.W. Schussler (Ed.), *Signal Processing II: Theories and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 93.
- 32 C. Rey, J.R. Rodriguez et V. Perez-Villar, *Communication privée*.
- 33 J. Hatt, E. Margas et W. Zielenkiewicz, *Thermochim. Acta*, 64 (1983) 305.
J. Hatt, W. Zielenkiewicz, J. Ortín, V. Torra et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 87 (1985) 177.
- 34 J.P. Dubès, M. Barrès et H. Tachoire, *C.R. Acad. Sci.*, 283 (1976) 163; *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 101.
J.P. Dubès, M. Barrès, E. Boitard et H. Tachoire, *An. Fis.*, 77 (1981) 52.
J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 51 (1981) 239.
J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 15.
- 35 J.L. Macqueron, A. Gery, M. Laurent et G. Sinicki, *C.R. Acad. Sci.*, 226 (1968) 1297.
F. Lumbiarres, Thèse, Barcelone, 1974.
F. Lumbiarres et V. Torra, *An. Fis.*, 72 (1976) 80.
S. Randzio et S. Sunner, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 704.
M. Lewandowski, *Actes de la Seconde Conférence Internationale de Thermocinétique, CEN Cadarache, 7-9 mai, 1979*.
- 36 J. Ortín, A. Ramos, V. Torra, J. Viñals, E. Margas et W. Zielenkiewicz, *Thermochim. Acta*, 76 (1984) 325.
- 37 H. Tachoire et V. Torra, *Actes de la 3ème Conférence Polonaise de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Zakopane, 1984; Institut de Chimie Physique/Académie polonaise des Sciences, Varsovie, 1985*.
- 38 C. Rey, J.R. Rodriguez, V. Perez-Villar, J. Ortín, V. Torra, J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 97.
- 39 J. Ortín, A. Ramos et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 84 (1985) 255.
- 40 J. Ortín, C. Rey et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 37.
- 41 Résultats (non publiés) obtenus en collaboration avec le groupe du professeur E. Cesari, Université de Barcelone, et celui du professeur R. Rapacioli, CAB-Argentine.
- 42 M. Mantel, Thèse, Lyon, 1985.
- 43 J. Ortín et D. Van Hulle, *Coupled acoustic emission detection and scanning electron microscopy for a thermally induced martensitic transformation in Cu-Zn-Al alloys*, Technical report, Service des Publications, Université des Iles Baléares, Palma, 1985.
- 44 V. Torra, J. Ortín et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 99 (1986) 19.
- 45 I. Klotz, *Chemical Thermodynamics*, Benjamin, New York, 1964.
- 46 G.N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics, révisé par K.S. Pitzer et L. Brewer*, McGraw-Hill, New York, 1961.
- 47 R.H. Stokes, K.N. Marsh et R.P. Tomlins, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 211.
K.N. Marsh et R.H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 223.
V.B. Parker, *Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes, NSRD Series*, NBS, US Government Printing Office, Washington, 1965.
J.E. Fortier, P.A. Leduc, P. Picker et J.E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 2 (1973) 467.
E.E. Messikomer et R.H. Wood, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 119.

- 48 E. Boitard, J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, soumis.
- 49 V. Torra, J. Ortín, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Proceedings ICTA 8*, Bratislava, 1985.
- 50 E. Boitard, J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Proceedings ICTA 8*, Bratislava, 1985.
- 51 R. Kéchavarz, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 39.
- 52 (a) R.H. Stokes, K.N. Marsh et R.P. Tomlins, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 211.
(b) K.N. Marsh et R.H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 223.
- 53 J.P. Dubès, H. Tachoire, J. Ortín et V. Torra, *Proceedings ICTA 8*, Bratislava, 1985.
- 54 (a) V.B. Parker, *Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes*, NSRD Series, NBS, U.S. Government Printing Office, Washington, 1965.
(b) J.E. Fortier, P.A. Leduc, P. Picker et J.E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 2 (1973) 467.
(c) E.E. Messikomer et R.H. Wood, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 119.