

COMPORTEMENT DES CALORIMETRES A CONDUCTION DANS LE DOMAINE DES BASSES FREQUENCES

E. CESARI et J. NAVARRO

Département de Physique, Etseib, Barcelone 28 (Espagne)

V. TORRA

Département de Thermologie, Université de Barcelone, Barcelone 28 (Espagne)

J.L. MACQUERON

Laboratoire des Ultra-sons, I.N.S.A., Villeurbanne (France)

J.P. DUBES et H. TACHOIRE

Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3 (France)

(Reçu le 12 décembre 1979)

ABSTRACT

The behaviour of conduction calorimeters has been studied in the field of low frequencies. Limitations of the procedure are described in the case of thermokinetic studies. The method discussed here is based upon the study of the transfer function of the calorimeters. Experimental data show that it is necessary to correct signals given by instruments (by physical or numerical techniques).

RESUME

Les auteurs décrivent le comportement des calorimètres à conduction dans le domaine des basses fréquences. Ils étudient, en particulier, les limitations qui interviennent lorsqu'on souhaite une approche thermocinétique des phénomènes. Ce développement est fondé sur l'étude de la fonction de transfert des instruments: sa représentation montre la nécessité de mettre en oeuvre des techniques numériques ou physiques de correction des signaux.

INTRODUCTION

Les possibilités cinétiques d'un dispositif calorimétrique à conduction, chaîne d'acquisition des données comprise, sont implicitement représentées par sa réponse en fréquence (fonction de transfert FT). Les Figs. 1 et 2 donnent l'allure de cette réponse, c'est-à-dire l'influence de la fréquence, respectivement, sur le gain du dispositif et sur le déphasage ϕ (l'amplitude du signal de sortie est égale au module de la fonction de transfert: sur le graphe de la

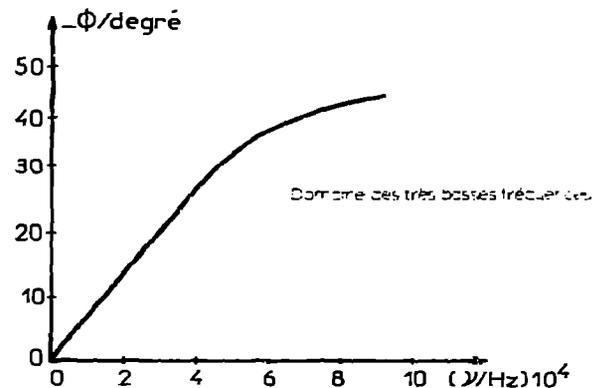
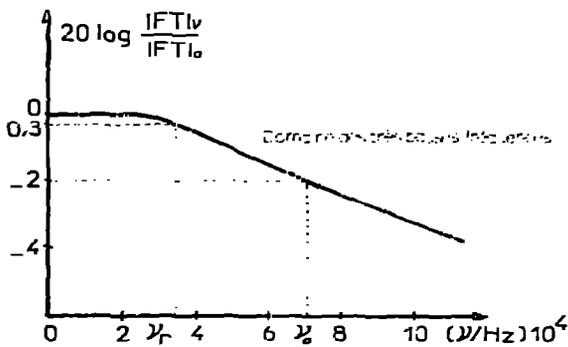
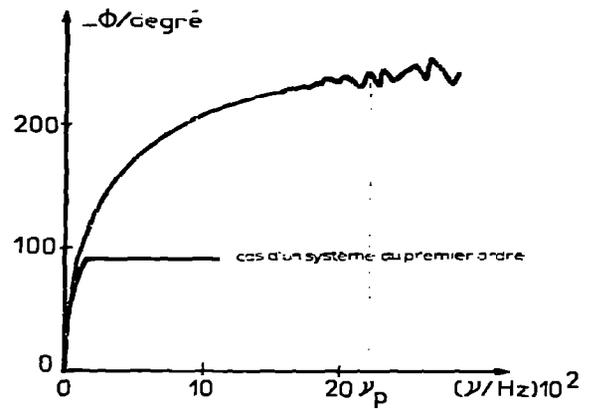
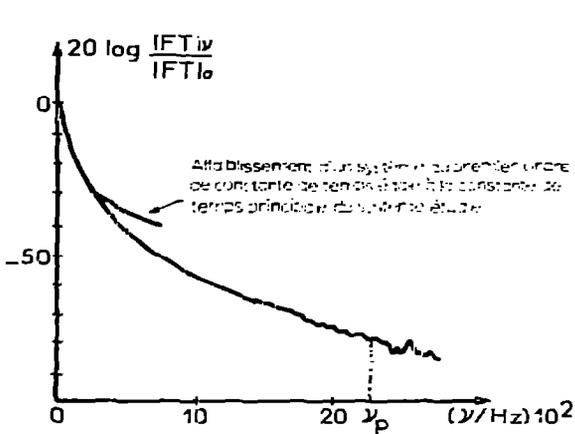


Fig. 1. Fonction de transfert d'un calorimètre à semi-conducteurs (voir réf. 4). Affaiblissement (en dB) du module de la fonction de transfert (ν_p représente la fréquence limite due au bruit).

Fig. 2. Fonction de transfert d'un calorimètre à semi-conducteurs (voir réf. 4). Déphasage ψ (ν_p représente la fréquence limite due au bruit).

Fig. 1, on a représenté la variation de la quantité $20 \log |FT|_\nu / |FT|_0$ exprimée en décibels, $|FT|_0 =$ gain statique ou sensibilité).

Il est particulièrement intéressant de connaître cette réponse dans le domaine des basses fréquences. Le bruit limite le domaine d'utilisation des instruments dans le domaine des fréquences élevées, au delà d'une fréquence ν_p (Figs. 1 et 2).

MODULE DE LA FONCTION DE TRANSFERT

On peut admettre, dans l'approche qualitative d'un phénomène, un affaiblissement du signal tel que la quantité $20 \log |FT|_\nu / |FT|_0$ n'excede pas 2 dB. Cela correspond à un affaiblissement de l'ordre de 25%. Dans une approche quantitative, il est difficile d'admettre un affaiblissement du signal supérieur à 1 ou 2% (environ 0,3 dB). Cela conduit à définir, dans chaque cas, une fréquence limite pour le domaine d'utilisation des instruments non équipés de dispositifs de correction.

Dans le domaine des très basses fréquences en effet, et du point de vue du module de la fonction de transfert, on peut assimiler la plupart des systèmes calorimétriques à des systèmes du premier ordre. Dans l'espace de Fourier, pour de tels systèmes de constante de temps τ_1 , le module de la fonction de transfert à fréquence ν est relié au module de la fonction de transfert à fréquence nulle par la relation

$$|FT|_{\nu} = |FT|_0 \sqrt{\frac{1}{1 + \tau_1^2 \Omega^2}} \quad (\text{avec } \Omega = 2\pi\nu)$$

A un affaiblissement du signal égal à 2 dB, correspond donc une fréquence ν_0 telle que (en posant $\Omega_0 = 2\pi\nu_0$)

$$20 \log \frac{|FT|_{\nu}}{|FT|_0} = -2 = 20 \log \sqrt{\frac{1}{1 + \tau_1^2 \Omega_0^2}}$$

On obtient

$$\tau_1 \nu_0 = 0,127$$

Le Tableau 1 rend compte de résultats fournis par plusieurs instruments calorimétriques dont la constante de temps principale τ_1 est comprise entre 40 et 1000 s. C'est une confirmation expérimentale de ce qu'on vient d'obtenir à l'aide d'un modèle (système du premier ordre).

Aux très basses fréquences, le comportement oscillographique d'un calorimètre à conduction (du point de vue de l'amplitude du signal) est régi par la valeur précédente qui conduit à une fréquence limite ν_0 (tant que l'instrument est assimilable à un système du premier ordre).

Si l'on admet seulement un affaiblissement de 2% du signal, la quantité

TABLEAU 1

Résultats fournis par plusieurs systèmes calorimétriques (La constante de temps principale τ_1 est comprise entre 40 et 1000 s.)

Type d'appareil	ν_0 (Hz)	τ_1 (s)	$\nu_0 \tau_1$
Calorimètre Calvet Setaram standard cellule 35 mm (cuivre)	$1,4 \cdot 10^{-4}$	860	0,12 ₀
Calorimètre à couples semi-conducteurs cellule 17 mm (mercure)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	104	0,12 ₅
Calorimètre Arion-BCP cellule 25 mm (eau)	$2,3 \cdot 10^{-4}$	510	0,11 ₇
Calorimètre à semi- conducteurs [4]	$6,4 \cdot 10^{-4}$	185	0,11 ₈
Calorimètre Calvet Setaram standard cellule 17 mm (mercure)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	262	0,13 ₀
Calorimètre à semi- conducteurs [5]	$2,7 \cdot 10^{-3}$	44	0,11 ₉

$20 \log |FT|_\nu / |FT|_0$ n'excède pas 0,3 dB et la fréquence limite ν_r correspondante est telle que le produit $\nu_r \tau_1$ est égal à 0,028.

DEPHASAGE ϕ

Lorsque la réponse impulsionnelle $h(t)$ du dispositif calorimétrique est de la forme

$$h(t) = \sum_i a_i \exp(-\omega_i t) = \sum_i a_i \exp(-t/\tau_i)$$

on peut écrire, dans l'espace de Fourier

$$|FT|_\nu = \sqrt{\left(\sum_i \frac{a_i \tau_i}{1 + \tau_i^2 \Omega^2}\right)^2 + \left(\sum_i \frac{a_i \tau_i^2 \Omega}{1 + \tau_i^2 \Omega^2}\right)^2} \quad (1)$$

ou

$$|FT|_\nu = \sqrt{\left(\sum_i \frac{a_i \omega_i}{\omega_i^2 + \Omega^2}\right)^2 + \left(\sum_i \frac{a_i \Omega}{\omega_i^2 + \Omega^2}\right)^2} \quad (2)$$

et donc

$$\phi = \arctan \frac{-\sum_i \frac{a_i \Omega}{\omega_i^2 + \Omega^2}}{\sum_i \frac{a_i \omega_i}{\omega_i^2 + \Omega^2}} \quad (3)$$

Dans le domaine des basses fréquences, lorsque la pulsation Ω est très petite, Ω^2 est négligeable devant toutes les quantités ω_i^2 et la relation (3) devient

$$\phi = \arctan \frac{-\sum_i \frac{a_i \Omega}{\omega_i^2}}{\sum_i \frac{a_i \omega_i}{\omega_i^2}} = \arctan \frac{-\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i} \Omega \quad (4)$$

Tant que le déphasage ϕ n'excède pas une quinzaine de degrés, on peut confondre l'arc et la tangente $\phi \approx \tan \phi$ et

$$\phi = -\frac{\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i} \Omega = -2\pi \frac{\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i} \nu = -2\pi k \nu \quad (5)$$

Le déphasage ϕ est proportionnel à la fréquence ν . La constante de proportionnalité est fonction des constantes de temps τ_i et des coefficients d'amplitude a_i . Ce déphasage dépend donc de l'emplacement du dégagement de chaleur dans la cellule expérimentale.

A l'aide des modèles calorimétriques à n corps (modèles à constantes loca-

lisées [1]), on peut montrer que, si l'on représente la réponse impulsionnelle $h(t)$ par une somme de n termes

$$h(t) = \sum_1^n a_i \exp(-t/\tau_i)$$

si, au sein de l'instrument, il y a couplage thermique uniquement entre milieux consécutifs et si la détection est faite dans l'élément de rang n alors que la source de la thermogenèse se trouve dans l'élément de rang 1, les $(n - 2)$ premières dérivées de la réponse $h(t)$ sont nulles à l'instant initial ($t = 0$).

Ce résultat permet de mettre la fonction de transfert dans l'espace de Laplace $H(p)$ sous la forme [2]

$$H(p) = \prod_1^n \frac{\omega_i}{p + \omega_i}$$

Dans ces conditions, le facteur de proportionnalité k dans la relation (5) est égal à la somme $\sum_i \tau_i$. Ainsi, on obtient

$$\phi = - \sum_i \tau_i \Omega = -2\pi \sum_i \tau_i \nu \quad (6)$$

Dans le domaine des très basses fréquences, lorsque la source de la thermogenèse n'est pas très "proche" des thermocouples détecteurs (absence de couplage thermique entre milieux non consécutifs), il existe un retard $k \approx \sum_i \tau_i$ entre la thermogenèse et le thermogramme expérimental. Dans le cas d'une entrée sinusoïdale de période T , l'expression $\sin(\Omega t + \phi)$ de la réponse calorimétrique peut, en effet, être mise sous la forme

$$\sin\left(\frac{2\pi}{T} t - \frac{2\pi k}{T}\right), \text{ soit } \sin\frac{2\pi}{T}(t - k)$$

Lorsque la source de la thermogenèse est proche du détecteur, la constante de proportionnalité entre le déphasage ϕ et la fréquence ν fait intervenir les coefficients d'amplitude a_i ; elle dépend donc de l'emplacement de la source de chaleur. Toujours dans le domaine des basses fréquences, il y a encore une "erreur de trainage" mais sa valeur dépend du lieu de production de la thermogenèse.

Cette proportionnalité entre déphasage et fréquence est vérifiée tant que ϕ n'excède pas 15 degrés environ, valeur pour laquelle $20 \log |FT|_{\nu_r} / |FT|_0$ n'excède pas 0,3 dB. Dans le domaine de fréquence compris entre 0 et ν_r , le thermogramme expérimental est une très bonne image de la thermogenèse à un retard constant près dans le temps (erreur de trainage).

APPLICATION: CAS D'UN MODELE A CONSTANTES DISTRIBUEES

Pour un système à une dimension, la résolution des équations décrivant le transfert de la chaleur permet de calculer les coefficients d'amplitude a_i et les constantes de temps τ_i . Dans le modèle choisi, on a obtenu

$$\tau_1 = 265,0 \text{ s}; \tau_2 = 34,2 \text{ s}; \tau_3 = 12,0 \text{ s}; \tau_4 = 5,80 \text{ s} \dots; \sum_i a_i \tau_i = 27,80 \text{ K W}^{-1}$$

("sensibilité" de l'appareil par centimètre carré de surface détectrice).

En passant dans le domaine des fréquences ν (pulsation $\Omega = 2\pi\nu$), on peut tracer le diagramme de Bode représentant la fonction de transfert du dispositif. Module et phase sont donnés par les relations (1) ou (2) et (3) ou (4).

On a simulé trois cas correspondant chacun à un emplacement particulier de la source de chaleur au sein de la cellule calorimétrique (Fig. 3):

- (A) source "éloignée" du détecteur (par ex. source axiale);
- (B) source occupant tout le volume de la cellule;
- (C) source très proche de la paroi de la cellule.

La Fig. 3 décrit les résultats obtenus. Le critère 2 dB conduit à une fréquence limite ν_0 toujours égale à $4,5 \cdot 10^{-4}$ Hz sauf dans le cas de la configuration C où ν_0 atteint $5,6 \cdot 10^{-4}$ Hz. Le critère 0,3 dB conduit aussi à une fréquence limite égale, quelle que soit la configuration choisie, à $1,5 \cdot 10^{-4}$ Hz.

Si l'on assimile le calorimètre à un système du premier ordre, on peut écrire, tant que le déphasage ϕ n'excède pas une quinzaine de degrés (dans le cas étudié, τ_1 est de l'ordre de $8\tau_2$ et donc $\tau_2^2 \ll \tau_1^2$)

$$\phi = - \frac{a_1 \tau_1^2}{\text{sensibilité}} \Omega = -2\pi \frac{a_1 \tau_1^2}{\text{sensibilité}} \nu \tag{7}$$

Cette relation permet de calculer, à partir de la pente du graphe $\phi = f(\nu)$, l'erreur de trainage et le coefficient d'amplitude a_1 . La valeur obtenue pour a_1 (déduite de la pente du graphe précédent en négligeant les constantes de temps τ_2, \dots) est légèrement différente de la valeur calculée par les équations décrivant le transfert de la chaleur. Cela est dû à l'influence, négligée, des termes d'ordre 2, ... (Tableau 2).

On vérifie bien que la relation de linéarité (5)

$$\dot{\phi} = -2\pi k\nu$$

est valable tant que ϕ n'excède pas une quinzaine de degrés. Mais la pente du graphe $\phi = f(\nu)$, donc l'erreur de trainage, dépend du lieu de dégagement de la chaleur au sein de la cellule calorimétrique (elle est fonction des coefficients d'amplitude a_i).

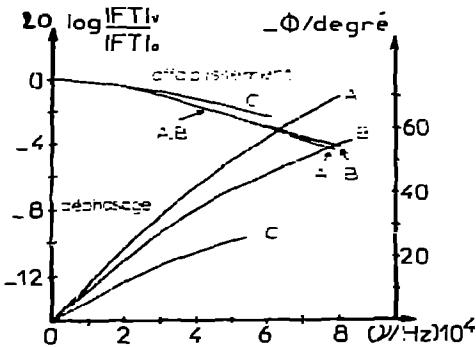


Fig. 3. Comportement d'un calorimètre à conduction dans le domaine des basses fréquences: fonction de transfert (modèle à constantes distribuées). A, Source de chaleur éloignée du détecteur; B, source de chaleur occupant la totalité de la cellule calorimétrique; C, source de chaleur située au niveau de la paroi de la cellule.

TABLEAU 2

Comportement d'un calorimètre à conduction dans le domaine des basses fréquences (modèle à constantes distribuées)

Configuration	α_1 déduit de (7) ($\text{K J}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	α_1 théorique ($\text{K J}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Erreur de trainage k déduite de (5) (s)
A	0,124	0,132	322
B	0,105	0,107	268
C	0,069	0,069	176

La série a été limitée à 30 termes. Dans ce cas, on obtient $\sum_{i=1}^{30} \tau_i = 334$ s.

En ce qui concerne les graphes représentant, en fonction de la fréquence ν , la quantité $20 \log |F'T|_{\nu} / |F'T|_0$, on voit que, pour les configurations A et B, les courbes sont confondues au delà même de 2 dB. Au contraire, pour la configuration C (dégagement de chaleur situé à proximité des couples détecteurs), l'influence du second terme exponentiel se fait sentir, clairement, largement au dessous de 2 dB (Fig. 3).

Ces résultats, obtenus à l'aide d'un modèle théorique, ont été confirmés expérimentalement.

Dans le cas d'un calorimètre de type Tian—Calvet équipé de cellules de 100 cm^3 de volume, on a obtenu, aux très basses fréquences, une erreur de trainage de 982 s probablement très proche, par défaut, de la somme $\sum_i \tau_i$ (l'analyse des thermogrammes montrait que, pour la configuration envisagée, la somme $(\tau_1 + \tau_2)$ atteignait déjà 971 s).

Dans le cas d'un appareil de même type, mais plus "rapide", l'erreur de trainage atteignait, pour une configuration donnée, 259 s alors que la somme $(\tau_1 + \tau_2)$ valait 245 s.

Cette description du comportement des calorimètres à conduction dans le domaine des basses fréquences met en évidence la limite d'une utilisation éventuelle, sans correction, dans le domaine de la cinétique.

Par des techniques numériques ou physiques (analyse harmonique, méthode des variables d'état, méthode d'optimisation, filtrage numérique ou électronique inverse), on peut étendre ce domaine de façon très importante [3] si l'on connaît la fonction de transfert du système calorimétrique (Figs. 1 et 2).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient très sincèrement les Services scientifiques de l'Ambassade de France à Madrid. Leur aide a permis de développer cette collaboration entre les quatre laboratoires.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Cesari, Thèse, Barcelone, 1979.
- 2 Voir, par exemple, J.P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 101.

- 3 J. Navarro, E. Rojas et V. Torra, *Rev. Gen. Therm.*, 143 (1973) 1137.
C. Brie, J.L. Petit et P.C. Gravelle, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 1107, 1115, 1122.
J. Gutenbaum, E. Utzig, J. Wiesniewski et W. Zielenkiewicz, *Actes de la 4ème Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, Montpellier, 1975.*
R. Romanetti et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 18 (1975) 343.
R. Point, J.L. Petit et P.C. Gravelle, *Actes des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Turin, 1978.*
J.P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, *C.R. Acad. Sci.*, 283 (1976) 163.
J.P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 101.
- 4 J.L. Macqueron, G. Sinicki et R. Bernard, *C.R. Acad. Sci., Ser. B*, 266 (1968) 1.
- 5 J.L. Macqueron et A. Rubio, *Actes de la IIIème Conférence de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Barcelone, 1977, p. 140.*