

UTILISATION DE MODULES À EFFET PELTIER POUR L'OBTENTION DE LA COURBE $dT/dt = f(t)$ EN CALORIMÉTRIE ISOPÉRIBOLIQUE

RAPHAËL SABBAH, MAURICE COTEN, EDMONDE BOËT ET MARC LAFFITTE

*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.,
26, Rue du 141^e R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 21 janvier 1974)

ABSTRACT

A pile made of Peltier effect moduli has been used in isoperibol calorimetry to plot the $dT/dt = f(t)$ curve or to determine the energy liberated during an experiment.

The authors show that:

- (1) the response of such a probe is linear;
- (2) the reproducibility of measurements ranges between 0.1 and 3%. It varies in terms of the block introduced between the two moduli of the pile;
- (3) the time constant of the pile used in these experiments is 70 sec.

RÉSUMÉ

Une pile constituée de modules à effet Peltier a été utilisée en calorimétrie isopéribolique pour tracer la courbe $dT/dt = f(t)$ ou pour déterminer l'énergie mise en jeu lors d'une expérience.

Les auteurs montrent que :

- (1) la réponse d'une telle sonde est linéaire;
- (2) la reproductibilité des mesures est comprise entre 0,1 et 3%. Elle varie en fonction du bloc qui se trouve entre les deux modules de la pile;
- (3) la constante de temps de l'élément sensible est de 70 sec.

INTRODUCTION

Les thermogrammes $T = f(t)$, obtenus en analyse thermochimique par utilisation d'un calorimètre adiabatique ou isopéribolique, ne présentent pas toujours un brusque changement de pente en fin de réaction^{1,2}. Il en découle une certaine incertitude soit sur la quantité de chaleur mesurée soit, tout simplement, sur la localisation du point d'équivalence.

Pour pallier cet inconvénient, certains auteurs ont dérivé *électriquement* le signal $T = f(t)$.

A titre indicatif, la Fig. 1 donne l'allure des courbes idéales $T=f(t)$ et $dT/dt=f(t)$.

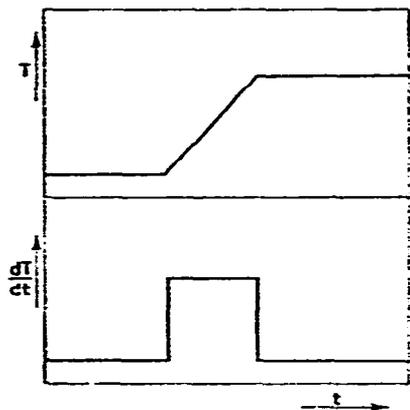


Fig. 1. Courbes idéales des signaux $T=f(t)$ et $dT/dt=f(t)$.

La construction et la mise au point de ces circuits électriques dérivateurs posent des problèmes délicats.

Dans les titrages calorimétriques, on utilise généralement une thermistance comme élément sensible. Elle constitue l'un des bras d'un pont de Wheatstone. On enregistre la tension de déséquilibre du pont en fonction du temps (ou du volume de titrant lorsque le débit est constant). Généralement, cette tension est faible (quelques millivolts) et ses variations sont petites. On peut y remédier soit en amplifiant le signal soit en augmentant le débit du titrant. Malheureusement, on est vite limité dans la seconde possibilité car, même avec une très bonne agitation, se posent des problèmes de transfert de chaleur.

L'amplification du signal est alors nécessaire d'autant plus que, dans certains circuits dérivateurs, celui que l'on recueille à la sortie est fortement réduit.

Comme les thermistances utilisées ont des résistances trop élevées (1000 à 5000 Ω), elles captent pratiquement tous les bruits de fond. En conséquence, le rapport signal/bruit décroît et l'enregistrement graphique est perturbé.

On a l'habitude de remédier à cet inconvénient en introduisant dans les circuits des filtres qui ont la propriété de réduire l'amplitude des parasites sans trop modifier celle du signal.

Plusieurs types de circuits ont été utilisés pour dériver le signal $T=f(t)$. Certains d'entre eux sont simples³⁻⁶, d'autres, au contraire, sont plus compliqués⁷. De toutes façons, la réalisation pratique de ces circuits est délicate.

Comme en calorimétrie à flux il est possible d'obtenir le thermogramme $dQ/dt=f(t)$, nous avons essayé d'adapter, à un calorimètre isopéribolique que nous avons construit, une pile à thermoéléments semi-conducteurs en qualité de fluxmètre.

Ces thermoéléments semi-conducteurs, conçus au départ pour refroidir de petites surfaces (ou volumes) par effet Peltier, ont été, très vite, utilisés à d'autres fins.

L'amélioration et la diversification apportées dans leur fabrication, leur présentation sous des formes géométriques planes, leur temps de réponse rapide et leur prix de revient relativement bas, incitent à les utiliser comme fluxmètres thermiques⁸⁻¹⁰ ou comme détecteur de température entre les enceintes d'un calorimètre adiabatique¹¹.

APPAREILLAGE

Le calorimètre

Le calorimètre utilisé (Fig. 2) comprend :

(a) Un vase de Dewar de 15 l — dont nous avons augmenté l'isolation avec le milieu extérieur par une couche de polystyrène de 30 mm — contenant de l'eau à la

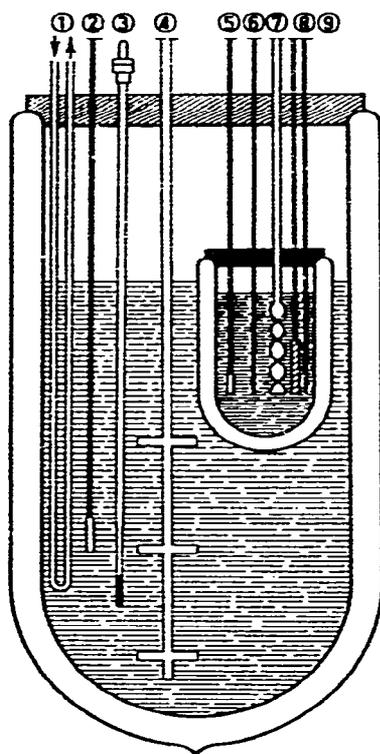


Fig. 2. Coupe du calorimètre isopéribolique utilisé.

température de $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Dans ce vase se trouvent les éléments suivants: une circulation d'eau (1); une résistance chauffante de 100 W (2); un thermomètre à contact (3); un agitateur mécanique en verre tournant à la vitesse de 200 rot min^{-1} (4).

(b) Une cellule de mesure, de capacité variable, constituée d'un vase de Dewar. A l'intérieur de cette cellule se trouvent les éléments suivants : une résistance d'étalonnage de $31,85 \Omega$ à 25°C , placée dans un tube de verre contenant de l'huile de vaseline (5); un tube effilé en polyéthylène relié au dispositif à injection (burette ou

seringue) (6); un agitateur en verre tournant à la vitesse de 500 rot min^{-1} (7); la pile à thermoéléments semi-conducteurs (8) qui sera décrite ci-dessous; une thermistance « Fenwall », Type GB 32 P 82, de 2000Ω à 25°C (9).

Dans nos expériences, nous avons utilisé un vase de Dewar de 600 ml contenant 400 ml d'eau déminéralisée.

La cellule de mesure est fermée par un bouchon en Téflon, permettant le passage des différents éléments mentionnés ci-dessus.

La pile à thermoéléments semi-conducteurs

La pile (Fig. 3) utilisée pour obtenir la courbe $dT/dt = f(t)$ est constituée de deux modules à effet Peltier « Cambion » Modèle 3960 ayant pour volume $(18 \times 14 \times 5) \text{ mm}^3$ (1). Ces deux modules, disposés de part et d'autre d'un bloc métallique (2), sont reliés en série. Chacun d'eux est constitué de 9 soudures.

Les faces externes (3) de ces éléments sont en contact thermique avec le contenu de la cellule de mesure. Les faces du bloc métallique, qui ne sont pas en contact avec les modules, sont protégées de la solution par quatre blocs isolants en polystyrène (4). L'ensemble est placé à l'intérieur d'un doigt de gant (5) en caoutchouc étanche qui maintient très fortement toutes les parties de l'ensemble les unes contres les autres.

Afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible, nous avons essayé de minimiser les fuites parasites en utilisant du polystyrène et en choisissant des diamètres aussi petits que possible pour les fils de sortie et la gaine de protection. Dans notre cas, les fils de sortie ont un diamètre de 0,05 mm, chacun d'eux est protégé par une gaine de 0,75 mm de diamètre et l'ensemble est blindé par une tresse d'environ 1 mm de diamètre.

Nous avons expérimenté cette pile en la plaçant à l'intérieur du vase de mesure de notre calorimètre.

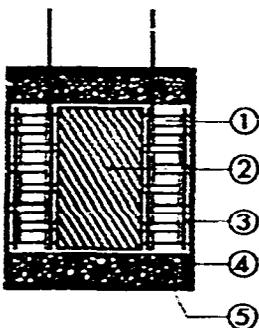


Fig. 3. Coupe de la pile constituée de modules à effet Peltier.

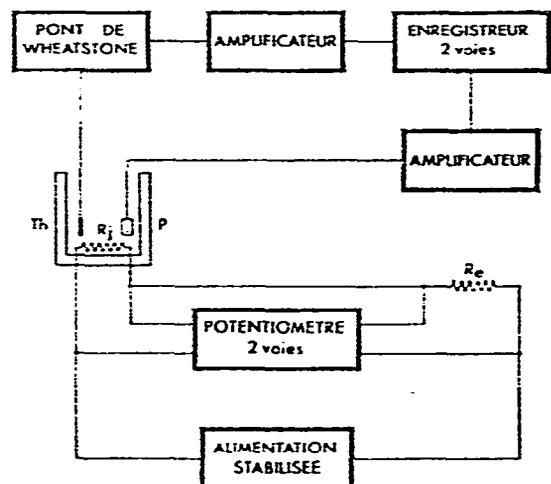


Fig. 4. Schéma général des circuits de mesure.

La chaîne de mesure

La chaîne de mesure (Fig. 4) comprend trois parties:

(1) *Mesure de la température.* Celle-ci est assurée par la thermistance (T_h) qui peut détecter des variations de 10^{-4} K. Elle constitue l'un des bras d'un pont de Wheatstone (AOIP, Modèle B80) travaillant en déséquilibre. Les variations de la température du contenu de la cellule de mesure se traduisent par des variations de tension de déséquilibre du pont. Ces variations sont amplifiées par un amplificateur (Hewlett-Packard, Modèle 419 A) puis enregistrées sur la voie galvanométrique d'un enregistreur (Sefram, Modèle Geperac). Des essais préliminaires ont montré que la tension d'alimentation du pont devait être fixée à 2 V pour obtenir une tension de déséquilibre du pont suffisante sans que la thermistance débite trop de courant.

(2) *Détection du signal fourni par la pile (P).* Celle-ci est assurée par la voie potentiométrique de l'enregistreur (Sefram, Modèle Geperac) après amplification du signal par un amplificateur (Hewlett-Packard, Modèle 419 A).

(3) *Mesure de l'énergie dissipée par effet Joule.* La résistance (R_j) que l'on utilise pour libérer cette énergie est pourvue de quatre fils de sortie. Deux d'entre eux la relie à un circuit comprenant un générateur de tension continue (alimentation stabilisée Sodilec, Modèle SDE 181) et une résistance étalon (R_e) de 100Ω à 25°C (AOIP, Modèle RE 5). Les deux autres la relie à un potentiomètre (AOIP, Modèle P12). Les temps t sont mesurés à l'aide d'un chronomètre électronique (Rochar, Modèle A 1360 C).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'étude expérimentale que nous avons faite avait plusieurs buts.

(1) Nous avons voulu vérifier que les réponses de notre pile (avec ou sans bloc) et de notre thermistance étaient linéaires. Pour cela, nous avons calculé, respectivement pour la pile et la thermistance, les rapports W/s et W/l pour des effets Joule, de durée variable ($60 \leq t \leq 240$ sec), produits à l'intérieur du calorimètre, W étant l'énergie produite par effet Joule, s la superficie comprise entre la courbe $V = f(t)$ et la ligne de base qui est parallèle à l'axe des temps et l la variation de la tension de déséquilibre du pont en fonction du temps. Avant chaque expérience, nous nous sommes assurés de la stabilité du calorimètre. Elle se traduit par une dérive nulle de la température et n'est atteinte qu'au bout de 10 h environ.

Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus avec des blocs ayant pour volume ($20 \times 16 \times e$) mm^3 et différant entre eux par la nature (cuivre, plomb, carbone graphite) et par la capacité calorifique.

Pour la thermistance, le rapport W/l est constant quel que soit t . La valeur moyenne de ce rapport est $(3,354 \pm 0,012) \text{ J cm}^{-1}$. Par conséquent, la réponse de notre thermistance est linéaire dans nos conditions opératoires. La reproductibilité des mesures est de 0,3%.

Pour un bloc donné (c'est-à-dire pour une capacité calorifique bien définie de la pile), le rapport W/s est constant quel que soit t . La réponse de notre pile est aussi

TABLEAU 1

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

W = énergie produite par effet Joule; s = superficie comprise entre la courbe $V = f(t)$ et la ligne de base qui est parallèle à l'axe des temps; l = variation de la tension de déséquilibre du pont en fonction du temps.

Nature du bloc	Épaisseur du bloc e (mm)	Capacité calorifique du bloc ($J K^{-1}$)	t (sec)	W/s^* ($J cm^{-2}$)	W/l^* ($J cm^{-1}$)	Nombre d'essais effectués
cuivre	10	10,28	60	$0,3398 \pm 0,0017$	$3,356 \pm 0,007$	4
			120	$0,3435 \pm 0,0004$	$3,363 \pm 0,007$	2
			180	$0,3461 \pm 0,0002$	$3,367 \pm 0,006$	2
			240	$0,3487 \pm 0,0017$	$3,360 \pm 0,002$	2
plomb	8,2	3,71	60	$0,606 \pm 0,005$	$3,363 \pm 0,034$	6
			120	$0,600 \pm 0,005$	$3,331 \pm 0,006$	4
			180	$0,604 \pm 0,002$	$3,338 \pm 0,006$	6
			240	$0,602 \pm 0,002$	$3,329 \pm 0,009$	2
carbone (graphite)	10	3,66	60	$0,628 \pm 0,012$	$3,354 \pm 0,028$	7
			120	$0,599 \pm 0,002$	$3,360 \pm 0,022$	2
			180	$0,599 \pm 0,002$	$3,373 \pm 0,015$	2
			240	$0,632 \pm 0,019$	$3,364 \pm 0,020$	6

linéaire. Cette linéarité est meilleure dans le cas du bloc de cuivre qu'elle ne l'est dans les 2 autres cas. Elle varie dans le même sens que les conductivités thermiques des trois matériaux utilisés.

Les expériences que nous avons effectuées avec la pile sans bloc ont montré que le rapport W/s est constant quel que soit t (Tableau 2). Par conséquent, la pile sans bloc a aussi une réponse linéaire.

TABLEAU 2

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

t (sec)	W/s ($J cm^{-2}$)	Nombre d'essais effectués
60	$1,310 \pm 0,018$	3
120	$1,292 \pm 0,006$	3
180	$1,304 \pm 0,005$	2
240	$1,313 \pm 0,003$	2

Les résultats consignés dans le Tableau 1 montrent que le rapport W/s varie en sens inverse de la capacité calorifique de la pile.

(2) Nous avons essayé d'écrire l'expression analytique de la tension enregistrée aux bornes d'un module. En régime permanent, on montre que celle-ci est une fonction du nombre de thermocouples par module, des résistances thermiques et des capacités calorifiques du module, du bloc métallique et des isolants ainsi que de la vitesse de montée en température du contenu de la cellule de mesure.

Dans notre cas et afin de simplifier les calculs, nous n'avons pas tenu compte de la capacité calorifique du caoutchouc (faible devant celles du module et du bloc) et de la résistance thermique du bloc (faible devant celles du module, du polystyrène et du caoutchouc). La tension aux bornes d'un module peut alors s'écrire, en régime permanent :

$$V = n \alpha \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2 + R_3} (C_1 + C_2) \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

n étant le nombre de thermocouples, α le pouvoir thermoélectrique d'un couple, R_1 , R_2 et R_3 respectivement les résistances thermiques du module, du polystyrène et du caoutchouc, C_1 et C_2 les capacités calorifiques du module et du demi-bloc, $\Delta T/\Delta t$ la vitesse de montée en température du contenu de la cellule de mesure.

Compte tenu des faibles valeurs de $R_1 \approx 12,8 \text{ K W}^{-1}$ et $R_3 \approx 15 \text{ K W}^{-1}$ par rapport à $R_2 \approx 1100 \text{ K W}^{-1}$, la relation précédente se simplifie et l'on a avec une approximation convenable :

$$V = n \alpha R_1 (C_1 + C_2) \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

Comme la pile contient deux modules, reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle, la tension aux bornes de la pile s'écrit :

$$V' = 2n \alpha R'_1 (C'_1 + C'_2) \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

avec

$$R'_1 = \frac{R_1}{2}, C'_1 = 2C_1 \quad \text{et} \quad C'_2 = 2C_2$$

Nous avons vérifié que cette simplification est légitime en mesurant et en calculant le coefficient $K = V' \Delta t / \Delta T$ pour la pile sans bloc et avec des blocs de cuivre d'épaisseurs e variables (5 et 10 mm). Nous avons consigné dans le Tableau 3 l'ensemble de ces résultats.

TABLEAU 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

e (mm)	K mesuré ($\mu\text{V sec K}^{-1}$)	K calculé ($\mu\text{V sec K}^{-1}$)
0	0,180	0,174
5	0,412	0,396
10	0,638	0,635

Données numériques : $n = 9$, $\alpha = 390 \mu\text{V K}^{-1}$, $C'_1 = 3,87 \text{ J K}^{-1}$, $C'_2 = 4,95 \text{ J K}^{-1}$ (pour un bloc de 5 mm) et $10,27 \text{ J K}^{-1}$ (pour un bloc de 10 mm), $\Delta T/\Delta t = 71 \cdot 10^{-6} \text{ K sec}^{-1}$.

(3) Pour jouer pleinement son rôle de dérivateur thermique, notre pile doit pouvoir saisir très rapidement des différences de pente dans le thermogramme $T = f(t)$.

Cette condition ne peut être respectée que si sa constante de temps est inférieure à celle du phénomène détecté. Dans le cas des titrages calorimétriques, ces changements de pente sont généralement rapides. Il nous faut donc diminuer au maximum la constante de temps de la pile. En pratique, on y arrive en diminuant la capacité calorifique du bloc métallique et, à la limite, en le supprimant. A ce moment et dans notre cas, la constante de temps de la pile (τ) peut être représentée par la relation suivante :

$$\tau = (R'_1 + R'_3) C'_1$$

Comme on le voit, cette constante de temps ne peut jamais diminuer en dessous d'une certaine valeur qui est fonction de la capacité calorifique de la pile (C'_1), de sa résistance thermique (R'_1) et de celle du caoutchouc (R'_3).

A l'aide de la relation précédente, il nous a été possible de calculer la constante de temps de notre pile. Celle-ci est de 53,8 sec. Expérimentalement, nous trouvons 70 sec. La différence observée provient des valeurs de R'_1 et R'_3 empruntées à la littérature pour des matériaux aussi voisins que possible des nôtres.

CONCLUSION

La pile à thermoéléments semi-conducteurs que nous avons expérimentée présente plusieurs avantages.

(1) Pour une capacité calorifique donnée, sa constante de temps est fixe quel que soit le contenu de la cellule de mesure. On ne rencontre pas cet avantage dans certains types de fluxmètres thermiques plus directement destinés à la calorimétrie (exemple, le calorimètre Tian-Calvet) où la capacité calorifique (et, par conséquent, la constante de temps), qui est fonction du contenu de la cellule, varie d'une expérience à l'autre. Cet avantage facilite l'analyse mathématique des courbes et leurs corrections en vue d'obtenir la thermogénèse du phénomène étudié⁹.

(2) Il est possible d'adapter cette pile à un calorimètre isopéribolique possédant un système d'agitation favorisant le transfert d'énergie à l'intérieur de la cellule de mesure. On n'a pas cet avantage avec certains calorimètres à flux (toujours en exemple, le calorimètre Tian-Calvet) où il est souvent difficile d'adapter un système d'agitation efficace sans trop perturber le signal thermique.

(3) La pile n'est traversée par aucun courant à l'inverse de la thermistance. On évite ainsi des erreurs de mesure.

(4) Son impédance est faible, ce qui permet d'avoir un bruit de fond réduit.

(5) Il est possible de détecter des variations de $5 \cdot 10^{-6}$ K sec⁻¹ à la température ambiante. En diminuant la constante de temps de la pile, on peut augmenter son aptitude à déceler de très faibles variations de pente sur la courbe $T = f(t)$. Cette propriété trouve une application en chimie analytique chaque fois que les fins de réactions n'apparaissent pas nettement sur les thermogrammes.

Si l'on n'utilise la pile qu'à ce but, il n'est pas nécessaire d'attendre l'équilibre thermique qui est très long à s'établir comme nous l'avons vu.

Par contre, si l'on veut mesurer une quantité d'énergie à partir de la courbe $dT/dt = f(t)$ et d'un étalonnage électrique, ce long temps de stabilisation devient un inconvénient.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. J. V. Tyrrel et A. E. Beezer, *Thermometric Titrimetry*, Chapman and Hall, London, 1968.
- 2 L. S. Bark et S. M. Bark, *Thermometric Titrimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1969.
- 3 S. T. Zenchelsky et P. R. Segatto, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1856.
- 4 P. T. Priestley, *Analyst*, 88 (1962) 194.
- 5 A. B. De Leo et M. J. Stern, *J. Pharm. Sci.*, 54 (1965) 911.
- 6 H. Perchec et B. Gilot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 619.
- 7 D. R. Nordlung, *Rev. Sci. Instrum.*, 43 (1972) 1699.
- 8 J. L. Macqueron et A. Nouailhat, *Colloques internationaux du C.N.R.S., No. 156, Marseille, 1965*, Ed. du C.N.R.S., Paris, 1967, p. 31.
- 9 J. L. Macqueron, J. Navarro, L. Ouziel, E. Rojas et V. Torra, *Communic. 4èmes journées nationales de calorimétrie et d'A.T.D., organisées par la Société française des thermiciens, Paris, 4 et 5 mai 1972*, Société française des thermiciens, Paris, 1972, p. 4.11.
- 10 Y. Claire, R. Castanet, M. Coten et M. Laffitte, *Communic. 4èmes journées nationales de calorimétrie et d'A.T.D., organisées par la Société française des thermiciens, Paris, 4 et 5 mai 1972*, Société française des thermiciens, Paris, 1972, p. 4.77.
- 11 B. G. Kostyuk et A. F. Vorob'ev, *Zh. Fiz. Khim.*, 46 (1972) 2545.