

CARACTERISTIQUES DES CALORIMETRES PAR CONDUCTION: TRAITEMENT MATHEMATIQUE DES MODELES"

Quaderns
d'enginyeria
2(1980)2 p.247-278

J. Navarro *
V. Torra **
J.L. Macqueron ***
J. P. Dubes et H. Tachoire ****

RESUME

Un aperçu général des caractéristiques des calorimètres à flux (calorimétrie par conduction) est présentée. Nous décrivons le traitement mathématique des modèles, soit par résolution de l'équation de Fourier d'un système hétérogène à une dimension (constantes distribuées), soit par résolution des systèmes d'équations de transfert thermique, associés aux modèles comprenant N domaines ou corps fictifs (constantes localisées). Le développement d'algorithmes numériques (FORTRAN ou BASIC) nous permet d'établir un bilan de l'ensemble des résultats.

SUMMARY

A general outlook of the heat flux calorimeters characteristics is presented. Mathematical models are described either by localized constants or by distributed ones, thus by solving the Fourier equation of a one dimensional heterogeneous system or by solving a system of differential equations describing N domains or fictitious bodies. A development of numerical algorithms (FORTRAN or BASIC) allows us to establish a critical analysis of the results.

* .- Càtedra de Física, E.T.S.I.I.B. U.P.B. Barcelona 28

** .- Departamento de Termología. U.B. Barcelona 28

*** .- Laboratoire des Ultrasons. INSA, 69 100 Villeurbanne (France)

****.- Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, 13 331 Marseille cedex 3, France.

I.- INTRODUCTION

Etant donné le principe des mesures, tout calorimètre possède un vase réactionnel et un système détecteur qui permet de comparer les effets liés aux processus intervenant au cours de l'étalonnage et de la mesure proprement dite. Ainsi, lorsqu'une réaction se déroule dans un vase calorimétrique, initialement à une certaine température, de l'énergie a naturellement tendance à traverser la paroi de ce récipient.

La plupart des dispositifs calorimétriques sont fondés sur l'un au l'autre des principes suivantes.

- Dans un premier cas, on rend cette fuite soit pratiquement nulle (appareils adiabatiques) soit très petite mais calculable effectivement 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 disposé à l'intérieur du vase calorimétrique.

- Dans un second cas, on cherche à rendre totale cette fuite thermique. Le système détecteur-comparateur est un fluxmètre qui, par intégration de sa réponse, permet d'évaluer la quantité globale de chaleur mise en jeu.

La calorimétrie à conduction est fondée sur ce dernier principe; c'est une technique déjà ancienne (1) dont l'usage est actuellement très répandu (2). Parmi les avantages qu'elle présente, on peut citer

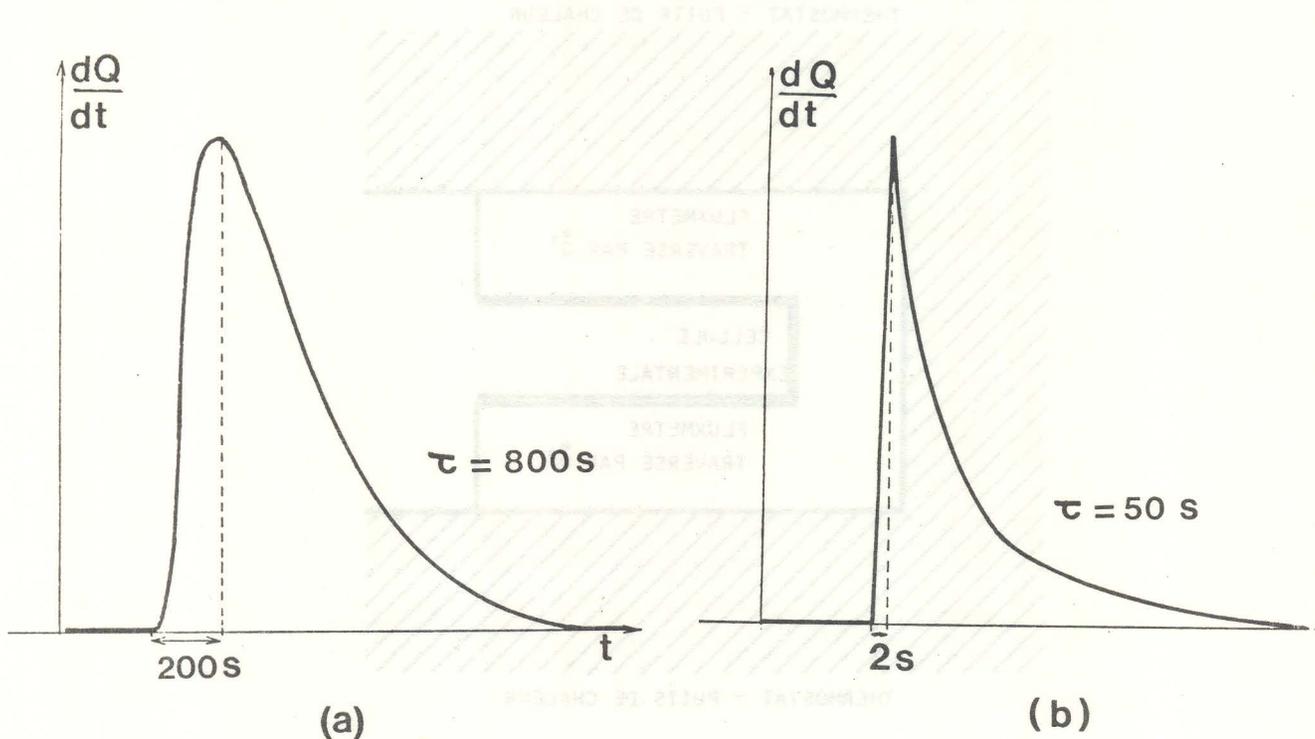
- l'emploi de petites quantités de substance,
- un fonctionnement pratiquement isotherme des instruments,
- l'obtention de l'énergie totale mise en jeu avec une précision et une exactitude intéressantes (de l'ordre de 1 %) lorsque l'étalonnage des appareils est réalisé de façon convenable,
- la possibilité d'opérer avec une lente programmation de la température,
- celle d'atteindre, dans certaines conditions, la thermogenèse d'un phénomène en vue d'une étude cinétique ultérieure.

Les calorimètres à conduction bénéficient d'une sensibilité très élevée, le détecteur est un fluxmètre, et d'une excellente stabilité dans le temps grâce à un montage différentiel qui élimine, le plus souvent, l'influence des "oscillations" du thermostat. Cependant, étant donné l'inertie de ces instruments, les thermogrammes enregistrés ne représentent pas exactement la thermogenèse des processus surtout lorsque cette thermogenèse varie rapidement dans le temps. Cela constitue un handicap quand on souhaite utiliser ces appareils pour des études cinétiques par exemple.

Le problème général de l'obtention de la thermogenèse doit donc être résolu dans de nombreux domaines, celui de la détermination de paramètres cinétiques réac-

tionnels, celui de la description d'équilibres en solution par titrage microcalorimétrique, de l'application de ce titrage en analyse chimique, dans le domaine de l'étude des phénomènes d'adsorption, de la résistance de certains matériaux à la température, ... Dans ces domaines, la calorimétrie à conduction rend de grands services car l'emploi de techniques d'investigation plus classiques se révèle parfois peu fructueux.

Il faut préciser que l'inertie de beaucoup de calorimètres à conduction n'est pas essentiellement intrinsèque: elle résulte de la présence, au sein du vase réactionnel, d'un dispositif expérimental dont la diffusivité thermique moyenne peut être faible. Lorsqu'on mesure des énergies de combustion à l'aide d'une bombe adaptée à un microcalorimètre de type TIAN-CALVET équipé de cellules de cent centimètres cubes, on obtient des thermogrammes qui présentent une amplitude maximale deux cents secondes, environ, après la mise de feu; la constante de temps de l'exponentielle décrivant la partie finale du graphe est de l'ordre de huit cents secondes (figure 1-a).



Réponse impulsionnelle d'un calorimètre TIAN-CALVET (cellule de 100 cm³); mise en évidence de l'inertie intrinsèque de l'instrument

(a) Cas d'une réaction de combustion dans une microbombe en acier (480 g)

(b) Cas d'un choc lumineux reçu directement par la paroi de la cellule calorimétrique

FIGURE 1

Au contraire, si le choc thermique détecté est produit au niveau même de la paroi intérieure de la cellule expérimentale vide, les valeurs numériques obtenues n'excèdent pas, respectivement, deux et cinquante secondes (figure 1-b). L'influence de la cellule laboratoire et de son contenu est donc déterminante (3)

Le développement d'une puissance dans la cellule laboratoire d'un calorimètre à conduction entraîne un déséquilibre thermique créateur d'un flux de chaleur \dot{Q} ($= \frac{dQ}{dt}$) vers le thermostat de l'appareil. Suivant le type de calorimètre utilisé, une partie plus ou moins grande (\dot{Q}') du flux \dot{Q} traverse le fluxmètre disposé entre la cellule laboratoire et le thermostat (figure 2).

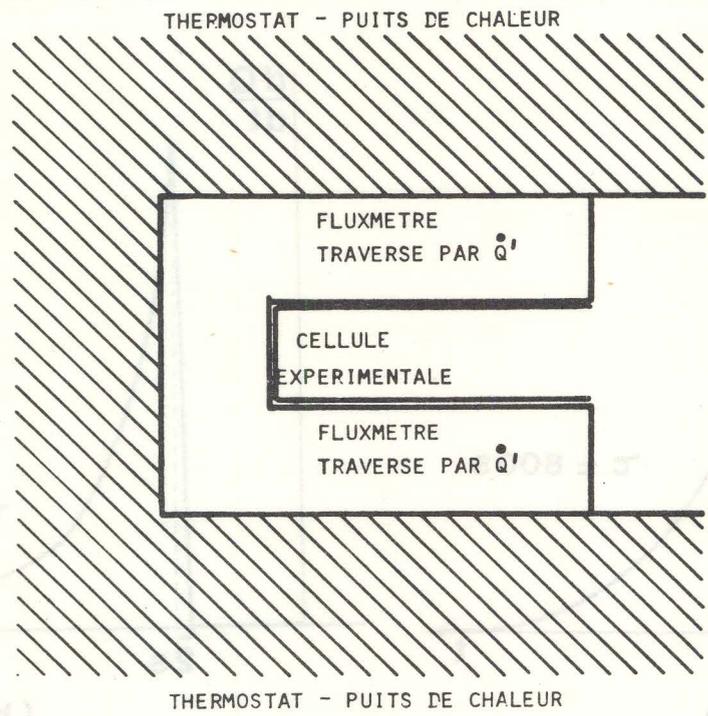


Schéma de principe d'un calorimètre à conduction

FIGURE 2

En régime permanent, lorsque les effets thermiques sont de faible puissance, la tension ϵ fournie par la pile thermoélectrique qui constitue le fluxmètre est proportionnelle au flux \dot{Q}' . Lorsque la différence

$$\dot{Q}'' = \dot{Q} - \dot{Q}'$$

est proportionnelle à l'écart de température entre la cellule expérimentale et le thermostat (pertes de Newton), la tension ε est proportionnelle au flux total \dot{Q} .

$$\varepsilon \sim \dot{Q}$$

avec

$$\dot{Q} = \dot{Q}' + \dot{Q}''$$

Dans ces conditions, il y a proportionnalité entre l'aire du thermogramme enregistré et la quantité totale de chaleur mise en jeu (intégrale du flux \dot{Q}).

Entre deux instants t_1 et t_2 ,

$$\varepsilon (t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \varepsilon dt \sim \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt = \dot{Q}(t_2 - t_1)$$

L'expérience et des travaux théoriques montrent que cette relation de proportionnalité est également valable en régime transitoire à condition d'étendre l'intégration à tout le domaine temporel de la mesure (*) : pour

$$t < t_1 \quad \text{et} \quad t > t_2$$

on doit avoir

$$\varepsilon (t) = \dot{Q} (t) = 0$$

Il n'y a donc pas proportionnalité entre la quantité de chaleur Q libérée entre les instants 0 et t ,

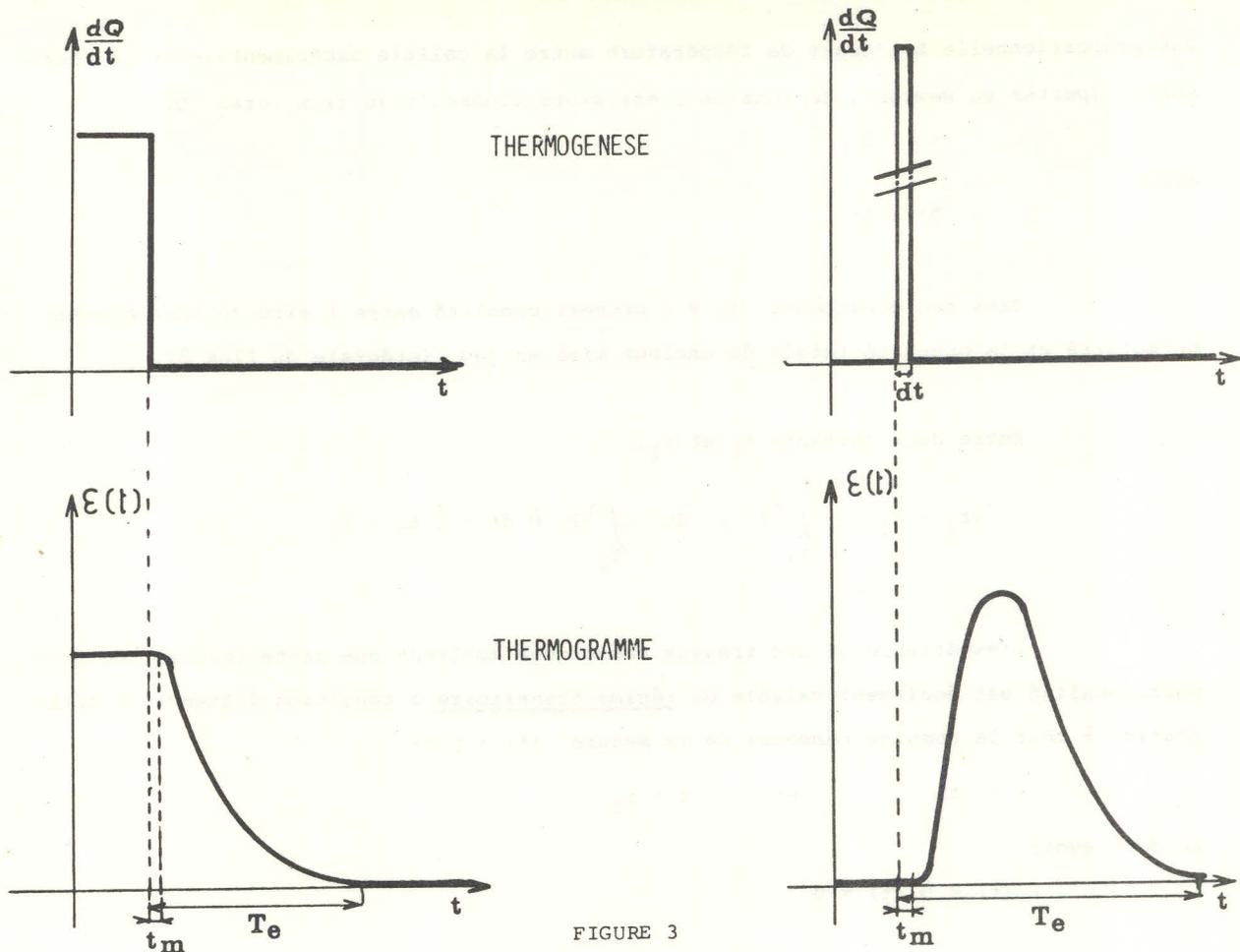
$$Q = \int_0^t \dot{Q} (t) dt,$$

et l'aire limitée par le thermogramme jusqu'à ce même instant t , aire représentée par l'intégrale

$$\int_0^t \varepsilon (t) dt$$

Quand la puissance développée dans la cellule laboratoire devient nulle, à l'instant t par exemple, il s'écoule un intervalle de temps théoriquement infini mais, en pratique, égal à T_e avant que l'amplitude de la réponse $\varepsilon(t)$ disparaisse dans le bruit du zéro expérimental (figure 3). L'influence des dégagements de chaleur qui se produisent à un instant t va en décroissant jusqu'à l'instant $(t + T_e)$. A l'instant t , la réponse calorimétrique est donc une fonction de tous les dégagements qui se sont produits dans l'intervalle T_e précédant l'instant t .

(*) Il faut encore que la tension $\varepsilon(t)$ soit proportionnelle à l'écart de température entre la cellule et le thermostat et que les pertes soient du type "pertes de NEWTON"



Exemples de déformation de la thermogénèse par un calorimètre à conduction

(a)(b)

- (a) réponse à un créneau de puissance (réponse indicielle)
- (b) réponse à une impulsion

t_m représente le temps mort et T_e le temps de disparition du signal dans le bruit de fond

Connaître cette relation de cause à effet est le premier pas à effectuer vers une connaissance de la thermogénèse. Les différentes techniques d'approche de cette thermogénèse sont toutes fondées sur l'assimilation des dispositifs calorimétriques à des systèmes linéaires. Nous exprimerons les critères de linéarité puis nous proposerons un classement de ces techniques.

I - 1 .- LINEARITE DES INSTRUMENTS

Une étude systématique de la réponse des calorimètres à conduction est difficile. Pour une puissance donnée, l'allure de cette réponse ainsi que le paramètre

d'étalonnage (quantité d'énergie libérée/aire du thermogramme) dépendent de la géométrie de la cellule laboratoire et de son contenu.

De nombreuses expériences, réalisées à l'aide de plusieurs types d'appareil, ont montré les difficultés qu'on rencontre pour classer les réponses obtenues; elles ont aussi montré l'influence de la seule manipulation de la cellule laboratoire sur la réponse calorimétrique (extraction et remise en place de cette cellule). Les travaux théoriques concernant les modèles calorimétriques ont permis de prévoir ces résultats expérimentaux et d'obtenir des précisions d'ordre quantitatif (4).

Comme toutes les techniques calorimétriques modernes, la calorimétrie à conduction est une technique comparative: on admet qu'il existe une relation linéaire entre les amplitudes des effets et des causes. Cette relation fonctionnelle est invariante pour des conditions expérimentales bien déterminées. Lorsque ces conditions sont modifiées de façon sensible, il existe encore une relation linéaire entre les amplitudes des effets et des causes mais la relation fonctionnelle est différente.

Pour préciser l'étendue du domaine de linéarité d'un instrument, il faut étudier les propriétés d'addition et de multiplication par un réel. Si $s(t)$, $s_1(t)$, $s_2(t)$, ... représentent la réponse du système calorimétrique à des signaux d'entrée $e(t)$, $e_1(t)$, $e_2(t)$, ... ces propriétés peuvent être représentées par les relations

Si

$$e(t) = e_1(t) + e_2(t) + \dots$$

alors

$$s(t) = s_1(t) + s_2(t) + \dots \quad (1)$$

et, si

$$e_1(t) = k e(t)$$

alors

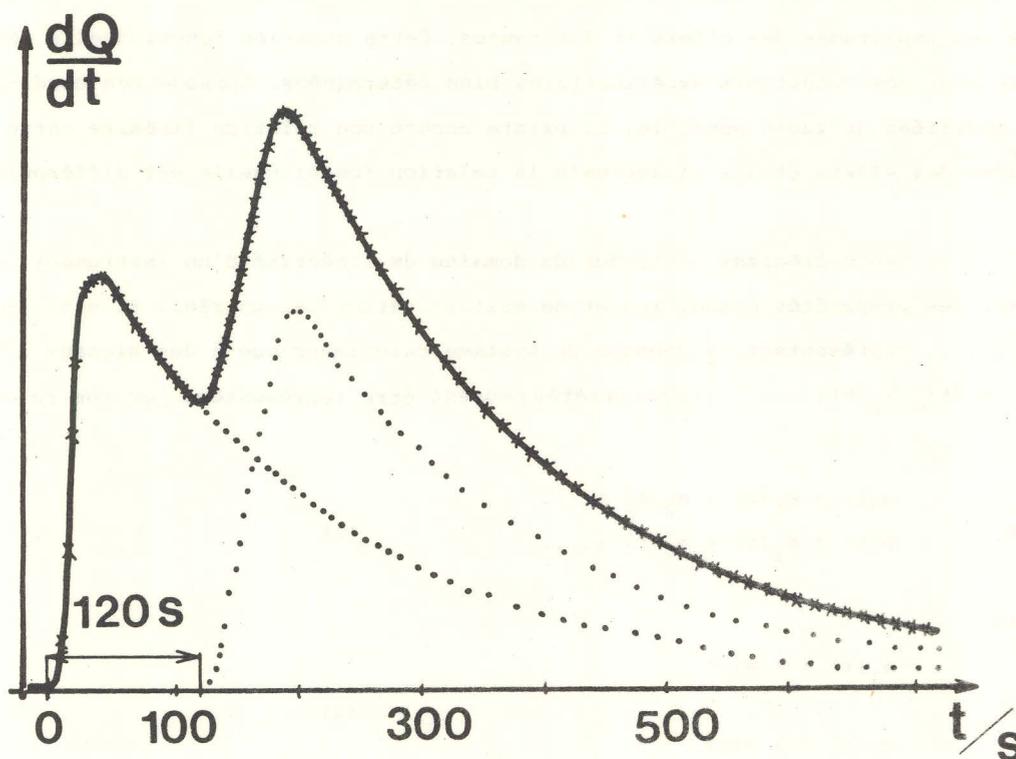
$$s_1(t) = k s(t) \quad (2)$$

Pour vérifier la loi d'additivité, relations (1), on procède à l'enregistrement distinct des réponses $s_1(t)$ et $s_2(t)$ à des signaux $e_1(t)$ et $e_2(t)$. On provoque ensuite ces deux mêmes signaux séparés par un intervalle de temps u : la réponse du dispositif calorimétrique doit être égale à la somme des réponses $s_1(t)$ et $s_2(t)$ (avec un décalage égal à u), figure 4 et 5.

Pour contrôler la validité des relations (2), on peut produire, dans la résistance d'étalonnage, des puissances différentes pendant des intervalles de temps égaux. En tout point, les ordonnées des différentes réponses (thermogrammes) doivent

être dans le même rapport que les puissances mises en jeu. La limite de linéarité est atteinte lorsque l'écart observé est incompatible avec l'exactitude désirée. Une attention particulière doit être portée à la mesure du temps: une petite erreur sur la mesure de l'instant initial (début de l'effet JOULE) peut fausser le résultat de cette étude.

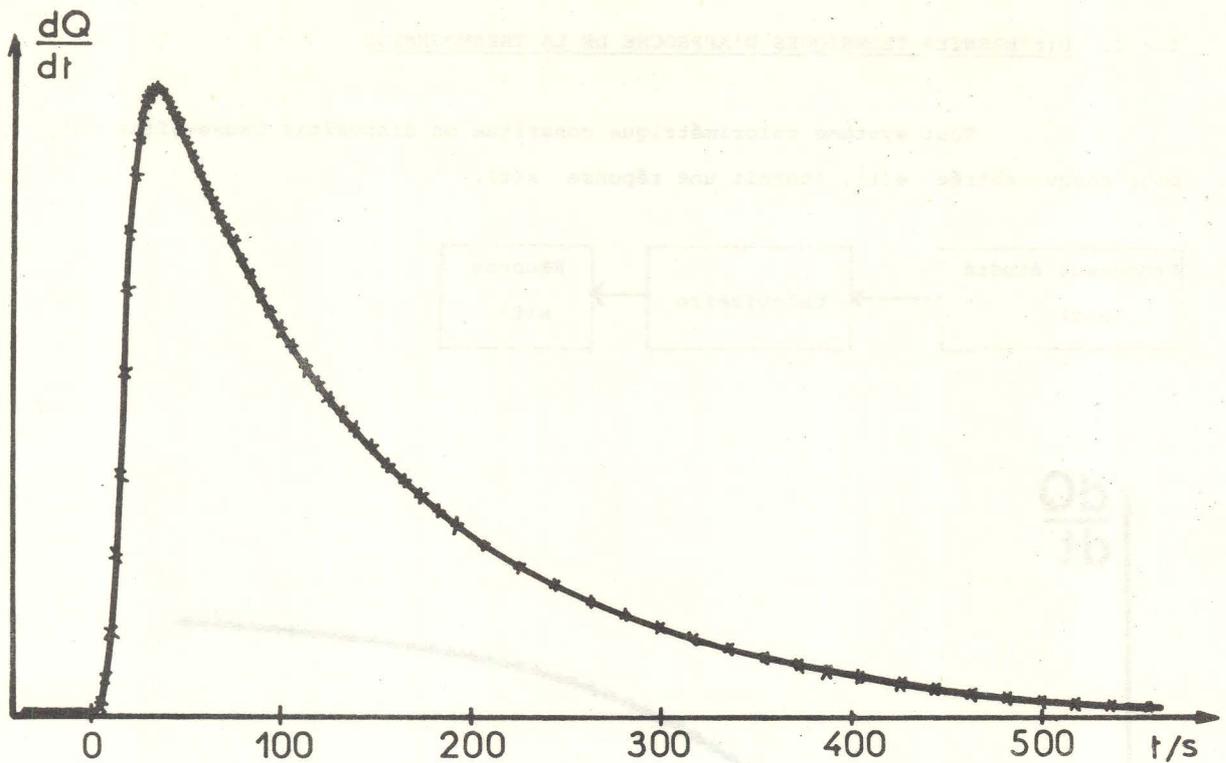
Pour étudier cette linéarité des instruments, on peut utiliser soit des échelons de puissance (signaux de HEAVISIDE) soit des "créneaux" de très courte durée, signaux de DIRAC $\delta(t)$ dont la "largeur" n'excède pas le trois centième de la constante de temps principale de l'appareillage.



Vérification de la linéarité d'un calorimètre à conduction de type TIAN-CALVET (loi d'additivité)

- ● ● ● ● réponses à deux impulsions séparées par 120 secondes
- x x x x x somme algébrique de ces réponses
- thermogramme expérimental

FIGURE 4



Vérification de la linéarité d'un calorimètre à
 conduction de type TIAN-CALVET (loi d'additivité)
 Cas d'une réponse impulsionnelle

x x x x x thermogramme correspondant à une impulsion de 10 secondes
 ————— thermogramme correspondant à la production de cinq
 impulsions de 2 secondes consécutives
 (normalisation à énergie égale)

FIGURE 5-

Comme l'échelon $u(t)$ et l'impulsion $\delta(t)$ sont liés par la relation

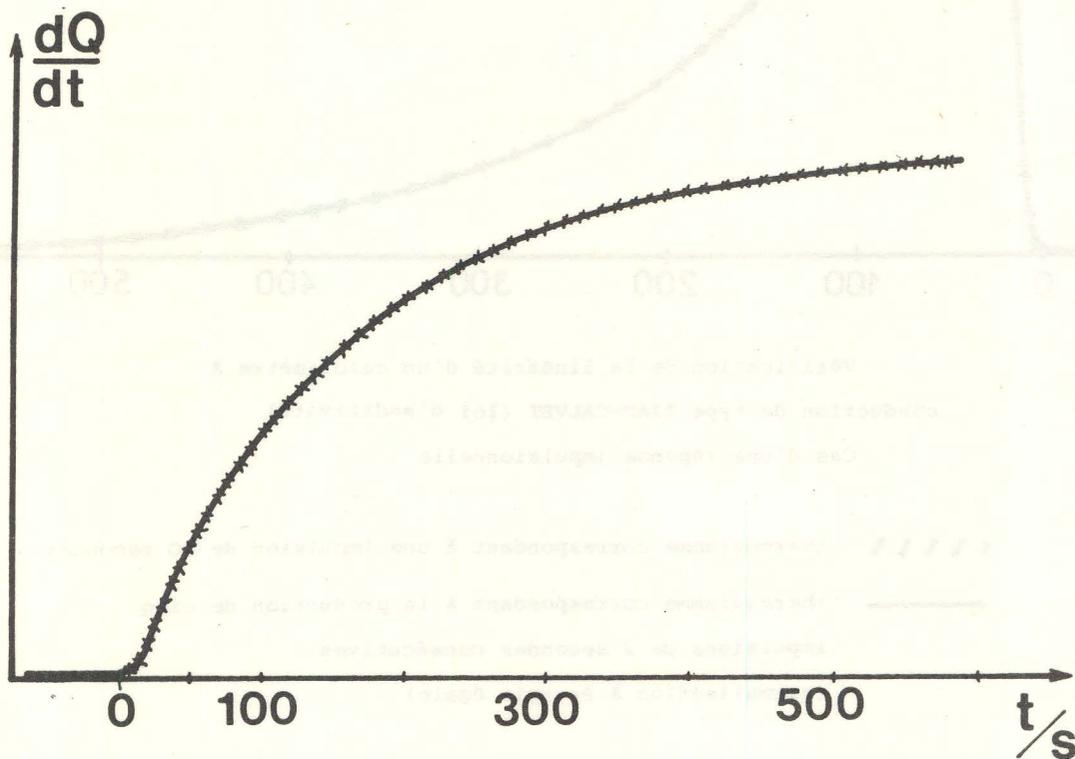
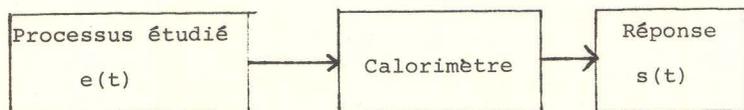
$$u(t) = \int_0^t \delta(t) dt,$$

les réponses respectives $s_u(t)$ et $s_\delta(t)$ doivent satisfaire l'équation suivante si le calorimètre utilisé est un système linéaire (figure 6).

$$\frac{s_u(t)}{\text{puissance développée}} = \frac{\int_0^t s_\delta(t) dt}{\text{énergie développée par l'impulsion}}$$

I.- 2. DIFFERENTES TECHNIQUES D'APPROCHE DE LA THERMOGENESE

Tout système calorimétrique constitue un dispositif cause-effet qui, pour chaque entrée $e(t)$, fournit une réponse $s(t)$.



Vérification de la linéarité d'un calorimètre à conduction de type TIAN-CALVET

Cas d'une réponse indicielle

— thermogramme correspondant à un créneau de puissance (réponse indicielle)

××××× intégrale de la réponse impulsionnelle

FIGURE 6

L'influence de l'appareillage calorimétrique se traduit ainsi par une opération M sur le processus $e(t)$ étudié. On peut représenter, symboliquement, cette opération par la relation

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

L'action du calorimètre se traduit toujours par une déformation du signal d'entrée $e(t)$. Si nous connaissons l'opération fonctionnelle M et si nous savons exprimer son inverse, nous pouvons déduire la thermogénèse $e(t)$ de la réponse $s(t)$ (thermogramme).

$$e(t) = M^{-1} \{ s(t) \}$$

On peut classer les différentes techniques en faisant intervenir soit la connaissance de l'instrument soit celle de son effet sur le signal étudié.

Dans une première approche, on suppose que la structure et les propriétés physiques du dispositif calorimétrique sont parfaitement connues. Cette connaissance des caractéristiques géométriques et thermiques du calorimètre et l'application des équations de transfert de la chaleur permettent d'obtenir, théoriquement, la relation liant l'entrée $e(t)$ et la sortie $s(t)$. Cela ne peut être réalisé que dans quelques cas particuliers très simples (5).

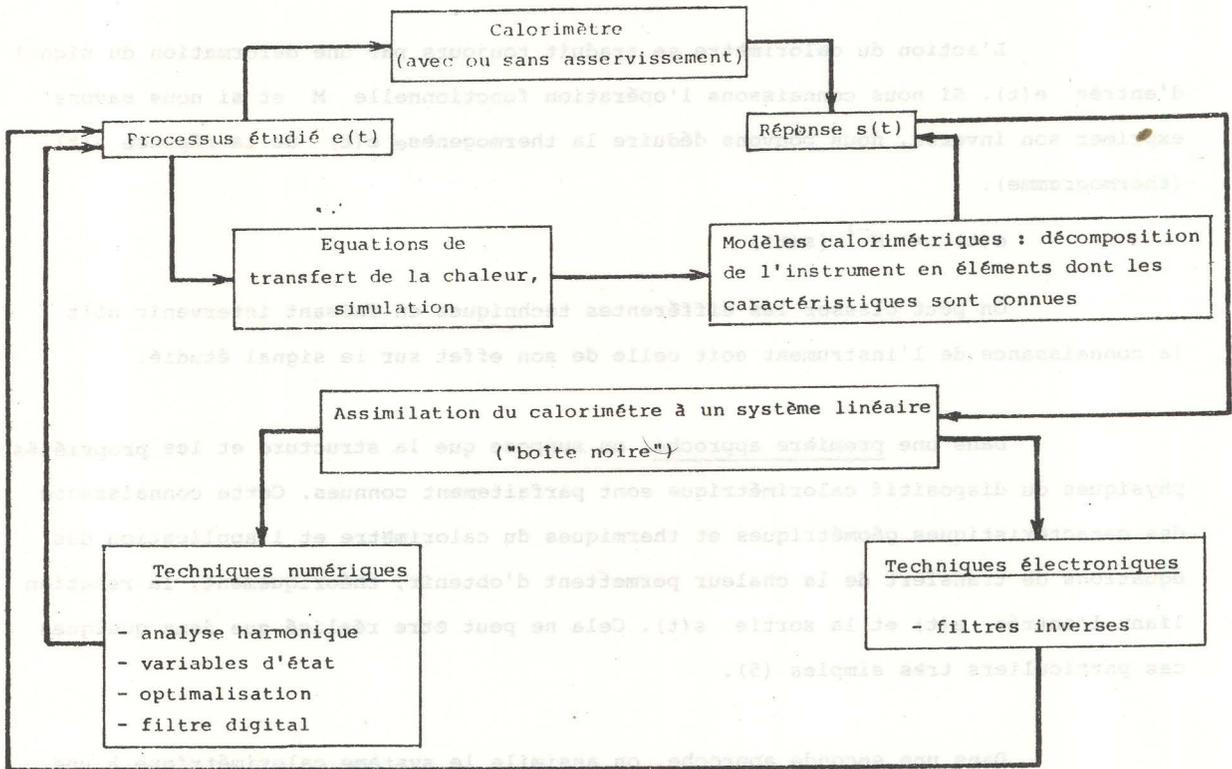
Dans une seconde approche, on assimile le système calorimétrique à une "boîte noire". On cherche une relation fonctionnelle entre $e(t)$ et $s(t)$ grâce, par exemple, à l'analyse de la réponse du calorimètre à une impulsion $\delta(t)$. Ce type d'algorithme se révèle relativement simple si le dispositif calorimétrique est linéaire. On peut considérer que l'emploi des dispositifs électroniques automatiques de correction relève de cette approche également.

Une troisième approche est possible qui est fondée, à la fois, sur les deux méthodes précédentes: on peut, simultanément, faire appel à nos connaissances théoriques et construire des calorimètres dont l'inertie apparente est en grande partie supprimée grâce à un asservissement. Dans ce cas, le dispositif d'asservissement peut faire partie intégrante du système calorimétrique qui ne peut fonctionner en son absence.

La figure 7 résume ces diverses démarches.

On peut utiliser d'autres critères pour classer les diverses techniques d'approche de la thermogénèse: distinguer, par exemple, celles qui n'entraînent

aucune perturbation du système calorimétrique de celles qui modifient la relation entrée - sortie. Les premières n'entraînent aucune modification de la fonction de transfert du système calorimétrique.



Différentes méthodes d'approche de la thermogenèse

FIGURE 7

II.- MODELES CALORIMETRIQUES

Les calorimètres à flux sont généralement constitués par une succession d'éléments juxtaposés. L'échange de chaleur qui se produit entre le milieu réactionnel placé dans la cellule laboratoire et le bloc isotherme affecte tous ces éléments.

Il est donc possible de prévoir la réponse à une thermogenèse donnée si l'on connaît les caractéristiques géométriques et thermiques. Cette simulation, purement mathématique, permet d'étudier l'influence de tel ou tel paramètre sur la réponse de l'instrument et d'obtenir, avec précision, des informations quantitatives sur des problèmes difficiles à résoudre expérimentalement.

Avant toute mise en équation, il faut choisir un modèle qui représente le système calorimétrique. Nous pouvons utiliser actuellement deux types de modèle.

Dans un premier type, on assimile le calorimètre à un empilement de n éléments homogènes définis par leur épaisseur, leur conductivité thermique et leur capacité calorifique volumique. Un de ces éléments, au moins, est relié à un puits de chaleur. A l'intérieur de chaque élément, le transfert de chaleur s'effectue uniquement par conduction. A chaque discontinuité située entre deux éléments successifs, nous introduisons une résistance de contact c'est-à-dire un coefficient de couplage de valeur finie. Le calorimètre est un système hétérogène par discontinuité (6).

L'étude d'un tel système est limitée actuellement aux cas dans lesquels les surfaces isothermes sont planes ou cylindriques. Ce type de modèle, à constantes *distribuées*, permet une représentation satisfaisante de l'ensemble des calorimètres à flux mais ne permet pas, par exemple, d'étudier l'influence des pertes latérales de chaleur ou d'une distribution irrégulière des sources.

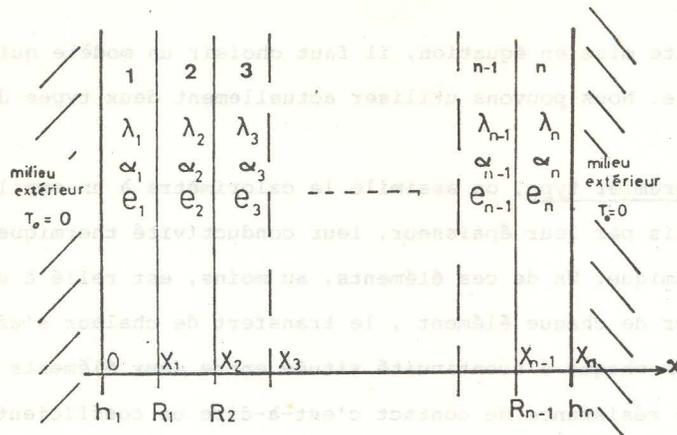
Dans un second type de modèle, on assimile le calorimètre à un réseau de N éléments fictifs, purement capacitifs, reliés par des résistances thermiques. Contrairement à la réalité, les constantes sont alors *localisées*. Ce type de modèle permet d'étudier les transferts de chaleur dans un réseau à trois dimensions (ce qui ne peut être fait à l'aide du modèle précédent).

II.- 1.- MODELE A CONSTANTES DISTRIBUEES

Choix des géométries, hypothèses restrictives

Le dispositif calorimétrique est décomposé en un nombre convenable n d'éléments homogènes, contigus, selon l'une ou l'autre des géométries suivantes.

- un empilement de n plaques planes à travers lesquelles la conduction se fait de façon unidirectionnelle (perpendiculairement à la surface des plaques). Cela implique que les pertes latérales soient nulles. La face extrême est liée à un milieu extérieur isotherme (puits de chaleur). Il intervient, à ce niveau, un coefficient d'échange superficiel (figure 8). Ce modèle est tout à fait adapté à la représentation des calorimètres à géométrie plane (7).



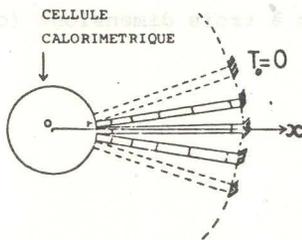
Modèle calorimétrique à constantes distribuées :

géométrie plane

(La cellule expérimentale peut être constituée par un ou plusieurs de ces milieux homogènes)

FIGURE 8

- un élément cylindrique (cellule laboratoire) entièrement entouré par une structure rayonnante, de section constante, composée de plusieurs éléments juxtaposés, le dernier étant en contact avec un milieu extérieur isotherme (figure 9).



Modèle calorimétrique à constantes distribuées :

géométrie cylindro-linéaire

FIGURE 9

La conduction est supposée radiale au sein de la cellule laboratoire (isothermes cylindriques) et unidirectionnelle dans chaque tube de flux de la structure rayonnante. Cela implique que les pertes axiales soient nulles ainsi que les pertes latérales au niveau de cette structure. Ce modèle est adapté à la description de calorimètres du type TIAN-CAL-VET dans lesquels les piles thermoélectriques forment une structure, de section constante, rayonnant autour d'une cellule laboratoire cylindrique.

Dans ces deux modèles, chaque élément représente une zone bien définie du calorimètre, réel ou imaginé; il est supposé homogène et caractérisé par son épaisseur e , sa conductivité thermique λ et sa diffusivité thermique α ou sa capacité calorifique volumique ρc .

Conditions aux limites

Une fois la géométrie et le nombre d'éléments définis, les paramètres e , λ et α connus, on peut prévoir l'évolution de la température $T(x,t)$ si l'on connaît

les conditions aux limites spatiales et la distribution initiale des températures aux différentes abscisses x , appelée condition initiale $T(x,0)$.

La solution $T(x,t)$ peut être recherchée sous la forme d'un produit de deux fonctions dépendant, respectivement, de l'abscisse x et du temps t . Pour un élément d'indice m ,

$$T_m(x,t) = a_m \cdot f_m(x) \cdot g_m(t) \quad (3)$$

Les conditions aux limites spatiales sont les suivantes:

a) Le milieu extérieur est assimilé à un puits de chaleur dont la température T_0 est prise comme référence. On a donc, par convention,

$$T_0 = 0$$

Sur les faces extérieures du modèle choisi ($x = 0$ et $x_n = X_n$), les pertes sont proportionnelles à l'écart de température entre ces faces et le milieu extérieur (pertes de NEWTON). A la frontière extérieure du premier élément, on a ainsi la relation

$$-\lambda_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{x=0} = h_1 (T_0 - T_1)_{x=0} = -h_1 (T_1)_{x=0}$$

h_1 représente le coefficient de perte sur la face d'abscisse nulle ($x = 0$). A la frontière extérieure du dernier élément, on a également

$$-\lambda_n \left(\frac{\partial T_n}{\partial x} \right)_{x=X_n} = h_n (T_n - T_0)_{x=X_n} = h_n (T_n)_{x=X_n}$$

h_n représente le coefficient de perte sur la face d'abscisse x égale à X_n (figura 8).

Dans le cas d'une frontière adiabatique, le coefficient de perte h est nul et le taux $(\partial T / \partial x)$ est également nul.

b) La densité du flux de chaleur n'est pas modifiée au passage d'un élément de rang $(m - 1)$ à un élément de rang m (contact non capacitif). Cette conservation du flux se traduit par la relation

$$-\lambda_{m-1} \left(\frac{\partial T_{m-1}}{\partial x} \right)_{x=X_{m-1}} = -\lambda_m \left(\frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x=X_{m-1}}$$

Pour un ensemble de n éléments, il y a $(n-1)$ égalités de ce type.

Dans quelques cas particuliers, on peut faire intervenir, à la frontière

de certains éléments, un flux supplémentaire, positif ou négatif, pour représenter un apport d'énergie dû soit à un couplage mécanique et thermique d'un élément avec le milieu extérieur (ou avec un autre élément non contigu) soit à une dissipation JOULE ou PELTIER suivant une loi connue (asservissement proportionnel par exemple).

c) A chaque discontinuité, le saut ΔT de température est proportionnel à la densité du flux ϕ qui la traverse; il existe une résistance thermique de passage R au contact de deux éléments consécutifs. Cela peut être exprimé par des relations du type

$$\Delta T = R \phi$$

$$(T_m - T_{m+1})_{x = X_m} = - R_m \lambda_m \left(\frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x = X_m}$$

Pour un ensemble de n éléments, il existe $(n - 1)$ égalités semblables dans lesquelles la résistance peut être nulle.

Un modèle calorimétrique comprenant n éléments est caractérisé par $3n$ paramètres propres (e, λ, α) et $(n + 1)$ paramètres de couplage. Pour un modèle comprenant seulement cinq éléments, vingt et un paramètres doivent être définis.

Etant donné la géométrie de ce modèle, nous ne pouvons simuler que des distributions initiales de température $T(x, 0)$ correspondant à des isothermes planes ou cylindriques.

Application de l'équation de transmission de la chaleur

Toute solution (équation 3) doit satisfaire l'équation de FOURIER. Pour un élément plan d'indice m ,

$$\left(\frac{\partial T_m}{\partial t} \right) = \alpha_m \left(\frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} \right)$$

Pour élément cylindrique,

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial t} \right) = \alpha_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} \right)$$

En écartant les solutions physiquement inacceptables, on peut montrer que les solutions particulières de ces équations sont de la forme

$$a_m \cos(\Omega_m x - \phi_m) \exp(-\Omega_m^2 \alpha_m t)$$

pour un élément plan d'indice m et de la forme

$$a_1 J_0(\Omega_1 r) \exp(-\Omega_1^2 \alpha_1 t)$$

pour un premier élément de symétrie cylindrique (J_0 représente la fonction de BESSEL de première espèce et d'ordre zéro).

Une solution particulière ne pouvant représenter, à elle seule, le phénomène, on exprimera la température par une somme infinie de termes. Par exemple,

$$T_m(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} T_{m,i}(x, t)$$

$$T_m(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_{m,i} \cos(\Omega_{m,i} x - \phi_{m,i}) \exp(-\Omega_{m,i}^2 \alpha_m t)$$

La conservation du flux de chaleur, au passage de deux éléments consécutifs, implique l'identité des fonctions du temps pour l'ensemble des n éléments : les constantes de temps des termes exponentiels sont donc communes à tous les éléments du modèle calorimétrique

$$\Omega_{1,i}^2 \alpha_1 = \Omega_{2,i}^2 \alpha_2 = \dots = \Omega_{m,i}^2 \alpha_m = \dots = \Omega_{n,i}^2 \alpha_n = \frac{1}{\tau_i}$$

L'ensemble des conditions aux limites spatiales conduit à un système homogène de $2n$ équations linéaires (*). Ce système permet d'exprimer tous les coefficients $\phi_{1,i}$ à $\phi_{n,i}$ et tous les rapports des coefficients d'amplitude

$$\frac{a_{m,i}}{a_{m+1,i}}$$

en fonction des pulsations Ω_i c'est-à-dire des constantes de temps τ_i .

Par élimination successive de ces $2n$ coefficients, on obtient une équation transcendante

$$F(\tau) = 0$$

qui admet une infinité discrète de racines réelles. $F(\tau)$ représente le système de $2n$ équations: il relie les constantes de temps τ_i aux paramètres géométriques et thermiques des éléments et aux conditions aux limites spatiales.

(*) $(n-1)$ équations de conservation du flux, $(n-1)$ équations de la température au passage entre deux éléments constitutifs, 2 équations de la température au niveau des faces extrêmes du modèle (conditions aux limites).

La résolution de l'équation transcendante permet d'obtenir les constantes de temps τ_i puis toutes les fonctions des coordonnées

$$f_{m,i}(x) = \cos(\Omega_{m,i} x - \phi_{m,i})$$

pour l'élément d'indice m et

$$f_{1,i}(r) = J_0(\Omega_{1,i} r)$$

pour un premier élément cylindrique.

Les coefficients d'amplitude $a_{m,i}$ sont les coefficients du développement de FOURIER de la distribution initiale de température $T(x, 0)$, fonction que l'on se donne.

Pour un domaine d'indice m ,

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_{m,i} f_{m,i}(x) = T_m(x, 0)$$

Les fonctions des coordonnées constituent une suite de fonctions orthogonales à condition de procéder à une pondération fondée sur la valeur des capacités calorifiques volumiques $(\rho c)_m$ des différents éléments m . Les coefficients d'amplitude sont alors obtenus par intégration de fonctions simples.

Ainsi, pour l'élément d'indice m , nous avons

$$a_{m,i} = \frac{\sum_{p=1}^{p=n} \int_{X_{p-1}}^{X_p} (\rho c)_p (a_{p,i} / a_{m,i}) T(x, 0) f_{p,i}(x) dx}{\sum_{p=1}^{p=n} \int_{X_{p-1}}^{X_p} (\rho c)_p (a_{p,i} / a_{m,i})^2 f_{p,i}^2(x) dx}$$

Résolution numérique

Une technique numérique classique, applicable à l'aide de calculateurs peu puissants, permet d'obtenir les racines de l'équation transcendante

$$F(\tau) = 0$$

Suivant l'étude envisagée et le degré de convergence de la série obtenue, on calcule un nombre plus ou moins élevé de constantes de temps τ_i (de τ_1 à τ_M).

La température dans l'élément de rang m , à l'abscisse x , est alors connue avec l'approximation d'une série limitée à M termes

$$T_m(x, t) = \sum_{i=1}^{i=M} a_{m,i} f_{m,i}(x) \exp(-t/\tau_i)$$

Dans la plupart des cas, les six premiers termes de la série sont suffisants lorsqu'on souhaite connaître simplement les constantes de temps principales, les temps de demi-déviations et l'instant où, à la suite d'une impulsion thermique, la réponse du système calorimétrique atteint une valeur maximale.

La grandeur physique fournie par les calorimètres à conduction est, le plus souvent, une force électromotrice thermoélectrique proportionnelle à la différence de température entre deux "plans" d'abscisses X_k et X_l . Lorsque la condition initiale correspond à la production d'une impulsion dissipée au sein de la cellule laboratoire, la réponse de l'instrument est représentée, dans l'espace temporel, par la relation:

$$h(t) = A \{T(X_k, t) - T(X_l, t)\} = A \sum_{i=1}^{i=M} a_i \{f_i(X_k) - f_i(X_l)\} \exp(-\frac{t}{\tau_i})$$

soit

$$h(t) = A \sum_{i=1}^{i=M} \theta_i \exp(-\frac{t}{\tau_i})$$

Dans cette relation, A représente le rendement thermoélectrique moyen du calorimètre. Si ce rendement est exprimé en volt par degré, $h(t)$ est exprimée en volt dans ce cas particulier.

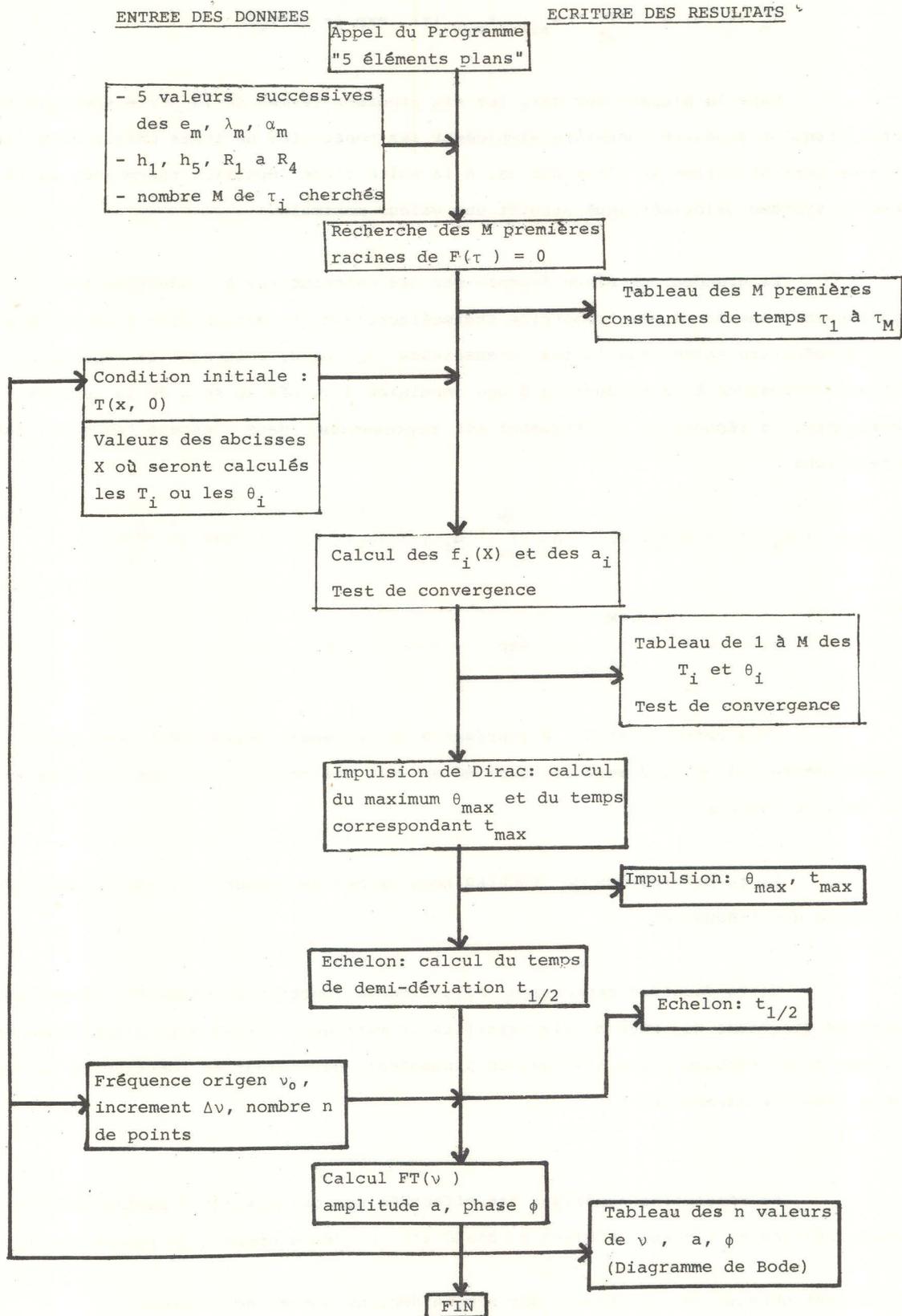
La transformation de FOURIER nous permet de passer de l'espace des temps à l'espace des fréquences.

Cette dernière expression $FT(\nu)$ de la fonction de transfert permet de tracer le diagramme de BODE du dispositif calorimétrique c'est-à-dire l'amplitude et la phase de sa réponse à une dissipation sinusoïdale de chaleur en fonction de sa fréquence (analyse harmonique).

La résolution numérique est effectuée sur ordinateur à partir de programmes rédigés en langage FORTRAN ou BASIC (*). Le déroulement d'un programme est

(*) On peut obtenir ces programmes sur simple demande auprès des auteurs.

schématisé dans le tableau ci-dessous; l'exemple proposé correspond à un empilement de cinq éléments plans.



II.- 2.- MODELE A CONSTANTES LOCALISEES

La forme de l'équation générale du transfert de la chaleur par conduction peut être simplifiée en utilisant un modèle analogue à un réseau électrique de résistances et de capacités. L'ensemble des équations aux dérivés partielles et des relations traduisant les conditions aux limites conduit alors à un système d'équations différentielles linéaires.

Pour obtenir ce système, il est nécessaire de décomposer le dispositif calorimétrique en N domaines. Dans chacun de ces domaines, la température est supposée rigoureusement uniforme: cela revient à attribuer à chacun une conductivité thermique infinie. La résistance thermique des différents milieux et les résistances de passage entre ces milieux sont "remplacées" par un couplage purement résistif entre ces domaines. Le dispositif calorimétrique est ainsi assimilé à un réseau électrique résistances-capacités: les résistances correspondent aux résistances thermiques (leurs inverses représentent les coefficients de couplage), les capacités correspondent aux capacités calorifiques.

L'assimilation d'un système réel à un ensemble fictif de N domaines constitue une approche grossière mais le formalisme mathématique est simple: il permet d'obtenir une forme analytique exacte de la réponse du modèle.

Dans le cas où il est impossible d'attribuer une conductivité thermique infinie aux matériaux, la résolution mathématique fait intervenir une équation générale aux dérivés partielles. Au contraire, si l'on peut attribuer à chaque élément de conductivité infinie des dimensions non nulles, c'est la méthode de résolution par les différences finies qu'on utilise. Purement numérique, cette méthode de résolution donne, point par point et non sous une forme analytique, l'évolution de la température en fonction du temps.

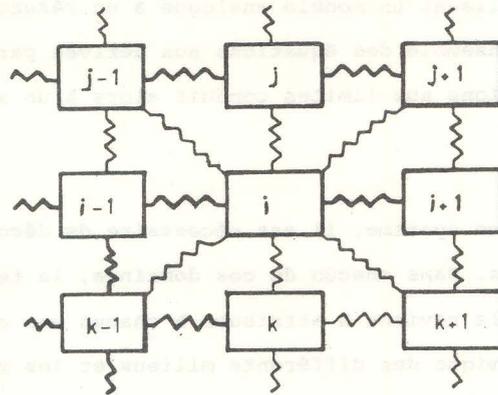
Une telle approche a déjà permis d'obtenir des résultats très intéressants, en particulier, de mesurer des diffusivités thermiques et des résistances de contact (5).

Formalisme mathématique

Nous assimilons le dispositif calorimétrique réel à un système comprenant N domaines (N corps fictifs) chacun de capacité calorifique C_i , reliés les uns aux autres par des coefficients de couplage P_{ik} . Le bilan énergétique est donc exprimé, dans chaque domaine i , par la relation suivante:

$$W_i(t) = C_i \frac{dT_i}{dt} + \sum_{k \neq i}^N P_{ik} (T_i - T_k)$$

avec $i = 1, \dots, N$ (figure 10)



Modèle calorimétrique à constantes localisées

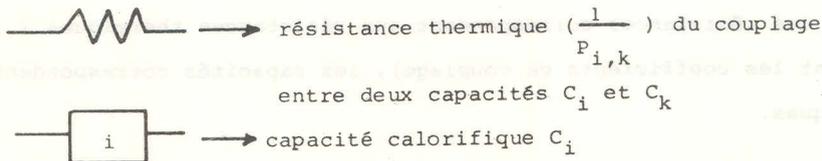


FIGURE 10

Dans cette expression, $W_i(t)$ représente la puissance développée à l'instant t , dans le domaine i , soit par un effet JOULE soit par une réaction chimique. Le bilan précédent exprime qu'une partie de l'énergie libérée dans le domaine i , au cours d'un intervalle de temps dt , élève la température de ce domaine et qu'une autre partie passe du domaine i à l'ensemble des autres domaines k . Cette dernière fuite, du type perte de NEWTON, résulte du couplage de l'élément i à tous les autres éléments k . Dans l'expression précédente, les grandeurs C_i et $P_{ik} (= P_{ki})$ sont positives.

Les systèmes calorimétriques à conduction comportent habituellement un puits de chaleur (thermostat) dont la température T_0 peut être prise comme référence ($T_0 = 0$). Les fuites thermiques de l'élément i vers le thermostat sont donc de la forme $P_i T_i$.

Dans le cas où les puissances $W_i(t)$ sont assimilables à des impulsions (produites à l'instant initial, $t = 0$), la solution du système d'équations différentielles est de la forme

$$T_i(t) = \sum_{j=1}^N a_{i,j} \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right)$$

Quand les puissances $W_i(t)$ sont des fonctions du temps, l'expression de la solution $T_i(t)$ reflète l'influence de ces fonctions $W_i(t)$. Notre but étant limité à la recherche de la fonction de transfert de l'instrument, ce dernier cas ne nous concerne pas. Dans le cas général, la réponse est évidemment un produit de convolution des termes $T_i(t)$.

Résolution mathématique

Admettons que le calorimètre soit représenté par N éléments couplés totalement ou partiellement (entre eux et avec un thermostat). Prenant pour référence la température de ce thermostat, nous pouvons écrire

$$W_i(t) = C_i \frac{dT_i}{dt} + \sum_{k \neq i}^N P_{ik} (T_i - T_k) + P_i T_i$$

L'application de la transformation de LAPLACE conduit à la relation suivante si le calorimètre, initialement en équilibre thermique ($T_i(0) = 0$), est le siège d'une impulsion au sein de l'élément i

$$1 = C_i T_i(p) p + \sum_{k \neq i}^N P_{ik} (T_i(p) - T_k(p)) + P_i T_i(p)$$

Dans cette expression,

$$T(p) = L \{T(t)\} = \int_0^{-\infty} e^{-pt} T(t) dt$$

Une simple manipulation algébrique conduit à la relation

$$\frac{P_{i,1}}{C_i} T_1(p) + \dots + \frac{P_{i,i-1}}{C_i} T_{i-1}(p) - \left(p + \frac{\sum_{k \neq i}^N P_{ik}}{C_i} \right) T_i(p) +$$

$$\frac{P_{i,i+1}}{C_i} T_{i+1}(p) + \dots + \frac{P_{i,N}}{C_i} T_N(p) = - \frac{1}{C_i} \quad (i = 1, \dots, N)$$

Pour les éléments qui ne sont pas le siège d'une libération d'énergie, le deuxième membre de cette relation est nul.

Le système d'équations peut alors être résolu

$$T_i(p) = \frac{\Delta_i(p)}{\Delta(p)}$$

avec

$$\Delta(p) = \begin{vmatrix} -\frac{P_1 + \sum_{k=1}^N P_{1,k}}{C_1} - p & \frac{P_{1,2}}{C_1} & \dots & \frac{P_{1,N}}{C_1} \\ \frac{P_{2,1}}{C_2} & -\frac{P_2 + \sum_{k=2}^N P_{2,k}}{C_2} - p & \dots & \frac{P_{2,N}}{C_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{P_{N,1}}{C_N} & \frac{P_{N,2}}{C_N} & \dots & -\frac{P_N + \sum_{k=1}^{N-1} P_{N,k}}{C_N} - p \end{vmatrix}$$

Pour obtenir le déterminant $\Delta_i(p)$, il suffit de remplacer, dans le déterminant $\Delta(p)$, la colonne de rang i par la colonne des termes indépendants

$$\Delta_i(p) = \begin{vmatrix} \vdots & -\frac{1}{C_1} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & -\frac{1}{C_2} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & -\frac{1}{C_N} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

L'exemple choisi correspond au dégagement de 1 joule dans chaque élément capacitif.

Dans notre modèle, le dénominateur est un polynôme de degré N et le numérateur un polynôme de degré M inférieur ou égal à $N - 1$.

Comme l'équation

$$\Delta(p) = \sum_{n=0}^N C_n p^n = 0$$

nous donne les pôles du système nous pouvons écrire

$$T_i(p) = \frac{\Delta_i(p)}{\Delta(p)} = \frac{\Delta_i(p)}{\prod_{j=1}^N (-\omega_j - p)} = \sum_{j=1}^N \frac{a_{ij}}{p + \omega_j} = \sum_{j=1}^N \frac{a_{ij}}{p + \frac{1}{\tau_j}}$$

On définit les constantes de temps τ_j par la relation

$$\tau_j = \frac{1}{\omega_j}$$

Les coefficients $-\omega_j$ sont les valeurs propres de la matrice $\Delta(p)$ toutes ces valeurs propres sont négatives. Les valeurs positives ou complexes n'ont pas de sens physique pour un système calorimétrique qui retourne à un état d'équilibre thermique. La connaissance des fonctions $T_i(p)$ nous permet d'atteindre la fonction $T_i(t)$ par une transformation de LAPLACE inverse.

$$T_i(t) = \mathcal{L}^{-1} \{T_i(p)\} = \sum_{j=1}^N a_{ij} e^{-\frac{t}{\tau_j}}$$

Un programme FORTRAN (fig. 11) avec une occupation mémoire ≈ 40 kbytes, a été construit pour atteindre les τ_i , a_{ij} et les amplitudes du thermogramme $\theta(t) = \sum a_i \exp(-t/\tau_i)$. Les a_i sont des combinaisons des a_{ij} selon le détecteur utilisé.

Localisation spatiale des sources d'énergie

Le formalisme précédent nous permet de mettre en évidence, de façon simple, l'influence de l'emplacement des sources au sein de la cellule laboratoire. La valeur des coefficients a_{ij} est modifiée par le déplacement de ces sources.

Lorsqu'on produit une impulsion au sein d'un seul domaine, la colonne des coefficients $\frac{1}{C_i}$ du déterminant $\Delta_i(p)$ possède un seul terme différent de zéro.

La position de cet élément influence considérablement la valeur du déterminant $\Delta_i(p)$ donc la valeur des coefficients a_{ij} .

REMARQUES

Contrairement à la méthode des différences finies (8), l'utilisation des deux modèles proposés conduit directement à une représentation analytique de la fonction de transfert du système étudié.

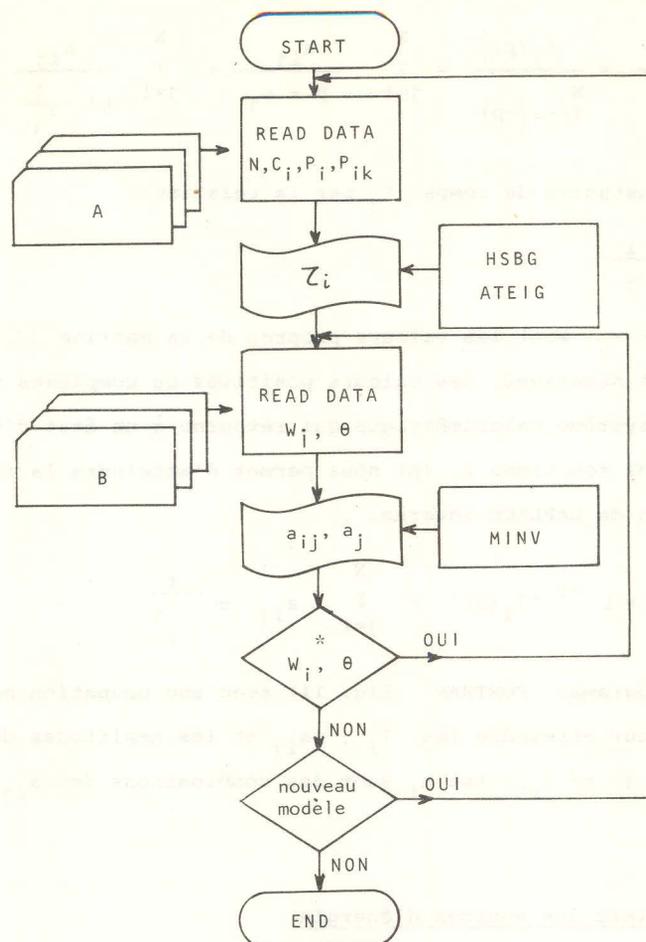


Fig.11 Diagramme de calcul: Modèles par constantes localisées. Dans la première partie les données (A) sont les valeurs des paramètres thermiques du modèle. Les résultats sont les τ_i calculées à l'aide des sousprogrammes HSBG et ATEIG du Scientific Subroutine Program IBM. Dans la seconde partie, d'après l'entrée de données sur les endroits de dégagement et le structure du détecteur (données B) nous obtenons les a_{ij} et les a_i .

* = nouveau type de dégagement/ détection

Dans le cas du modèle à constantes distribuées, la réponse impulsionnelle $h(t)$ est représentée en toute rigueur par une série infinie

$$h(t) = \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

Au cours du calcul, on limite arbitrairement cette série à un nombre M fini de termes. M doit être d'autant plus grand qu'on désire représenter $h(t)$ avec précision au niveau de l'instant initial ($t=0$) ou déterminer l'amplitude et la phase de la fonction de transfert $FT(\nu)$ dans le domaine des fréquences élevées.

Réponse impulsionnelle $h(t)$ d'un modèle à constantes distribuées : influence, vers l'origine des temps, du nombre M de termes exponentiels sur la représentation du signal $h(t)$

Dans le cas particulier étudié,

$$\tau_1 = 185,7 \text{ secondes}$$

$$\tau_2 = 80,3$$

$$\tau_3 = 14,1$$

$$\tau_4 = 5,65$$

$$\tau_4 = 5,09$$

$$\tau_{28} = 0,095$$

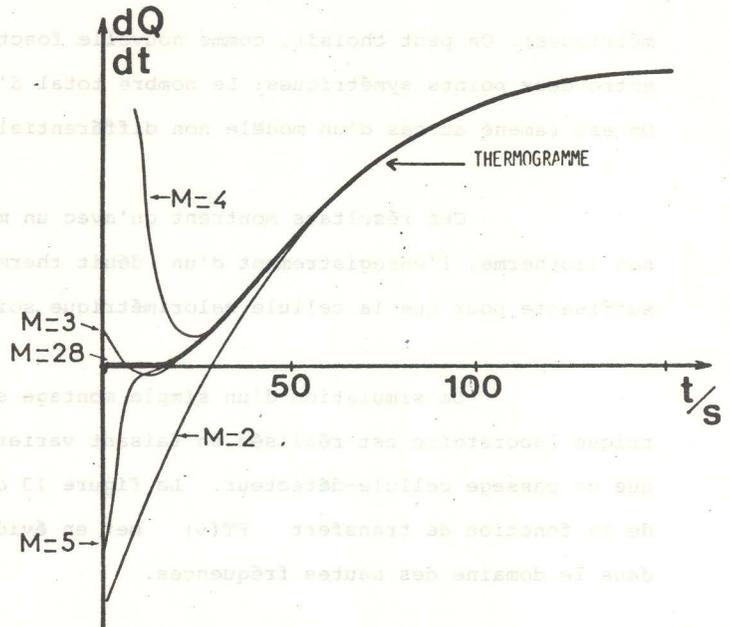


FIGURA 12

La figure 12 illustre cela: on constate qu'à partir du moment où la réponse $h(t)$ émerge du bruit de fond, à l'issue d'un "temps mort", les trois premiers termes de la série précédente fournissent une représentation correcte du signal. Par contre, la description de ce "temps mort" exige un nombre de termes très élevé.

Dans le cas du modèle à constantes localisées sur N corps, la réponse impulsionnelle $h(t)$ est exprimée par une somme de N termes. Le signal calculé à partir de ces N termes représente donc la réponse exacte de ce modèle dans la totalité de l'espace temporel ou de l'espace des fréquences.

La plupart des "simulations" présentées sont réalisées sur des modèles de calorimètres non différentiels. On peut soit considérer que le "bloc calorimétrique" est parfaitement isotherme soit considérer qu'il possède des caractéristiques géométriques et thermiques propres.

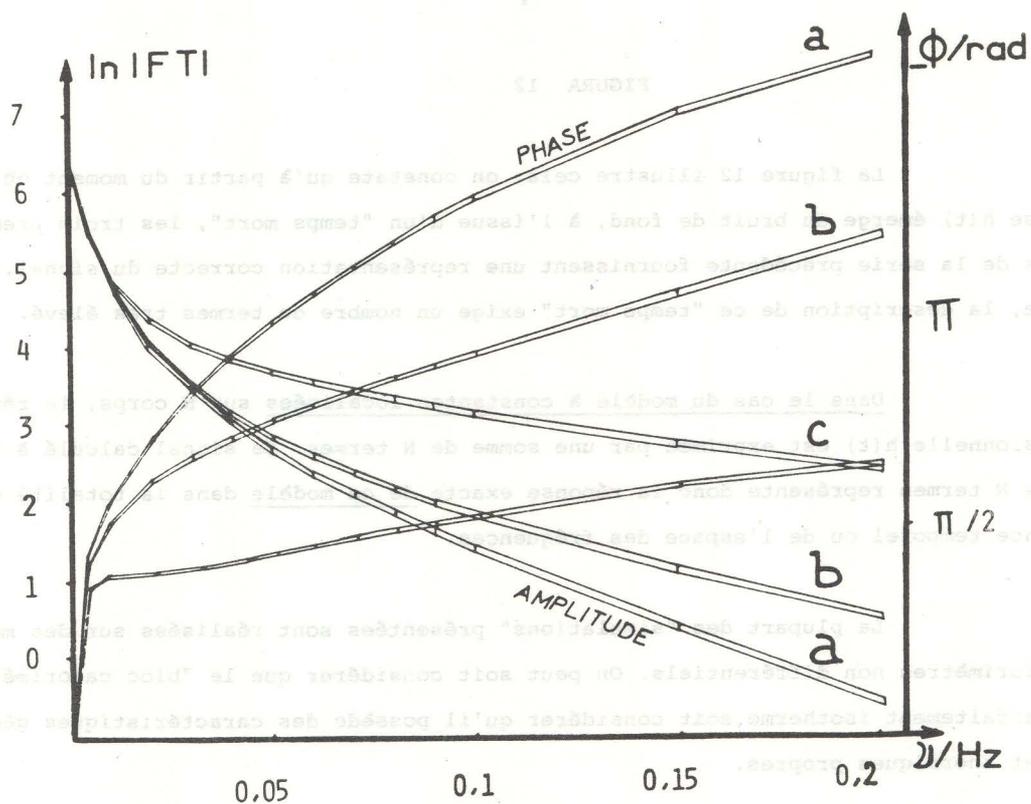
La résolution complète du problème du transfert de la chaleur dans le cas d'un calorimètre différentiel (avec bloc non isotherme) fait intervenir un nombre deux fois plus grand d'équations : le modèle à constantes distribuées est représenté par deux "séries imbriquées".

Dans la simulation d'un instrument rigoureusement différentiel, il apparaît une symétrie parfaite des grandeurs géométriques et thermiques. Le signal obtenu est proportionnel à la différence entre deux écarts de température (en des points sy-

métriques). On peut choisir, comme nouvelle fonction T, la différence de température entre deux points symétriques: Le nombre total d'équations est alors divisé par deux. On est ramené au cas d'un modèle non différentiel.

Ces résultats montrent qu'avec un montage différentiel, mais un bloc non isotherme, l'enregistrement d'un débit thermique constant n'est pas une condition suffisante pour que la cellule calorimétrique soit en équilibre thermique.

La simulation d'un simple montage et démontage de la cellule calorimétrique laboratoire est réalisée en faisant varier la valeur de la résistance thermique de passage cellule-détecteur. La figure 13 donne un exemple : la représentation de la fonction de transfert $FT(\nu)$ met en évidence des variations très importantes dans le domaine des hautes fréquences.



Modèle à constantes localisées

Influence d'une variation (de 20 % de la résistance thermique R de passage cellule-détecteur sur les fonctions de transfert correspondant à trois sources (cellule contenant du mercure).

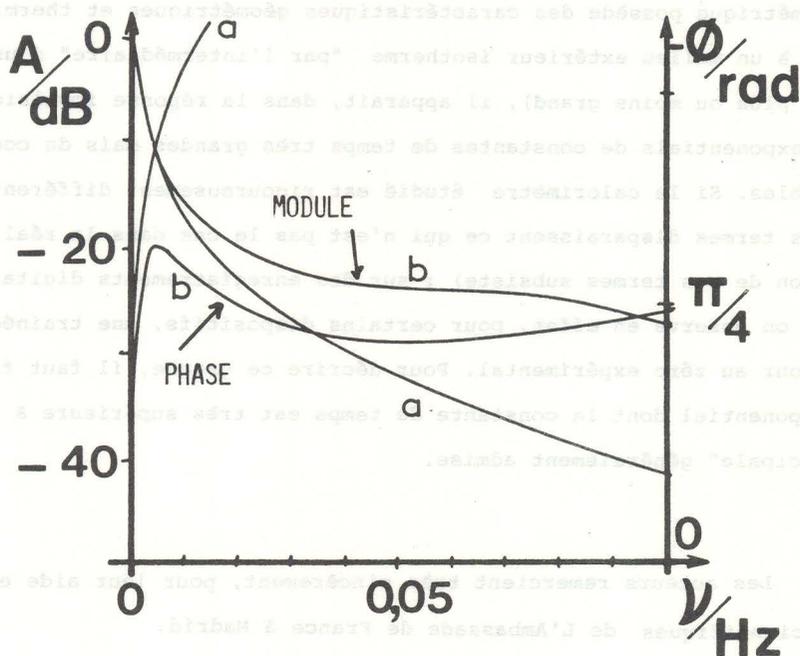
- (a) source située sur l'axe de la cellule
- (b) source médiane
- (c) source proche de la périphérie de la cellule

FIGURE 13

L'emplacement et la géométrie des sources thermiques ont une influence considérable sur la fonction de transfert des instruments. La simulation du déplacement de ces sources au sein de la cellule laboratoire fait apparaître une "anomalie" dans l'évolution de la phase lorsque la source thermique est relativement proche du détecteur (inversion dans un certain domaine de fréquence), figure 14. Nous avons pu vérifier expérimentalement ce résultat: il montre que, dans l'expression de la fonction de transfert sous la forme

$$H(p) = \frac{P(p)}{N \prod_{i=1}^n (1 + \tau_i p)}$$

le terme $P(p)$ est un polynôme contenant des termes en p , (*).



Modèle à constantes distribuées

Influence de l'emplacement du dégagement de chaleur sur la fonction de transfert d'un calorimètre à conduction (module et phase).

(a) source située sur l'axe de la cellule

(b) source proche de la périphérie de la cellule

$$A = 20 \log \frac{|FT|_{\nu}}{|FT|_{\nu=0}}$$

FIGURE 14

(*) $H(p)$ est la transformée de LAPLACE de la réponse impulsionnelle $h(t)$.

II- 3.- CONCLUSION (9) , (10)

L'utilisation des modèles présentés permet de prévoir, d'une manière quantitative, l'influence sur la réponse d'un calorimètre de chacun des nombreux paramètres géométriques et thermiques qui interviennent. On a pu ainsi mettre en évidence la rôle des résistances thermiques situées aux contacts cellule-détecteur et détecteur-bloc calorimétrique. De même, on a pu relier l'efficacité théorique d'un asservissement par effet PELTIER au taux d'asservissement (cela pour différents types de calorimètre).

Dans une simulation à l'aide d'un modèle, lorsqu'on considère que le bloc calorimétrique possède des caractéristiques géométriques et thermiques propres (bloc relié à un milieu extérieur isotherme "par l'intermédiaire" d'un coefficient de couplage plus ou moins grand), il apparaît, dans la réponse impulsionnelle $h(t)$, des termes exponentiels de constantes de temps très grandes mais de coefficients d'amplitude faibles. Si le calorimètre étudié est rigoureusement différentiel (symétrie totale), ces termes disparaissent ce qui n'est pas le cas dans la réalité physique (une fraction de ces termes subsiste) : sur des enregistrements digitaux de grande résolution, on observe en effet, pour certains dispositifs, une trainée importante dans le retour au zéro expérimental. Pour décrire ce graphe, il faut faire intervenir un terme exponentiel dont la constante de temps est très supérieure à la constante de temps "principale" généralement admise.

Les auteurs remercient très sincèrement, pour leur aide efficace, les Services Scientifiques de L'Ambassade de France à Madrid.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1).- A. TIAN, Recherches sur la calorimétrie par compensation. Emploi des effets PELTIER et JOULE , Louis JEAN, éd., Gap (1933).
- E. CALVET et H. PRAT, Microcalorimétrie, MASSON éd., Paris (1956).
 - E. CALVET et H. PRAT, Recent progress in microcalorimetry, H. A. SKINNER éd. Pergamon Press (1963).
- (2) Voir, par exemple,
- M. LAURENT et J. L. MACQUERON, C. R. Acad. Sci., 266 B, 113 (1968).
 - A. GERY, G. SINICKI, M. LAURENT et J. L. MACQUERON, Proc. 1st intern. conference calorimetry and thermodynamics (p 72), Polish scientific publishers, Varsovie (1969).
 - P. BARBERI, Brevet CEA, réf. EN 7019-831 (1970).
 - P. BARBERI, Microcalorimètre différentiel minaturisé, Note CEA n° 1623.
 - P. BARBERI, Rev. gén. thermique, XI, n° 124, 307 (1972).
 - I. WADSØ, Acta chem. scand., 22, 927 (1968).
 - P. MONCK et I. WADSØ, Acta chem. scand., 22, 1842 (1968)
23, 29 (1969)
 - W. ZIELENKIEWICZ et T. KRUPA, Proc. 1st intern. conference calorimetry and thermodynamics (p 397), Polish scientific publishers, Varsovie (1969).
 - J. L. PETIT et C. BRIE, C. R. Acad. Sci., 267, 1380 (1968).
- (3) - H. TACHOIRE et R. ROUX, C. R. Acad. Sci., 261, 63 (1965).
- (4) - J. NAVARRO, Thèse, Barcelone (1972).
- F. MARCO, Thèse, Barcelone (1974).
 - J. L. MACQUERON, J. NAVARRO et V. TORRA, An. Fis., 73, 163 (1977).
- (5) - M. LAURENT, Thèse sciences physiques, Lyon (1969).
- A. DEGIOVANNI, Thèse sciences physiques, Lyon (1975).
 - G. SINICKI, Thèse sciences physiques, Lyon (1975).
- (6) - R. ROUX et H. TACHOIRE, C. R. Acad. Sci., 261, 331 (1965).
- R. ROUX, Le problème du mur hétérogène, Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, Paris (1966).
 - F. M. CAMIA, Traité de thermocinétique impulsienne, DUNOD éd., Paris (1967).
 - E. MARGAS et W. ZIELENKIEWICZ, Bull. Soc. pol. Sci., 26, n° 6, 503 (1977).

- G. T. ARMSTRONG, K. L. CHURNEY et E. D. WEST, National Bureau of Standards, Int. Rep., 73, 184 (1973)

- (7) - J. L. MACQUERON, G. SNICKI et R. BERNARD, C. R. Acad. Sci., 259, 1390 (1964) et 266, 1 (1968).
- J. L. MACQUERON et A. NOUAILHAT, Coll. int. CNRS n° 156, Marseille, (p 31), CNRS éd., Paris (1967).
- A. GERY, G. SINICKI, M. LAURENT et J. L. MACQUERON, Proc. 1st. intern. Conference calorimetry and thermodynamics (p 72), Polish scientific publishers, Varsovie (1969).
- J. L. MACQUERON, J. NAVARRO, L. OUZIEL, E. ROJAS et V. TORRA, C. R. Acad. Sci., 275, 529 (1972).
- I. WADSØ, Acta chem. scand., 22, 927, (1968).
- P. MONCK et I. WADSØ, Acta chem. scand., 22, 1842, (1968). et 23, 29 (1969)
- S. DELIN, P. MONCK et I. WADSØ, Science tools, 16, 22 (1969).
- J. L. MACQUERON, A. NOUAILHAT et A. DAVOINE, C. R. Acad. Sci., 258, 845 (1964)
- J. L. PETIT et C. BRIE, C. R. Acad. Sci., 267, 1380 (1968).

- (8) Voir, par exemple,
- V. TORRA, Thèse, Barcelone (1970).
- V. TORRA, E. ROJAS et M. ZAMORA, Cahiers de la thermique, n° 1, B, 95 (1971).

- (9) - J. L. MACQUERON, A. DEGIOVANNI, A. GERY et G. SINICKI, Cahiers de la thermique, n° 1, B, 128 (1971).
- E. CESARI, V. TORRA, J. L. MACQUERON et J. NAVARRO 3ème réunion de calorimétrie et d'analyse thermique (p 265). Real Sociedad de Física y Química, Barcelone (1977).
- J. L. MACQUERON, J. NAVARRO et V. TORRA, ibid (p 90).

- (10) - E. CESARI, J. L. MACQUERON, J. NAVARRO et V. TORRA, Actes des journées de calorimétrie et d'analyse thermique (I, p 161) Paris-Orsay (1977).
- J. L. MACQUERON, J. NAVARRO et V. TORRA, An. Fis., 73, 163 (1977).