



HAL
open science

Thermodynamique et cinétique dans les macromolécules : apports de la microcalorimétrie AC de très haute résolution

Estelle Chateau

► **To cite this version:**

Estelle Chateau. Thermodynamique et cinétique dans les macromolécules : apports de la microcalorimétrie AC de très haute résolution. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT : . tel-00004212

HAL Id: tel-00004212

<https://theses.hal.science/tel-00004212>

Submitted on 19 Jan 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble I

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement
par

Estelle CHATEAU

le 25 septembre 2003

**Thermodynamique et cinétique
dans les macromolécules :
apports de la microcalorimétrie AC
de très haute résolution**

Composition du jury :

Jean-Pierre Cohen-Addad (Président)

Pierre Claudy (Rapporteur)

José Teixeira (Rapporteur)

Jean Vicat

Jacques Chaussy (Directeur)

Thèse préparée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures
CNRS - GRENOBLE

REMERCIEMENTS

Merci. Tant de choses à écrire, tant de gens à citer. M'adresser à chacun comme je le souhaiterais serait écrire un roman fleuve !

En premier lieu je veux remercier Jacques Chaussy, mon vénéré directeur de thèse, de m'avoir fait confiance tout au long de ce projet. Ton enthousiasme, ta disponibilité, ton optimisme viscéral, la confiance qui s'est instaurée entre nous, ton caractère au moins aussi effacé que le mien (!) ont su éviter que ces années de cohabitation ne tournent à l'ennui ...

Jean-Luc Garden a suivi de très près ce travail. Ta ténacité et ton insondable patience forcent mon respect, et m'ont maintes fois ramenée au calme lors de discussions enflammées devant le tableau !

Pierre Claudy est intervenu dans cette thèse trop tard. Je regretterai longtemps de n'avoir pas découvert plus tôt la rigueur de ta démarche scientifique, ton enthousiasme communicatif, et ton humour un peu Shaddock. . .

Ces années ont été pour moi l'occasion de découvrir le fonctionnement du laboratoire, et plus particulièrement de l'équipe basée essentiellement au premier étage, mais à laquelle j'intégrerais volontiers quelques intervenants de cryogénie et d'électronique. Une équipe qui rassemble des compétences diverses, des personnalités discrètes ou hautes en couleur, au sein de laquelle j'ai beaucoup appris. Un climat de respect, d'amitié. Une atmosphère propice au travail et à la créativité, et aussi détendue que possible. Sédentaire ou oiseau de passage dans cette équipe, trouve ici l'expression de ma gratitude pour les moments passés ensemble, pour travailler ou partager un verre. Je suis frustrée de ne pouvoir ici dire un mot à chacun, encore plus à l'idée de noyer chaque nom, chaque visage dans une liste. Bien plus qu'aujourd'hui dans ces lignes j'espère avoir su te dire, au long de ces moments passés ensemble, le plaisir que j'ai eu à te côtoyer.

Un de mes grands bonheurs est également d'avoir eu l'opportunité d'échanger avec des scientifiques de tous horizons, et je remercie chacun pour son accueil et pour le temps qu'il m'a consacré. Merci pour les échantillons préparés et les mesures réalisées (notamment au sein du laboratoire d'applications de SETARAM).

Merci à ma famille au sens large, percheronne, ligérienne, berrichonne, grenobloise d'origine et d'adoption, qui s'éparpille progressivement dans l'Hexagone et au-delà.

Enfin et avant tout, comme dans la chanson, "je dis aime", je dis "M".

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	3
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
2 THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE	5
2.1 Description thermodynamique	6
2.1.1 Capacités calorifiques	6
2.1.2 Equilibre thermodynamique	7
2.1.3 Critère d'évolution spontanée	7
2.2 Approche cinétique	9
2.3 Complémentarité des approches	10
2.4 Loi d'évolution temporelle	11
2.4.1 Transformation $A \rightleftharpoons B$	11
2.4.2 Lien avec l'affinité	12
2.4.3 Cas général	12
2.5 Echanges d'énergie avec l'environnement	13
2.6 Représentation du système	15
2.7 Ordres de grandeur thermodynamiques et cinétiques dans les systèmes étudiés .	16
2.7.1 Etats de la matière	16
2.7.2 Degrés de liberté	17
2.7.3 L'eau, un liquide hors norme	18
2.7.3.1 Structure	18
2.7.3.2 Capacité calorifique	19
2.7.4 Liquides organiques - Le cyclohexane	20
2.7.5 Polymères	21
2.7.6 Protéines	23
2.7.6.1 Structure et fonction	24
2.7.6.2 Fragilité intrinsèque de la structure native	25
2.7.6.3 Coopérativité	26
2.7.6.4 Réversibilité de la dénaturation	27
2.7.6.5 Dénaturation par la température	27
2.7.6.6 Investigation expérimentale	28
2.7.6.7 Paradoxe temporel	28
2.7.7 Alpha-Lactalbumine	29
3 MESURES CALORIMÉTRIQUES	35
3.1 Introduction	35
3.2 les méthodes calorimétriques classiques	37
3.2.1 Calorimétrie adiabatique	38
3.2.2 Calorimétrie de relaxation	38
3.2.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage	39
3.2.3.1 Méthode	39
3.2.3.2 Applications en sciences de la vie	42
3.2.3.3 Modulation de température	43

3.2.4	Calorimétrie de réaction	45
3.2.5	Calorimétrie isotherme de titration	46
3.2.6	Calorimétrie isotherme	46
3.3	Calorimétrie avec oscillation de température	47
3.3.1	Principe des mesures AC	47
3.3.2	Principe de la Calorimétrie AC	47
3.3.2.1	Elévation moyenne de température	50
3.3.2.2	Condition de quasi-adiabaticité	50
3.3.2.3	Diffusion de la chaleur dans l'échantillon	50
3.3.3	Réponse de l'appareil	52
3.3.3.1	Réponse complète de l'appareil dans le cas le plus simple	52
3.3.3.2	Réponse en présence d'une transformation	55
3.3.3.3	Réponse en présence d'un phénomène irréversible	58
3.3.4	Calorimétrie AC et TMDSC	60
4	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	63
4.1	Cahier des charges	63
4.1.1	Contraintes expérimentales	63
4.1.2	Compromis - Plateau adiabatique	66
4.1.2.1	Fréquence de coupure haute - Volume étudié	67
4.1.2.2	Fréquence de coupure basse - Fuite vers le bain	68
4.1.2.3	Apport de puissance oscillante	68
4.1.2.4	Thermométrie	69
4.1.2.5	Dimensionnement du dispositif	71
4.2	Conception du capteur	72
4.2.1	Dispositif préliminaire à plots	72
4.2.2	Capteur à membrane suspendue	73
4.2.2.1	Configuration	73
4.2.2.2	Contraintes - Configuration du dispositif	74
4.2.2.3	Ordres de grandeur des addenda	75
4.2.2.4	Homogénéité de température dans l'échantillon	76
4.2.3	Régulation de la température moyenne	77
4.3	Instrumentation	78
4.3.1	Dispositif préliminaire - Chaîne de mesure analogique	79
4.3.2	Nouveau dispositif - Chaîne de mesure numérique	82
4.3.2.1	Fonctionnement du DAC	84
4.3.2.2	Fonctionnement de l'ADC	84
4.3.2.3	Synchronisation de l'ensemble	85
4.3.3	Traitement de données	85
4.3.3.1	Conditions de numérisation du signal	86
4.3.3.2	Calcul de la TFD	87
4.3.3.3	Référence de phase	88
4.3.3.4	Influence possible de la rampe	89
4.4	Résultats et performances	90
4.4.1	Bruits dans une résistance	90
4.4.1.1	Limite intrinsèque à la résolution : bruit Johnson d'une résistance	90
4.4.1.2	Cas particulier des résistances en couches minces	91
4.4.2	Convertisseurs Analogique-Numérique	91
4.4.3	Convertisseur Numérique-Analogique	92

4.4.4	Mesure de bruit lors d'une expérience	92
4.4.4.1	Mesure de la tension à f_{exc} dans le chauffage	93
4.4.4.2	Régulation de la température	94
4.4.4.3	Mesure de la température moyenne de l'échantillon	95
4.4.4.4	Mesure du signal calorimétrique	97
4.4.4.5	Calcul de la capacité calorifique	99
4.4.5	Conclusion	99
5	MESURES ET RÉSULTATS	101
5.1	Simulation d'un système modèle	101
5.1.1	Détails du modèle	101
5.1.1.1	Transformation étudiée	103
5.1.1.2	Réponse du système en mode isotherme, en absence de transformation	105
5.1.1.3	Réponse du système lors d'une rampe de température	106
5.1.1.4	Transformation avec modification de capacité calorifique	107
5.2	Mesures sans échantillon	108
5.2.1	Plateau adiabatique de la cellule sans échantillon	109
5.2.2	Balayage en température - Estimation des addenda	111
5.3	Transitions dans un polymère : cas du PTFE	113
5.3.1	Etude des transitions en DSC	113
5.3.1.1	Interprétation des courbes de DSC	114
5.3.1.2	Montée et descente	115
5.3.1.3	Effets de vitesse de rampe	117
5.3.2	Mesures en calorimétrie AC	120
5.3.2.1	Plateau adiabatique	120
5.3.2.2	Mesure en température : amplitude mesurée	121
5.3.2.3	Phase du signal	122
5.3.3	Comparaison des résultats obtenus en calorimétrie AC et en DSC	124
5.3.3.1	Bilan de la comparaison Calorimétrie AC-DSC	125
5.3.3.2	Causes possibles de ces différences	126
5.3.3.3	Comparaison avec les mesures de Futatsugi <i>et al.</i>	127
5.3.4	Effet de vitesse de rampe	129
5.3.5	Effet de fréquence	131
5.3.5.1	Protocole expérimental	132
5.3.5.2	Traitement des données	133
5.3.5.3	Limitation de la gamme de fréquence exploitable	134
5.3.5.4	Normalisation des courbes	137
5.3.5.5	Résultats	138
5.3.6	Conclusions	149
5.4	Mesures sur l'alpha-lactalbumine	150
5.4.1	Mesures en DSC	150
5.4.2	Mesures en calorimétrie AC	150
5.4.2.1	Tampon	151
5.4.2.2	Solution d'alpha-lactalbumine	153
5.4.3	Conclusions	159
5.5	Transition du premier ordre : fusion du cyclohexane	160
5.5.1	Mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage	160
5.5.2	Mesures en calorimétrie AC sur un réseau d'alvéoles	161

5.5.2.1	Plateau adiabatique	163
5.5.2.2	Fusion : contribution au signal total	163
5.5.2.3	Changement de phase mesuré à la fusion	164
5.5.2.4	Comparaison des mesures au chauffage et au refroidissement	166
5.5.2.5	Conclusions	167
5.5.3	Mesures en calorimétrie AC avec une seule alvéole	168
5.5.3.1	Plateau adiabatique	168
5.5.3.2	Mesures en mode isotherme	169
5.5.4	Conclusions sur les mesures de calorimétrie AC sur le cyclohexane	171
6	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	173
	ANNEXE	177
A.1	Propriétés thermiques comparées de divers matériaux à 300 K	177
A.2	Résistance de platine - Equation de Callendar et Van Dusen	179
A.3	Structure et diagramme de phase du PolyTetraFluoroEthylène	181
A.3.1	La phase amorphe	181
A.3.2	Fusion	181
A.3.3	Structures autour de l'ambiante dans la phase cristallisée	182
A.3.3.1	$T \leq 19 \text{ }^\circ\text{C}$: phase II	182
A.3.3.2	$19 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 34 \text{ }^\circ\text{C}$: phase IV	183
A.3.3.3	$30 \text{ }^\circ\text{C} \leq T$: phase I	183
A.3.3.4	Transition II-IV	183
A.3.3.5	Transition IV-I	183
A.4	Traitement des données - Modélisation du système - TFD du signal thermométrique non filtré	185
A.4.1	Transformée de Fourier Discrète	185
A.4.2	Spectres de différents signaux	188
A.4.2.1	Oscillation seule	188
A.4.2.2	Terme constant	189
A.4.2.3	Signal linéaire	189
A.4.3	Signal expérimental : somme des contributions	190
A.4.4	Approximation calculatoire	191
A.4.5	Référence de phase	191
A.4.6	Différence de phase entre chauffage et refroidissement	192
A.4.7	Influence de la chaîne de mesure	194
A.5	Moyenne de signaux contenant un bruit aléatoire - Bruit du signal moyen	197
A.5.1	Espérance, Ecart-type	197
A.5.2	Bruit d'un convertisseur	197
A.5.3	Tension résultante	198
A.5.3.1	Bruits liés	199
A.5.3.2	Bruits aléatoires et indépendants	199
A.6	Calcul de la Transformée de Fourier Discrète d'une rampe	201
A.6.1	Indice $j = 0$	201
A.6.2	Indice $j \neq 0$	201
A.6.3	Transformée de Fourier	204
	RÉFÉRENCES	204

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

FIGURES

2.1	Schéma de l'arrangement des molécules d'eau.	19
2.2	Molécule de cyclohexane.	20
2.3	Acide aminé et liaison peptidique.	23
2.4	Schéma de l' α -lactalbumine native.	29
2.5	Evolution en température de la capacité calorifique partielle de l' α -lactalbumine (d'après [23]).	32
3.1	Principe de la calorimétrie adiabatique.	39
3.2	Principe de la calorimétrie de relaxation.	40
3.3	Schéma de principe : Analyse Thermique Différentielle	40
3.4	Schéma de principe : Calorimétrie Différentielle à Balayage non compensée	41
3.5	Schéma de principe : Calorimétrie Différentielle à Balayage compensée	42
3.6	Réponse d'un système à une sollicitation oscillante	44
3.7	Schéma de principe de la calorimétrie AC	48
3.8	Modèle le plus simple d'un calorimètre AC.	49
3.9	Modèle du calorimètre AC tenant compte de la diffusivité interne de l'échantillon.	51
3.10	Modèle du calorimètre AC tenant compte de la diffusivité interne de l'échantillon et des résistances de contact entre échantillon et capteur.	52
3.11	Diagramme de Bode du produit $\delta T_{AC}\omega$ - Plateau adiabatique	54
4.1	Résumé des contraintes de dimensionnement du dispositif expérimental.	66
4.2	Schéma de principe de la cellule à plots. Photos MEB des plots.	73
4.3	Isolation thermique au centre d'une membrane suspendue	74
4.4	Schémas de la cellule à membrane.	75
4.5	Modèle statique de la cellule calorimétrique.	77
4.6	Performances du pré-amplificateur en fonction de la fréquence.	80
4.7	Bruit de la source de courant continu pour la polarisation du thermomètre en fonction de la fréquence.	81
4.8	Synoptiques des chaînes de mesure	82
4.9	Conditions d'échantillonnage du signal	87
4.10	Phase du signal (1).	88
4.11	Phase du signal (2).	89
4.12	Variation au cours du temps de l'amplitude de la tension oscillante aux bornes de la résistance de chauffage.	93
4.13	Variation au cours du temps de la température mesurée pour la ligne de base.	94
4.14	Variation au cours du temps de la puissance de régulation.	95
4.15	Variation au cours du temps de la température moyenne mesurée pour la zone de mesure.	96
4.16	Variation au cours du temps du signal calorimétrique mesuré.	98
4.17	Variation au cours du temps de la capacité calorifique calculée.	99
5.1	Modélisation d'un système simple. Avancement de la transformation.	103

5.2	Modélisation d'un système simple. Constantes cinétiques et constante d'équilibre.	104
5.3	Modélisation d'un système simple. Plateau adiabatique avec une diffusivité infinie.	105
5.4	Modélisation d'un système simple. Effet de fréquence sur la capacité calorifique apparente calculée.	106
5.5	Diagramme de Bode de δT_{AC} - Plateau adiabatique de la cellule sans échantillon.	110
5.6	Plateau adiabatique de la cellule sans échantillon - Amplitude et phase, courbes approchantes.	111
5.7	Capacité calorifique de la cellule sans échantillon. Comparaison entre chauffage et refroidissement.	112
5.8	Capacité calorifique de la cellule sans échantillon, mesurée en mode chauffage. Phase ($\phi_T + 90$).	113
5.9	Mesure du PTFE par Calorimétrie différentielle à Balayage	114
5.10	Excès de chaleur spécifique massique apparente pour le PTFE	115
5.11	Excès de chaleur spécifique massique apparente pour le PTFE - Détails	116
5.12	Effet de la vitesse de rampe sur la transition IV-I.	118
5.13	Effet de la vitesse de rampe sur la transition II-IV.	119
5.14	Plateau adiabatique de la cellule avec un échantillon de PTFE.	120
5.15	Courbe $\Delta C_{app}(T)$ du PTFE à $f_{osc}=0,4$ Hz.	121
5.16	Détails des courbes de capacité calorifique totale (addenda et porte échantillon) mesurée en calorimétrie AC à 0,4 Hz.	122
5.17	Courbe $\phi_T(T)$ du PTFE à $f_{osc}=0,4$ Hz.	123
5.18	Comparaison entre les mesures réalisées en DSC et en Calorimétrie AC.	125
5.19	Capacité calorifique mesurée par DSC et par calorimétrie AC par M. Futatsugi <i>et al.</i>	127
5.20	Effet de la vitesse de rampe sur la mesure des transitions du PTFE en calorimétrie AC.	130
5.21	Comparaison de mesures réalisées avec différents dispositifs instrumentaux.	137
5.22	Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, entre 0,06 et 4 Hz.	139
5.23	Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, à différentes fréquences, en début et fin de parcours de température.	140
5.24	Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, entre 0,04 et 10 Hz. Limitation du traitement de courbes proposé.	142
5.25	Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, à différentes fréquences : transition II-IV.	143
5.26	Hauteurs de la transition II-IV observées à différentes fréquences.	143
5.27	Comparaison des hauteurs et des aires mesurées lors de la transition II-IV à différentes fréquences.	145
5.28	Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, à différentes fréquences : transition IV-I.	147
5.29	Mesures de DSC sur une solution d'alphalactalbumine bovine en présence de calcium.	151
5.30	Mesures de calorimétrie AC sur une solution saline.	152
5.31	Mesures de calorimétrie AC sur deux solutions d'alpha-lactalbumine. Premières montées en température.	154
5.32	Traitement mathématique des courbes $C_{app}(T)$ de l'alpha-lactalbumine.	155
5.33	Capacités calorifiques apparentes de solutions d'alpha-lactalbumine mesurées au cours de cycles thermiques successifs.	156
5.34	Traitement mathématique des courbes $C_{app}(T)$ de l'alpha-lactalbumine, pour la seconde montée en température.	157

5.35	Extraction du saut de C et de l'enthalpie de transformation observée sur la seconde montée en température.	158
5.36	Mesure de calorimétrie différentielle à balayage sur notre échantillon de cyclohexane.	161
5.37	Cales d'épaisseur en nid d'abeille utilisées pour la mesure du cyclohexane.	162
5.38	Plateau adiabatique sur 3 μL de cyclohexane.	163
5.39	Mesure de calorimétrie AC lors de la fusion du cyclohexane. Amplitude de l'oscillation thermique et capacité calorifique hors transition.	164
5.40	Mesure de calorimétrie AC lors de la fusion du cyclohexane. Amplitude et phase de l'oscillation thermique dans la zone de transition.	165
5.41	Mesure de calorimétrie AC lors de la solidification du cyclohexane. Comparaison des mesures en modes chauffage et refroidissement.	167
5.42	Evolution en température du plateau adiabatique lors d'une mesure sur 0,5 μL de cyclohexane.	168
5.43	Mesures en calorimétrie AC à température moyenne constante sur du cyclohexane.	170
A.1	Diagramme de phase du PTFE	182
A.2	Effet stroboscopique et repliement de spectre par TFD	187
A.3	Conditions d'échantillonnage du signal	187
A.4	Spectre d'un signal oscillant acquis sur une durée finie. Apparition d'un sinus cardinal.	188
A.5	Phase du signal en mode isotherme (même figure que 4.11)	192
A.6	Influence de la rampe sur la phase du signal	193

TABLEAUX

Thermodynamique et cinétique
dans les macromolécules :
apports de la microcalorimétrie AC
de très haute résolution

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les sciences de la vie connaissent, particulièrement depuis quelques décennies, un essor considérable. Ce développement s'appuie notamment sur celui des techniques de biochimie, et doit aussi beaucoup à l'apport de techniques de physique, aussi diverses que la Résonance Magnétique Nucléaire, la spectroscopie infra-rouge ou la diffraction de Rayons X, pour n'en citer que quelques-unes.

Ces outils permettent d'observer sous des angles très différents les systèmes complexes que sont une protéine ou un groupe de protéines en interaction. Cette multiplicité des approches est nécessaire, tant les mécanismes de fonctionnement des macromolécules biologiques, fins et complexes, sont difficiles à cerner.

La connaissance des paramètres thermodynamiques de ces systèmes est une étape importante vers la compréhension de leurs mécanismes de fonctionnement. Un moyen privilégié d'investigation de la thermodynamique est la calorimétrie, qui regroupe l'ensemble des méthodes permettant de mesurer les échanges ou les quantités de chaleur. Or les diverses techniques calorimétriques, si elles ont prouvé depuis deux siècles leur efficacité en physique et en chimie, n'ont pas connu le même essor dans les sciences de la vie, et ce pour deux raisons majeures :

- les calorimètres classiques exigent des quantités de matériel biologique importantes, et souvent prohibitives en raison de la difficulté à synthétiser et purifier ces produits ;
- en outre, les phénomènes que l'on cherche à étudier — changement de conformation d'une protéine, interaction avec un ligand — sont discrets, et leur signature énergétique est faible, ce qui les rend très difficiles à détecter. Leur mesure requiert un dispositif de très haute résolution.

Des quantités d'échantillon requises trop importantes pour des performances limitées, voilà sans doute les deux raisons majeures pour expliquer que les données thermodynamiques ne font que trop peu souvent l'objet d'investigations expérimentales en biologie.

Le Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble a acquis au fil des années une expertise remarquable en matière de mesures thermiques de haute résolution sur des

échantillons très petits, tels que monocristaux et couches minces.

Depuis quelques années, suite à des interactions avec des biologistes et aux besoins exprimés en matière de mesures thermodynamiques, cette expérience a été mise à profit hors du domaine de la physique du solide. Elle s'est traduite par la réalisation d'un microcalorimètre de très haute résolution destiné à l'étude de petites quantités de liquides [17].

La méthode employée, dite "avec oscillation de température" ou "AC", est connue et utilisée depuis près d'un siècle en physique du solide. Elle met en jeu une excitation sinusoïdale du système avec une puissance thermique, et la mesure de sa réponse sinusoïdale en température. En physique du solide le temps de l'excitation est en général extrêmement grand devant les temps qui caractérisent les phénomènes étudiés (supraconductivité, magnétisme, ...), ce qui implique qu'à l'échelle de temps de l'observateur le système est constamment à l'équilibre.

Qu'advient-il lorsque le système à l'étude est une macromolécule, grande en taille donc lente à évoluer, et lorsque le temps de l'excitation devient de l'ordre de celui du phénomène étudié ?

L'objectif de cette thèse est de déterminer expérimentalement comment le temps de l'excitation est susceptible d'influer sur le résultat de la mesure. Cette information est cruciale, tout d'abord parce qu'elle permet de mieux délimiter le champ d'observation accessible avec la technique AC. En outre, si une telle interaction est avérée, on peut parler de spectroscopie thermique, ce qui signifie qu'une variation du temps d'excitation permet d'obtenir des informations précieuses, aussi bien sur la thermodynamique que sur la cinétique des phénomènes considérés.

La réalisation de cet objectif passe par la réalisation d'un microcalorimètre adapté, basé sur la méthode AC et autorisant une gamme fréquentielle de fonctionnement aussi large que possible — une à deux décades —. Ce dispositif expérimental doit permettre la mesure de très petits volumes — $5 \mu\text{l}$ — avec une très grande résolution — $\Delta C/C \approx 10^{-6}$ —, deux caractéristiques indispensables à l'étude de solutions diluées de macromolécules biologiques, mais très difficiles à mettre en place d'un point de vue expérimental.

Ce manuscrit comporte quatre parties principales :

- avant toute autre chose il nous faut comprendre comment les approches thermodynamique et cinétique se complètent pour décrire un système. Afin de définir au mieux le contexte de cette étude, nous donnerons ensuite les ordres de grandeur connus pour les systèmes qui nous intéressent ;
- nous nous attacherons à présenter les principes de base de la calorimétrie, et les méthodes les plus couramment mises en oeuvre, notamment la technique de Calorimétrie Différentielle à Balayage, très répandue dans le domaine des polymères et des liquides. Enfin nous

détaillerons tout particulièrement les principes de la calorimétrie AC, sur lesquels est basé ce travail ;

- le calorimètre AC sera ensuite décrit en détail : le capteur, mais aussi l'électronique de la chaîne de mesure, le dispositif de traitement des données ont été imaginés, conçus et réalisés au laboratoire d'après un cahier des charges spécifiquement établi — petites quantités d'échantillon liquide ou solide, événements thermiques de faible ampleur, large gamme de temps d'excitation —. Après avoir décrit les différentes composantes du dispositif expérimental on verra qu'on atteint une résolution de 1 *ppm* sur la mesure d'une solution aqueuse de 5 μ l ;
- enfin nous décrirons les investigations expérimentales menées sur des échantillons de différents types, polymère, liquide organique et solution protéique, pour caractériser le dispositif expérimental et tenter de cerner les possibilités qu'offre la méthode AC pour l'investigation de la thermodynamique et de la cinétique d'une transformation.

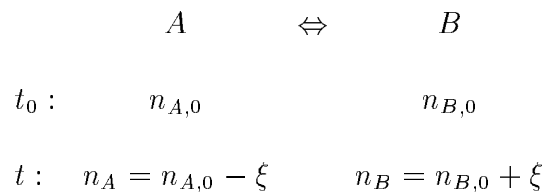
2

THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE

L'objectif de ce paragraphe est de comprendre, de façon qualitative, la cinétique d'un système simple dans des conditions non-isothermes. Deux niveaux sont à envisager : il nous faut d'abord décrire l'équilibre du système et choisir une grandeur que le système optimise lors de son passage vers cet équilibre. Puis il faut établir la façon dont se fait cette optimisation, pour décrire l'évolution temporelle du système vers son état d'équilibre. Pour une approche plus complète de ces problèmes, on peut lire les ouvrages d'Ilya Prigogine — Prix Nobel de Chimie en 1977 —, notamment [39].

On considèrera ici le cas aussi simple que possible d'une transformation entre deux phases A et B, l'ensemble du système étant fermé — n'échangeant pas de matière avec l'extérieur —, et à pression constante. On supposera nuls les effets de surface et les inhomogénéités dans le mélange.

A chaque instant le système — à l'équilibre ou non — est caractérisé par sa température T , sa pression P (considérée comme constante par la suite) et les quantités de A et B.



ξ est le nombre de moles créées depuis l'état initial. C'est le degré d'avancement de la transformation de A en B. Les fractions molaires de A et B sont nommées x_A et x_B . Pour une quantité de matière totale — ici constante — $n_{tot} = n_A(t) + n_B(t)$:

$$x_B(t) = \frac{n_B(t)}{n_{tot}} = x_{B,0} + \frac{\xi(t)}{n_{tot}} \quad \text{et} \quad x_A(t) = 1 - x_B(t) \quad (2.1)$$

2.1 Description thermodynamique

2.1.1 Capacités calorifiques

La capacité calorifique d'un système constitué d'une unique phase est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à ce système pour élever sa température de un degré en restant dans la même phase. C'est ce que Laplace et Lavoisier ont appelé, en 1781, la "capacité d'un corps à contenir de la chaleur". Elle est généralement notée C , et s'exprime dans le Système International en J.K^{-1} . Pour un corps pur on parle aussi de la chaleur spécifique massique — c , qui s'exprime en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ — et de chaleur molaire — c_{mol} , qui s'exprime en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Il n'existe pas *une* capacité calorifique, mais plusieurs, selon les conditions expérimentales dans lesquelles on réalise la mesure. En effet la quantité de chaleur à fournir à un corps, en particulier un gaz, pour élever sa température de 1 K n'est pas la même selon que d'autres paramètres du système — volume, pression — évoluent ou non, ce qui aboutit à différentes valeurs de C .

A volume constant, la variation d'énergie se fait uniquement par échange de chaleur avec l'extérieur (pas de travail des forces de pression) : $dU = \delta Q + \delta W = mc_V dT$, où U est l'énergie interne du corps. A la limite :

$$c_V(T) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.2)$$

A pression constante en revanche, la variation d'énergie se fait par échange de chaleur et par le travail des forces de pression : $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$. La variation d'enthalpie s'écrit quant à elle : $dH = d(U + PV) = \delta Q + VdP = \delta Q = mc_P dT$. Ici on obtient donc :

$$c_P(T) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.3)$$

Dans le cas d'un liquide ou d'un solide on travaille de la même façon avec $c_V(T)$ et $c_P(T)$, car le travail des forces de pression est quasi-nul sur les systèmes très peu compressibles. La différence de $c_V(T)$ et $c_P(T)$ est liée à la dilatation et à la compressibilité du système. En outre il est souvent difficile de travailler à volume constant. Mais si l'on étudie un gaz, il est primordial de préciser dans quelles conditions expérimentales on se place.

Dans le cas d'un objet plus complexe, comprenant plusieurs phases, la capacité calorifique de l'ensemble est la somme des capacités calorifiques de ces phases considérées séparément :

$$C_P(T) = \sum_i m_i \cdot c_{P,i}(T), \quad (2.4)$$

où $c_{P,i}$ est la chaleur spécifique massique du composant i , présent en masse m_i dans l'ensemble.

2.1.2 Equilibre thermodynamique

Nous cherchons ici à déterminer l'état d'équilibre du système étudié. La thermodynamique classique se base sur le postulat suivant : à énergie constante, l'entropie de l'univers évolue vers un maximum (second principe).

On sépare l'univers en deux parties, le système étudié — enthalpie H_{sys} et entropie S_{sys} — et le reste de l'univers, ou extérieur — enthalpie H_{ext} et entropie S_{ext} . Si le système évolue à température et pression constantes, il échange avec l'extérieur une chaleur δQ , avec $\delta Q = dH_{sys} = -dH_{ext}$. L'entropie de l'univers évolue vers un maximum.

La condition de spontanéité s'écrit :

$$dS_{univers} = dS_{sys} + dS_{ext} = dS_{sys} + \frac{-\delta Q}{T} = dS_{sys} - \frac{dH_{sys}}{T} \geq 0$$

D'où : $T \cdot dS_{sys} - dH_{sys} \geq 0$, et $d(H_{sys} - T \cdot S_{sys}) \leq 0$. En posant $G = H - TS$, on obtient une fonction d'état qui donne un critère d'évolution spontanée du système. Appelée enthalpie libre de Gibbs, elle représente un potentiel qui ne peut que diminuer pour une transformation spontanée à pression constante. A l'équilibre le système est à un minimum de $G(T, P, n_A, n_B)$, c'est à dire :

$$dG = 0 \quad \text{et} \quad d^2G \geq 0 \quad (2.5)$$

2.1.3 Critère d'évolution spontanée

G est une fonction d'état par construction, de variables d'état P, T, n_A, n_B , et sa variation élémentaire s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} dn_B \quad (2.6)$$

ou encore :

$$dG = SdT + VdP + \left[- \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} \right] d\xi \quad (2.7)$$

La grandeur $(\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ est l'enthalpie libre molaire du composé i . On l'appelle aussi potentiel chimique du composé i , noté $\mu_i(T, P)$, et relié à un potentiel standard — noté $\mu_{i,T}^0$ — pour lequel le constituant est dans un état de référence, par :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i(T, P) = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (2.8)$$

a_i est l'activité du constituant i .

Souvent l'état de référence est l'état standard (P_{atm} , $T = 25$ °C). a_i est dans le cas d'un gaz parfait le rapport de sa pression partielle à la pression de l'état de référence [39].

On définit l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_T$ comme la différence entre les potentiels chimiques des réactifs et des produits à tout instant. Dans notre cas :

$$\Delta_r G_T = \mu_B(T, P) - \mu_A(T, P) \quad (2.9)$$

Il faut noter que l'affinité \mathcal{A} d'une réaction chimique définie par T. de Donder est égale à $-\Delta_r G_T$.

Dans le cas de la réaction $A \Leftrightarrow B$, si l'on maintient constantes température et pression :

$$dG = \Delta_r G_T d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi \quad (2.10)$$

On peut séparer cette expression en deux parties d'après l'équation (2.8) :

$$\Delta_r G = \mu_{B,T}^0 - \mu_{A,T}^0 + RT \ln\left(\frac{a_B}{a_A}\right) = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q, \quad (2.11)$$

dans laquelle $\Delta_r G^0$ est l'enthalpie libre standard de réaction, et ne dépend que de la température. La grandeur a_B/a_A — notée Q — est le quotient des activités.

Tant que $\Delta_r G_T$ est non nul, réactifs et produits ne sont pas aux mêmes niveaux d'enthalpie libre molaire. Cela crée une force motrice pour la réaction. A température et pression constantes la condition d'évolution spontanée vers une enthalpie libre minimale s'écrit :

$$dG \leq 0 \quad \text{ou encore} \quad \Delta_r G_T d\xi \leq 0 \quad (2.12)$$

Par exemple, lorsque l'enthalpie libre des réactifs est supérieure à celle des produits ($\Delta_r G_T \leq 0$), la réaction va avancer ($d\xi \geq 0$) pour diminuer l'enthalpie libre totale. L'équilibre est atteint lorsque $\Delta_r G_T = 0$, c'est-à-dire lorsque les potentiels chimiques entre réactifs et produits s'égalent. Cela revient à :

$$\Delta_r G_{eq} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_{eq} = 0 \quad (2.13)$$

Q_{eq} est noté K_T , "constante d'équilibre thermodynamique". K_T relie les proportions de A et B aux potentiels chimiques standard dans le système à l'équilibre.

$$K_T = \frac{a_{B,eq}}{a_{A,eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) \quad (2.14)$$

La relation (2.14) est appelée loi des équilibres ou loi de Guldberg et Waage. Il est intéressant de noter que K_T ne dépend que de la température, quelle que soit par exemple la composition initiale du système.

2.2 Approche cinétique

La description que nous venons de faire du système relève de la thermodynamique chimique, c'est-à-dire qu'elle vise à décrire l'équilibre du système, son état final invariant dans le temps. Cette façon de voir fait donc abstraction de tout régime transitoire, temps d'établissement de l'équilibre ou temps de réponse à une petite perturbation. On sait que certaines réactions, si elles sont favorisées thermodynamiquement, ne se font pas, ou peu, à l'échelle de temps d'une expérience de laboratoire. Ce comportement transitoire découle de différents mécanismes au sein de l'échantillon :

- de façon systématique intervient le temps de diffusion de la chaleur dans l'échantillon ;
- en présence de deux phases démixées, une réaction ayant lieu à une interface nécessite un transport de matière, ce qui peut limiter l'évolution de l'ensemble, quelle que soit la rapidité de la transformation elle-même ;
- enfin les caractéristiques cinétiques propres de la transformation interviennent.

Historiquement, cette science a précédé la thermodynamique. Cela tient sans doute au fait que la maîtrise du déroulement des transformations fut une des premières nécessités pour l'industrie naissante, contrôle des processus, améliorations des filières, sûreté. La cinétique chimique est donc de tradition une science expérimentale, ce d'autant plus que dans la plupart des cas une approche théorique ou analytique se révèle rapidement d'une complexité très grande : gestion de systèmes hors équilibre, flux de chaleur, nucléations et réactions aux interfaces pour les systèmes hétérogènes, intermédiaires de réaction fugaces et incomplètement identifiés, ... sont quelques-uns des paramètres parfois délicats à prendre en compte pour une approche sur le papier. Cette histoire a amené les scientifiques à proposer des lois empiriques — ou intuitives —, qui seront par la suite confrontées à la grande variété d'études expérimentales, pour aboutir à une classification qui s'enrichit en permanence. On se ramène en général à un cas proche, et simplifié puisqu'il est de toute façon impossible de prendre en compte tous les paramètres de façon satisfaisante. Bien sûr le degré de simplification dépend de l'objectif de l'étude (optimisation d'un procédé, sûreté industrielle, prédictions, ...).

La description $A \rightleftharpoons B$ décrit en réalité la superposition de deux transformations, $A \Rightarrow B$ et $B \Rightarrow A$, dont les vitesses se compensent exactement dans les conditions de l'équilibre. Le taux d'apparition du produit B via la réaction $A \Rightarrow B$ est proportionnel à la quantité de A :

$$\frac{d(n_B)}{dt} = k_1 n_A \quad (2.15)$$

k_1 est le coefficient cinétique de la réaction dans le sens direct. Son évolution en température est donnée par l'équation suivante, proposée par Arrhenius à la fin du dix-neuvième siècle et validée expérimentalement dans un grand nombre de cas :

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2.16)$$

E_1 est la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour passer de A à B , ou énergie d'activation, exprimée en $J.mol^{-1}$. A_1 est le facteur pré-exponentiel de fréquence, exprimé dans notre cas en s^{-1} . On définit de la même façon :

$$\frac{d(n_A)}{dt} = k_2 n_B, \text{ où } k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (2.17)$$

A tout instant la variation de quantité des constituants s'écrit par la somme des variations dues à chaque réaction :

$$\frac{d(n_B)}{dt} = -\frac{d(n_A)}{dt} = k_1 n_A - k_2 n_B \quad (2.18)$$

Si l'on assimile l'activité de chaque constituant à sa fraction molaire dans le système, le quotient des activités précédemment défini (équation (2.11)) devient quel que soit l'état du système :

$$Q(T) = \frac{a_B}{a_A} = \frac{x_B}{x_A} = \frac{x_B}{1 - x_B} \quad (2.19)$$

2.3 Complémentarité des approches

A l'équilibre thermodynamique, les proportions de A et B ne varient plus dans le temps :

$$\frac{d(n_B)}{dt} = 0 \quad (2.20)$$

L'équation (2.18) donne ainsi :

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{x_{B,eq}}{1 - x_{B,eq}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.21)$$

En outre le quotient des activités (cf. Eq. (2.19)) devient constante d'équilibre thermodynamique (cf. Eq. (2.14)) :

$$K_T = \frac{x_{B,eq}}{1 - x_{B,eq}} = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) \quad (2.22)$$

En remplaçant les expressions des vitesses de chaque réaction, (2.16) et (2.17), dans l'équation précédente, on obtient :

$$\exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \quad (2.23)$$

Par suite :

$$-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = \ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right) - \frac{E_1 - E_2}{RT} \quad (2.24)$$

Dès lors que l'on décompose $\Delta_r G_T^0$ en $\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$ le lien apparaît entre les paramètres cinétiques et l'équilibre thermodynamique :

$$\Delta_r H_T^0 = E_1 - E_2 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_r S_T^0}{R} = \ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right) \quad (2.25)$$

On voit bien ici pour un système simple que la vision du système à l'équilibre recouvre en réalité une infinité de possibles. La thermodynamique prend en compte la différence entre l'état initial et l'état final — les variations d'enthalpie et d'entropie — mais une même variation $E_1 - E_2$ peut correspondre à des situations très différentes cinétiquement parlant. L'équation (2.11) éclaire le lien entre ces grandeurs — dans le cas de nos équations cinétiques — puisqu'elle s'explique en :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \frac{1}{K_{eq}} \right) \quad (2.26)$$

La constante d'équilibre thermodynamique (cf. Eq. (2.22)), qui décrit la composition du système à l'équilibre, peut ainsi être représentée de deux façons :

- l'approche thermodynamique considère la différence d'enthalpie libre entre réactifs et produits ;
- l'approche cinétique prend en compte les vitesses des deux réactions concomitantes.

2.4 Loi d'évolution temporelle

Maintenant que l'on sait décrire l'état instantané du système — par Q —, et l'état vers lequel il tend — K_T —, il nous reste à voir quelle est la loi temporelle qui régit le passage de l'un à l'autre. On ne peut plus ici se contenter d'étudier ξ , qui ne tient pas compte de la composition initiale du mélange mais seulement de l'évolution de cette composition. Il nous faut considérer la fraction x_B de composé B .

2.4.1 Transformation $A \Leftrightarrow B$

Il a été vu que la transformation $A \Leftrightarrow B$ — dans le cas très simple que nous avons choisi — est la superposition de deux transformations. L'évolution de $n_B(t)$ est donc la résultante de ce qui apparaît via $A \Rightarrow B$ et de ce qui disparaît via $B \Rightarrow A$:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \frac{dn_B(t)}{dt}_{A \Rightarrow B} + \frac{dn_B(t)}{dt}_{B \Rightarrow A} = \frac{dn_B(t)}{dt}_{A \Rightarrow B} - \frac{dn_A(t)}{dt}_{B \Rightarrow A} \quad (2.27)$$

Les équations (2.15) et (2.18) donnent les expressions de ces variations :

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = k_1 n_A - k_2 n_B, \text{ ou encore } \frac{dx_B(t)}{dt} = k_1(1 - x_B) - k_2 x_B \quad (2.28)$$

Cette équation permet de décrire l'évolution temporelle du système vers son équilibre thermodynamique, quel que soit son état initial.

2.4.2 Lien avec l'affinité

On a à chaque instant, d'après l'équation (2.11) :

$$\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_{eq}} \quad (2.29)$$

Dans le cas de notre transformation :

$$Q = \frac{x_B}{1 - x_B} \text{ et } K_{eq} = \frac{x_{B,eq}}{1 - x_{B,eq}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.30)$$

Notre équation (2.28) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dx_B(t)}{dt} = k_1(1 - x_B) \left[1 - \exp \frac{\Delta_r G}{RT} \right] \approx -k_1(1 - x_B) \Delta_r G / RT \quad (2.31)$$

Cette formulation, énoncée par I. Prigogine, reprend l'idée que l'affinité (ou l'enthalpie libre de réaction) est une force motrice pour la transformation [39].

2.4.3 Cas général

L'équation très simple à laquelle nous venons d'aboutir reflète un mécanisme simplifié à l'extrême, sans intervention de paramètres qui viennent couramment influencer sur le déroulement de la transformation. Si dans les milieux homogènes on parvient parfois à extraire suffisamment d'informations pour modéliser l'évolution de la transformation en partant de ses mécanismes, dans des milieux solides ou hétérogènes en revanche, il est quasiment impossible de déterminer précisément l'influence due à chaque mécanisme à l'oeuvre. La description du système est alors empirique, et l'expérimentation seule permet de caractériser la transformation.

J. Sestak a proposé en 1971 [47], [48] une loi extrêmement générale, pour une transformation $A \Rightarrow B$ proche de l'équilibre, de la forme :

$$\frac{dx_B}{dt} = k f(x_B), \quad (2.32)$$

où k est la constante cinétique de la réaction, et où l'expression générale de $f(x_B)$ est

$$f(x_B) = x_B^m (1 - x_B)^n (-\ln(1 - x_B))^p \quad (2.33)$$

dans laquelle m , n et p sont des réels dont un au moins est nul.

J. Sestak montre qu'elle décrit tous les cas étudiés expérimentalement à ce jour.

D'une manière globale on parle en cinétique chimique de *triade* à déterminer pour connaître une transformation : la fonction $f(x)$, et les deux grandeurs qui définissent la constante cinétique, énergie d'activation et coefficient préexponentiel (cf. Eq. (2.16)). En pratique il est quasiment impossible de mesurer ces paramètres de façon directe et satisfaisante.

Dans notre cas, la fonction de l'expression de Sestak se résume à $f(x_i) = 1 - x_i$. Si l'on se place à l'équilibre on trouve $x_{B,eq} = k_1/(k_1 + k_2)$ et par suite [10] :

$$\frac{d(x_B - x_{B,eq})}{dt} = -(k_1 + k_2)(x_B - x_{B,eq}) \quad (2.34)$$

Dans le cas d'un système non-isolé, il faut prendre en compte un paramètre supplémentaire : l'énergie échangée avec le milieu extérieur, par exemple dans le cadre d'un parcours défini en température.

2.5 Echanges d'énergie avec l'environnement

La variation élémentaire d'énergie interne U d'un système est la somme de δQ , la chaleur échangée, et $\delta W = -PdV$, le travail effectué. L'enthalpie $H = U + PV$ a donc pour variation élémentaire :

$$dH = dU + d(PV) = \delta Q + VdP = \delta Q \quad \text{puisque l'on travaille à } P \text{ constante} \quad (2.35)$$

La variation d'enthalpie du système reflète ses échanges d'énergie avec son environnement, donc de chaleur ici puisque la pression est constante. C'est cette grandeur qui est atteinte dans la plupart des expériences de calorimétrie, mais il ne faut pas perdre de vue que ce n'est pas elle qui régit le déroulement d'une réaction, mais G , l'enthalpie libre. Or par définition $G = H - TS$. Une transformation évolue spontanément pour faire diminuer G , c'est à dire que la somme des variations de H et TS doit être négative. Une réaction peut être autorisée par une augmentation forte de l'entropie du système, même si dans le même temps elle est endothermique — elle absorbe de la chaleur, et son enthalpie augmente.

Il est d'ailleurs intéressant de noter que c'est le cas dans de nombreuses transformations biologiques. Dans la plupart des cas les réactions entre une protéine et son substrat sont contrôlées

par l'entropie ("entropy driven"). Le solvant joue ici un rôle privilégié, puisque les molécules d'eau présentes au voisinage proche de la molécule s'arrangent et interagissent de façon faible avec cette dernière. Une modification légère de la structure de l'ensemble conduit à des changements d'entropie considérables. En outre ces réactions, bien que favorables d'un point de vue thermodynamique, ne se produisent spontanément que dans des proportions infimes. Leur cinétique est en effet très lente car la barrière énergétique est très importante. En pratique on peut considérer que la réaction est bloquée, sauf si l'on ajoute une autre molécule — appelée enzyme — qui schématiquement réduit considérablement l'énergie d'activation, donc accélère la transformation. Le mécanisme est modifié (apparition d'un état intermédiaire), mais l'état final reste le même, et le bilan énergétique est inchangé.

La variation d'enthalpie représente l'énergie échangée par le système avec son environnement. Si l'on mesure la puissance $W_{ext}(t)$ à fournir ou retrancher au système pour lui faire subir un parcours de température déterminé, on obtient, entre deux instants t et $t + \delta t$:

$$W_{ext}(t).dt = dH \quad (2.36)$$

On peut rapporter l'énergie fournie au système dH à la variation de température résultante dT , pour atteindre une capacité calorifique apparente, qui reflète la globalité du comportement du système.

En effet, en réalité l'enthalpie du système dépend de T , P , n_A et n_B . A pression constante on peut écrire sa variation élémentaire comme somme de plusieurs termes :

$$dH(T, P, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} dn_B \quad (2.37)$$

En utilisant les équations (2.1), il vient :

$$dH(T, P, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} - \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} \right] dn_B \quad (2.38)$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B}(T) = C_{P, n_A, n_B}(T)$ est la capacité calorifique vraie du système composé de n_B moles de B et n_A moles de A . Ce terme met en évidence la dépendance de cette grandeur à la composition de système et à ses degrés de liberté.

C_{P, n_A, n_B} peut s'écrire $c_{mol, A}(n_{A,0} - \xi) + c_{mol, B}(n_{B,0} + \xi)$ ou encore $c_A n_{A,0} + c_B n_{B,0} + \xi(c_B - c_A)$, où c_A et c_B sont les chaleurs spécifiques des espèces A et B .

Le terme $\left[\left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} - \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} \right]$ est l'enthalpie échangée par le système pour transformer une mole de A en B , à température constante. On la note $\Delta_r H$, enthalpie molaire de

réaction à la température T , ou chaleur de réaction. I. Prigogine a défini le terme $\Delta_r H \left(\frac{d\xi}{dt} \right)_{P,T}$ comme une *capacité calorifique conformationnelle*.

Ainsi, à pression constante, toute variation d'enthalpie du système peut se décomposer en deux termes : le premier concerne un changement de température du système à composition constante, et le second décrit l'évolution des proportions de A et B à température constante :

$$dH(T, P, n_A, n_B) = C_{P, n_A, n_B}(T)dT + \Delta_r H d\xi \quad (2.39)$$

Cette variation d'enthalpie représente l'énergie échangée par le système avec son environnement $W_{ext}(t).dt$. Ainsi, entre deux instants t et $t + \delta t$:

$$W_{ext}(t).dt = dH = C_{P, \xi}.dT + \Delta_r H.d\xi \quad \text{à pression constante} \quad (2.40)$$

La capacité calorifique conformationnelle d'un corps pur ne suffit pas toujours à décrire son comportement thermique dans une zone déterminée de température et de pression.

2.6 Représentation du système

Finalement on peut présenter l'évolution de notre système vers l'équilibre thermodynamique de la façon suivante :

- $Q(t)$ — ou ξ_B — décrit l'état instantané du système ;
- k_1 et k_2 sont les vitesses directe et inverse qui vont permettre d'atteindre l'équilibre ;
- $K_T = k_1/k_2$ — ou $\xi_{B,eq}$ — décrit la composition à l'équilibre, la consigne à atteindre ;
- une loi temporelle permet de caractériser la façon de parvenir à cet équilibre (cf Eq. (2.28)).

Dans le cas général la description d'une transformation nécessite la connaissance des phases en présence et des différentes réactions entre ces phases. Si le mécanisme de chaque transformation n'est pas connu il faut disposer au moins d'une équation empirique qui décrive l'évolution temporelle de son avancement. La température de l'ensemble a un impact important sur les cinétiques en jeu, via l'équation d'Arrhenius (cf Eq. (2.16)), il est donc important de connaître le parcours de température subi par le système en transformation, et la puissance fournie par l'extérieur au système.

Modéliser le système permet de caractériser la façon dont différents paramètres de thermodynamique et de cinétique peuvent jouer sur la réponse du système à une sollicitation extérieure — apport de puissance, asservissement de la température par exemple.

Cette modélisation exige de connaître quelques paramètres caractérisant les phases en présence :

- les capacités calorifiques et leur évolution en température ;
- les proportions initiales.

Il faut déterminer toutes les transformations possibles entre ces différentes phases, ce qui permet d'atteindre le lien entre le quotient des activités Q et les proportions des différents composants.

En outre chaque transformation possible doit être caractérisée par :

- la constante cinétique k , c'est-à-dire l'énergie d'activation et le coefficient pré-exponentiel ;
- la loi d'évolution temporelle de x : $dx/dt = kf(x)$ (cf Eq. ([47])).

Enfin il faut connaître le parcours de température imposé, ou le cas échéant la puissance échangée entre le système et l'extérieur.

Une telle entreprise peut s'avérer très délicate dans le cas de transformations complexes et peu connues.

2.7 Ordres de grandeur thermodynamiques et cinétiques dans les systèmes étudiés

2.7.1 Etats de la matière

On distingue d'une manière générale trois états physiques dans la matière, gazeux, liquide et solide, en fonction du degré d'ordre qu'on y rencontre [43].

Les propriétés des gaz s'expliquent en considérant que chaque molécule qui le constitue se déplace librement et, dans le cas extrême d'un gaz parfait, n'interagit pas avec les autres molécules du gaz. Dans le cas d'un gaz réel — cas rencontré lorsque la pression augmente, par exemple — des interactions existent. Appelées *interactions de Van der Waals*, elles sont faibles et décroissent rapidement lorsque la distance entre les molécules augmente. Le gaz est compressible, il n'a pas de forme propre.

Lorsque ce gaz est refroidi, les molécules se rapprochent, et des interactions apparaissent entre les charges électriques portées par chaque molécule. Ces forces demeurent cependant très faibles par rapport à celles des liaisons chimiques intramoléculaires. L'agitation thermique est suffisante pour rompre les liaisons intermoléculaires et autorise ainsi la mobilité des molécules. On obtient un liquide, déformable mais quasiment incompressible.

Dans l'état solide, l'énergie des liaisons intermoléculaires devient supérieure à l'agitation ther-

mique. Les molécules perdent leur mobilité et se trouvent figées.

2.7.2 Degrés de liberté

Une molécule a deux types de degrés de liberté :

- les degrés de liberté externes décrivent le mouvement global de la molécule, c'est-à-dire la translation de son centre de gravité et la rotation de la molécule autour de ce centre, dans les trois directions de l'espace. A chacun de ces degrés est associée l'énergie cinétique $\frac{1}{2}kT$.
- les degrés de liberté interne — ou de vibration — décrivent les situations des N atomes de la molécule les uns par rapports aux autres. Chaque atome est décrit par ses trois coordonnées, mais il faut retirer à la somme les degrés traduisant le mouvement de l'ensemble. On associe à chacun une énergie $E_c + E_p = \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T = k_B T$.

On peut associer à chaque degré de liberté une énergie d'activation, donc une température équivalente à partir de laquelle l'agitation thermique autorise ce mouvement.

Gaz : pour une assemblée de molécules sans interaction les unes avec les autres (gaz parfait), la chaleur spécifique molaire à volume constant est donnée par la somme sur tous les degrés de liberté accessibles :

$$c_{V,mol}(T) = \frac{dU}{dT} = \mathcal{N}_A \left[\frac{k_B}{2} n_{ext} + k_B n_{int} \right] \quad J.mol^{-1}, \quad (2.41)$$

où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro. On utilise couramment $R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$:

$$c_{V,mol}(T) = \left[\frac{1}{2} n_{ext} + n_{int} \right] R \quad J.mol^{-1}, \quad (2.42)$$

Ici tous les degrés de liberté externes sont accessibles, et les degrés de liberté internes sont activés si l'agitation thermique le permet.

Solide : dans une assemblée de molécules liées par des liaisons covalentes beaucoup plus fortes que l'agitation thermique (solide), la position et l'orientation des molécules sont figées. Seuls les degrés de liberté de vibration peuvent être accessibles. Les degrés de rotation et de translation peuvent avoir des températures d'activation différentes, créant dans des cristaux des désordres conformationnels ou orientationnels. C'est le cas du cyclohexane, qui subit entre 180 K et 280 K une transition solide-solide au cours de laquelle les molécules se désorientent tout en gardant leur position dans le réseau cristallin.

Liquide : entre ces deux situations extrêmes — liaisons intermoléculaires très faibles ou très fortes — on trouve un régime intermédiaire dans lequel la force, le nombre, la durée de vie de ces liaisons varient avec la température.

2.7.3 *L'eau, un liquide hors norme*

Le premier composé pertinent pour une étude de composés biologiques est l'eau. Indissociable de toute vie, incontournable lorsque l'on aborde les solutions biologiques, ce liquide est omniprésent dans tous les êtres vivants, et c'est sans aucun doute à cause de ses propriétés hors du commun que la vie telle que nous la connaissons a pu voir le jour.

2.7.3.1 Structure

Dans l'eau liquide ou dans la glace les molécules H_2O s'arrangent en structure tétraédrique. Dans une telle structure complète, l'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par les oxygènes de quatre molécules d'eau voisines (cf figure 2.1). Des liaisons sont établies entre deux molécules via un hydrogène de l'une des molécules, de façon directionnelle et très forte — environ 10 kJ.mol^{-1} , soit une température d'activation de 1200 K — [52]. Chaque oxygène peut ainsi réaliser deux liaisons avec des hydrogènes de molécules voisines. Ces liaisons sont établies en quasi-totalité dans le cas de la glace. Dans le cas du liquide, la probabilité de réalisation d'une liaison hydrogène décroît linéairement avec la température, et vaut :

$$p(T_K) \approx 1,8 - 0,004T_K \quad (2.43)$$

A l'ambiante plus de la moitié de ces liaisons potentielles sont effectivement en place. A 100°C , 30 % subsistent encore. La structure à courte distance est donc très organisée, l'eau liquide a la même structure que la glace à courte distance (premiers voisins). Aucun ordre ne subsiste en revanche dans le liquide à moyenne ou longue distance.

En outre la liaison hydrogène, très directionnelle, se trouve rompue dès lors que les vibrations de l'atome d'hydrogène le font sortir d'un cône de 30° environ de l'axe $O-O$. Ces vibrations étant extrêmement rapides, le temps de vie d'une liaison est de l'ordre de la picoseconde. A l'échelle de temps de l'observateur donc, l'eau est liquide [52].

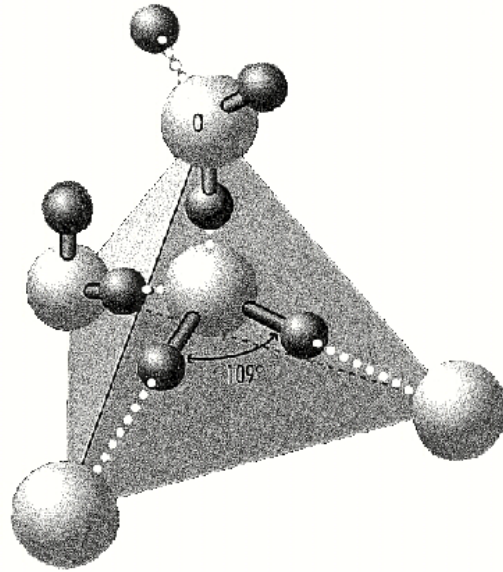


FIG. 2.1: Dans une molécule d'eau les deux liaisons $O-H$ forment un angle de 109° . Les molécules s'arrangent en tétraèdres (image [52]).

2.7.3.2 Capacité calorifique

Constituée de trois atomes, la molécule a 9 degrés de liberté externes possibles, 3 pour la translation de la molécule, 3 pour sa rotation sur elle-même, auxquels viennent s'ajouter 3 degrés de vibration : le long de chaque axe $H-O$, et sur l'angle $H-O-H$.

Dans l'eau liquide à température ambiante et sous pression atmosphérique, les degrés de liberté de translation et rotation sont disponibles, mais les degrés de vibration mettent en jeu des énergies trop grandes — températures d'activation de l'ordre de 2000 à 3000 K — pour que les états excités soient accessibles. L'énergie potentielle associée à ces excitations n'est donc pas disponible. La molécule d'eau a donc une chaleur spécifique de l'ordre de $4,5k_B$, ce qui revient à $37,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, ou $2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

Cette valeur est cohérente avec la chaleur spécifique de la glace à 0°C , mais représente seulement la moitié des $4,19 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ mesurés pour l'eau liquide à 20°C . L'autre moitié provient des liaisons intermoléculaires dont le nombre varie en température dans le liquide.

A la température T , la proportion existante des liaisons hydrogène possibles se monte à $p(T)$, chacune ayant une énergie $E_{O-H} \approx 10k_B$. La contribution énergétique de ces liaisons à la chaleur spécifique est donnée par :

$$c_{mol,O-H}(T) = E_{O-H} \left| \frac{dp(T)}{dT} \right| \quad (2.44)$$

L'application numérique donne $c_{mol,O-H}(T) \approx 40 \text{ J.mol}^{-1}$, c'est-à-dire $2,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La cha-

leur spécifique totale est d'environ $2,1 + 2,2 = 4,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, et on retrouve la valeur attendue. Les liaisons hydrogène contribuent à doubler la chaleur spécifique de l'eau !

Les liaisons hydrogène font de l'eau un cas unique dans les liquides, et dans l'histoire de la Vie sur Terre.

- Par leur nombre et leur temps de vie très court, elles conduisent à une chaleur spécifique massique largement supérieure à celle de la plupart des autres corps — $2,5 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'alcool, $0,4 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le cuivre, ... —. Cette propriété tout à fait particulière fait de l'eau un excellent régulateur thermique, de l'échelle d'une bouillotte à celle des océans.
- En outre elles donnent au liquide une structure à courte distance remarquable. L'eau possède cette propriété tout à fait remarquable d'être plus dense à l'état liquide que solide.
- Enfin, les liaisons hydrogène donnent à l'eau en tant que solvant polaire des propriétés tout à fait particulières. La présence d'une macromolécule va perturber localement l'arrangement des molécules du liquide, créant des liaisons avec toute surface polaire, et excluant de manière forte toute surface apolaire. Dans les deux cas la structure tétraédrique précédemment décrite est modifiée. Des fluctuations de densité importantes vont donc apparaître sur les couches moléculaires directement au contact de la macromolécule, ce qui modifie considérablement l'entropie de l'ensemble. Cette propriété joue probablement un grand rôle dans le maintien des structures biologiques [5].

2.7.4 Liquides organiques - Le cyclohexane

La molécule de cyclohexane, représentée sur la figure 2.2, est cyclique ; sa formule est C_6H_{12} et sa masse molaire $84,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

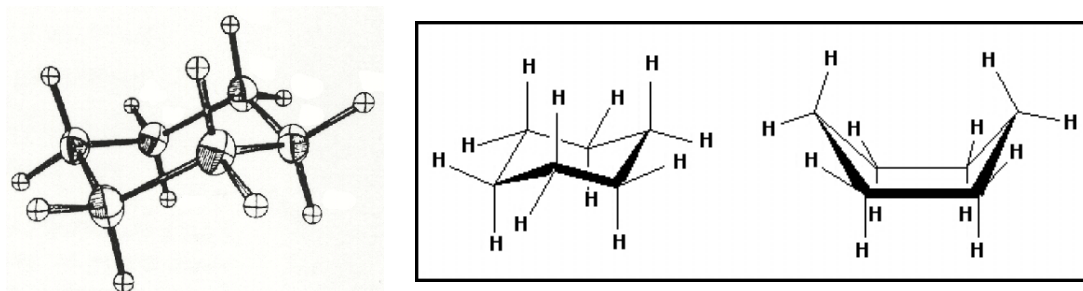


FIG. 2.2: A gauche : molécule de cyclohexane à 115 K. Les six atomes de carbone forment un cycle, et chacun est lié à deux atomes d'hydrogène [31].

A droite : deux configurations possibles de la molécule, chaise et bateau. La configuration chaise est la plus stable, la configuration bateau a une énergie plus haute de 30 kJ.mol^{-1} .

La molécule possède plusieurs conformations. A l'ambiante, la configuration chaise est la plus stable — $99,9 \%$ des molécules environ — et le passage d'une configuration chaise à une

autre se fait à une fréquence caractéristique de 10^5 Hz environ.

D'une manière générale tous les temps mis en jeu dans le liquide et dans le solide sont très courts.

La fusion du solide se fait à $6,5$ °C sous pression atmosphérique, et s'accompagne d'une chaleur latente $\Delta H_m = 2,63$ kJ.mol⁻¹. La variation d'entropie à la fusion est de l'ordre de $9,4$ J.mol⁻¹.K⁻¹. Cette valeur est inférieure à la moitié de l'entropie de fusion du benzène, molécule très proche et fondant à la même température. Cette différence importante vient du désordre qui règne dans le cristal de cyclohexane.

En effet dans le cyclohexane solide, les molécules sont figées sur les sites définis d'un réseau cristallin mais conservent des degrés de liberté de rotation, c'est-à-dire que leur orientation n'est pas fixée. On parle d'un cristal plastique, désordonné orientationnellement. Les molécules ne se figeront que beaucoup plus bas en température, autour de 190 K, lors d'une transition dont l'entropie est quatre fois plus grande que celle de la fusion [31].

A l'état liquide sa chaleur spécifique massique est donnée par :

$$c_V(T) = 94,140 + 0,4962.T_{\circ C} - 3,140.10^{-4}T_{\circ C}^2 + 8,063.10^{-8}T_{\circ C}^3 \quad \text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (2.45)$$

L'ébullition du cyclohexane a lieu à $80,7$ °C à pression atmosphérique.

2.7.5 Polymères

La seconde phase de notre étude concerne les polymères. Par leurs tailles importantes, ces macromolécules sont sujettes à des temps de diffusion et de relaxation plus longs que les petites molécules organiques.

La plupart des polymères n'ont pas de structure à longue distance. Mais on parle de polymère cristallin lorsque les chaînes s'arrangent en créant un certain ordre à moyenne distance. Ces régions où les chaînes sont relativement ordonnées sont séparées par des zones dites amorphes, dans lesquelles aucun ordre à moyenne distance ne semble exister. Ces zones regroupent entre autres les extrémités des chaînes, relativement mobiles, des boucles entre deux parties de chaîne alignées, des parties de chaînes enchevêtrées,...

Il faut immédiatement noter que les notions de cristallinité sont assez différentes en physique du solide et en sciences des polymères. Dans ces systèmes très désordonnés et hors-équilibre, on parle de cristallinité lorsque les chaînes ne sont pas juxtaposées de façon aléatoire, mais que des distances privilégiées se dégagent sur une zone grande devant la distance moyenne inter-chaînes. Selon le type de monomère, le procédé de polymérisation et la mise en forme, les taux

de cristallinité peuvent prendre toutes les valeurs.

Nous nous intéresserons tout particulièrement dans cette étude au PolyTétraFluoroÉthylène (PTFE), aussi appelé Teflon (du nom donné par la société DuPont à une gamme de produits de la famille des fluoro-polymères).

Très connu pour sa stabilité chimique hors du commun, le PTFE est de ce fait assez difficile à caractériser puisque difficile à dégrader. La fusion a lieu autour de 330 °C. Sa transition vitreuse est en général estimée entre -110 °C et -30 °C.

Le PTFE est obtenu par polymérisation linéaire de $-C_2F_4-$. La linéarité parfaite de sa chaîne lui confère une très bonne aptitude à la cristallisation — plus de 90 % lors de la polymérisation, rarement moins de 50 % après mise en oeuvre.

La fraction cristalline du PTFE subit deux transformations autour de l'ambiante, à pression atmosphérique. Les différentes phases sont décrites plus en détail dans l'annexe A.3.3, on résume ici les deux événements qui vont concerner cette étude :

La phase cristalline à basse température est nommée phase II ; elle est triclinique.

A 19 °C, la chaîne change de structure, ce qui entraîne un changement de la phase cristalline et une dilatation de 2 % . La nouvelle phase — dite phase IV — est hexagonale. Les chaînes, en commençant à s'écarter de leur axe longitudinal, introduisent un certain désordre.

La phase IV est stable jusqu'à 30 °C, température à partir de laquelle des transitions commencent à apparaître entre différents conformères, dans les chaînes. Ce désordre augmente jusqu'à équirépartition des isomères, vers 125 °C. Parallèlement le désordre dû à l'écart à l'axe des chaînes continue d'augmenter, sans toutefois altérer l'ordre latéral de la maille, dite pseudo-hexagonale, qui est conservée jusqu'à la fusion du cristal vers 330 °C. Cette phase est appelée phase I.

Cette transition donne lieu à une variation d'enthalpie de 13,4 J par gramme de phase cristalline, et un changement d'entropie de 0,045 J.K⁻¹.g⁻¹. La transition IV-I s'accompagne d'une variation d'enthalpie dix fois plus faible que la transition II-IV.

2.7.6 Protéines

Tout organisme vivant est le siège d'une activité biochimique permanente.

Conversion d'énergie, transmission d'information, fabrication de nouveaux éléments et destruction d'éléments déficients, réaction à des modifications d'environnement, les acteurs principaux de tous ces mécanismes essentiels à la survie sont les protéines.

Une protéine est une chaîne linéaire d'acides aminés, synthétisée dans chaque cellule de tout être vivant à partir des informations contenues dans son génôme. Les plus petites protéines contiennent typiquement une centaine d'acides aminés — ou résidus —, pour une masse moléculaire de 15 kDa — kilo-Dalton —. Une masse moléculaire de 1 Da correspond à une masse molaire de 1 g. Les masses moléculaires classiques des protéines se trouvent entre 40 kDa et 80 kDa.

Il existe vingt types différents d'acides aminés — ou peptides —, construits selon le modèle représenté sur la gauche de la figure 2.3. Cette structure commune leur confère une compatibilité, chacun s'enchaînant à l'acide aminé suivant par une liaison peptidique, représentée à droite de la figure 2.3). Mais il existe vingt types de radicaux R, ce qui donne une grande variabilité de propriétés stériques, chimiques et électrostatiques des acides aminés.

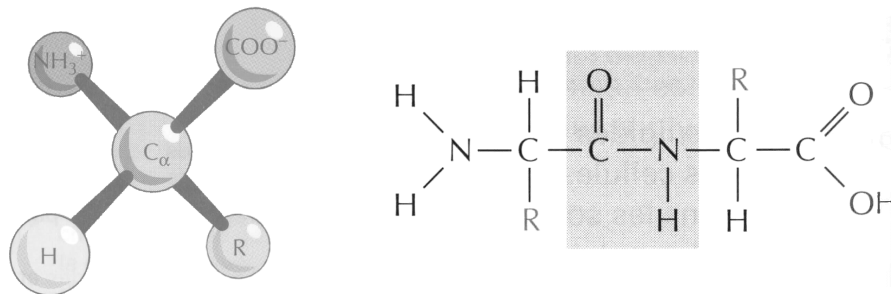


FIG. 2.3: Schémas d'un acide aminé et d'une liaison peptidique. La chaîne latérale R d'un acide aminé peut être un simple atome d'hydrogène, une chaîne carbonée, contenir un cycle aromatique, un atome d'azote ou de soufre. La liaison peptidique (zone grisée) est plane. Extrait de [2].

Le nombre de degrés de liberté d'une chaîne constituée de peptides choisis aléatoirement croît très vite avec le nombre d'atomes qu'elle contient. En solution aqueuse, de nombreuses interactions faibles s'établissent entre le solvant et la chaîne, et entre les différentes parties de la chaîne — hydrophiles ou hydrophobes, polaires ou apolaires —. Les parties hydrophobes tendent à réduire leur surface de contact avec le solvant, éventuellement en se positionnant face à une autre molécule hydrophobe. Le résultat global est en général une pelote statistique, dont le coeur est plutôt hydrophobe.

Mais les chaînes polypeptidiques codées par le génôme de tout être vivant ont un comportement exceptionnel. Deux chaînes chimiquement identiques adoptent la même configuration tridimensionnelle. C'est elle qui leur confèrera leur activité biologique spécifique : catalyse d'une réaction, interaction spécifique avec un substrat, ...

Souvent cette configuration spatiale fait apparaître un site actif. Constitué d'acides aminés qui peuvent être éloignés les uns des autres sur la chaîne polypeptidique, celui-ci est le lieu de la reconnaissance moléculaire et de l'interaction spécifique. Sans le repliement qui fait apparaître cette zone, aucune activité biologique n'est donc possible.

Dans les conditions physiologiques certaines des protéines du vivant ont besoin d'une assistance — qu'elles trouvent alors au sein de la cellule — pour prendre cette configuration active, mais la plupart l'adoptent spontanément.

2.7.6.1 Structure et fonction

On distingue plusieurs niveaux structurels dans une protéine biologiquement active :

- la structure primaire est la séquence des acides aminés ;
- la structure secondaire est formée par l'arrangement de certains domaines de la chaîne ; hélices dites α et feuillets dits β sont les structures secondaires les plus courantes ;
- la structure tertiaire évoque la façon dont ces formes s'agencent entre elles ;
- la structure quaternaire apparaît dans le cas où la protéine agit au sein d'un oligomère ou d'une structure multi-protéique.

La structure primaire vient des liaisons peptidiques entre les acides aminés le long de la chaîne. Les niveaux secondaire, tertiaire et éventuellement quaternaire sont régis par des interactions faibles, de l'ordre de l'agitation thermique, en grand nombre. Elles mettent en jeu des acides aminés éventuellement éloignés sur la chaîne des résidus, et sont de plusieurs natures : liaison ionique, liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène et un oxygène ou un azote, liaison électrostatique, liaison Van der Waals.

En outre, elles mettent en oeuvre des éléments extérieurs à la protéine, notamment des ions, et surtout des molécules d'eau, dont on a vu qu'elles sont polaires. Elles vont intervenir pour stabiliser des zones polaires, diminuant ainsi l'entropie de l'ensemble.

Un coeur hydrophobe de la protéine va se former de façon plus stable, la polarité de l'eau rendant très défavorable l'exposition de zones apolaires au solvant.

Puisque cet agencement est nécessaire à l'activité biologique, des études structurales (cristallographie, RMN) peuvent, en apportant des informations sur la forme d'une protéine, donner des indices sur son activité biologique, sa fonction.

La synthèse de protéines dans laquelle un ou plusieurs acides aminés ont été modifiés, et l'analyse des propriétés biochimiques ou structurales de ces mutantes, permettent de cerner quels acides aminés sont essentiels au maintien de la structure ou de l'activité.

On tente ainsi d'établir des liens entre structure et fonction d'une protéine.

2.7.6.2 Fragilité intrinsèque de la structure native

Les liaisons faibles régissent la conformation des protéines et la dynamique de leur structure. Relativement fragiles, elles vont donc être facilement altérées par une petite modification de leur environnement. En présence d'un interactant (enzyme, ion, ...), l'environnement local de la protéine est modifié, de nouvelles interactions faibles se mettent en place, et la conformation de la protéine change. En outre, à cause de la forme complexe du repliement de la chaîne, un changement localisé des conditions environnementales (positionnement d'un interactant, d'un ion) peut avoir des répercussions drastiques sur la forme d'une autre zone de la protéine. Ce sont ces changements de conformation qui font l'activité biologique de la protéine. Il est donc primordial qu'ils se fassent facilement.

Une structure trop stable serait inerte, ou demanderait de trop grandes quantités d'énergie pour chaque modification, ce qui la rendrait inapte à remplir sa fonction.

Il est donc absolument *nécessaire* que l'équilibre de l'ensemble d'une chaîne protéique soit fragile, puisque sa dynamique est à la base de toute activité biologique.

A cause de cette nécessaire fragilité, une protéine normale n'est biologiquement active que dans un environnement proche des conditions physiologiques. Il est facile de perturber sa structure native, en jouant sur l'un ou l'autre de ces paramètres — force ionique, pH, température, pression —, pour obtenir une structure partiellement ou totalement dénaturée.

L'étude de la réponse de la protéine à de telles perturbations donne des informations sur les mécanismes qui sous-tendent la mise en place de sa structure.

La mise en évidence des parties labiles, par déstabilisation progressive de la structure, renseigne sur le site actif de la protéine.

2.7.6.3 Coopérativité [40]

Pour la plupart des petites protéines dites globulaires, constituées d'un seul domaine, la différence d'enthalpie libre de Gibbs entre états natif et dénaturé n'excède pas 50 kJ.mol^{-1} . Pour une chaîne de 100 acides aminés, la contribution de chacun se monte à 500 J par mole de résidu, soit cinq fois moins que l'agitation thermique ! Les interactions entre acides aminés de la chaîne sont donc trop faibles pour expliquer la stabilité de la structure d'une protéine.

La clé de ce paradoxe réside dans le caractère coopératif de ces interactions. En d'autres termes, les composants de la protéine ne peuvent changer d'état de façon indépendante. La stabilité du système ne dépend donc pas de la stabilité de chaque partie prise seule, mais de l'intégrale de toutes les contributions.

Un domaine coopératif a une taille minimale : le nombre d'acides aminés dans le domaine doit être suffisant pour que l'intégrale des contributions soit bien supérieure à l'agitation thermique. Dans le cas d'une petite protéine globulaire, les 50 kJ.mol^{-1} de contribution totale représentent vingt fois l'agitation thermique, ce qui est suffisant pour maintenir une structure ordonnée. On considère qu'un domaine coopératif compte entre 50 et 200 résidus environ.

Cette hypothèse de coopérativité permet d'envisager la dénaturation comme une transformation entre deux états définis macroscopiquement, d'enthalpies, d'entropies et de chaleurs spécifiques différentes.

Dans le cas de certaines molécules on prend en compte, au cours de la transformation de dénaturation, l'existence d'un état intermédiaire partiellement dénaturé — et plus ou moins stable selon les conditions —, appelé *globule fondu*. Cet état est observable à l'équilibre ou en cinétique, et peut s'accumuler sous une forme stable sous des conditions partiellement dénaturantes. Sa configuration possède quelques caractéristiques :

- elle est presque aussi compacte que la protéine native, c'est-à-dire que son rayon de giration est seulement légèrement supérieur à celui de la forme native ;
- sa structure secondaire est quasiment intacte, mais la structure tertiaire a disparu ;
- quelques groupes apolaires sont exposés au solvant, alors qu'ils sont enfouis dans le coeur hydrophobe dans la structure native ;
- l'activité biologique a disparu.

2.7.6.4 Réversibilité de la dénaturation

Supposer que le processus de dénaturation lui-même est réversible permet d'appliquer les outils de la thermodynamique à l'étude des macromolécules biologiques. En réalité la plupart des protéines ne se replient pas, ou pas complètement, après une dénaturation totale ou partielle.

L'irréversibilité vient de transformations concomitantes à la dénaturation. Le phénomène le plus classique est l'agrégation des chaînes, c'est-à-dire l'apparition de liaisons faibles non-spécifiques au sein d'une chaîne, ou entre les chaînes polypeptidiques dépliées. Ce phénomène se manifeste d'autant plus que les interactions entre protéines sont importantes, et devient prépondérant pour de grosses protéines, ou à concentrations importantes, ou encore lorsque les ions en solution n'assurent pas un écrantage électrostatique suffisant entre les chaînes.

En choisissant de façon appropriée les concentrations et les conditions de solvant pour que les protéines ne se voient pas, la dénaturation devient réversible pour beaucoup de protéines, notamment les petites, dont les mécanismes de repliement sont plus rapides et plus simples [34].

2.7.6.5 Dénaturation par la température

La différence d'énergie libre $\Delta_N^D G(T) = G_D(T) - G_N(T) = \Delta_N^D H(T) - T\Delta_N^D S(T)$ représente la stabilité de la structure native. Elle s'annule au point milieu de la transformation, lorsque les états natif et dénaturé sont en égales proportions.

Les deux fonctions $\Delta_N^D H(T)$ et $\Delta_N^D S(T)$ sont croissantes, et la première s'annule à plus basse température que la seconde. La valeur de $\Delta_N^D G(T)$ est donc positive lorsqu'elle atteint son maximum, à $\partial G/\partial T \approx \Delta_N^D S(T) = 0$. Sa valeur est alors positive. La structure est stable.

Lorsque l'on s'éloigne de ce point $\Delta_N^D G(T)$ diminue et devient négatif, ce qui signe la déstabilisation de la structure native, aussi bien vers les températures élevées que basses. On trouvera un développement plus détaillé de cet aspect dans [40].

La température pour laquelle la structure native se déstabilise dépend de la protéine et de son environnement.

La gamme de température dans laquelle la protéine est native est donc bornée des deux côtés. En la chauffant, on provoque la rupture des liaisons faibles qui stabilisent sa structure tridimensionnelle ; mais en refroidissant, on déstabilise aussi la structure native.

Ce phénomène, appelé dénaturation à froid, a longtemps été un sujet de controverse.

Les températures prédites étant souvent au-dessous de 0 °C, la déstabilisation de structures

protéiques par le froid a d'abord été étudié en présence de dénaturant ou sous pression, ce qui rendait les résultats discutables.

Par la suite des études ont été menées dans un solvant surfondu. En mettant en oeuvre différentes techniques, dont la calorimétrie à balayage, sur plusieurs molécules globulaires, il a été montré que la structure se déplie partiellement au refroidissement, dégageant de la chaleur. Ce processus est très largement réversible.

L'existence de cette dénaturation à froid a modifié considérablement le regard porté sur ces problèmes de stabilité de protéines. En particulier, le fait qu'elle s'accompagne d'un dégagement d'énergie — alors que la dénaturation à chaud conduit à une absorption d'énergie — a remis en cause plusieurs théories des mécanismes de repliement.

2.7.6.6 Investigation expérimentale

L'étude de la dénaturation par ajout de dénaturants pose un problème d'interprétation des données en termes thermodynamiques, car il faut extrapoler des résultats à concentration nulle de dénaturant, faire une hypothèse sur la réaction, sur les effets de solvant, à partir d'autres mesures. La calorimétrie a donc un atout particulièrement précieux dans ce cas précis. En effet c'est la seule mesure directe de l'enthalpie et de la température de dénaturation, alors qu'un certain nombre de mesures, indirectes, nécessitent pour être interprétées de faire une hypothèse sur les mécanismes mis en jeu [34].

De nombreux types de mesures, éventuellement résolues en temps — cristallographie, Résonance Magnétique Nucléaire, spectroscopie infra-rouge, dichroïsme circulaire — ont aidé à définir les différents niveaux d'organisation et les stades de repliement.

En revanche, puisque les structures de repliement d'une protéine sont fragiles, les énergies mises en jeu sont nécessairement faibles. Il est donc relativement facile de provoquer la dénaturation, mais très difficile de mesurer les données thermodynamiques relatives à ce dépliement.

2.7.6.7 Paradoxe temporel

On a vu que le nombre de degrés de liberté existants dans une chaîne polypeptidique rend très peu probable l'existence d'une conformation spatiale définie. Cette idée est renforcée par la fragilité des liaisons mises en oeuvre. Un petit calcul de probabilité montre que le temps nécessaire à l'exploration de toutes les configurations possibles pour une chaîne de la taille typique d'une protéine est grand, même à l'échelle astronomique ! Quels phénomènes sous-tendent

le repliement d'une protéine, pour que celui-ci se fasse en quelques secondes ? La question — ou paradoxe de Leventhal — n'est pas entièrement résolue [41].

Enfin les cinétiques mises en jeu sont difficiles à appréhender. Les systèmes, très complexes, mettent en jeu des échelles de temps très différentes — plusieurs décades —. Leur analyse, par exemple par spectroscopie infra-rouge résolue en temps — requiert le déclenchement de la dénaturation ou du repliement à l'instant initial. Ce déclenchement se fait par exemple par injection d'un réactif. Cette étape prend un temps non négligeable — de l'ordre de 3 ms au mieux —, pendant lequel la mesure est impossible, ce qui rend très difficile l'observation des premiers événements [53].

On va donner ici quelques ordres de grandeur sur une petite protéine globulaire assez largement étudiée, sur laquelle on a a priori une assez bonne vue d'ensemble.

2.7.7 Alpha-Lactalbumine

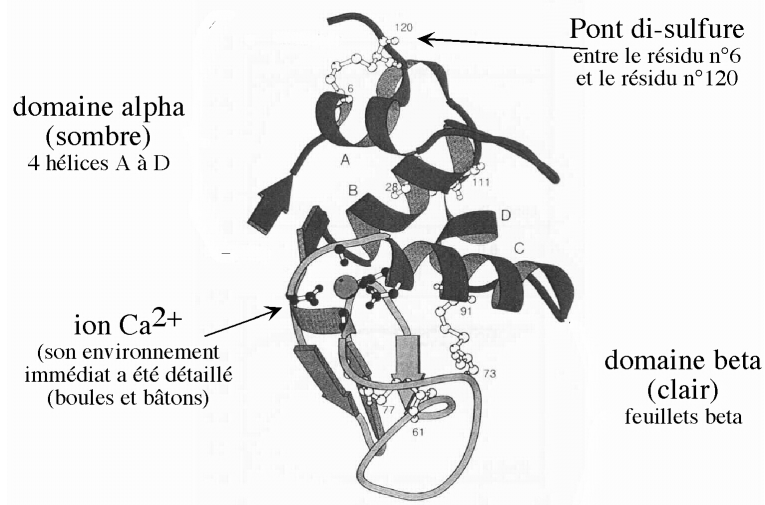


FIG. 2.4: Représentation schématique de l' α -lactalbumine native. On a représenté les hélices, les feuillets, les ponts di-sulfure. Le site de fixation de l'ion Ca^{2+} a été représenté de manière plus détaillée.

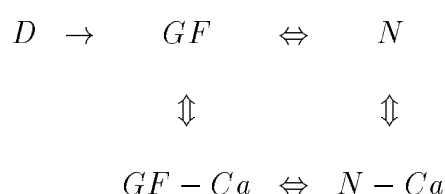
L'alpha-lactalbumine est une petite protéine — 123 acides aminés, pour une masse molaire de 14200 Da — contenue dans le lait des mammifères. Cette protéine étant légèrement variable d'une espèce à l'autre, on donnera les valeurs numériques relatives à l'Alpha-Lactalbumine Bovine — ALB —. La structure native est principalement constituée de deux domaines, appelés Alpha et Beta. Le premier renferme quatre hélices α , le second un feuillet β et une hélice α . Ils sont séparés par une boucle qui constitue un site pouvant avec une grande affinité fixer un ion Ca^{2+} . Cet ion stabilise la structure native, donc biologiquement active de la protéine. On parle

de forme "apo" pour décrire la protéine en absence de métal, et de forme "holo" en présence de Ca^{2+} .

La protéine native possède en outre quatre ponts disulfure, c'est-à-dire quatre liaisons entre acides aminés possédant un atome de soufre. Ces liaisons contribuent à la stabilisation de l'ensemble de la structure, mais n'ont pas toutes la même énergie.

Repliement [15], [53]

Le repliement de cette molécule à partir d'une chaîne hydratée et déstructurée se fait en différentes étapes [41], qui ont été étudiées entre autres par spectroscopie infra-rouge résolue en temps. On représente en général l'équilibre entre les différents états de la protéine comme suit :



où D est l'état dénaturé, GF l'état de globule fondu, et N l'état natif. Ca est l'ion Ca^{2+} , qui ne se lie pas à N, peu à GF, mais a une grande affinité pour l'état transitoire entre GF et N, et une affinité encore plus grande pour N.

Dans un premier temps en solution la protéine totalement dénaturée, c'est-à-dire la chaîne à l'état de pelote statistique, s'effondre sur elle-même pour se mettre sous la forme d'un globule fondu. Cette opération rapide est contrôlée par des interactions locales, indépendamment de la concentration de calcium. On estime que 85 % des structures secondaires de la protéine — notamment le domaine Alpha — sont formés en 5 ms. Cette étape décisive est trop rapide pour être observée directement puisque le déclenchement de la transformation provoque un temps mort de 3 ms. La compacité du GF est proche de celle de la protéine native.

L'étape suivante conduit la chaîne polypeptidique de l'état globule fondu à l'état natif. En absence de calcium, ce passage se fait en plus d'une minute et met en jeu des événements complexes, avec apparition temporaire de structures non natives. En revanche, en présence de calcium ce processus est très coopératif, et rapide — de l'ordre d'une seconde — [53]. Le cofacteur Ca^{2+} semble, en se liant à l'état transitoire de cette réaction, stabiliser certaines liaisons et diminuer l'enthalpie libre de l'état transitoire. Ainsi se trouve abaissée la barrière d'énergie qui le sépare de l'état natif.

Dénaturation

La dénaturation partielle ou totale de la protéine peut être provoquée de plusieurs façons :

- par élévation de température ;
- par diminution du pH ;
- par augmentation de la force ionique ;

Dans les trois cas il s'agit de déstabiliser les liaisons faibles qui maintiennent la structure native.

La diminution du pH ne permet pas d'atteindre l'état totalement dénaturé, mais de globule fondu, ou des états intermédiaires entre le globule fondu et l'état de pelote statistique [23].

Par augmentation de la force ionique en revanche, on déstabilise progressivement la structure native, la protéine prend majoritairement la structure de globule fondu, puis se dénature totalement à très grandes concentrations de dénaturant.

La dénaturation par la température peut elle aussi être totale. Dans tous les cas autour de 110 °C la protéine est complètement dénaturée. Selon les conditions de force ionique et de pH, l'élévation de température peut donner directement l'état dénaturé, sans qu'on puisse identifier une zone où le globule fondu est majoritaire. Mais on peut aussi obtenir une transition entre état natif et globule fondu, puis le globule fondu se déstructure progressivement. Cette transition a été observée notamment en calorimétrie [23]

En présence de calcium, il faut descendre plus bas en pH, ou ajouter plus de dénaturant [30], ou chauffer plus, pour déstabiliser la structure. On a vu que le calcium ne modifie pas notablement l'enthalpie libre de GF, mais abaisse l'enthalpie libre de l'état intermédiaire entre GF et N. Il abaisse donc la barrière d'énergie libre entre GF et N.

Il s'avère qu'il abaisse l'enthalpie libre de N, c'est-à-dire qu'il stabilise la structure native.

La dénaturation prend dans ce cas l'allure d'une transition à deux états, l'observation de l'état GF devenant de plus en plus difficile.

Par suite les grandeurs thermodynamiques qui décrivent la dénaturation varient de façon importantes selon les conditions expérimentales. Cette dépendance a notamment été étudiée [23].

Les valeurs données ci-après sont donc indicatives.

Capacité calorifique de la protéine native

Dans la mesure où la protéine est native, sa chaleur spécifique ne semble pas dépendre du pH ni de la concentration, comme l'attestent des mesures de calorimétrie [23].

A température ambiante, en présence de calcium (forme dite *holo*), la chaleur spécifique de la protéine vaut $19,9 \pm 0,7 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ — $1,40 \pm 0,05 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ —, et en l'absence de calcium (forme dite *apo*) on mesure $22,0 \pm 0,7 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Cette différence traduit la moindre rigidité de la structure apo, avec sans doute la zone de fixation du calcium qui fluctue, en absence de

l'ion. Mais la faiblesse de l'écart montre que la structure n'est pas modifiée de façon significative. Une dénaturation partielle et l'exposition de groupes polaires au solvant auraient un effet autrement plus important sur la chaleur spécifique de la protéine apo.

Variations à la dénaturation [23]

La température de dénaturation dépend énormément des conditions expérimentales. Dans un cas extrême la protéine peut n'être jamais stable dans sa configuration native, et au maximum sa température de dénaturation peut être de 70 °C environ.

Le passage de l'état natif à un état entièrement dénaturé provoque une augmentation de chaleur spécifique de $7,5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit 30 %. Une variation relative aussi considérable — entre 25 et 50 % — semble se retrouver pour une grande variété de protéines, et semble relativement peu dépendante des conditions dans lesquelles on dénature la protéine [42].

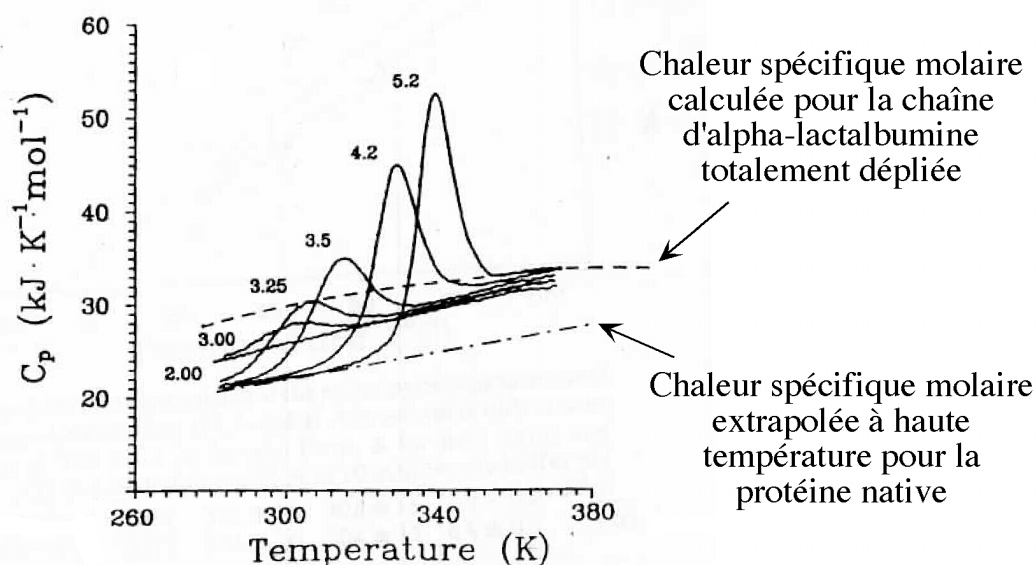


FIG. 2.5: Evolution en température de la capacité calorifique partielle de l'alpha-lactalbumine. Les solutions contiennent $0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ de protéine, à différents pH (tampon : 10 mM NaAcO et Gly-HCl). Les mesures sont réalisées sous une pression de 3 atm (d'après [23]).

A force ionique constante et à pH décroissant plus faible que 5, la température de dénaturation diminue, comme l'enthalpie qui accompagne le phénomène. A l'extrême, à pH suffisamment acide, l'état majoritaire à l'ambiante est déjà l'état de globule fondu. Dans les deux cas on déstabilise l'état natif, ou on crée un état intermédiaire plus ou moins déstructuré.

Les enthalpies mises en jeu varient entre $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [23].

On trouve une variation d'autant plus grande que la température de la dénaturation est haute.

Quelles que soient les conditions, cette variation d'enthalpie à la dénaturation est proche de la valeur calculée de Van't Hoff pour une transformation de type $A \rightleftharpoons B$, ce qui laisse à penser

que le phénomène est hautement coopératif, tant pour la forme *apo* que pour la forme *holo* [23].

Il est d'autre part intéressant de constater que la variation d'enthalpie est la même pour les formes *apo* et *holo* — tous autres paramètres identiques —. Ceci tend à montrer que la présence de l'ion calcium ne provoque aucun effet enthalpique significatif [23].

Dans tous les cas à 110 °C la capacité calorifique de la protéine dénaturée (par ajout d'un acide ou élévation de la température) a rejoint celle de la chaîne polypeptidique déstructurée et totalement solvatée. On vérifie par dichroïsme circulaire qu'à cette température plus aucune structure ne subsiste dans la chaîne. La protéine est totalement dénaturée.

Des mesures de calorimétrie révèlent que ce passage de l'état intermédiaire à l'état totalement dénaturé ne fait pas intervenir de changement d'enthalpie significatif. Il est progressif, et pourrait constituer soit un processus coopératif très faible, soit un processus graduel sans coopérativité [23], [29].

MESURES CALORIMÉTRIQUES

3.1 Introduction

La chaleur est une quantité difficile à définir, sa nature a toujours intrigué les hommes. Parfois confondue avec la température – on parle de degré de chaleur –, elle fut longtemps considérée par les scientifiques comme un corps à part entière. A la fin du XVIII^e siècle on parle d'un fluide, le *calorique*, qui véhiculerait la chaleur.

La calorimétrie est définie comme l'ensemble des méthodes permettant de mesurer (-métrie) la quantité, les échanges de chaleur (en latin *calor*).

La calorimétrie, et plus généralement les mesures thermiques, ont un aspect universel, en cela que la chaleur elle-même a un caractère omniprésent et universel. Les méthodes de mesures thermiques vont donc se trouver mises en oeuvre dans des domaines extrêmement divers, pour répondre à des préoccupations tout à fait variées.

On attribue à Joseph Black la construction du premier calorimètre, à l'université de Glasgow dans les années 1760. Cet appareil fonctionnait avec de la glace en train de fondre, ce qui garantissait une température de fonctionnement stable à 0 °C, mais réduisait son temps d'utilisation aux mois les plus rudes de l'année ; il permit à Black de réaliser les premières mesures calorimétriques, et d'établir les notions de chaleur spécifique et de chaleur latente. Ces études furent reprises et poursuivies entre autres par les français Pierre de Laplace et Antoine Lavoisier au cours de l'hiver 1780, sur divers corps, puis sur des petits animaux vivants. La chaleur dégagée par ces derniers faisait fondre une certaine quantité de glace, et le volume d'eau recueillie révélait l'importance de leur activité métabolique...

De même que le métabolisme de tout organisme vivant conduit à des pertes de chaleur, de façon beaucoup plus générale la grande majorité des transformations physiques ou chimiques de notre quotidien s'accompagnent d'une production ou d'une absorption de chaleur. De nombreux domaines de la science étaient donc amenés à être concernés, et en tout premier lieu la physique et la chimie.

La chimie à grande échelle a pris son essor avec l'avènement de l'ère industrielle, et l'on conçoit bien la nécessité de comprendre les processus mis en jeu dans les réactions chimiques, tant pour l'optimisation de la production que pour la sûreté des installations et des personnels. Dans la caractérisation des produits fabriqués la calorimétrie a aussi un rôle à jouer. Toute réaction chimique dégageant ou absorbant de la chaleur peu ou prou, il est souvent commode de mesurer directement, par mesure calorimétrique, la stabilité thermique d'un composé, de détecter la présence d'un produit ou de vérifier les proportions d'un mélange.

Ces techniques sont utilisées dans des secteurs aussi différents que l'industrie agro-alimentaire, les secteurs des polymères ou des dérivés pétroliers, pour n'en citer que quelques-uns. On les retrouve dans la Recherche et Développement, dans le Contrôle-Qualité ou dans des services d'analyse.

Elle sont d'autant plus appréciées qu'elles ne nécessitent pas de préparation d'échantillon, ou que selon les cas elles sont moins lourdes à mettre en oeuvre que d'autres techniques. Il existe aujourd'hui dans le commerce des appareils portables de calorimétrie conçus pour le contrôle sur une chaîne de production.

L'omniprésence des échanges de chaleur dans toute évolution physique ou chimique des corps rend donc la calorimétrie a priori pertinente dans un très grand nombre de domaines. L'inévitable revers de la médaille apparaît lorsqu'il s'agit de trier les phénomènes observés. Puisque toute transformation a une signature thermique, comment agir lorsqu'on souhaite observer une étape à l'exclusion de toutes les autres ? De nombreuses expériences ont donc été conçues, au cours de l'histoire des mesures thermiques, pour coupler les mesures thermiques à des techniques complémentaires : calorimétrie et optique, thermogravimétrie et analyse de gaz, ... pour discriminer les événements détectés.

Nous allons à présent décrire brièvement quelques-unes des techniques classiques. Une place plus importante sera faite à la Calorimétrie Différentielle à Balayage et à la Calorimétrie Isotherme de Titration, les plus implantées dans les domaines des sciences des polymères et des sciences de la vie. Nous en viendrons ensuite à la technique utilisée pour ce travail, la calorimétrie avec oscillation de température.

3.2 les méthodes calorimétriques classiques

La calorimétrie rassemble l'ensemble des méthodes permettant la mesure des quantités de chaleur.

Il existe de nombreuses méthodes calorimétriques, mais quelles que soient les solutions technologiques retenues, quelques principes généraux s'imposent :

- la température, en tant que variable d'état du système, doit être définie et relativement homogène sur la totalité de l'échantillon. Cette condition peut être délicate à remplir dans le cas notamment de poudres, de matériaux peu conducteurs, ou de liquides ;
- la température de l'échantillon doit être connue : il faut un capteur très bien couplé thermiquement à l'échantillon sous peine de donner une mesure inexacte ;
- conséquence directe, ce capteur subit le même parcours en température que l'échantillon, donc participe à la mesure. Il en est de même pour un éventuel porte-échantillon ; il faut donc tenir compte de la contribution de ces *addenda*, et veiller à ce qu'elle ne masque pas le signal qui nous intéresse ;
- On doit mesurer l'intégralité de la puissance échangée, c'est-à-dire maîtriser parfaitement l'environnement de l'échantillon pour éviter des fuites de chaleur incontrôlées qui fausseraient la mesure.

On a vu au paragraphe 2.5 que la chaleur échangée par un système intervient d'une part dans la modification de sa température et d'autre part dans la modification de sa structure. Le premier mode met en œuvre la capacité calorifique, le second fait intervenir des énergies de réaction ou de transformation. Il faut donc garder à l'esprit que la chaleur échangée par le système avec l'extérieur est le reflet non seulement de sa capacité calorifique, mais aussi des transformations qu'il subit, ce qui complique parfois considérablement l'extraction des données thermodynamiques. Par exemple, certaines transformations ne s'accompagnent même d'aucun changement de température. C'est le cas des transitions du premier ordre, au sens de la classification d'Ehrenfest, qui se déroulent à température constante ($\Delta T = 0$) mais provoquent une production ou une consommation d'énergie au sein même du corps ($\Delta Q \neq 0$).

En outre nous allons voir que les dispositifs qui permettent ces mesures modifient les signaux thermiques observés, en captant une partie de la chaleur, en ralentissant la mise à l'équilibre de l'ensemble, en déformant des transitions.

Dans la suite on parlera volontiers de *capacité calorifique apparente*, qu'on notera C_{app} , pour signifier que le résultat d'une mesure calorimétrique est souvent plus complexe qu'il n'y paraît, comme il a été en partie montré dans le chapitre précédent, notamment dans l'équation (2.40).

3.2.1 Calorimétrie adiabatique

Le schéma le plus simple est celui de la calorimétrie dite *adiabatique*, dans lequel l'objet à étudier est totalement isolé de son environnement. La puissance sera apportée uniquement par l'expérimentateur, qui contrôle ainsi parfaitement le système. Si aucune énergie n'est apportée, la température de l'objet est constante (voir la figure 3.1). Lors d'un apport d'une puissance W , la température va s'élever continûment et au bout d'un temps Δt on a :

$$\Delta T = \frac{W \Delta t}{C_{app}}, \quad (3.1)$$

où C_{app} est la capacité calorifique apparente de l'objet — $C_{app} = C$ lorsqu'aucune transformation n'a lieu dans l'échantillon —.

Ce schéma est séduisant mais parfois difficile à mettre en oeuvre. En réalité, rares sont les situations dans lesquelles on peut isoler complètement un objet de son environnement. Il faut en général tenir l'objet mécaniquement, et les liens mécaniques qui le relie à l'appareil de mesure conduisent la chaleur, c'est-à-dire qu'ils ont une conductance thermique faible mais non nulle. D'autre part il est difficile de maintenir l'environnement direct de l'objet à la même température que lui. Cette différence provoque un transfert de chaleur via le rayonnement thermique, et éventuellement par convection et conduction par le gaz environnant. Ces échanges parasites vont faire évoluer doucement la température de l'échantillon alors que l'expérimentateur n'apporte plus de puissance.

En pratique on parle de conditions adiabatiques quand les échanges parasites sont négligeables devant les puissances caractéristiques apportées par l'expérimentateur, c'est-à-dire quand ils restent faibles à l'échelle de temps de la mesure. C'est sur ce principe que fonctionnent les *bombes calorimétriques*, qui permettent de réaliser des réactions chimiques fortement exothermiques et rapides, comme des explosions.

3.2.2 Calorimétrie de relaxation

Une autre méthode consiste à calibrer parfaitement la fuite thermique K (en $W.K^{-1}$) entre l'échantillon (C) et l'environnement, qu'on maintient à température T_b constante pour jouer le rôle d'un *bain thermique*. Un apport constant de puissance W élève la température de l'échantillon. Si l'on coupe la puissance le système va revenir à sa température de repos via K , avec une constante de temps caractéristique $\tau = C/K$ (cf figure 3.2). L'observation de cette relaxation permet d'accéder à C .

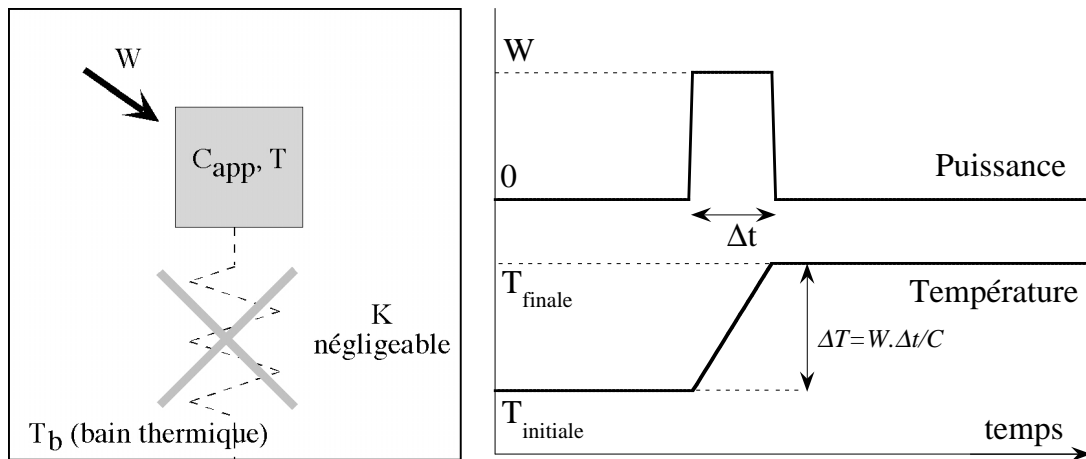


FIG. 3.1: Principe de la calorimétrie adiabatique, ici hors de toute transformation.

A gauche, schéma de principe. L'objet est considéré comme isolé de son environnement. Les liens thermiques qui le relient à l'extérieur (résumés ici par la conductivité thermique K) sont négligés.

A droite, comportement d'un système adiabatique : si l'on apporte une puissance constante W , la température va croître linéairement, avec une pente en $1/C_{app}$.

En répétant cette opération plusieurs fois, et par moyenne, on peut améliorer la précision des résultats, à condition d'attendre le retour à l'équilibre entre deux mesures.

Mais τ est d'autant plus grand que C est grand, ce qui signifie que pour des gros échantillons le temps de l'expérience va devenir très long. Dans ce cas les dérives lentes de la température du bain thermique vont intervenir et fausser la mesure. La répétition de la mesure est donc réservée à l'étude de petits échantillons, à condition cette fois de disposer d'une électronique rapide.

Dans le cas d'une transformation physique ou chimique qui serait déclenchée par exemple par l'envoi de puissance calorifique, ce comportement est singulièrement modifié, et l'observation du régime transitoire donne des informations sur la cinétique impliquée (voir par exemple le paragraphe 3.1 de [3]).

3.2.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage

3.2.3.1 Méthode

Les méthodes de balayage visent à mesurer en continu le comportement thermique le long d'un parcours de température [28]. Par exemple on asservit la puissance thermique envoyée sur l'objet pour que sa température suive un parcours pré-établi. A tout instant :

$$P(t) = C_{app} \frac{dT}{dt} \quad (3.2)$$

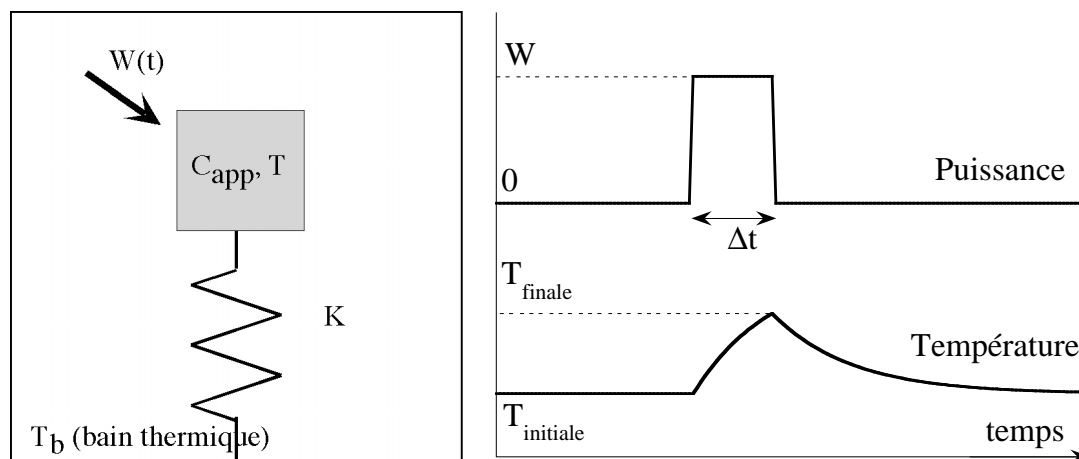


FIG. 3.2: Principe de la calorimétrie adiabatique, ici hors de toute transformation.

A gauche, schéma de principe. L'objet est relié thermiquement à son environnement par une conductivité thermique K .

A droite, comportement en présence d'une fuite K vers le bain (calorimétrie de relaxation) : l'évolution temporelle de la température est régie par une exponentielle $\exp(-t/\tau)$, avec $\tau = C/K$.

En général seule une partie du signal est intéressante. La puissance nécessaire pour faire chauffer le porte-échantillon, par exemple, peut constituer la majorité du signal calorimétrique, mais elle n'apporte rien à l'étude, et contribue à masquer le signal utile. De même la capacité calorifique importante d'une phase inerte peut contribuer à cacher une transition dans une autre phase.

On choisit donc souvent d'étudier la différence de comportement entre l'objet et une référence, choisie pour ses propriétés thermiques proches — mais sans anomalie — dans la zone d'étude. Cette méthode permet de focaliser la mesure sur ce qui nous intéresse vraiment, à l'exclusion de tout fond continu.

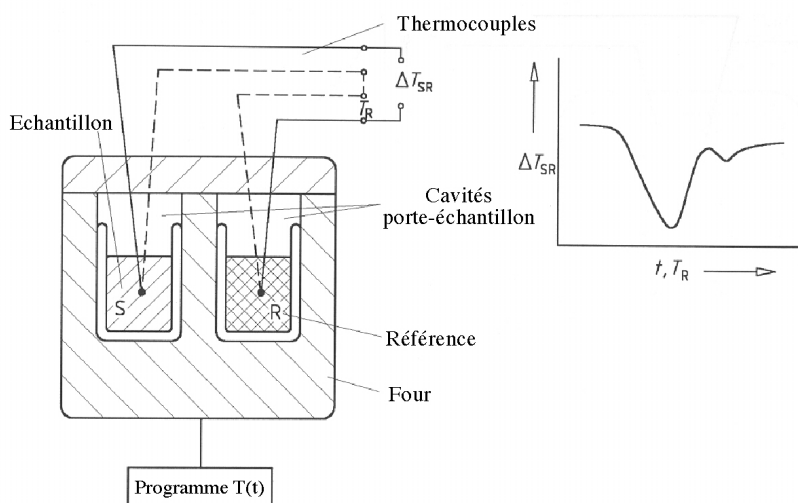


FIG. 3.3: Schéma de principe de la DTA (Differential Thermal Analysis). D'après [28].

Deux porte-échantillon, aussi similaires que possible (comme le seraient les deux plateaux d'une balance), reçoivent l'un l'objet de mesure et l'autre la référence. Ils sont placés dans un four. Si l'on chauffe le four pour asservir la température de la référence à une rampe, les deux porte-échantillon doivent théoriquement avoir le même parcours en température (voir la figure 3.3). En revanche lorsque l'échantillon subit des événements thermiques particuliers, une différence de température ΔT apparaît qui reflète ces événements. On accède alors à la température de l'événement. On parle couramment pour cette méthode d'Analyse Thermique Différentielle (DTA en anglais).

Une première amélioration à ces appareils consiste à rattacher le ΔT mesuré au flux de chaleur échangé entre l'échantillon et le four, grâce à un étalonnage préalable à la mesure. On parle alors de Calorimètres Différentiels à Balayage (Differential Scanning Calorimeter, DSC en anglais) à flux de chaleur pour ces appareils, conçus pour pouvoir être calibrés (voir la figure 3.4).

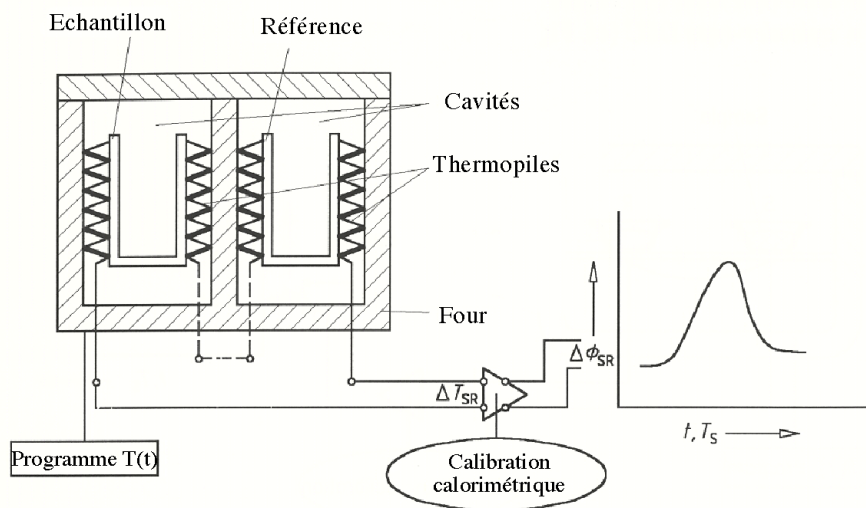


FIG. 3.4: Schéma de principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) non compensée. D'après [28].

Une seconde évolution consiste à asservir ΔT à 0 en envoyant ou retranchant une puissance supplémentaire ΔW à l'objet, image directe des événements thermiques. Les deux cellules suivent donc exactement la même rampe en théorie, et :

$$\Delta W = \Delta C_{app} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

Chaque porte-échantillon doit alors avoir son propre four. Les appareils sont appelés DSC à compensation de puissance (voir la figure 3.5). Ils permettent d'atteindre les températures des transformations ainsi que les énergies mises en jeu. L'asservissement permet de s'affranchir

d'une partie du temps de réponse de l'appareil.

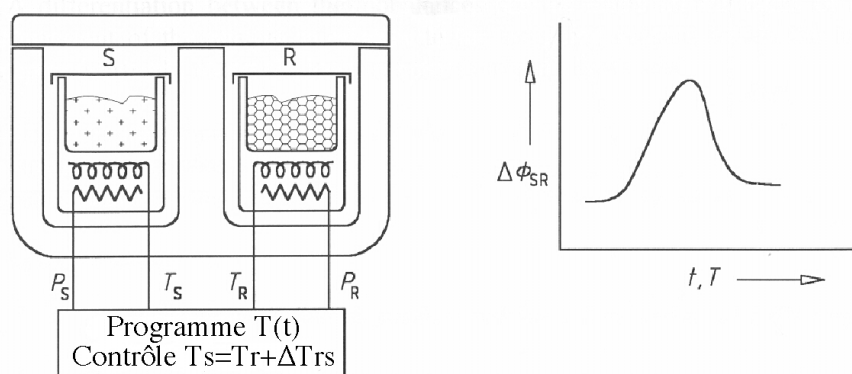


FIG. 3.5: Schéma de principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) compensée. D'après [28].

La plupart des appareils de DSC à flux commerciaux (voir notamment [38], [49]) sont basés sur une méthode de mesure mise au point par les chimistes marseillais A. Tian et E. Calvet au sortir de la seconde guerre mondiale. Cette méthode se base sur l'utilisation de couronnes de thermo-éléments cernant complètement l'échantillon et la référence pour mesurer l'écart de température, comme représenté sur la figure 3.4. Ces couronnes rendent le dispositif volumineux — et on a vu que l'objet étudié doit être de taille comparable —.

L'énergie mise en jeu dans une transformation est directement déductible des mesures, par intégration de la courbe $\Delta W(t)$. Les valeurs instantanées sont quant à elles représentatives de la transformation à condition que les divers temps de réponse — de l'échantillon et de l'appareil de mesure — ne jouent pas [10]. Obtenir des données cinétiques avec une bonne précision nécessite un travail important, puisqu'il faut calibrer l'appareil avec soin, et évaluer les temps internes du dispositif expérimental, les résistances de contact entre échantillon et porte-échantillon, entre porte-échantillon et bain thermique, les dissymétries du dispositif différentiel, les capacités calorifiques des addenda.

3.2.3.2 Applications en sciences de la vie

Les premiers calorimètres construits sur le modèle du Tian-Calvet étaient principalement destinés à la chimie organique. Solutions disponibles en grandes quantités, réactions fortement énergétiques, on est bien loin des préoccupations des biologistes en matière de quantités de matériel disponibles ou d'énergies mises en jeu.

Les premières mesures thermiques de solutions biologiques se firent donc, en adaptant des

appareils existants, sur des protéines facilement disponibles en grandes quantités, telles que le lysozyme de blanc d'oeuf de poule (HEWL), qui présentaient en outre l'avantage d'avoir été étudiées par une multitude d'autres techniques — spectroscopie, RMN, dichroïsme circulaire, ... —, ce qui permettait des comparaisons. Ces études sont précieuses car elles ont donné les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans ce type de systèmes. Par la suite, des chercheurs tels que les russes P.L. Privalov ou A.A. Minakov ont fabriqué leurs propres appareils. En prouvant l'intérêt des mesures calorimétriques en biologie, leurs travaux ont contribué à faire émerger une demande forte d'appareils dédiés, adaptés aux Sciences de la Vie — faibles quantités disponibles et petites signatures thermiques —.

Au vu du marché potentiel que représente aujourd'hui la recherche pharmaceutique, biologique et biotechnologique, les principaux fabricants de calorimètres ont déployé des efforts de recherche considérables pour réduire les volumes d'échantillon nécessaires et augmenter la résolution de leurs appareils. P.L. Privalov et A.A. Minakov travaillent notamment avec deux de ces compagnies.

Les calorimètres DSC les plus performants du marché actuel exigent couramment un volume de quelques millilitres au total pour faire une mesure. Ce volume est encore conséquent au regard des quantités de matériel disponibles, et cet obstacle paraît difficilement surmontable tant que les calorimètres utilisent les technologies volumineuses mises au point par Tian et Calvet pour la chimie.

3.2.3.3 Modulation de température

Toutes les transformations physiques ou chimiques s'accompagnent d'une signature thermique. Cette omniprésence donne beaucoup d'intérêt à la calorimétrie. Mais si l'on détecte toute chaleur, il est plus délicat de faire le tri entre ce qui concerne la capacité calorifique proprement dite et les énergies dues aux différents types de transformations. C'est cette distinction que l'on tente de faire dans les méthodes d'*oscillation stationnaire*. La rampe de température parcourue par le bain thermique est ici remplacée par un parcours oscillant, suffisamment lent pour permettre un couplage entre échantillon et bain. l'échantillon va lui aussi osciller en température, et l'on observe cette réponse en régime stationnaire [44], [21].

Si la fréquence d'excitation est suffisamment lente par rapport aux temps de réponse internes du système, ce dernier peut s'ajuster de façon à garder constamment ses paramètres d'équilibre — cas 1 de la figure 3.6 —. A l'inverse si la fréquence est beaucoup trop grande pour permettre

cet ajustement des paramètres internes — cas 3 —, la réponse sera considérablement réduite, nulle à la limite. Entre ces deux régimes, la fréquence d'excitation est de l'ordre de grandeur du temps d'établissement de l'équilibre chimique dans le système — cas 2 —. L'analyse dans ce cas de la réponse, amplitude et retard, donne des informations sur la quantité d'énergie oscillante absorbée pour faire évoluer le système vers son équilibre, donc sur la vitesse de réaction (on peut lire à ce sujet le paragraphe (3.3) dans [3]).

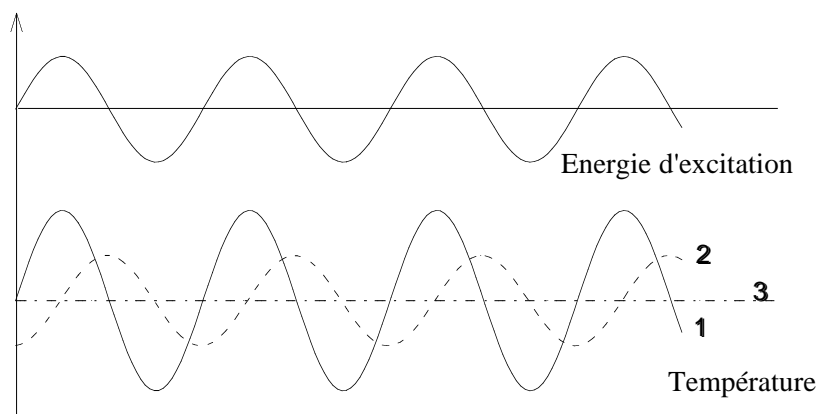


FIG. 3.6: En régime stationnaire, l'énergie oscillante fournie au système va provoquer une oscillation de température : en phase et d'amplitude maximale si la fréquence est assez lente - cas 1 -, nulle si elle est trop rapide - cas 3 -, en retard et affaiblie dans un régime intermédiaire - cas 2 -.

On peut donc décomposer le flux de chaleur total en deux parties, l'une étant reliée à la vitesse de chauffe — C_P , à composition constante — et l'autre dépendant de la température absolue et du temps — $\Delta_r H \cdot d\xi/dt$ — (cf Eq. (2.40)) [45], [20], [58]. L'importance relative de ces deux contributions varie selon le type de transition étudiée. Un phénomène dépendant de la vitesse de chauffe s'inverse et s'amplifie avec celle-ci, et peut donc être parcouru de bout en bout par cyclage en température. Il est qualifié de *reversing* en anglais, ou *rapidement réversible* [45]. C'est le cas de la capacité calorifique. Un phénomène qui ne dépend que de la température absolue ne peut pas, une fois initié, être stoppé ou inversé par cyclage thermique. On le qualifie de *nonreversing* ou *non rapidement réversible*. Une cristallisation froide par exemple, crée un signal non-inversible. Certaines transformations font apparaître les deux types de signaux. C'est le cas de nombreuses transformations dans les polymères, et la modulation de température apporte ici des renseignements précieux pour distinguer les différentes contributions.

On examinera plus loin les précautions relatives au traitement de données.

Cependant on peut d'ores et déjà souligner que l'emploi du terme *capacité calorifique* doit se faire avec une certaine réserve : dans le cadre d'une étude de polymères, on peut dans quasiment tous les cas considérer qu'on est hors-équilibre. En effet les polymères sont des systèmes très volumineux et complexes, en relaxation perpétuelle, pour lesquels les temps internes sont

beaucoup plus longs que le temps d'une expérience, et il est donc délicat de parler à leur endroit de capacité calorifique, grandeur thermodynamique décrivant un système à l'équilibre. Cette notion doit donc être maniée avec précaution, car on doit distinguer clairement capacité calorifique vraie et capacité calorifique apparente, ce dernier terme traduisant l'évolution de la composition dans le système à l'étude (cf Eq. (2.40)).

Les méthodes de modulation présentent l'avantage considérable de pouvoir être mises en oeuvre sur un appareil de DSC ; on parle de TMDSC (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry). Elles se sont beaucoup développées depuis quelques dizaines d'années, particulièrement dans le milieu des polymères [24], [55]. On travaille avec des périodes d'oscillation de quelques minutes typiquement.

De même qu'en DSC, les informations cinétiques quantitatives nécessitent un traitement des données de mesure en tenant compte des imperfections instrumentales [21], [26], [25], [24], [37].

3.2.4 Calorimétrie de réaction

Ces appareils visent à étudier les réactions chimiques entre deux ou plusieurs produits. Ils nécessitent donc souvent la présence d'un dispositif permettant de déclencher la réaction à l'instant souhaité. Ils concernent en général des volumes importants (0.1 à 0.5 L), et permettent d'observer les chaleurs dégagées et les températures maximales atteintes au cours d'une réaction [49]. Le volume de mélange réactif doit être important car le défaut d'isolement, principalement en surface de la bombe calorimétrique, évolue comme le rapport de cette surface sur le volume de mélange. Plus le volume est important donc, plus le mélange peut être considéré comme isolé de l'extérieur sur le temps de l'expérience, et plus les conditions de l'expérience se rapprochent des conditions de production, en grands volumes.

Cette méthode et les suivantes nécessitent de s'affranchir des énergies de mélange. On peut faire le choix d'une méthode différentielle, comme pour la calorimétrie à balayage, ou choisir de faire un blanc — une expérience sans réactif, pour mesurer les énergies de mélange — que l'on retranchera ensuite.

3.2.5 *Calorimétrie isotherme de titration*

On trouve aujourd'hui sur le marché une multitude de systèmes pour réaliser un mélange, utilisant par exemple deux chambres qu'on met en communication en agitant pour favoriser l'homogénéisation.

On trouve aussi des appareils qui permettent d'ajouter progressivement un des réactifs dans le milieu réactionnel. Chaque micro-quantité de produit ajoutée provoque un certain avancement de la réaction, avec un échange de chaleur et une cinétique que l'on peut suivre. Une fois le système revenu à l'équilibre on peut envoyer une nouvelle goutte de titrant. On réalise ainsi un titrage, ce qui permet de connaître la stoechiométrie de la réaction et les grandeurs thermodynamiques mises en jeu. On accède à sa cinétique (dans une certaine gamme) moyennant des déconvolutions, nécessaires pour s'affranchir des constantes de temps internes de l'appareil.

Un autre mode d'utilisation existe qui permet notamment d'étudier le mécanisme enzymatique. Dans le milieu réactionnel initial sont contenus tous les éléments d'une réaction biologique, sauf l'enzyme qui la catalyse. La réaction avance donc à une vitesse extrêmement lente, le temps caractéristique peut être de plusieurs années dans les conditions physiologiques. . . L'ajout progressif de l'enzyme permet de déclencher réellement la réaction. Par ajouts successifs on trace l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration d'enzyme, ce qui permet de préciser la façon dont la catalyse se fait.

On trouvera de nombreuses notes d'application en biologie sur le site internet de la société MicroCal [38].

3.2.6 *Calorimétrie isotherme*

Ce calorimètre pourrait être rattaché à la calorimétrie de réaction, mais il est utilisé pour faire des mesures longues (jours ou semaines) : vieillissement de produits, stabilité de mélanges principe actif-excipient — pour déduire la durée de vie d'un médicament —, évolution de populations bactériennes, . . . Dans certains cas on déclenche au temps initial le phénomène par ajout d'un produit, dans d'autres c'est le changement de composition de l'atmosphère qui provoque le changement — vieillissement sous humidité par exemple —, parfois on réalise la mesure sur le produit tel quel.

3.3 Calorimétrie avec oscillation de température

3.3.1 Principe des mesures AC

Les mesures AC sont assez répandues en physique. Une difficulté courante en instrumentation tient à ce que le signal utile se superpose à des signaux parasites (bruits de fond, ...), ce qui rend délicate l'extraction des données.

L'idée est de donner à l'excitation une forme sinusoïdale. La réponse, si elle est linéaire, aura la même fréquence. Si par la suite viennent s'ajouter des signaux parasites, il sera beaucoup plus facile de faire le tri pour retrouver la contribution utile, puisque l'on sait à quelle fréquence la chercher.

En outre d'une manière générale on sait beaucoup mieux gérer un signal oscillant qu'un signal continu. En travaillant à fréquence donnée on s'affranchit d'une grande partie des imperfections de la chaîne de mesure, notamment les décalages d'amplificateurs. Par contre on rencontre d'autres problèmes tels que capacités parasites, couplages inductifs, ...

Ces techniques ont un impact considérable sur la résolution de la mesure, et permettent d'envisager la détection d'événements plus discrets.

Ces méthodes mettent donc en œuvre :

- une source oscillante de signal excitateur (tension, courant, pression acoustique, ...);
- un dispositif permettant d'extraire le signal de réponse : détection synchrone, filtres, ...);

En outre, pour plus d'efficacité, la fréquence d'excitation sert souvent de référence à la détection.

Dans certains cas l'excitation est entièrement sinusoïdale. Dans d'autres cas on va superposer à l'excitation classique une petite sinusoïde, qui ne modifie pas le système mais facilite l'analyse de la réponse.

3.3.2 Principe de la Calorimétrie AC

Cette méthode a surtout été développée par des physiciens, depuis le début du vingtième siècle — Corbino, 1906 —, comme une méthode calorimétrique en tant que telle, au même titre que la calorimétrie adiabatique ou de relaxation.

Certains types de calorimétrie AC donnent des informations sur la capacité calorifique et la diffusivité de l'échantillon. L'un d'eux, appelé méthode " 3ω ", met en œuvre un élément résistif, dont la résistance varie avec la température, en contact thermique étroit avec l'échantillon. Cet

élément sert à la fois de chauffage et de thermomètre. Parcouru par un courant oscillant à la pulsation ω , il est le siège d'une dissipation à 2ω par effet Joule. Cette dissipation provoque une variation de température de l'environnement immédiat de la résistance, liée à ses propriétés thermiques. En réponse, la température de l'élément lui-même va donc osciller à 2ω , ce qui se traduit par un terme oscillant à 2ω sur la valeur de sa résistance électrique, donc un terme à 3ω sur la tension à ses bornes. La cellule calorimétrique doit être suffisamment volumineuse pour que l'oscillation de température puisse être considérée comme totalement amortie avant de parvenir à ses parois. La réponse d'un échantillon dans un tel dispositif donne accès à sa diffusivité thermique, c'est-à-dire les propriétés de propagation de la chaleur dans le matériau. En ce sens au moins elle est très différente de la méthode à laquelle nous allons nous intéresser dans la suite.

La méthode proprement dite de calorimétrie AC a été décrite par plusieurs auteurs, dont [51]. L'échantillon, de capacité calorifique C , est relié au bain thermique - T_b - via une fuite thermique K_b (cf figure 3.7). On lui fait subir un parcours de température choisi, et on lui envoie en plus une oscillation de puissance thermique de faible amplitude.

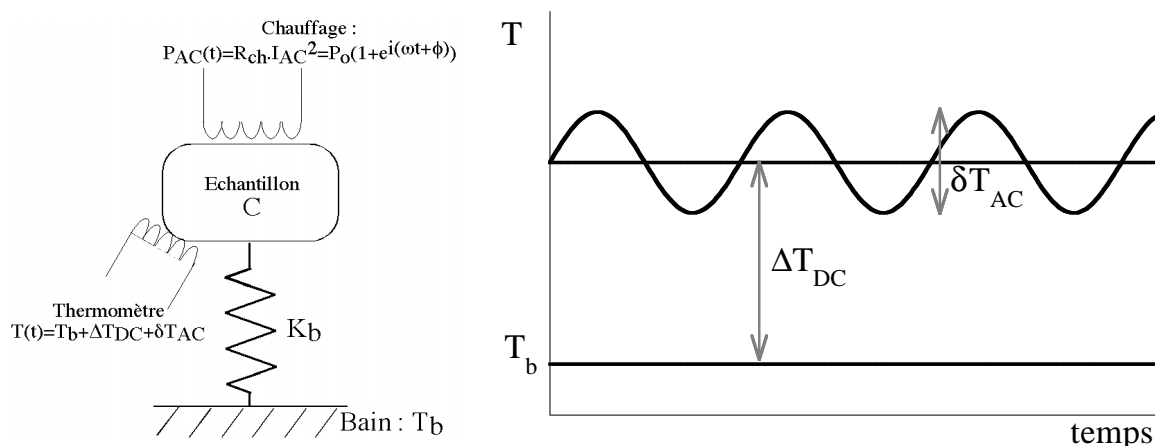


FIG. 3.7: Schéma de principe de la calorimétrie AC

Couramment on envoie dans une résistance R — en contact avec le système étudié — un courant de la forme : $I_{AC} = I_0 \cos(\omega t/2 + \phi_0/2)$. Alors la puissance $W_{AC}(t)$ envoyée dans l'échantillon est de la forme :

$$W_{AC}(t) = W_0(1 + \cos(\omega t + \phi_0)), \text{ avec } W_0 = \frac{RI_0^2}{2} = RI_{0,ef}^2 \quad (3.4)$$

Il s'agit d'une méthode dite stationnaire, c'est-à-dire que l'on attend un régime établi d'oscillations pour réaliser la mesure.

On suppose dans un premier temps que la diffusivité thermique de l'échantillon est infinie, et que le système peut être représenté par une capacité calorifique ponctuelle reliée à son envi-

ronnement par une résistance thermique non répartie. Le système peut alors être modélisé, par analogie électrique, par le schéma représenté sur la figure 3.8. Si la température du bain T_b est maintenue constante, la puissance envoyée provoque une variation de température selon :

$$W_{AC}(t) = K_b(T(t) - T_b) + C \frac{dT}{dt} \quad (3.5)$$

On considère ici C et K_b constants sur l'intervalle de température concerné. Dans le cas contraire il faut tenir compte des non-linéarités engendrées dans l'équation.

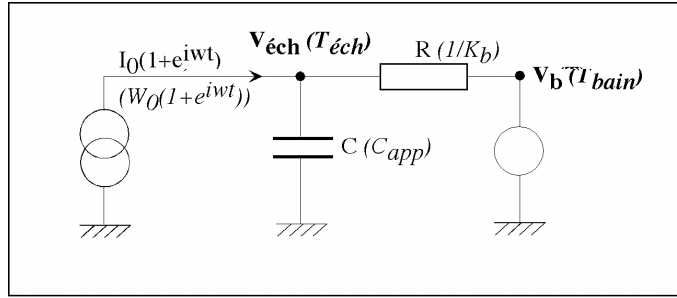


FIG. 3.8: Modèle le plus simple d'un calorimètre AC. La capacité calorifique est ponctuelle et le lien thermique vers le bain n'est pas réparti. On néglige la puissance continue apportée par la polarisation du thermomètre. L'analogie électrique-thermique fait correspondre à une tension une température, à un courant (flux de charges) un flux d'énergie (puissance calorifique), à une capacité électrique une capacité calorifique, et à une résistance électrique une résistance thermique.

Si l'on pose $T(t) = T_b + \Delta T_{DC} + \delta T_{AC} e^{i(\omega t + \phi_0 + \phi_T)}$:

$$W_0 + W_0 e^{i(\omega t + \phi_0)} = K_b \Delta T_{DC} + K_b \delta T_{AC} e^{i(\omega t + \phi_0 + \phi_T)} + C i \omega \delta T_{AC} e^{i(\omega t + \phi_0 + \phi_T)}, \quad (3.6)$$

ce qui conduit à :

$$W_0 = K_b \Delta T_{DC} \quad \text{et} \quad W_0 = (K_b + i C \omega) \delta T_{AC} e^{i \phi_T} \quad (3.7)$$

Cette situation est la plus simple que l'on puisse représenter. En pratique la zone de mesure comprend aussi une partie du porte-échantillon, dont le thermomètre. Dans la suite on considèrera que C est la capacité calorifique de l'ensemble de la zone mesurée, c'est-à-dire que $C = C_{éch} + C_{addenda}$. On considèrera en outre que le porte-échantillon est très bien couplé thermiquement à l'échantillon. Ceci est nécessaire pour assurer la pertinence des mesures.

Dans un premier temps on va aussi considérer qu'on est hors d'une zone où des transformations ont lieu. C est donc une capacité calorifique vraie.

3.3.2.1 Élévation moyenne de température

La première partie de l'équation (3.7) fait apparaître une élévation constante de température en régime établi au dessus de la température du bain, liée à la puissance moyenne qui s'écoule par la fuite K_b .

3.3.2.2 Condition de quasi-adiabaticité

L'équation (3.7) montre que la puissance envoyée se répartit entre la fuite K_b et la capacité calorifique C .

$\tau_b = C/K_b$ a été défini dans le paragraphe 3.2.2 comme le temps de relaxation thermique de l'échantillon vers le bain. L'équation (3.7) peut donc s'écrire :

$$\delta T_{AC} e^{i\phi_T} = \frac{W_0}{i\omega C \left(1 + \frac{1}{i\omega\tau_b}\right)} \quad (3.8)$$

La puissance fournie sera intégralement restituée dans le terme utile si :

$$\frac{\omega C}{K_b} = \omega\tau_b \gg 1 \quad (3.9)$$

Cette condition est dite de *quasi-adiabaticité*, puisqu'elle caractérise l'isolement de la zone de mesure à l'échelle du temps d'une période d'oscillation. Elle garantit que le temps caractéristique de la mesure est petit devant le temps de relaxation de la chaleur vers le bain.

Cette condition est de moins en moins remplie lorsque l'on baisse la fréquence d'oscillation. A l'extrême :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \delta T_{AC} = \frac{W_0}{K_b} \quad \text{et} \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \phi_T = 0 \quad (3.10)$$

On rappelle que δT_{AC} et W_0 sont des amplitudes d'oscillation.

3.3.2.3 Diffusion de la chaleur dans l'échantillon

Contrairement à ce qu'on a considéré en première approche (Eq. (3.7) et figure 3.8) l'échantillon n'est pas ponctuel, et la diffusivité de la chaleur en son sein est finie.

En toute rigueur on ne peut donc pas représenter le système comme une capacité calorifique unique mais on doit faire appel à un système réparti, comme représenté sur la figure 3.9.

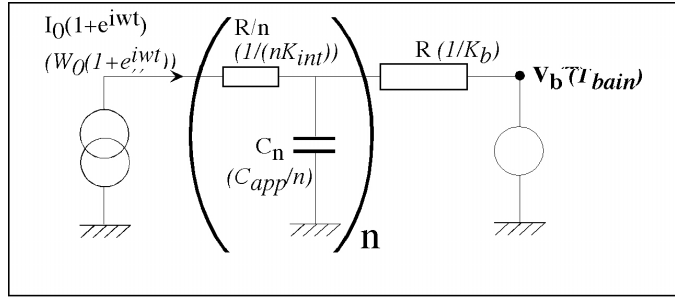


FIG. 3.9: Modèle du calorimètre AC tenant compte de la diffusivité interne de l'échantillon. On ne peut plus représenter une capacité calorifique ponctuelle, mais on sépare l'épaisseur de l'échantillon en n tranches, chacune de conductance thermique $n.K_{int}$ et de capacité calorifique C/n . La fuite thermique vers le bain est toujours considérée comme non-répartie.

Gradient

Dans le cas où le flux moyen de puissance transitant dans l'échantillon est non nul, la résistance que celui-ci offre au passage de la chaleur crée un gradient de température. On parle couramment de l'inverse de la résistance, la conductance, nommée K_{int} et exprimée en $W.K^{-1}$. On écrit de la façon la plus simple la conductance thermique de l'échantillon par :

$$K_{int} = k_{int} \frac{S}{L}, \quad (3.11)$$

où k_{int} est la conductivité thermique du matériau et s'exprime en $W.m^{-1}.K^{-1}$. S est la section de l'échantillon traversée par le flux de chaleur, et L son épaisseur. K_{int} représente le flux de chaleur permanent nécessaire pour établir une élévation de température de 1 K au sein de l'échantillon. Dans un schéma simpliste, la chaleur fournie au système traverse deux résistances thermiques : K_{int} dans l'échantillon lui-même, et K_b , la fuite vers le bain. C'est l'importance relative de ces deux résistances qui va déterminer la fraction du gradient total de température qui sera observée au sein de l'échantillon. Ce gradient est statique, il est proportionnel au flux moyen de puissance et ne dépend pas de ω .

Temps de réponse

Ce nouveau modèle est une cascade de systèmes (R,C). La réponse de l'ensemble est plus complexe à traiter, mais on peut extraire un temps pour caractériser l'homogénéisation de la température. Ce nouveau temps de réponse — τ_{int} — dépend de la diffusivité du matériau — D , en $m^2.s^{-1}$ —, de la configuration géométrique de l'échantillon (longueur L , section S), et de la façon dont lui est amenée la chaleur. L'échantillon oscille de façon homogène en température si ce temps de mise à l'équilibre interne est petit devant le temps caractéristique de l'oscillation de la chaleur, c'est-à-dire si :

$$\omega \tau_{int} \ll 1 \quad (3.12)$$

Si cette condition n'est pas respectée les températures des différentes parties de la zone de

mesure n'oscillent pas en phase. Si le thermomètre se trouve à l'opposé de la zone où la chaleur oscillante est apportée (c'est généralement le cas), l'oscillation de température mesurée sera atténuée et retardée par rapport au cas où la condition (3.12) est respectée. Il devient alors difficile de définir la température de l'échantillon, et de savoir quelle part de l'oscillation on mesure.

Résistances de contact

Le temps de réponse de l'échantillon réel caractérise plus que le temps de diffusion de la chaleur dans le matériau. Il caractérise toute la partie du dispositif située entre la source d'oscillation de puissance et le point de mesure de l'oscillation de température. Si les interfaces entre ces zones (du capteur) et l'échantillon ne permettent pas un contact satisfaisant, un retard supplémentaire s'ajoute au temps de diffusion dans l'échantillon.

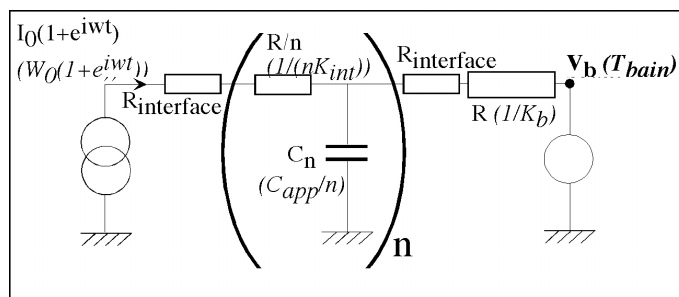


FIG. 3.10: Modèle du calorimètre AC tenant compte de la diffusivité interne de l'échantillon et des résistances de contact entre l'échantillon et le capteur, considérées comme non-réparties. La fuite thermique vers le bain est toujours considérée comme non-répartie. On a omis de représenter la puissance continue apportée pour établir la tension de polarisation du thermomètre. Une étape suivante dans le raffinement du modèle peut être la prise en compte du caractère réparti de tous les éléments. La complexité du système oblige alors à faire appel à des logiciels de calcul.

3.3.3 Réponse de l'appareil

3.3.3.1 Réponse complète de l'appareil dans le cas le plus simple

On reste ici dans le cas le plus facile à traiter, celui d'un corps de capacité calorifique C , comprenant une seule phase dans toute la zone de mesure considérée.

D'après tous les points précédemment énoncés il est préférable, pour accéder à C dans les meilleures conditions, que :

- $K_b/K_{int} \ll 1$: le gradient de température dû à la puissance moyenne traversant l'échantillon apparaisse principalement dans K_b et non dans l'échantillon ;
- $\omega\tau_{int} \ll 1$: le temps de réponse de l'échantillon est petit devant la période de la mesure ; c'est la condition énoncée en (3.12) ;
- $\omega\tau_b \gg 1$: le temps de relaxation vers le bain est grand par rapport à la période de la mesure ; c'est la condition de quasi-adiabaticité, Eq.(3.9).

La première condition est indépendante de la fréquence d'oscillation, elle doit être établie une fois pour toutes au moment du montage expérimental.

Les deux autres conditions délimitent une zone fréquentielle privilégiée de travail. On a donc intérêt à minimiser τ_{int} et à maximiser τ_b . Mais ces deux conditions sont en compétition : une grande quantité de liquide rend le système plus adiabatique, mais répond moins vite thermiquement. Il faudra donc faire un compromis au moment de la conception du dispositif expérimental.

Le calcul complet est détaillé dans [51] et [17], dans le cas d'un échantillon d'épaisseur L — le chauffage étant situé à l'abscisse 0 et le thermomètre à l'abscisse L —. On envoie à l'échantillon — capacité calorifique C , diffusivité D , section infinie pour que les effets de bord soient négligeables — une puissance de la forme $W_0(1 + \cos \omega t)$. On montre que dans des conditions proches l'optimum défini précédemment l'amplitude de l'oscillation est donnée par :

$$|\delta T_{AC}(L, t)| \approx \frac{W_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_b)^2} + (\omega\tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.13)$$

où :

$$\tau_{int} \approx \frac{L^2}{\sqrt{90}D} \quad \text{et} \quad \tau_b = \frac{C}{K_b} \quad (3.14)$$

Le $\sqrt{90}$ provient d'un développement limité dans l'équation de propagation de la chaleur, tout comme le $2/3$ dans l'équation (3.13). Le même calcul mène pour la phase de cette oscillation à :

$$\tan \phi_T = -\frac{\omega C}{K} \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_b)^2} + (\omega\tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}} \right]^{+\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

Si la fréquence est trop faible, la chaleur a le temps de relaxer vers le bain, K_b participe à la mesure et à la limite :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} |\delta T_{AC}(L, T)| = \frac{W_{AC}}{K_b} \quad (3.16)$$

Dans le même temps d'après l'équation (3.7), la phase de δT_{AC} par rapport à W_{AC} devient progressivement nulle. Pour la grandeur $|\delta T_{AC}| \omega$ cela revient à un filtre passe-haut de premier ordre.

Si la fréquence est trop grande, l'échantillon n'oscille pas de façon homogène. L'amplitude de l'oscillation mesurée au niveau du thermomètre, après traversée de l'échantillon, devient :

$$\text{Si } \omega \rightarrow \infty \quad |\delta T_{AC}(L, T)| \approx \frac{W_{AC}}{\omega^2 C \tau_{int}}, \quad \text{donc} \quad |\delta T_{AC}(L, T)| \omega^2 \approx \frac{W_{AC}}{C \tau_{int}} \quad (3.17)$$

Cela signifie que le temps caractéristique de traversée de la chaleur devient de plus en plus grand par rapport à une période, donc le retard de δT_{AC} sur W_{AC} augmente continûment. Pour la grandeur $|\delta T_{AC}| \omega$ c'est un filtre passe-bas de premier ordre.

Si les conditions pour une bonne mesure sont réunies, c'est-à-dire que :

$$\omega \tau_{int} \ll 1 \ll \omega \tau_b, \quad (3.18)$$

la grandeur $|\delta T_{AC}| \omega$ est constante, et vaut (cf Eq.(3.13)) :

$$|\delta T_{AC}| \omega = \frac{W_{AC}}{C} \quad (3.19)$$

La détermination du diagramme de Bode de $|\delta T_{AC}| \omega$, représenté sur la figure 3.11, est donc une façon de caractériser le régime de réponse du système.

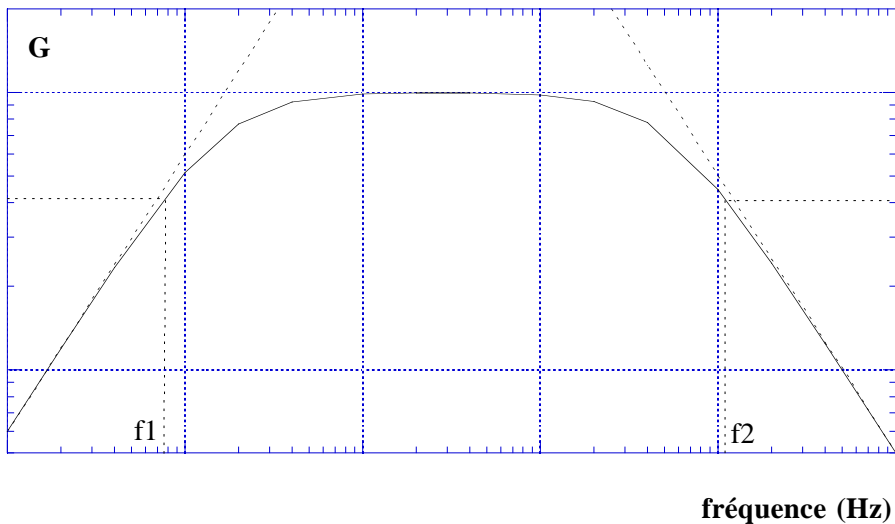


FIG. 3.11: Diagramme de Bode du produit $\delta T_{AC} \omega$. La fréquence de coupure basse $f_1 = 1/\tau_b$ est due à un défaut d'isolement à l'échelle d'une oscillation. La fréquence de coupure haute signe le temps de réponse thermique de la zone de mesure : $f_2 = 1/\tau_{int}$. La zone entre les deux constitue la gamme fréquentielle optimale de mesure, et est appelée *plateau adiabatique*.

3.3.3.2 Réponse en présence d'une transformation

Aux contraintes identifiées précédemment s'ajoutent de nouvelles lorsqu'apparaît une transformation dans la zone de mesure.

Au cours d'une transformation, la composition du système tend à chaque instant vers sa composition d'équilibre, elle-même définie par la thermodynamique du système, et qui suit donc la température.

Dans le cas de la calorimétrie AC, la composition va ainsi évoluer avec l'oscillation de température, à condition toutefois que la cinétique de la transformation lui en laisse le temps. C'est le même phénomène qui a été décrit dans le cadre de la TMDSC (paragraphe 3.2.3, et partie 3.3 dans [3]).

Puissance échangée, évolution de la transformation et changement de la température

L'équation (2.40), que l'on redonne ici, traduit la relation entre la chaleur échangée avec l'extérieur — ou l'enthalpie, à pression constante — et l'avancement ξ de la transformation :

$$dH = C_{P,\xi}.dT + \Delta_r H.d\xi \quad \text{à pression constante} \quad (3.20)$$

$$\text{soit } \frac{dH}{dt} = C_{P,\xi} \cdot \frac{dT}{dt} + \Delta_r H \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (3.21)$$

$C_{P,\xi}$ est la capacité calorifique vraie du système dont la composition est caractérisée par ξ .

$\Delta_r H$ est l'enthalpie molaire de la transformation considérée, c'est-à-dire l'enthalpie échangée pour avancer la transformation d'une mole, à température constante. Le terme $\Delta_r H \cdot \frac{d\xi}{dt}$ représente la puissance instantanée échangée pour faire évoluer la composition du système sans variation de température. Ce terme ne provoque donc pas directement une variation de température. Cependant, si on fixe la puissance fournie au système, l'apparition d'un terme $\Delta_r H \cdot \frac{d\xi}{dt}$ positif implique que le terme $C_{P,\xi} \cdot \frac{dT}{dt}$ va diminuer. La puissance disponible pour faire varier la température du système est affaiblie. On peut écrire l'équation (3.21) sous la forme :

$$\frac{dH}{dt} - \Delta_r H \cdot \frac{d\xi}{dt} = C_{P,\xi} \cdot \frac{dT}{dt} , \quad (3.22)$$

ce qui met en évidence que la puissance disponible pour faire varier la température du système, représentée par le terme de gauche, est modifiée par une transformation en cours.

Cette nouvelle mise en équation n'est pas pleinement satisfaisante, puisque la seule puissance connue de l'expérimentateur est dH/dt , celle qu'il fournit au système. On lui préférera la présentation donnée par l'équation (3.21).

Avancement et température

Puisqu'on n'est pas dans le cas d'une transformation à température fixe, l'avancement ξ est lié

à la température du système. La nature du lien entre ξ et T est très importante pour caractériser la transformation, notamment sa cinétique.

Si par exemple la transformation se fait très rapidement, on peut considérer qu'à chaque instant le système est à sa composition d'équilibre : $\xi = \xi_{eq}$. Or ξ_{eq} ne dépend que de la température du système. Dans ce cas, le plus simple :

$$\xi(t) = \xi_{eq}(t) \quad \text{et} \quad \xi_{eq} = \xi_{eq}(T) \quad \text{donc} \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3.23)$$

Le terme $\Delta_r H \cdot \frac{d\xi}{dt}$ suit donc à chaque instant dT/dt .

En revanche, si la cinétique de la transformation n'est pas suffisamment rapide pour lui permettre d'être à l'équilibre à chaque instant, ξ_{eq} représente à chaque instant une consigne que le système s'efforce d'atteindre sans y parvenir parfaitement. La grandeur ξ ne varie donc pas instantanément lorsque la température varie, mais un certain temps de réponse s'instaure. Dans ce cas on ne peut plus assimiler ξ à ξ_{eq} , ni même à $\xi(T)$. Il faut parler de $\xi(t, T(t))$, et la réponse à une variation de température peut s'écrire comme atténuée et retardée par rapport à celle qu'on aurait observée dans un cas idéal :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_{eq}}{dT} \frac{dT}{dt} \times f_{cin} \quad (3.24)$$

où f_{cin} traduit le retard et l'atténuation dus à la cinétique.

Calorimétrie AC

Dans le cas de la calorimétrie AC, la présence d'une transformation signifie qu'un nouveau terme apparaît dans l'équation de base donnée par l'équation (3.5) :

$$W_{AC}(t) = \Delta_r H \frac{d\xi}{dt} + K_b(T(t) - T_b) + C_{P,\xi} \frac{dT}{dt} \quad (3.25)$$

On note :

$$W_{AC} = W_0(1 + e^{i\omega t}),$$

$$T(t) = T_b + \Delta T_{DC} + \delta T_{AC} e^{i\omega t + i\phi_T} = T_{moy} + \delta T_{AC} e^{i\omega t + i\phi_T}, \text{ et}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_{eq}}{dT} \frac{dT}{dt} \times f_{cin,\omega} = \frac{d\xi_{eq}}{dT} \cdot i\omega \delta T_{AC} e^{-\phi_T} \cdot f_{cin,\omega}$$

On choisit d'écrire $f_{cin,\omega}$ sous la forme :

$$f_{cin,\omega} = A_{cin,\omega} - iB_{cin,\omega} \quad (3.26)$$

où $A_{cin,\omega}$ et $B_{cin,\omega}$ traduisent l'atténuation et le déphasage dus à la cinétique, le module de $f_{cin,\omega}$ étant inférieur à 1.

Dans le cas où la transformation est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant, c'est-à-dire qu'elle est très rapide à l'échelle de l'expérience, $f_{cin,\omega} = 1$. Alors on peut écrire :

$$W_0 = K_b \cdot \delta T_{AC} e^{i\phi_T} + i\omega \cdot [\Delta_r H \cdot \delta \xi_{AC} + C_{P,\xi}] \delta T_{AC} e^{i\phi_T} \quad (3.27)$$

Lors de la mesure, la transformation est perçue comme une capacité calorifique, qui s'ajoute ou se retranche — selon le signe de $\Delta_r H$ — à la capacité calorifique vraie.

Dans le cas où la cinétique de la transformation apparaît, l'expression devient plus complexe :

$$W_0 = \Delta_r H \cdot \frac{d\xi_{eq}}{dT} \cdot i\omega \delta T_{AC} e^{i\phi_T} \cdot [A_{cin}(\omega) - iB_{cin}(\omega)] + K_b \cdot \delta T_{AC} e^{i\phi_T} + i\omega C_{P,\xi} \delta T_{AC} e^{i\phi_T} \quad (3.28)$$

Cette expression conduit, si on rassemble les termes de même phase, à :

$$W_0 = \left[K_b + \Delta_r H \cdot \frac{d\xi_{eq}}{dT} B_{cin,\omega} \right] \delta T_{AC} e^{i\phi_T} + i\omega \left[C_{P,\xi} + \Delta_r H \cdot \frac{d\xi_{eq}}{dT} A_{cin,\omega} \right] \delta T_{AC} e^{i\phi_T} \quad (3.29)$$

Le terme lié à la transformation est observé comme somme de deux termes :

- un terme assimilable à une capacité calorifique : $C_{cin} = \Delta_r H \cdot A_{cin,\omega} \cdot d\xi_{eq}/dT$;
- un terme assimilable à une conductance thermique : $K_{cin} = \Delta_r H \cdot B_{cin,\omega} \cdot d\xi_{eq}/dT$.

Réponse mesurée

La réponse globale du système est donnée par la mesure de l'oscillation de température. Son amplitude et sa phase sont modifiées par la cinétique du phénomène sous-jacent. si on suppose que la diffusivité du système est infinie, on a :

$$|\delta T_{AC}| = \frac{W_0}{[(K_b + K_{cin})^2 + \omega^2(C + C_{cin})^2]^{1/2}} \quad \text{et} \quad \phi_T \approx -\frac{\pi}{2} + \frac{K_b + K_{cin}}{\omega(C + C_{cin})} \quad (3.30)$$

Les valeurs de $K_{cin,\omega}$ et $C_{cin,\omega}$ dépendent du rapport entre le temps caractéristique de la transformation — sa cinétique — et le temps de l'excitation :

- si la transformation est très rapide devant l'excitation, on est à chaque instant à l'équilibre thermodynamique à l'échelle de la mesure. Seul le terme $C_{cin,\omega}$ est non nul, et traduit la mise à l'équilibre thermodynamique du système à chaque instant ;
- si la transformation a un temps caractéristique comparable au temps de la mesure, les deux termes sont non nuls, ils traduisent le retard pris par la transformation sur l'oscillation de température, et l'atténuation de la réponse par rapport au cas précédent : le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique à chaque instant ;
- si la transformation est très lente, le retard est de plus en plus grand et l'amplitude de variation de ξ de plus en plus faible. A l'extrême la composition ne suit plus du tout l'oscillation, et $C_{cin,\omega} = K_{cin,\omega} = 0$: on ne voit alors plus la transformation.

On voit également que le retard pris par la transformation a une influence drastique sur la phase de la réponse :

- une transformation endothermique rapide crée seulement un C_{cin} , positif, ce qui diminue l'amplitude mesurée et fait diminuer sa phase ;
- une transformation endothermique lente crée un C_{cin} et un K_{cin} , positifs, ce qui diminue l'amplitude mesurée et fait augmenter ou diminuer sa phase, selon les valeurs relatives des différents paramètres.

Cette caractéristique peut permettre, par la mesure de la phase, de distinguer des situations que la simple mesure de l'amplitude ne permet pas de différencier.

Exemple : cas des aimants moléculaires

On a vu que, selon le rapport entre le temps de la transformation et celui de l'excitation, le système a plus ou moins le temps de suivre l'équilibre thermodynamique à chaque instant. Travailler à trop haute fréquence ne laisse pas le loisir à l'échantillon de se mettre à l'équilibre. En diminuant progressivement la fréquence, il répond de plus en plus, et cette réponse devient accessible, une nouvelle contribution s'ajoutant au signal oscillant.

Cette observation a été faite sur des aimants moléculaires [18], [19]. Dans ces structures, des transitions sont rendues possibles pour des valeurs précises de champ magnétique, sous forme d'effet tunnel résonant entre deux états. Une telle transition est caractérisée à chaque température par une constante de temps $\tau(T)$. On fait une expérience de calorimétrie AC à température moyenne fixe, en augmentant progressivement le champ magnétique. La transition provoque un pic au champ concerné, plus ou moins visible selon la température moyenne et la fréquence d'oscillation. L'établissement des lois qui régissent ces variations mène à l'évaluation de $\tau(T)$.

3.3.3.3 Réponse en présence d'un phénomène irréversible

Modification irréversible du matériau

Un processus tel que la réticulation d'un polymère ne revient pas en arrière lorsque la température baisse.

Par contre l'oscillation de chaleur peut moduler la variation d'avancement de la réaction, et être en partie absorbée. La réponse risque bien sûr de n'être pas linéaire. Ce processus, bien qu'irréversible, va donc avoir un impact sur le résultat de la mesure.

Il convient d'ajouter que dans un tel cas en général, un cyclage thermique révélera une signature thermique différente avant et après la transformation.

Transformation hystérétique

L'irréversibilité peut aussi se rencontrer à l'échelle d'une petite variation de température, lorsque les processus de la réaction dans le sens direct et dans le sens inverse sont différents, par exemple dans le cas de phénomènes de germination. Si on se place à la limite haute température de la transition, un faible apport d'énergie peut faire disparaître le germe de la phase "basse température". Alors l'extraction de la même quantité d'énergie ne suffit pas nécessairement à faire réapparaître le même germe. Il faut parfois extraire plus d'énergie — diminuer la température —, attendre un temps plus long. Dans certains cas la réponse du système à ce type de sollicitation est statistique, et donc hautement variable d'une expérience à l'autre. C'est le cas par exemple de la solidification des corps purs.

Si, compte tenu de l'énergie apportée par l'oscillation, les temps caractéristiques mis en jeu sont très courts devant le temps d'une oscillation, le système sera toujours à l'équilibre à l'échelle d'une oscillation, et on considèrera le phénomène comme réversible. Des différences peuvent apparaître entre différents mécanismes lorsque les temps caractéristiques sont de l'ordre de grandeur de la période d'oscillation, voire plus lents.

En présence d'un comportement dominé par des phénomènes statistiques (germination homogène), on verra apparaître une certaine non-reproductibilité entre deux expériences, d'autant plus grande que ces temps sont longs.

Si on est en régime de germination hétérogène, les germes apparaissent toujours sur les impuretés ou les défauts du matériau. Le mécanisme de leur apparition est mieux défini et reproductible. Deux mesures dans les mêmes conditions donneront donc le même résultat, mais on verra d'autant moins la transformation que son temps caractéristique limitant sera long.

Dans tous les cas la réponse est donc ici éminemment non-linéaire, et sort du cadre de ce que la calorimétrie AC permet de mesurer dans de bonnes conditions.

Traitement des informations

Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur l'approche à employer pour décrire au mieux ces réponses complexes du système.

On a vu plus haut (paragraphe 3.2.3) qu'en calorimétrie modulée certains auteurs parlent de partie réversible et irréversible du signal. Le développement de la calorimétrie AC a donné lieu à un autre type d'approche, basé sur la notion de susceptibilité générale complexe, dont il convient de dire quelques mots.

Souvent en physique, lorsque l'on étudie la réponse d'un échantillon à une sollicitation oscillante, il paraît séduisant de séparer cette réponse en deux contributions, l'une en phase et l'autre

en opposition de phase avec l'excitation. C'est le cas par exemple pour des études de susceptibilité magnétique, de caractérisation électrique ou visco-élastique d'un corps. Dans tous ces exemples, l'une des contributions est la réponse réactive du système, et l'autre sa réponse dissipative, c'est-à-dire qu'elle trahit la perte d'une partie de l'énergie d'excitation, convertie en chaleur et dissipée. Les évolutions de chaque contribution en fonction de la fréquence de l'excitation renseignent directement sur les temps caractéristiques mis en jeu.

Notre cas est particulier, puisque l'énergie d'excitation est déjà la chaleur, et qu'il n'y a pas de conversion de cette énergie sous une autre forme [21]. La distinction réactif / dissipatif a cependant une certaine pertinence. Une partie de la chaleur envoyée à ω est utilisée pour activer des degrés de liberté supplémentaires dans l'échantillon. Cette chaleur va être restituée de façon identique lors du refroidissement, donc le processus entier participe à l'oscillation de température. Si une transformation irréversible a lieu au sein de la cellule calorimétrique, le système n'est pas dans un état stationnaire. La chaleur à ω va contribuer à son avancement, mais elle ne sera pas restituée de la même façon. D'après Birge et Nagel, puisqu'un processus irréversible s'accompagne d'une augmentation d'entropie de l'univers, la puissance de l'oscillation absorbée contribue par des processus incohérents à augmenter l'entropie du système (échantillon + environnement) [4] ; le bilan sur une oscillation est nul pour l'échantillon puisque le système est stationnaire, donc l'entropie du bain a augmenté. Il y a un flux d'entropie de l'échantillon vers le bain. Il y a donc bien une perte d'énergie libre par le bain.

Bien que cette façon de voir les choses soit encore en débat, notamment dans la communauté des polymères, où l'on est en outre confronté à des systèmes hors-équilibre, les termes de *capacité calorifique dépendante de la fréquence* et de *capacité calorifique complexe*, avec une partie réelle et une capacité calorifique imaginaire, sont très répandus [25], [37].

3.3.4 Calorimétrie AC et TMDSC

(La méthode de Calorimétrie Différentielle à Balayage avec Modulation de Température a été présentée dans le paragraphe 3.2.3).

En tant que méthodes d'analyse thermique, les deux techniques ont beaucoup en commun.

La condition de diffusivité de la chaleur énoncée dans l'équation (3.17) impose les mêmes contraintes dans les deux techniques pour traduire l'homogénéité de température dans la cellule de mesure.

Les deux méthodes sont dites stationnaires, c'est-à-dire à flux moyen établi entre échantillon et bain thermique. Cela signifie que lorsqu'on fait varier brutalement la puissance envoyée à la cellule calorimétrique en Calorimétrie AC ou la température du bain en TMDSC, il faut attendre un temps long devant $\tau_b = C/K_b$ pour que la mesure soit pertinente.

De même dans les deux cas, un traitement rigoureux des données doit prendre en compte les résistances thermiques de contact et les capacités parasites. S'ajoute à cette liste dans le cas de la TMDSC l'asymétrie des deux cellules échantillon et référence.

Les différences entre les deux méthodes sont en premier lieu historiques. La calorimétrie AC a été développée en physique du solide pour tirer parti des performances de l'instrumentation en AC. Cette technique instrumentale permettait en outre de faire une mesure à température moyenne constante, chose impossible en DSC — mais possible en TMDSC —. D'autre part les techniques utilisées n'ont rien en commun avec celles de Tian et Calvet et dès l'apparition des techniques de micro-fabrication, rien ne s'est opposé à la miniaturisation des porte-échantillon [14], [46] pour étudier des échantillons de très petite taille. Le développement de la Calorimétrie AC au laboratoire a par exemple été initié par l'étude de cristaux de supra-conducteurs à haute température critique de $10 \mu g$ typiquement, c'est-à-dire de $10 \mu m$ de côté [8], [12]. En revanche la méthode de TMDSC est une adaptation de la DSC, visant à distinguer plusieurs types d'événements énergétiques survenant dans l'échantillon. Elle est adaptée aux produits sur lesquels on faisait de la DSC, et requiert les mêmes quantités.

En calorimétrie AC, l'oscillation de température est créée directement dans l'échantillon. Elle est maximale à puissance donnée si l'échantillon est bien isolé du bain, c'est-à-dire que le bain lui-même n'oscille pas. En revanche en TMDSC l'oscillation de température n'est pas produite dans l'échantillon ; c'est la température du bain qui, en oscillant, la provoque. Cela nécessite que l'échantillon ne soit pas isolé du bain à l'échelle d'une oscillation. La différence majeure entre les deux méthodes [21] concerne donc la condition de *quasi-adiabaticité*, énoncée dans l'équation (3.9). Cette condition peut être remplie en calorimétrie AC ; c'est même le cas favorable, et alors τ_b n'intervient pas dans les mesures. En revanche elle ne *doit pas* être remplie en TMDSC.

Cette dernière condition crée une autre différence, sur la gamme de fréquence autorisée pour l'oscillation. Dans le cas de la TMDSC les périodes d'oscillation sont typiquement de quelques minutes. Dans le cas de la calorimétrie AC on passe à la fraction de seconde.

Pour des informations sur les techniques utilisées en modulation, on pourra consulter [32].

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Nous allons dans ce chapitre décrire le dispositif expérimental utilisé pour cette étude. Une précédente campagne de mesures [17] avait montré la pertinence de l'approche ainsi que les facteurs limitants. Une nouvelle cellule calorimétrique a donc été conçue et réalisée au laboratoire afin d'améliorer le système, et une nouvelle instrumentation mise au point grâce aux progrès récents en matière d'électronique numérique.

4.1 *Cahier des charges*

Les contraintes sur le système de mesures sont de plusieurs ordres. Avant tout il faut naturellement cerner les caractéristiques propres au type de systèmes que l'on souhaite étudier. Il faut ensuite rajouter aux exigences ainsi définies les contraintes propres à la méthode de mesure qu'on souhaite employer.

4.1.1 *Contraintes expérimentales*

Quantité d'échantillon

Les techniques calorimétriques classiques (DSC), si elles ont montré leur intérêt pour l'étude de ce type de molécules, ont dû limiter leur champ d'investigation aux protéines disponibles en grandes quantités. Cet obstacle paraît insurmontable avec les technologies encombrantes de Tian et Calvet. C'est le premier point sur lequel un gain important doit être réalisé. L'objectif fixé est de gagner un facteur 100, c'est-à-dire de passer d'un volume utile de quelques centaines de microlitres à quelques microlitres.

Résolution requise

On a vu que les produits biologiques sont le siège de réactions faibles, s'accompagnant d'échanges de chaleur d'autant plus difficiles à détecter que le solvant aqueux a lui-même une grande chaleur spécifique, c'est-à-dire que la chaleur qu'il absorbe provoque des élévations de température

faibles et difficiles à détecter.

La résolution caractérise donc ici la plus petite variation de capacité calorifique apparente que l'on veut être à même de détecter. Prenons le cas d'une solution de $5\mu\text{L}$ d'alpha-lactalbumine dosée à $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, c'est-à-dire à $0,4\text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Si l'on considère que la variation de capacité calorifique à la dénaturation est de l'ordre de $7,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la protéine, le changement de capacité calorifique produit dans la cellule calorimétrique est donc de l'ordre de :

$$\Delta C \approx 7500\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 4,10^{-4}\text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1} \times 5\text{ }\mu\text{l} \approx 15\text{ }\mu\text{J}\cdot\text{K}^{-1}, \quad (4.1)$$

c'est-à-dire une variation relative de :

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{0,015\text{ mJ}\cdot\text{K}^{-1}}{30\text{ mJ}\cdot\text{K}^{-1}} = 5,10^{-4} \quad (4.2)$$

Pour mesurer ce changement avec une précision de 1% il faut une résolution expérimentale de $5,10^{-6}$ sur C .

D'après la relation (3.19) qui lie C et δT_{AC} sur le plateau adiabatique, une variation relative sur C se répercute dans les mêmes proportions sur δT_{AC} :

$$\frac{\delta C}{C} = -\frac{\delta(\delta T_{AC})}{\delta T_{AC}} \quad (4.3)$$

Si l'oscillation de température a une amplitude de 1 K, une variation de C de $5,10^{-6}$ en relatif entraîne donc une variation de $5,10^{-6}\text{ K}$ sur δT_{AC} . C'est cette résolution qu'il s'agit d'atteindre.

Etanchéité

Les produits biologiques sont avant tout des solutions aqueuses.

L'une des conséquences est qu'il est nécessaire de concevoir une cellule calorimétrique étanche pour pouvoir les mesurer dans de bonnes conditions. En effet, l'évaporation et la condensation d'eau mettent en jeu des énergies très importantes qui vont inmanquablement parasiter le signal calorimétrique.

Il a été vu au paragraphe précédent que l'on doit pouvoir détecter une variation de capacité calorifique de $15\text{ }\mu\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, signature de la dénaturation de l'alpha-lactalbumine dans les conditions choisies. Une variation de capacité calorifique apparente de même ampleur est générée par l'évaporation de 70 ng d'eau au cours d'une variation de 10 K.

Il est donc nécessaire d'obtenir une étanchéité aussi bonne que possible, pour que les phénomènes d'intérêt ne soient pas masqués par l'évaporation du solvant. Cette condition est très délicate à mettre en pratique, d'autant plus dans notre cas puisqu'il s'agit de contenir de façon étanche et sans bulles d'air quelques microlitres de liquide seulement.

Diffusion de la chaleur

Une autre conséquence de la présence majoritaire d'eau dans les échantillons sera leurs propriétés médiocres de diffusion de la chaleur. Un cube de 1 cm^3 de cuivre, échauffé sur une de ses faces, a un temps de réponse de 1 s environ, alors que le même cube plein d'eau a un temps de réponse de l'ordre de 600 s, si l'on ne considère que la diffusivité ! En réalité la convection intervient également dans le liquide, de façon éventuellement majoritaire selon la configuration, mais le temps de réponse reste néanmoins très grand.

En régime transitoire le temps de réponse lié à la diffusivité D , explicité dans le paragraphe 3.3.2, et par l'équation (3.14) doit être petit devant le temps caractéristique d'une oscillation (cf Eq. (3.12)), ce qui va limiter la gamme de fréquences utilisable.

Gradient thermique

En régime établi la condition pour que le gradient thermique dans la zone de mesure soit faible a été établie dans le paragraphe 3.3.2. La conductivité thermique de l'eau étant médiocre, il faudra veiller à ce que la conductance thermique de l'échantillon reste très inférieure — dans les conditions géométriques de l'expérience — à K_b .

Gamme de température

L'immense majorité des êtres vivants évolue dans des zones tempérées, à pression atmosphérique. Les phénomènes que nous allons observer se situent donc dans la gamme de température de l'eau liquide à pression atmosphérique. Le système devra permettre l'étude de composés sous une pression proche de l'atmosphérique, entre 0 et 100 °C. L'application d'une légère surpression peut permettre le cas échéant de dépasser 100 °C en restant en phase liquide, pour étudier la fin d'une transformation.

Bien sûr cette limitation va rendre impossible la mise en oeuvre de certaines études. Il existe des bactéries extrêmophiles, qui vivent près de sources sous-marines chaudes sous des pressions importantes ou dans le froid polaire, et leur étude n'a pas été retenue comme un objectif de notre projet.

Pour atteindre cette gamme de température sur la cellule calorimétrique, il faut donc être à même de réguler le bain thermique à une température un peu plus basse. En outre pour pouvoir faire des rampes de température montantes et descendantes sur la cellule de mesure, il faut disposer d'une réserve de puissance de chauffage et de refroidissement.

La plupart des contraintes définies par le cahier des charges sont résumées dans la figure 4.1.

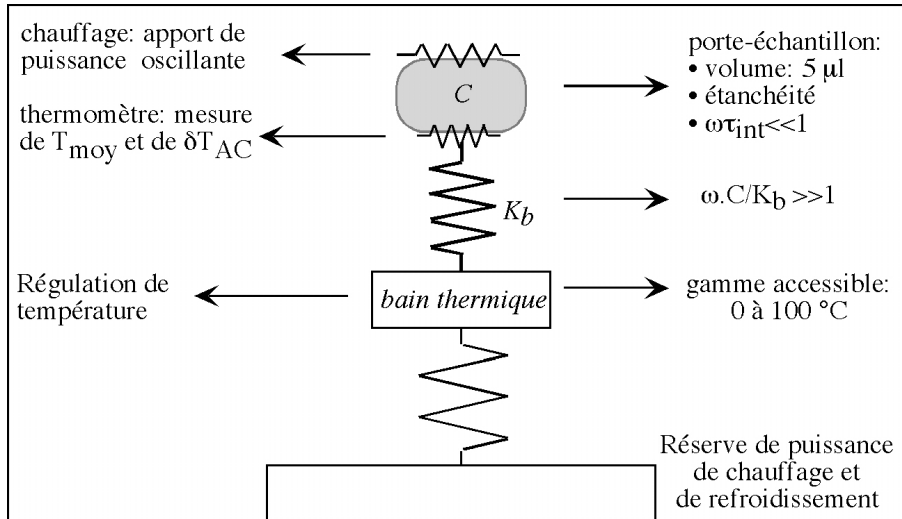


FIG. 4.1: Résumé des principales contraintes de dimensionnement du dispositif expérimental. Il faut ajouter la résolution relative requise sur la mesure : $5 \cdot 10^{-6}$. La gamme des fréquences optimales sera déterminée par la zone dans laquelle la double inégalité $\omega \tau_{int} \ll 1 \ll \omega \cdot C / K$ est vérifiée.

4.1.2 Compromis - Plateau adiabatique

Deux contraintes parmi celles énoncées ci-dessus vont déterminer la gamme de fréquence optimale pour la mesure : la contrainte de diffusivité, et celle de quasi-adiabaticité. La cellule est d'autant mieux isolée du bain que la quantité de liquide est grande ($\tau_b = C / K_b$ plus grand). En outre dans ce cas la part de l'échantillon dans la mesure totale augmente, ce qui est favorable.

En revanche le temps de réponse dû à la diffusion de la chaleur augmente, ce qui limite la fréquence maximale acceptable. La double condition (3.18) risque de ne plus pouvoir être remplie. Mais si τ_b est proportionnel à la quantité de liquide, τ_{int} est quant à lui proportionnel au carré de l'épaisseur, ce qui implique qu'un doublement de L multiplie par 4 le temps de réponse. Cet effet est donc drastique et il s'agit de travailler au minimum de L pour se réserver autant de marge que possible. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la méthode AC, et elle occasionne de nombreuses difficultés expérimentales. Cependant on remarque d'ores et déjà qu'elle est plus facile à satisfaire pour des petits échantillons, ce qui est tout à fait favorable pour les Sciences de la Vie.

Pour choisir les paramètres de l'expérience, la première étape consiste à déterminer la zone de plateau adiabatique, c'est-à-dire la gamme de fréquence dans laquelle la mesure sera optimale. L'équation (3.18) définit cette gamme par :

$$\omega \tau_{int} \ll 1 \ll \omega \tau_b \quad (4.4)$$

L'équation (3.13) donne la valeur de C aux abords du plateau, elle définit l'influence des pa-

paramètres précédents sur la valeur calculée :

$$|\delta T_{AC}(L, t)| \approx \frac{W_{AC}}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_b)^2} + (\omega \tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

Si l'on souhaite que le lien thermique vers le bain et la diffusivité interne de l'échantillon ne perturbent pas la valeur mesurée de plus que 10^{-3} , il faut choisir tous les paramètres du système de telle sorte que :

$$(\omega \tau_{int})^2 \leq 10^{-3} \quad \text{et} \quad (\omega \tau_b)^2 \geq 10^3 \quad (4.6)$$

4.1.2.1 Fréquence de coupure haute - Volume étudié

La limite la plus contraignante concerne donc le temps de réponse de l'échantillon. Elle va fixer, pour une fréquence de travail donnée, l'épaisseur maximale acceptable L_{max} . Pour une épaisseur $L=50 \mu\text{ m}$ de liquide, les relations (3.12) et (3.14) donnent :

$$\omega \tau_{int} \approx \omega \frac{L^2}{\sqrt{90D}} \leq \frac{1}{30}, \quad (4.7)$$

ce qui borne ω à :

$$\omega_{dif,50\mu m} \leq \frac{1}{30\tau_{int}} \approx 19 \text{ rad.s}^{-1}, \text{ soit } 3 \text{ Hz} \quad (4.8)$$

Une épaisseur de $50 \mu\text{ m}$ paraît un seuil en deçà duquel on peut difficilement descendre expérimentalement. Pour cette épaisseur et sur une surface arbitrairement choisie de 1 cm^2 on obtient un volume de 5 mm^3 , soit $5 \mu\text{L}$.

La capacité calorifique de ce volume assimilé à de l'eau est environ 21 mJ.K^{-1} à l'ambiante.

Il est donc nécessaire que la cellule calorimétrique soit miniaturisée, pour que sa contribution à la mesure ne dépasse pas cet ordre de grandeur. Si on voulait réaliser le porte-échantillon avec des techniques classiques on aurait immédiatement des volumes bien supérieurs au volume de l'échantillon. Or la capacité calorifique à l'ambiante de 5 mm^3 de cuivre est de 20 mJ.K^{-1} . Ce calcul d'ordre de grandeur donne une idée du degré de compacité nécessaire et de l'importance cruciale des technologies de micro-fabrication dans la réalisation d'un tel dispositif. Pour la suite du dimensionnement on va considérer que les addenda représentent 20 mJ.K^{-1} , la valeur maximale que l'on s'autorise.

4.1.2.2 Fréquence de coupure basse - Fuite vers le bain

Si on veut que le calorimètre nous permette de couvrir une décade de fréquence, il faut que la coupure basse soit au maximum à 0,3 Hz. D'après la condition (3.9) il faut donc que :

$$K_b \leq \frac{\omega_{min} C_{tot}}{30} \approx 2,5 \text{ mW.K}^{-1} \quad (4.9)$$

Cette fuite répartie sur 1 cm² est très faible. Cela signifie qu'il est très difficile de réaliser un appareillage permettant de couvrir des décades de fréquences...

En outre cela nécessitera d'être très attentif à tout l'environnement de la cellule, la moindre fuite parasite (rayonnement, ...) étant susceptible de concurrencer celle que l'on va installer.

La réalisation de cette liaison thermique entre échantillon et bain thermique va constituer une difficulté majeure lors de la conception du capteur.

4.1.2.3 Apport de puissance oscillante

Au vu des contraintes sur le volume des addenda, il est indispensable de se tourner vers les possibilités qu'offre le développement des techniques de micro-fabrication, et plus particulièrement dans le domaine des couches minces — dépôts, gravures, ... —.

Il faut *a minima* un élément d'apport de la puissance AC et un élément de mesure de la température.

La puissance W_{AC} va être apportée via une résistance électrique déposée en couche mince sur le porte-échantillon, gravée, et dans laquelle on fait circuler un courant de valeur efficace I_0 , de la forme $I_{AC} = I_0 \sqrt{2} \cos(\frac{\omega}{2}t + \frac{\phi_0}{2})$. La puissance Joule dégagée par la résistance R_{ch} est alors de la forme :

$$W_{Joule} = R_{ch} I_{AC}^2 = R_{ch} I_0^2 (1 + \cos(\omega t + \phi_0)) \quad (4.10)$$

Cette puissance calorifique est la somme d'un terme moyen et d'un terme purement sinusoïdal $W_{AC} = R_{ch} I_0^2 \exp(i(\omega t + \phi_0))$. C'est cette puissance, dégagée sous forme de chaleur dans le porte-échantillon, qui va nous permettre de faire la mesure.

Dans les conditions d'un plateau adiabatique, la puissance est liée à l'oscillation mesurée via l'équation (3.19) que l'on rappelle ici : $W_{AC} = |\delta T_{AC}| \omega C$, où $|\delta T_{AC}|$ est l'amplitude de l'oscillation.

Choisissons, pour l'estimation des performances du système, de réaliser, à 0,1 Hz, une oscillation de température d'amplitude 1 K. Cette valeur d'amplitude est la limite supérieure pour

l'observation de phénomènes qui s'étalent sur plusieurs degrés, comme on attend dans les liquides biologiques. Bien sûr, dans la mesure du possible on travaillera avec des oscillations d'amplitude moindre. On a :

$$|W_{AC}|(1\text{ K}, 0,1\text{ Hz}) \approx 1\text{ K} \cdot 2\pi \cdot 0,1\text{ Hz} \cdot 40\text{ mJK}^{-1} \approx 25\text{ mW}, \quad (4.11)$$

soit :

$$R_{ch} I_0^2 \approx 25\text{ mW}, \quad (4.12)$$

et on arrive à une série de couples (I_0, R_{ch}) .

En pratique, I_0 va être fournie par une source de courant dont la compliance doit être au moins $I_0 R_{ch}$. Les valeurs accessibles pour R_{ch} dépendent du matériau et de la géométrie choisis.

On choisit comme matériau pour la couche mince un alliage de cuivre et de nickel pour sa grande résistivité qui varie peu en température (10^{-4} par degré en relatif). Ainsi l'envoi d'un courant d'amplitude constante sera convertie en puissance calorifique de valeur efficace constante sur toute la gamme de température.

En outre cet alliage est relativement facile à mettre en oeuvre — il se dépose par pulvérisation et se grave chimiquement au chlorure ferrique —. Le dimensionnement de cette résistance tient compte :

- de la surface choisie pour la zone de chauffage (ici 1 cm^2);
- des épaisseurs possibles de la couche métallique, limitées à quelques fractions de microns sous peine de voir la couche se fendre ou se décoller sous l'effet de trop fortes contraintes internes.

4.1.2.4 Thermométrie

On a choisit, pour le dimensionnement du système, de générer une oscillation de température de 1 K d'amplitude. Il faut la mesurer avec une résolution suffisante pour être en mesure de voir les événements thermiques survenant dans la zone de mesure.

Le thermomètre occupera une surface plus petite que le chauffage de façon à éviter les effets de bord. Ainsi, on chauffera la totalité de l'échantillon mais on ne mesurera que la partie centrale. Les contraintes sur le dimensionnement pratique de R_{th} sont similaires à celles qui jouaient sur R_{ch} .

Platine

On choisit de réaliser la résistance thermométrique en couche mince de platine. Ce matériau se dépose par pulvérisation, se grave mécaniquement par plasma. Sa résistivité varie beaucoup avec la température. Une résistance fabriquée dans ce matériau a une valeur qui augmente de

$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = 0,3$ à $0,4$ % par degré environ. Moyennant un étalonnage, on peut donc par simple mesure de sa valeur connaître à tout instant sa température, donc la température de la cellule calorimétrique.

Cette résistance – qu’il nous faut dimensionner – sera polarisée par un courant continu I_{th} , et la tension à ses bornes est $V_{th} = R_{th} I_{th}$. Une oscillation de température de la cellule calorimétrique provoquera une oscillation sur R_{th} , que l’on retrouvera sur V_{th} . Dans le cas particulier du platine la résistance varie entre 0 et 100 °C comme un polynôme du second degré, selon une formule établie précisément par Callendar et Van Dusen (cf Annexe A.2).

Les couches minces, souvent moins pures et contraintes, ont des caractéristiques légèrement différentes de celles du platine massif. Pour chaque capteur fabriqué dans cette étude la couche mince subira donc un étalonnage en température entre 0 et 100 °C environ. On utilisera aussi des résistances de nickel, dont le comportement en température est similaire mais dont le coefficient est plus élevé.

Dimensionnement

Pour dimensionner le système sans s’embarrasser de calculs, on va se placer autour de 0 °C, et considérer la résistance comme variant linéairement en température, avec $R_{th}(T) \approx R_{th}(0)(1 + \alpha T_{oC})$, où $\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = 3,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. T_{oC} est la température en degrés Celsius.

Une oscillation de température δT_{AC} donne donc naissance à une oscillation de tension $\delta V_{th,AC}$ dans le thermomètre, qui vient s’ajouter à la tension (continue) de polarisation et :

$$\delta V_{th,AC} = I_{th} \delta R_{th,AC} = I_{th} \frac{dR}{dT} \delta T_{AC} = I_{th} R_{th}(0) \alpha \delta T_{AC} = \alpha V_{th} \delta T_{AC}, \quad (4.13)$$

c’est-à-dire que la variation relative de $5 \cdot 10^{-6}$ que nous voulons détecter sur l’oscillation thermique se répercute dans les mêmes proportions sur la partie oscillante de la tension :

$$\frac{\delta(\delta V_{th,AC})}{\delta V_{th,AC}} \approx \frac{\delta(\delta T_{AC})}{\delta T_{AC}} \quad (4.14)$$

Il faut donc détecter une variation relative de $5 \cdot 10^{-6}$ sur la partie oscillante de la résistance, elle-même superposée à une composante continue beaucoup plus grande.

De même que pour le chauffage les notions de compliance de source et de réalisation pratique de la résistance vont limiter le champ des valeurs possibles pour I_{th} et R_{th} .

Pour une résistance de 1 k Ω parcourue par un courant de 1 mA, on a :

- une tension de polarisation de 1 V ;
- une tension oscillante de 3,8 mV d’amplitude pour $\delta T_{AC} = 1$ K (cf Eq.(4.13)) ;
- une variation de cette amplitude de 20 nV si δT_{AC} varie de $5 \cdot 10^{-6}$ K ;

Naturellement ces valeurs évoluent si l'on change la puissance d'excitation ou la tension de polarisation du thermomètre.

4.1.2.5 Dimensionnement du dispositif

En résumé, les conditions retenues sont les suivantes :

- Volume d'échantillon : $5 \mu\text{L} : 50 \mu\text{m} \times 1 \text{cm}^2$. La surface peut tout à fait être modifiée pour diminuer ce volume.
- Capacité calorifique de l'échantillon : 20mJ.K^{-1}
- Capacité calorifique maximale acceptable pour les addenda : 20mJ.K^{-1}
- Fuite thermique vers le bain : $2,5 \text{mW.K}^{-1}$
- Gamme de fréquence optimale : 0,3 à 3 Hz
- Gamme minimale de température : 0 à 110 °C

Si l'on parvient à diminuer l'épaisseur de l'échantillon de 50 à 25 μm , la gamme optimale de fréquence devient [0.6-12 Hz]. Mais si la capacité calorifique de l'échantillon se trouve réduite de moitié, celle des addenda est conservée, ce qui provoque une perte de résolution.

Une fois dimensionnées les résistances du chauffage et du thermomètre, les deux problèmes de conception majeurs demeurent :

- la configuration de la cellule : $5 \mu\text{L}$ sur environ 1cm^2 de surface avec une épaisseur très faible ($50 \mu\text{m}$) et constante ;
- la fuite thermique très faible entre la zone de mesure et le bain thermique.

Le premier point – la forte dissymétrie de la zone de mesure – va provoquer un problème de remplissage (bulles ?), de vidange, voire de nettoyage, et un obstacle pratique à la réalisation si l'on décide de bâtir la cellule d'une seule pièce. Il a donc été décidé de réaliser deux demi-cellules indépendantes, l'une portant le chauffage et l'autre le thermomètre. Ces deux pièces seront mises en regard à $50 \mu\text{m}$ l'une de l'autre, séparées par un joint annulaire de même épaisseur pour garantir l'étanchéité de l'ensemble.

Le problème de nettoyage, crucial en biologie et problématique dans certains appareils du commerce, est ainsi résolu puisque le système est démontable.

Le remplissage nécessitera un dispositif spécifique pour aligner les pièces, les mettre en position et fermer de façon étanche l'ensemble.

Le second point – l’isolation quasi-totale à instaurer entre l’échantillon et le bain – a été plus difficile à surmonter. Plusieurs solutions ont été testées, qui vont être présentées ici.

Lors de l’étude précédemment effectuée au laboratoire [17] un premier prototype de micro-calorimètre AC a été conçu et réalisé pour travailler avec ce cahier des charges, sur des liquides organiques – comme le cyclohexane –, dont la diffusivité est faible mais dans lesquels aucun effet particulier de fréquence n’était anticipé.

Cette étude a été menée, avec la mise en oeuvre de solutions technologiques originales pour la fuite thermique, et la mise au point d’une chaîne de mesure très bas-bruit travaillant à basse fréquence, 1 Hz typiquement. Ce dispositif a démontré la faisabilité et l’intérêt de l’étude, et a permis de cerner mieux les performances potentielles et les points qui les limitent. Ces mesures ont aussi permis de vérifier que les mesures de calorimétrie AC pouvaient donner des résultats différents d’autres méthodes calorimétriques, suggérant l’intérêt de réaliser des mesures à différentes fréquences.

Il est donc intéressant ici de décrire brièvement cette cellule, dite "*à plots*", avant d’aborder la conception du nouveau dispositif, dit "*à membrane suspendue*", conçu plus spécifiquement pour autoriser ces mesures à différentes fréquences.

4.2 Conception du capteur

4.2.1 Dispositif préliminaire à plots

La solution retenue pour la première cellule se base sur un système de plots, ou pilotis, qui jouent le rôle de ponts thermiques entre la zone de mesure et l’extérieur. Une demi-cellule est donc constituée d’une pièce de cuivre très plane et polie, sur laquelle est déposée un polymère, gravé en plots sur la zone de mesure, en couche uniforme ailleurs.

Cette couche est ensuite recouverte d’un mince feuillard de kapton sur lequel on vient déposer et graver le métal qui constituera soit le chauffage soit le thermomètre.

Les plots jouent donc un double rôle de soutien mécanique et de filtres thermiques. On vient faire le vide entre les pilotis pendant le remplissage et la mesure, pour assurer le maintien de la membrane et empêcher une fuite thermique parasite par le gaz.

Une telle zone de 1 cm^2 , constituée de plots de $15\ \mu\text{m}$ de diamètre et de hauteur, séparés par $150\ \mu\text{m}$ de vide, produit une fuite d’environ 10 mW.K^{-1} . Il est difficile de construire des plots plus fins qui ne s’effondrent pas sur eux-mêmes. D’autre part des plots plus espacés risquent de

ne plus assurer le soutien mécanique de la membrane.

La relative fragilité en compression des plots empêche l'application d'une pression trop importante pour la fermeture. Le joint d'étanchéité doit donc être constitué d'un matériau mou, polymère par exemple, qui ne subisse aucune anomalie thermique dans la gamme de température utilisée.

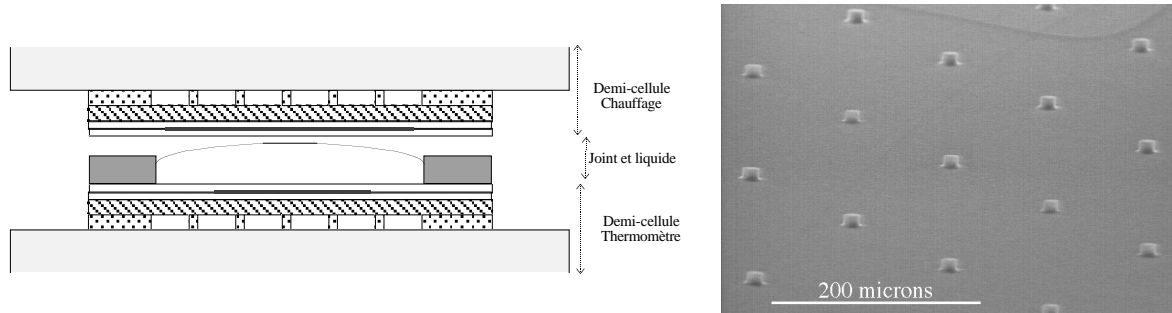


FIG. 4.2: A gauche : schéma de principe de la cellule à plots. Les proportions ne sont pas respectées. On a réalisé la fuite thermique en gravant des plots dans une couche de polymère. A droite : photos MEB des plots.

4.2.2 Capteur à membrane suspendue

La fuite thermique des plots est importante, et il est difficile, on l'a dit, de la réduire sans fragiliser trop la cellule. Une solution technologique totalement différente est donc envisagée pour réaliser la fuite.

4.2.2.1 Configuration

Une façon d'isoler artificiellement un objet de son environnement est de le fixer au centre d'une poutre dont les deux extrémités sont à la même température. Une puissance dissipée en ce point va certes élever sa température, mais le gradient thermique sera localement nul, ce qui signifie que la fuite thermique est très petite en cet endroit (virtuellement nulle). Cette configuration, représentée sur la figure 4.3, est utilisée dans certains calorimètres. On trouve une situation équivalente sur la zone centrale d'une membrane suspendue. Sur ce principe des dispositifs d'étude des cristaux supraconducteurs [46] avaient déjà été conçus et réalisés.

Pour fixer un ordre de grandeur, on estime la conductance thermique, le long d'une membrane d'inox d'épaisseur $e=10\ \mu\text{m}$ entre les diamètres $d_{int}=6\ \text{mm}$ et $d_{ext}=15\ \text{mm}$ à :

$$K \approx \frac{2\pi e k_{inox}}{\ln(d_{ext}/d_{int})} = 1\ \text{mW.K}^{-1} \quad (4.15)$$

4.2.2.2 *Contraintes - Configuration du dispositif*

La difficulté supplémentaire réside ici dans le fait que l'on travaille avec des liquides. Il faudrait donc, non plus une membrane, mais deux, tendues sur des rondelles de cuivre. L'une porte la résistance de chauffage, l'autre le thermomètre, et l'on viendra les mettre en regard comme les pièces de cuivre du dispositif précédent.

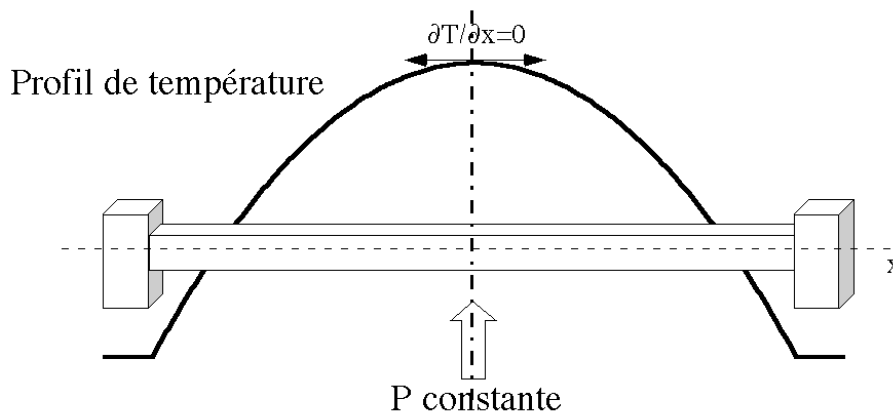


FIG. 4.3: Configuration thermique d'une membrane suspendue, et profil en température. Si une puissance est apportée au milieu de la poutre le gradient thermique y est localement nul.

Il faudra veiller à ce que l'échantillon, qui n'est pas ponctuel mais occupe une certaine surface dans la zone centrale de la membrane, ne subisse pas de gradient thermique trop grand. L'ordre de grandeur de la conductance thermique calculé ci-dessus nous indique qu'on est en passe de régler la question des fuites thermiques entre échantillon et bain. En revanche on génère un problème de contrôle de l'épaisseur de liquide. En effet on ne peut raisonnablement espérer qu'une membrane de plusieurs centimètres de diamètre et de quelques dizaines de microns d'épaisseur, même tendue, ait une flèche inférieure à $50 \mu\text{m}$. Or c'est l'épaisseur de liquide qu'il nous faut maintenir.

La seule situation dans laquelle on connaît la position d'une membrane précisément est le cas où celle-ci est plaquée par une force de pression sur une surface proche. Dans le dispositif précédent on faisait le vide pour assurer le plaquage de la feuille de kapton sur les plots et assurer un volume disponible maximal pour le liquide. Ici il ne saurait être question de réintroduire une telle configuration, puisque le contact engendrerait une conductivité thermique comme celle des plots. on peut se servir non pas d'une dépression mais d'une surpression pour pousser les membranes des deux demi-cellules en avant, l'une contre l'autre. Cette configuration nécessite l'introduction entre les deux demi-cellules d'une cale d'épaisseur, qui maintiendra la hauteur de liquide voulue. Cette cale doit être répartie sur toute la surface de mesure, mais doit prendre le

moins de place possible au liquide ; il faut donc réaliser un genre de grillage.

Avec un tel dispositif, il suffit d'une surpression relativement faible — une fraction de pression atmosphérique — pour créer sur la membrane une flèche de plusieurs centaines de microns. Cette surpression sera réalisée avec de l'azote.

Pour que le gaz utilisé pour mettre les membranes en position ne crée pas de fuite thermique indésirable, on prendra soin que l'espace entre la membrane et le dos du porte-échantillon soit d'au moins 5 mm, ce qui conduit à environ $0,5 \text{ mW.K}^{-1}$ pour une surface d'échange de 1 cm^2 .

L'étanchéité sera assurée loin de la zone de mesure, par un joint torique classique (Viton) écrasé sur une des demi-cellules par une rondelle de cuivre.

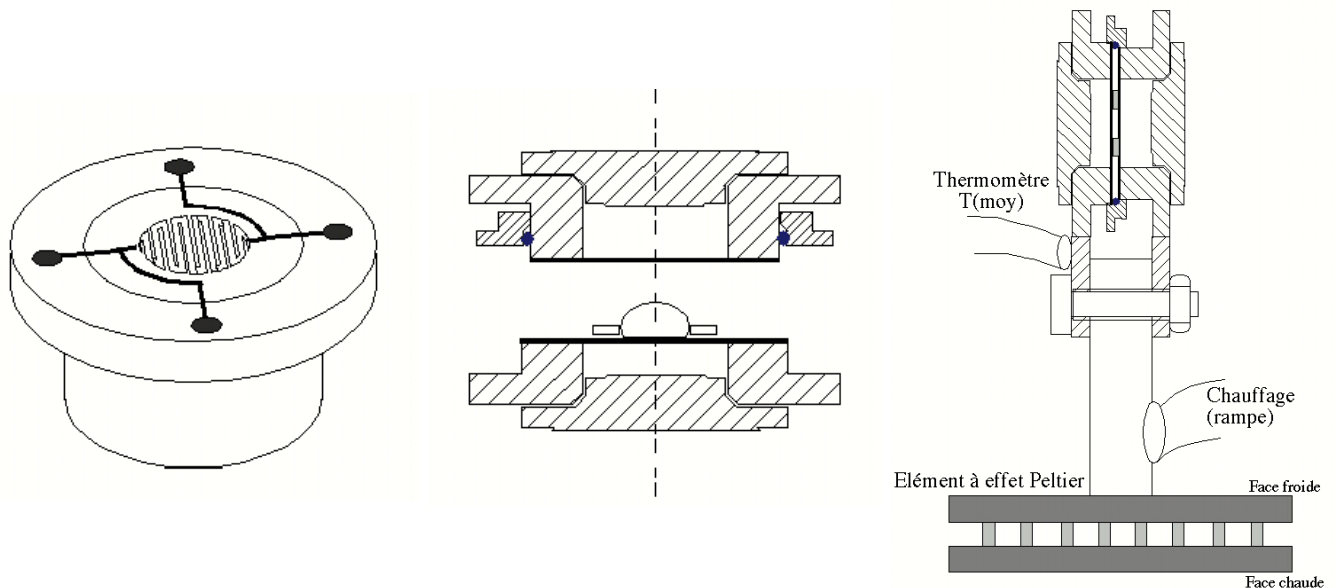


FIG. 4.4: Vues de la cellule à membrane suspendue.

A gauche : une demi-cellule. La lithographie est réalisée sur une membrane de polymère ou d'inox qui est ensuite collée sous tension sur le support de cuivre.

Au centre : vue en coupe des deux demi-cellules placées en regard. Une goutte de liquide est placée au centre, dans une rondelle chargée de fixer l'épaisseur lors de la fermeture. L'étanchéité est assurée sur l'extérieur du système par une rondelle de cuivre serrant un joint torique, ici en position haute et qu'on descend une fois les deux parties mises en place.

A droite : le dispositif de régulation de la température moyenne.

4.2.2.3 Ordres de grandeur des addenda

Les addenda ont été définis comme comprenant toute portion du porte-échantillon qui participe à la mesure au même titre que l'échantillon lui-même. Le volume d'échantillon de $5 \mu\text{L}$ est réparti sur 1 cm^2 . On va donc calculer la contribution du porte-échantillon sur 1 cm^2 .

Le porte-échantillon se compose de deux membranes suspendues, constituées de $12,5 \mu\text{m}$ d'inox ou de $25 \mu\text{m}$ de polymère. Sur chaque membrane — si elle est en polymère — est lithographiée une couche mince métallique de $0,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur typiquement, recouverte d'une couche de protection de $5 \mu\text{m}$ de polymère. Si la membrane est en inox une couche de $5 \mu\text{m}$ de polymère est déposée sur la membrane avant de réaliser le dépôt métallique, afin d'en garantir son isolation électrique.

La capacité calorifique de 1 cm^2 de la membrane peut être calculée à partir des valeurs de chaleur spécifique massique des différents constituants, donnée dans l'annexe A.1. La lithographie est assimilée à une couche de cuivre de $0,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

$$C(\text{membrane, inox}) \approx 12,5 \mu\text{m} \times 1 \text{ cm}^2 \times 0,44 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 7,9 \text{ g.cm}^{-3} = 4,3 \text{ mJ.K}^{-1}$$

$$C(\text{membrane, polym.}) \approx 25 \mu\text{m} \times 1 \text{ cm}^2 \times 1,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 1,5 \text{ g.cm}^{-3} = 4 \text{ mJ.K}^{-1}$$

$$C(\text{protection, polym.}) \approx 5 \mu\text{m} \times 1 \text{ cm}^2 \times 1,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 1,5 \text{ g.cm}^{-3} = 0,8 \text{ mJ.K}^{-1}$$

$$C(\text{lithographie}) \approx 0,1 \mu\text{m} \times 1 \text{ cm}^2 \times 0,4 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 9 \text{ g.cm}^{-3} = 0,04 \text{ mJ.K}^{-1}$$

Dans le cas d'un dispositif composé de deux membranes d'inox, la capacité calorifique totale des addenda se monte à 12 mJ.K^{-1} , et dans le cas d'un dispositif composé de deux membranes de polymère on a 10 mJ.K^{-1} .

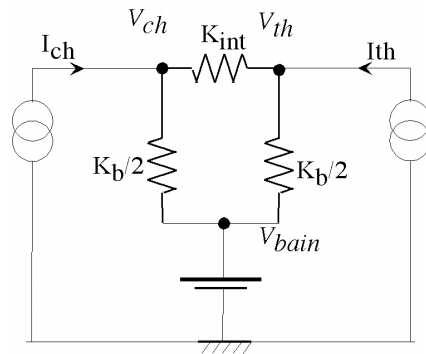
Ces valeurs sont tout à fait satisfaisantes, puisqu'on souhaitait que les addenda aient une contribution inférieure à 20 mJ.K^{-1} . Or dans le cas d'une solution aqueuse, un volume de $5 \mu\text{l}$ a une capacité calorifique de 21 mJ.K^{-1} environ à l'ambiante.

4.2.2.4 Homogénéité de température dans l'échantillon

Homogénéité dans l'épaisseur

Le système peut être modélisé en statique de façon simpliste comme représenté sur la figure 4.5. Réaliser une cartographie précise des gradients de température dans le système est relativement complexe, les deux principaux obstacles étant :

- la fuite thermique vers le bain, non pas ponctuelle mais répartie le long des membranes ;
- les puissances dissipées dans le chauffage et le thermomètre, réparties sur une partie des membranes, et ne concernant pas les mêmes surfaces de ces membranes — 1 cm^2 et $0,4 \text{ cm}^2$ respectivement ;
- certains paramètres sont mal connus, notamment les résistances thermiques d'interface et la fuite thermique due au rayonnement.



Analogie électrique-thermique:
différence de potentiel ----- différence de température
conductance électrique ----- conductance thermique
débit de charges: ----- débit d'énergie:
courant I ----- puissance calorifique W

$$\Delta T_{DC} = T_{ch,moy} - T_{th,moy}$$

$$\Delta W_{moy} = W_{AC,eff} - W_{th}$$

$$\Delta T_{DC} = \frac{2 \cdot \Delta W_{moy}}{K_b + 4 \cdot K_{int}}$$

FIG. 4.5: Modèle statique simplifié de la cellule calorimétrique. On suppose ici que le chauffage, le thermomètre et le bain sont ponctuels. En réalité les fuites sont réparties entre les différentes zones. On considère en outre uniquement la zone où sont dissipées à la fois puissance excitatrice et puissance thermométrique. Les puissances considérées sont efficaces et surfaciques. On néglige la puissance dissipée par le chauffage hors de la zone de mesure.

Ce modèle très simple n'autorise certes pas la description précise du système, mais permet d'obtenir un ordre de grandeur du gradient de température au sein de l'échantillon.

Le problème se complique singulièrement lorsqu'on souhaite modéliser le comportement dynamique de l'ensemble du système. On doit alors introduire les capacités calorifiques de l'échantillon et de la membrane, elles aussi réparties, et la source de puissance oscillante.

Homogénéité sur la surface

Par conception du capteur, les gradients de température sont nuls au centre de la membrane (cf paragraphe 4.2.2), mais on les retrouve dès que l'on s'éloigne du centre. La zone de mesure, qui n'est pas ponctuelle, n'est donc pas parfaitement homogène en température, mais un gradient de l'ordre du dixième de degré au maximum peut exister.

4.2.3 Régulation de la température moyenne

La température moyenne de la cellule est régulée en aval de K_b , c'est-à-dire au niveau du bain thermique, par le dispositif représenté à droite de la figure 4.4. Elle requiert trois éléments : une source chaude, une source froide et un élément de mesure de température.

Un composant à Effet Peltier joue le rôle de la source froide, régulée à une température réglable entre -25 °C et $+40\text{ °C}$. La puissance de refroidissement disponible diminue à mesure que la température d'utilisation baisse.

L'extrême souplesse et la facilité d'utilisation de ce type de système allège le dispositif expérimental, et permet de travailler dans une gamme de température de -15 °C à $+120\text{ °C}$ environ dans la cellule proprement dite.

La source chaude est une résistance alimentée par un courant variable.

Une résistance de platine très stable de $1\text{ k}\Omega$ ou $10\text{ k}\Omega$ est collée sur le socle du porte-échantillon, et montée en quatre fils. La mesure de sa valeur grâce à un voltmètre de très grande stabilité permet de calculer de façon très précise sa température.

Au cours d'une expérience la température de la source froide est fixée. Le composant à effet Peltier possède son propre système de régulation. Un PID géré informatiquement commande le courant à envoyer dans la résistance de chauffage. Chaque seconde une mesure de température est faite et une valeur de courant est calculée. Ce montage de régulation fonctionne indépendamment du reste du dispositif, et est identique dans les deux dispositifs de mesure — capteur à plots et capteur à membranes —.

La puissance fournie sert à réguler l'ensemble du dispositif situé en amont du thermomètre, et à établir l'écart de température entre cette zone et la source froide. La zone de mesure ne constitue qu'une toute petite partie de la capacité calorifique totale dont le PID maintient la température constante.

Ce système permet de réaliser des rampes de vitesses très variables, de $\pm 0,01\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$ à $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$ au moins, entre -5 et $+100\text{ }^\circ\text{C}$.

La rampe montante la plus rapide qu'on puisse réaliser est celle pour laquelle on envoie la puissance maximale disponible dans la source chaude. La rampe descendante la plus rapide est celle pour laquelle on n'envoie aucune puissance dans la source chaude. C'est alors la puissance froide fournie par l'élément Peltier qui va définir la vitesse de descente.

Il est important de connaître la température réelle au niveau de l'échantillon. Lors de la mesure du signal calorimétrique, la tension aux bornes du thermomètre est donc systématiquement moyennée, en parallèle de la chaîne comprenant filtre et pré-amplificateur, ce qui donne accès à la valeur moyenne de la résistance thermométrique, donc à la température moyenne de l'échantillon.

4.3 Instrumentation

L'objectif à l'origine de la conception de ce nouveau calorimètre est de réaliser des mesures dans une gamme de fréquences aussi large que possible, afin d'appréhender la cinétique de certaines transformations. Le capteur a été imaginé pour satisfaire ces contraintes, qui s'ajoutent aux impératifs de petites quantités d'échantillon et de grande résolution de la mesure.

De même que le capteur, la chaîne de mesure a donc considérablement évolué entre les deux campagnes de mesure. La première étude a vu la réalisation d'une chaîne de mesure entièrement analogique. Puis, pour adapter au mieux le système aux contraintes propres au travail à basse fréquence une partie du traitement des données a été numérisé.

L'ensemble du dispositif expérimental se trouve dans une salle climatisée dont la température ne fluctue pas plus de 1 °C. Les appareils de mesure sont positionnés dans une enceinte thermostatée, à mieux que 50 m°C près. En effet les variations qu'on cherche à détecter sont très faibles, de l'ordre de 10^{-6} en relatif — 1ppm —. Aucun des appareils du commerce que nous allons utiliser ici n'a une dérive inférieure à 1 ppm/°C. Cette dépendance en température de l'instrumentation n'a pas été testée dans le cas du dispositif numérique. On a gardé *a priori* l'enceinte thermostatée.

4.3.1 Dispositif préliminaire - Chaîne de mesure analogique

L'instrumentation se compose de deux parties : celle qui fournit la puissance oscillante et celle qui mesure la réponse. Un synoptique du montage est donné dans la figure 4.8. L'idéal dans les mesures AC est d'utiliser une même source de fréquence pour ces deux systèmes. Cette source est ici la référence de fréquence d'une détection synchrone, réglée à $\omega/2$.

La référence de fréquence — tension — est convertie en courant et envoyée dans la résistance de chauffage en couche mince. Il est plus aisé d'alimenter une résistance en courant qu'en tension lorsque l'on souhaite connaître la puissance qu'elle dissipe. En effet une tension fixée à la sortie de la source se répartit entre la résistance et le câblage — amenées de tension, ... —. Le courant fixé en sortie, lui, même s'il occasionne des chutes de tension dans le câblage, est bien celui qui parcourt la résistance.

La résistance thermométrique est alimentée en courant continu par une source réglable de très faible bruit à basse fréquence. Cette source est un élément crucial du dispositif, puisque le bruit du courant de polarisation va se reporter directement sur la tension thermométrique, donc sur la capacité calorifique apparente. Ce générateur de courant a lui aussi été réalisé au sein du laboratoire, spécialement pour cette application. En effet de telles performances en matière de bruit à basse fréquence, représentées sur la figure 4.7, sont impossibles à atteindre avec les appareils du commerce.

Si l'amplitude de l'oscillation de température est de 1 K — c'est la valeur que nous avons choisie dans le paragraphe 4.1.2 pour le dimensionnement —, la tension aux bornes du ther-

momètre est donc constituée de la superposition d'un terme continu (1 V dans les conditions énoncées lors du dimensionnement du thermomètre) et d'une très petite oscillation (3,8 mV), qui constitue la partie utile du signal et sur laquelle on veut détecter des variations très faibles (20 nV). La mesure directe de ce signal est donc très délicate.

Il apparaît judicieux de tenter d'éliminer la partie continue, inutile pour la mesure de C . Le signal restant, qui ne fait plus que 3,8 mV d'amplitude, peut alors être amplifié de plusieurs ordres de grandeur, ce qui était impossible lorsque la tension de départ était de 1 V.

Le filtrage et l'amplification sont des étapes très délicates. Travaillant sur des signaux de basse fréquence, il faut pouvoir éliminer la partie continue (filtrage passe-bas) sans modifier le signal utile.

L'appareil adéquat a été spécialement conçu et fabriqué par le service électronique du laboratoire, pour avoir un bruit minimal dans la gamme de fréquence qui nous intéresse. La courbe des performances du système filtre + pré-amplificateur est représentée sur la figure 4.6.

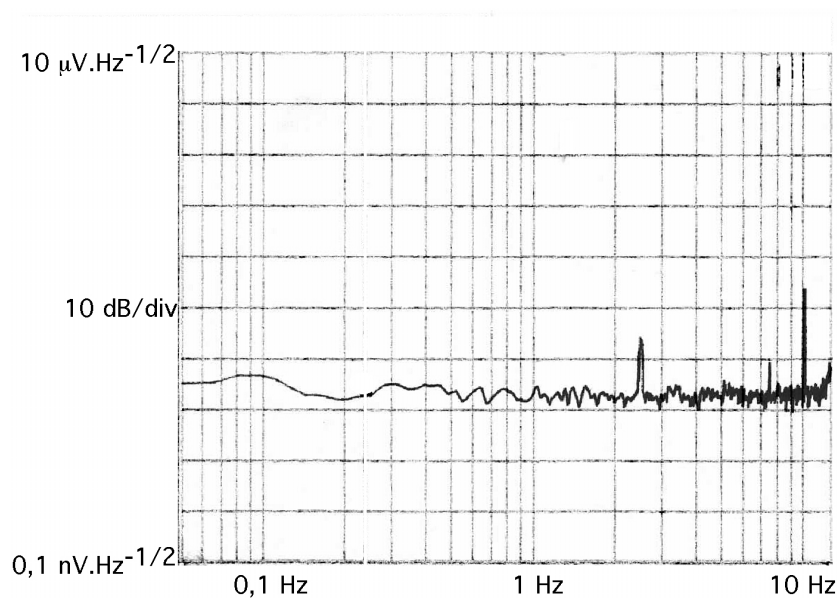


FIG. 4.6: Performances du système filtre + pré-amplificateur en fonction de la fréquence.

En entrée du filtre est placée une résistance de charge peu bruitée de 750Ω , dans laquelle aucun courant n'est débité. Un analyseur de spectre traite la tension de sortie du pré-amplificateur. Le bruit est donné en V/\sqrt{Hz} ramenés à l'entrée du pré-amplificateur, c'est-à-dire aux bornes de la résistance.

Une fois filtré et amplifié le signal est envoyé à une détection synchrone qui détermine son amplitude et sa phase.

Ce dispositif de mesure présente de nombreux avantages, le plus important sans doute étant sa souplesse d'utilisation, puisque la détection synchrone a une gamme de fonctionnement en fréquence très large et que toutes les sources ont des paramètres réglables. L'ensemble est donc parfaitement adapté à un travail d'approche, lorsque les paramètres importants de la mesure restent à déterminer.

Mais les filtres d'entrée des détections synchrones fonctionnent mal aux très basses fréquences — au-dessous de 1 Hz —. En effet les capacités requises deviennent de plus en plus volumineuses pour filtrer le continu sans affecter le signal basse fréquence.

En outre les performances de l'électronique se dégradent lorsque la fréquence d'utilisation baisse. Ce phénomène, dit "bruit en $1/f$ ", est causé entre autres par l'existence dans la plage des très basses fréquences de vibrations mécaniques, de variations thermiques — courants d'air, effets thermo-électriques —, qui viennent perturber le fonctionnement des composants ou ajouter des signaux parasites.

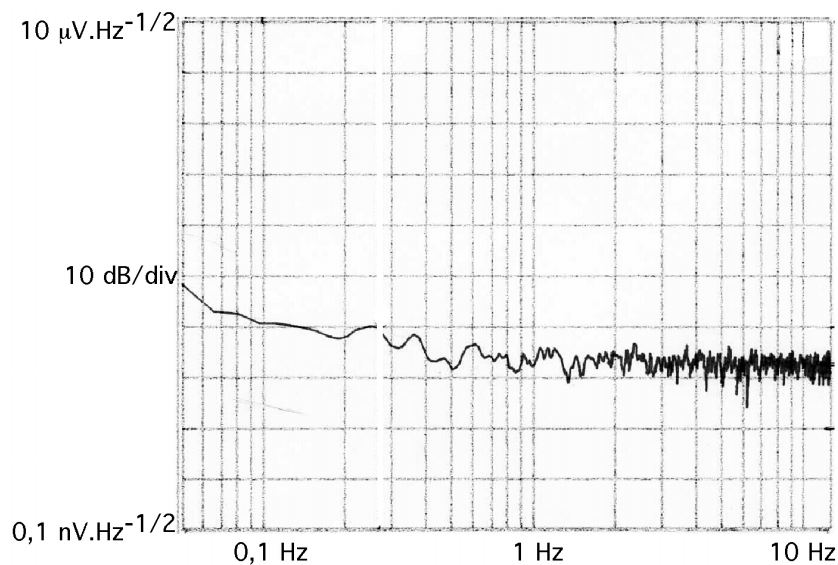


FIG. 4.7: Bruit de la source de courant continu pour la polarisation du thermomètre en fonction de la fréquence, mesurée avec le système filtre + pré-amplificateur.

Le montage comprend une résistance de charge peu bruitée de 750 Ω , dans laquelle un courant continu de 10 mA est débité. La tension résultante est envoyée dans le système de filtre + pré-amplificateur, puis à un analyseur de spectre. Le bruit est donné en $V.\sqrt{Hz}^{-1}$ ramenés à l'entrée du pré-amplificateur, c'est-à-dire aux bornes de la résistance. Ce test requiert la caractérisation préalable du filtre et du pré-amplificateur. Le bruit mesuré caractérise l'ensemble de la chaîne.

Une fois l'étude de faisabilité menée à terme, il faut donc concevoir une chaîne de mesure mieux adaptée à ces ordres de grandeur, dont les performances seront meilleures dans la gamme que l'on peut à présent définir. L'arrivée sur le marché, pendant cette étude, de composants de conversion analogique-numérique et numérique-analogique rapide et de grande résolution, puis de chaînes de traitement de signal entièrement numériques a permis des avancées significatives dans ce domaine.

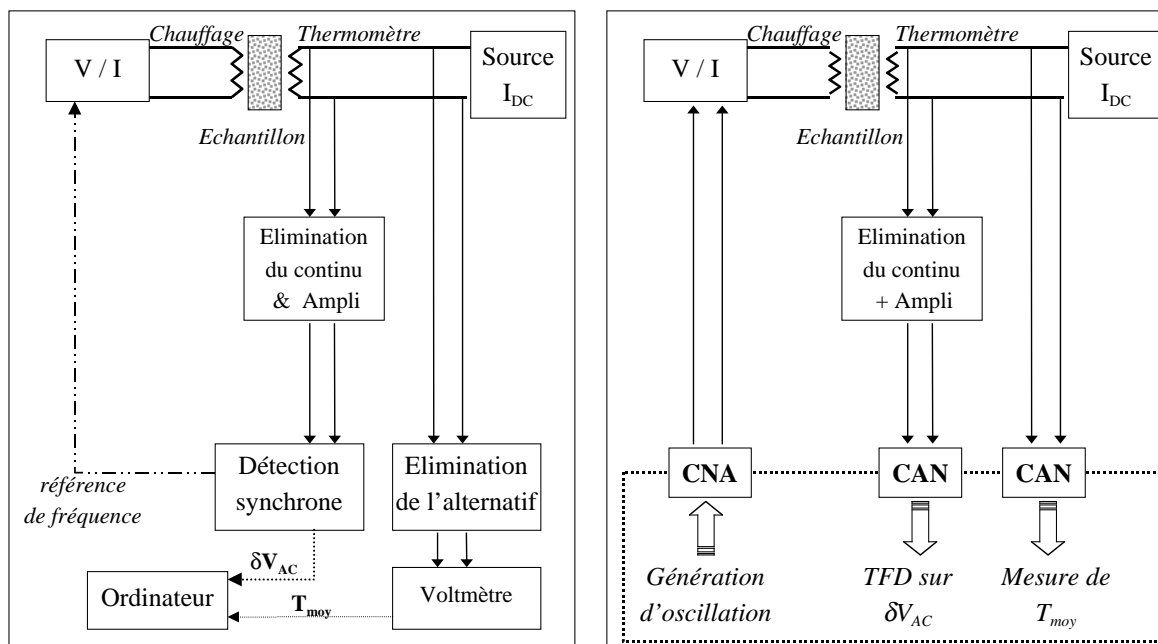


FIG. 4.8: A gauche, le synoptique du dispositif analogique, avec détection synchrone, utilisé dans le projet de cellule avec plots.

A droite, le synoptique de la chaîne numérique.

L'échantillon est représenté en grisé, entre la résistance de chauffage et la résistance thermométrique. On n'a pas représenté le système indépendant de régulation de la température du bain thermique.

4.3.2 Nouveau dispositif - Chaîne de mesure numérique

Ce nouveau système de gestion de l'expérience veut tirer parti des avantages du numérique à basse fréquence, et des progrès considérables réalisés ces dernières années par les convertisseurs haute résolution. Le principe de fonctionnement reste le même que précédemment, mais une partie des tâches est accomplie par l'ordinateur. La communication de ce centre de calcul vers le dispositif est assuré dans un sens par des convertisseurs numérique-analogique, et du dispositif vers l'ordinateur par des convertisseurs analogique-numérique.

L'oscillation d'excitation est générée numériquement par l'ordinateur, puis convertie en tension par un convertisseur numérique-analogique (CNA). Un convertisseur tension-courant sert ensuite à alimenter la résistance de chauffage.

Plutôt qu'un CNA on utilise une carte de 64 CNA montés en parallèle. Ce montage nous permet d'obtenir une tension résultante dont la valeur est la moyenne des 64 valeurs mesurées. Ce dispositif ne réduit pas le bruit si celui-ci est identique pour toutes les voies. Dans notre cas le bruit de la conversion est aléatoire, et se trouve ainsi divisé par $\sqrt{64} = 8$ par cette mise en parallèle. Pour plus de détails on consultera l'annexe A.5.3.

La polarisation de la résistance thermométrique se fait via la source de courant continu

réglable et de très bas bruit utilisée avec le système précédent, et réalisée au laboratoire.

La température moyenne est calculée après une conversion directe de la tension thermométrique en numérique, via l'un des six convertisseurs analogique-numérique. La température peut ensuite être calculée à partir de la moyenne des acquisitions sur une minute. On peut aussi calculer le spectre fréquentiel du signal, par TFD, car le terme à fréquence nulle représente la valeur moyenne sur l'intervalle d'acquisition (cf paragraphe A.4.7). Ce procédé rallonge le temps de calcul, mais réduit significativement le bruit sur la température moyenne calculée.

On a vu que le signal oscillant à détecter est très faible, et superposé à la tension de polarisation. Pour détecter 20 nV sur un signal brut de 1 V, il faudrait disposer d'un convertisseur fiable et stable à mieux que 25 bits et suffisamment rapide. Les convertisseurs du commerce ont à ce jour une stabilité très insuffisante pour réaliser des mesures sur des temps longs. Ils présentent en outre des dérives thermiques importantes.

Il est donc préférable de conserver le premier étage du dispositif précédent, où le pré-amplificateur réalisé au laboratoire et cité précédemment, placé au plus près de la mesure, filtre le continu avant d'amplifier le signal oscillant.

Ensuite seulement, le signal est échantillonné, numérisé via un convertisseur analogique-numérique, et traité.

La tension aux bornes de la résistance de chauffage est elle aussi mesurée, numérisée et traitée par Transformée de Fourier Discrète. Cette opération sert à connaître exactement la puissance excitatrice, tant en amplitude qu'en phase.

Dans le système analogique de l'étude préliminaire les parties génération et mesure sont synchronisées. De même, on utilise ici la même horloge pour cadencer l'ensemble de la chaîne. A partir d'une fréquence source f_{source} et de ses sous-multiples, on va cadencer le rythme de conversion des convertisseurs N-A et A-N, ainsi que les communications entre ces éléments et l'ordinateur.

Sur la partie droite de la figure 4.8 qui schématise l'ensemble, on n'a pas représenté cette référence de fréquence commune à tous les convertisseurs.

L'ensemble du montage numérique est centré autour d'une carte d'interfaçage, fabriquée par National Instruments et gérée par le logiciel LabView, par laquelle transitent tous les signaux.

4.3.2.1 Fonctionnement du DAC

La fréquence de cadencage $f_{source,DAC}$ est la fréquence d'une opération élémentaire du DAC. Il faut 72 coups d'horloge pour lire la valeur numérique envoyée par l'ordinateur et opérer sa conversion en valeur analogique. La fréquence de renouvellement de la tension en sortie du DAC est donc limitée à $f_{source,DAC}/72$.

Les données numériques seront ici les valeurs que doit prendre la sinusoïde excitatrice en chacun des instants définis par l'expérimentateur pour renouveler la consigne du DAC.

Dans le cas général, il faut à chaque instant que l'ordinateur calcule la valeur de la sinusoïde, la transmette via la carte d'interfaçage au DAC, qui le transforme en tension analogique. Cela est faisable, mais on peut considérablement amoindrir le temps de calcul en choisissant comme fréquence excitatrice f_{exc} un sous-multiple de la fréquence de renouvellement du DAC. Alors les points calculés pour une sinusoïde se retrouveront inchangés à la suivante. Il suffit de calculer tous les points pour une unique sinusoïde, et de les stocker en mémoire pour les envoyer en boucle au DAC.

La fréquence du signal ne sera donc pas choisie dans toute la gamme, mais parmi les sous-multiples de $f_{source,DAC}/72$:

$$f_{exc} = N_{DAC} \times \frac{f_{source,DAC}}{72} \quad (4.16)$$

D'une manière générale, le DAC est capable de convertir $f_{source,DAC}/72 \times 1/f_{exc}$ points par période d'excitation.

Les performances du DAC sont optimales lorsque $f_{source,DAC}$ est comprise entre 0,5 et 2,5 MHz. Puisque l'on souhaite travailler avec des fréquences excitatrices inférieures à 10 Hz, on a la possibilité de décrire la sinusoïde par un très grand nombre de points : Si $f_{source,DAC}=0,5$ MHz et $f_{exc}=10$ Hz, le DAC peut décrire 694 points de la sinusoïde par période.

4.3.2.2 Fonctionnement de l'ADC

La cadence à laquelle l'ADC est capable de numériser un signal représente la fréquence maximale d'échantillonnage du signal. Il faut 21064 coups d'horloge pour numériser une tension d'entrée. La fréquence d'échantillonnage est donc limitée à $f_{source,ADC}/21064$ Hz.

Pour un meilleur fonctionnement il est recommandé de choisir $f_{source,ADC}$ entre 2,56 et 307 kHz. La fréquence d'échantillonnage sera donc au maximum de 14,56 Hz. Cette fréquence de travail, largement inférieure à celle du DAC, va borner la gamme de fréquence accessible à la mesure.

On a choisi d'échantillonner le signal à une fréquence multiple de la fréquence d'excitation. Cette dernière par conséquent devra être choisie parmi les sous-multiples de $f_{source,ADC}/21064$ Hz :

$$f_{source,ADC}/21064 \text{ Hz} = N_{ADC} \times f_{exc} \quad (4.17)$$

Le théorème de Shannon impose de mesurer au moins deux points par période du signal d'intérêt. Puisqu'ici le signal d'intérêt est à la fréquence double, N_{ADC} doit être choisi au moins égal à 4.

4.3.2.3 Synchronisation de l'ensemble

La synchronisation est nécessaire lorsque l'on souhaite faire travailler à la fois génération et mesure de tension. L'ADC est l'élément le plus lent de la chaîne, qui va limiter l'ensemble. On détermine donc en général les conditions optimales pour cette partie du système, puis on choisit un N_{DAC} qui convient.

La fréquence source générale $f_{source,general}$ est ici fixée à 8,192 MHz. Il est très facile de diviser cette fréquence par des puissances de 2, et d'obtenir ainsi des références de fréquences "secondaires". Parmi ces sous-multiples on choisit celles qui cadenceront le DAC et l'ADC, ici :

$$f_{source,DAC} = \frac{f_{source,general}}{2^3} = 1,024 \text{ MHz} \quad \text{et} \quad f_{source,ADC} = \frac{f_{source,general}}{2^6} = 128 \text{ kHz} \quad (4.18)$$

On fixe également à 128 kHz la fréquence de dialogue entre le DAC et l'ordinateur.

On détermine la fréquence d'excitation autour de laquelle on souhaite travailler.

On calcule la fréquence d'excitation accessible la plus proche, c'est-à-dire telle que la période d'excitation comprenne un nombre entier de temps de conversion de l'ADC (cf Eq.(4.17)). On détermine ainsi N_{ADC} :

$$N_{ADC} = \text{Int} [f_{source,ADC} \times f_{ech}/21064 \text{ Hz}] \quad (4.19)$$

On choisit N_{DAC} comme étant à la fois un multiple de N_{ADC} et remplissant la condition énoncée dans l'équation (4.16).

4.3.3 *Traitement de données*

Le signal calorimétrique principal mesuré au cours de l'expérience est la tension aux bornes du thermomètre. La partie utile de ce signal est l'oscillation à f_{osc} due à la réponse thermique

du système. Il faut donc traiter la tension thermométrique de manière à accéder à l'amplitude et à la phase de sa composante à f_{osc} .

On commence par filtrer cette tension pour supprimer la composante constante due à la température moyenne et celle lentement variable due à la rampe. En sortie du filtre le signal est amplifié avant d'être numérisé, puis traité par Transformation de Fourier Discrète. Ce mode de traitement a été choisi de préférence à une détection synchrone pour les avantages qu'offre le numérique à basse fréquence.

On trouvera dans l'annexe A.4 une explication plus détaillée du fonctionnement de la Transformée de Fourier Discrète, ainsi que des choix expérimentaux faits dans le cas de notre étude. On résume ici les principaux résultats.

A l'ensemble de points réels $\{y(k\Delta t); 0 \leq k \leq N - 1\}$

la TFD associe le spectre $\{Y(2\pi f_j); 0 \leq 2j \leq N - 1\}$, où $f_j = \frac{j}{N\Delta t}$,

avec :

$$Y(2\pi f_j) = \sum_{k=0}^{N-1} y(k\Delta t) \exp(-i2\pi \frac{kj}{N})$$

et

$$y(k\Delta t) = \frac{1}{N} \left[Y_0 + \sum_{0 < 2j \leq N-1} Y(2\pi f_j) \exp(i2\pi \frac{kj}{N}) + \overline{Y(2\pi f_j)} \exp(-i2\pi \frac{kj}{N}) \right]$$

La TFD permet donc de décrire un signal temporel dans l'espace fréquentiel, pourvu qu'il ne contienne pas de fréquences supérieures à la moitié de la fréquence d'échantillonnage (théorème de Shannon sur l'information, cf annexe A.4).

4.3.3.1 Conditions de numérisation du signal

Dans le cas de notre dispositif expérimental une seule fréquence est intéressante, celle de l'oscillation. Les conditions d'acquisition vont donc être optimisées pour une bonne extraction des données à cette fréquence.

On choisit d'échantillonner le signal à une fréquence $f_{ech}=1/\Delta t$ multiple de f_{osc} . On définit n_{ech} , le nombre de points acquis par période :

$$n_{ech} = \frac{f_{ech}}{f_{osc}} = \frac{1}{\Delta t f_{osc}} \quad (4.20)$$

On acquiert ce signal pendant un temps t_{acq} comprenant un nombre entier \mathcal{N} de périodes d'oscillation :

$$t_{acq} = \mathcal{N} T_{osc} \quad (4.21)$$

On obtient donc un fichier de N points de température, correspondant aux instants $\{t_k = k\Delta t; 0 \leq k \leq N - 1\}$, avec :

$$N = n_{ech}\mathcal{N} = \frac{t_{acq}}{\Delta t} = t_{acq} \times f_{ech} \quad (4.22)$$

D'après l'équation (4.20), dans les conditions précédemment définies le terme du spectre fréquentiel d'indice $j = \mathcal{N}$ concerne exactement la fréquence d'oscillation :

$$f_j = \frac{j}{N\Delta t} = \frac{calN}{(\mathcal{N}n_{ech})\Delta t} = \frac{1}{n_{ech}\Delta t} = f_{osc} \quad (4.23)$$

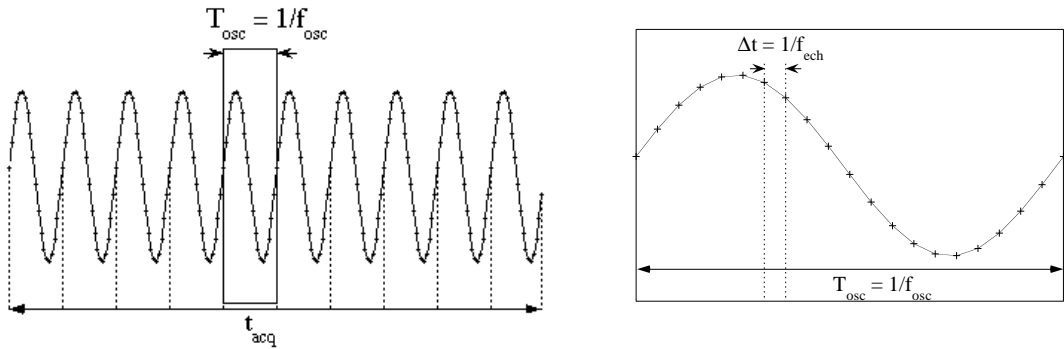


FIG. 4.9: Récapitulatif des conditions choisies pour l'acquisition du signal. Le temps d'acquisition représente un nombre entier de périodes — ici $\mathcal{N}=10$ —, et on échantillonne à une fréquence multiple de la fréquence d'oscillation — ici $n_{ech}=20$ —.

Ce système permet donc d'obtenir un spectre complet, et sa composante à f_{osc} à intervalles de temps réguliers t_{acq} (en négligeant le temps du calcul de la TFD). Si l'échantillon parcourt une rampe on peut convertir cet intervalle de temps en intervalle de température entre deux points consécutifs de la courbe $Y_j(T)$.

Cet intervalle doit rester nettement inférieur à la largeur d'une transition pour en donner une image correcte.

Cette contrainte va fixer la valeur maximale du temps d'acquisition t_{acq} , donc de N .

On choisit n_{ech} aussi grand que possible, dans la limite des possibilités du Convertisseur Analogique-Numérique.

4.3.3.2 Calcul de la TFD

La partie utile du signal temporel $y(t)$ avant numérisation est une oscillation à f_{osc} . On obtient l'amplitude et la phase de ce terme après extraction par TFD du terme à f_{osc} :

$Y(j = \mathcal{N}) = N \frac{A}{2} \exp(i\phi)$, et après normalisation par le nombre de points numérisés pour ce calcul (cf Eq. (A.9) pour plus de détails).

4.3.3.3 Référence de phase

La valeur de la phase calculée par TFD dépend de l'instant choisi pour initier l'acquisition des points. Comme pour une détection synchrone analogique, il faut donc introduire une référence de phase. Dans notre cas il est commode de mesurer, en plus de la température de l'échantillon, la tension oscillante dans la résistance de chauffage. L'acquisition se faisant de façon synchrone, la différence entre les deux phases a un sens.

La tension envoyée dans le chauffage à la fréquence $f_{osc}/2$ a une phase $\phi(V_{ch}, f/2)$. La puissance $W_{Joule, AC}$ a donc une phase double $2\phi(V_{ch}, f/2)$.

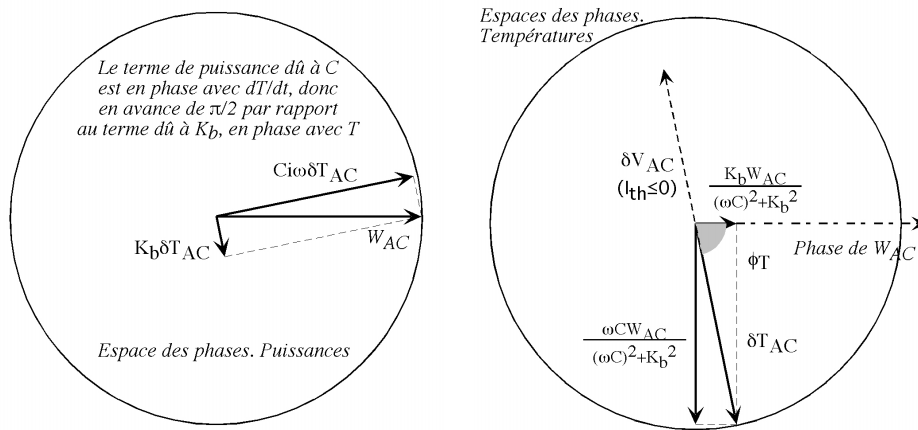


FIG. 4.10: Phase du signal mesuré, en mode isotherme ou si le filtrage de la rampe est parfait.

A gauche : la puissance W_{AC} envoyée au système, dont la phase est choisie comme référence, se répartit en l'absence de transformation entre la fuite K_b vers le bain et la capacité calorifique C de la zone de mesure.

A droite : les deux termes précédemment évoqués contribuent à générer une oscillation de température. Si l'on se place dans l'espace des températures en conservant la même référence de phase, on constate que cette réponse est déphasée par rapport à cette origine. En outre, le signal mesuré est δV_{AC} , ici déphasé de π par rapport à δT_{AC} car I_{th} est négatif.

La réponse thermique du système fait intervenir le déphasage noté ϕ_T calculé dans l'équation (A.18), et représenté sur la figure 4.10.

On ne mesure pas directement δT_{AC} , mais la tension aux bornes de la résistance :

$$\delta V_{AC, th} = I_{th} (dR_{th} / dT) \delta T_{AC}.$$

dR_{th} / dT est positif.

I_{th} est susceptible d'introduire un déphasage de π s'il est négatif, ce qui est notre cas.

La figure 4.11 représente les déphasages dans le système tel qu'on s'apprête à les mesurer,

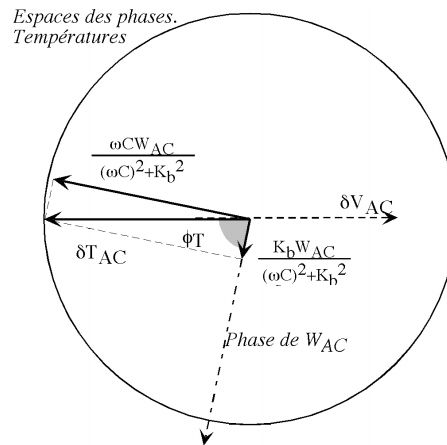


FIG. 4.11: Phase du signal mesuré, en mode isotherme ou si le filtrage de la rampe est parfait. On choisit en général de régler l'origine des phases sur le signal mesuré plutôt que sur l'oscillation de puissance W_{AC} (en ajustant l'instant initial de l'acquisition des points). On a donc tourné le diagramme des phases de $\phi_T + \pi$.

mais les mesures elles-mêmes introduisent des déphasages — filtrage, amplification, temps de conversion du convertisseur Numérique-Analogique — qui évoluent avec la fréquence. De nouveau on se réfèrera à l'annexe A.4 pour plus de détails. Il est important d'évaluer l'influence de cet ensemble sur la mesure.

Le plateau adiabatique permet d'atteindre la valeur réelle de la phase. En effet, on mesure le plateau en conditions isothermes, donc on peut éliminer la composante continue de la tension thermométrique par une simple opposition, sans avoir recours à un filtre ni à un pré-amplificateur. Reste le CNA, dont on démontre que l'influence est nulle sur la phase relative qui nous intéresse ici (cf annexe A.4).

Dans les mesures en température qui suivent la détermination de ce plateau, on compare la valeur de phase mesurée — en mode isotherme, avec la chaîne de mesure complète — à celle donnée par la mesure du plateau, pour s'assurer que la différence due au déphasage instrumental est faible.

Quoi qu'il en soit, on peut supposer qu'au cours d'une expérience à fréquence fixée, ce déphasage ne change pas. Les variations de la phase ont donc un sens.

4.3.3.4 Influence possible de la rampe

Dans les conditions d'un filtrage imparfait de la rampe, un résidu de variation lente de la tension thermométrique peut subsister dans le signal numérisé. Des éléments permettant d'appréhender son influence sur le signal total sont donnés en annexe. Comme souvent dans le cas de petites variations sur un grand signal, cette influence sera beaucoup plus grande sur la

phase que sur l'amplitude.

L'influence de la rampe sur la phase du signal total peut être relevée par mesure de la différence de phase entre chauffage et refroidissement, puisque la contribution de la rampe est proportionnelle à la vitesse de variation de la température. On vérifiera pour chaque mesure que l'influence de la rampe est suffisamment faible sur la phase totale et sur l'amplitude.

Ce point est a priori anecdotique lors des mesures, mais peut revêtir une importance particulière lorsqu'on souhaite modéliser le système, puisqu'alors on traite directement le signal thermométrique calculé, sans filtrage, et la rampe de température contribue à part entière à la réponse calculée.

4.4 Résultats et performances

Quelques points intervenant de façon particulièrement importante sur les performances de l'expérience seront ici détaillés. Les courbes de bruit de la source de courant thermométrique et du pré-amplificateur ont été présentées plus tôt.

Tous les résultats présentés ici proviennent d'une mesure très longue réalisée en mode isotherme, avec une cellule à membranes d'inox contenant une solution saline, dans le cadre de mesures sur une solution protéique.

4.4.1 Bruits dans une résistance

4.4.1.1 Limite intrinsèque à la résolution : bruit Johnson d'une résistance

L'agitation thermique dans un métal provoque un mouvement aléatoire des électrons, conduisant à l'existence permanente d'une tension aléatoire V_B , de moyenne nulle, aux bornes du métal. La densité spectrale de ce bruit est constante :

$$\frac{d\overline{V_B^2}/R}{df} = 4kT \quad \text{Joules ou } W.Hz^{-1}, \quad (4.24)$$

où T est la température en Kelvin, R la résistance de la couche, et k la constante de Boltzmann.

La résistance R est donc caractérisée par son bruit Johnson, exprimé en V/\sqrt{Hz} :

$$\sqrt{\frac{d\overline{V_B^2}}{df}} = \sqrt{4kTR} \quad V.Hz^{-\frac{1}{2}} \quad (4.25)$$

Pour une résistance de $1\text{ k}\Omega$ à 300 K ce bruit vaut environ :

$$\sqrt{4kTR} = [4 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 300 \times 10^3]^{-\frac{1}{2}} \approx 4\text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}} \quad (4.26)$$

Ce bruit représente le bruit ultime d'une mesure à 1 Hz avec cette résistance, en supposant que tout le reste de l'instrumentation introduit un bruit moindre.

Lors d'une expérience, la tension aléatoire qui vient s'ajouter à la tension utile dépend de la bande passante Δf de l'appareillage de mesure :

$$V_{RMS} = \sqrt{V_B^2} = \sqrt{4kTR\Delta f} \quad (4.27)$$

4.4.1.2 Cas particulier des résistances en couches minces

Le bruit Johnson existe dans tous les matériaux conducteurs, mais n'est pas toujours la seule cause de bruit. Contraintes, systèmes hors-équilibre, diffusion de molécules aux joints de grain, bien d'autres phénomènes liés au vieillissement du matériau ajoutent leur propre contribution au bruit ambiant. C'est le cas notamment dans les couches minces, qui sont souvent le siège de contraintes et de réorganisations moléculaires.

Ces phénomènes peuvent en outre provoquer des dérives à long terme sur les valeurs de résistances.

Il existe des résistances fabriquées spécialement pour avoir une dérive minimale, avec des contraintes aussi faibles que possible dans le matériau qui les constitue (environnement protégé, support de mêmes propriétés thermiques pour éviter les contraintes, ...). Le fabricant Vishay donne pour de telles résistances (type Z201) des valeurs maximales de vieillissement de $25 \cdot 10^{-6}$ par an au repos et $5 \cdot 10^{-4}$ par an en charge (c'est-à-dire lorsqu'elles sont parcourues par un courant).

4.4.2 *Convertisseurs Analogique-Numérique*

Dans les conditions définies pour les tests de bruit, l'acquisition des points de tension et leur numérisation se fait avec une fréquence de $128\text{ kHz}/21064 = 6\text{ Hz}$ environ.

La gamme de l'ensemble est de $\pm 10\text{ V}$.

Le convertisseur analogique-numérique utilisé est le LTC2400 (Linear Technology). Le bruit dans les conditions d'utilisation (taux de conversion de 15 Hz et plus lent) est annoncé à $1,5\ \mu\text{V}$ RMS, pour une pleine échelle de 5 V . Cela correspond à $21,6$ bits, mais le constructeur ne précise pas sur quel temps est faite cette mesure. Il est difficile donc d'en tirer des informations précises.

Il est monté après un amplificateur d'instrumentation de haute résolution (INA114 de Burr-Brown) dont la très grande impédance d'entrée — $10\text{ G}\Omega$ — permet d'éviter que la connexion du système de mesure ne dégrade le signal. Son gain est réglé à 1. On donne pour cet amplificateur un bruit de 8.10^{-8} RMS sur la pleine échelle, ce qui est significativement inférieur au bruit de l'ADC lui-même. Les pleines échelles des deux composants sont adaptées par un diviseur de tension constitué de résistances de grande stabilité.

4.4.3 *Convertisseur Numérique-Analogique*

Dans les conditions qui ont été définies ci-dessus, le CNA reçoit les points de tension à convertir de numérique en analogique avec une cadence de $128/72 = 1,78\text{ kHz}$. Si la fréquence excitatrice est de l'ordre de 1 Hz , cela signifie qu'une sinusoïde est générée avec 560 points environ.

L'erreur sur la durée d'un bit est directement liée aux performances de la référence de fréquence, qui est soit un quartz soit un générateur de fréquence. dans tous les cas l'erreur sur la fréquence source est inférieure à 10^{-8} .

4.4.4 *Mesure de bruit lors d'une expérience*

Les courbes présentées dans la suite proviennent d'une mesure réalisée en mode isotherme, pendant cinq heures, avec une cellule à membranes d'inox contenant une solution saline.

La régulation de température est faite à $4\text{ }^\circ\text{C}$ sur la résistance de platine de grande précision positionnée sur le support du porte-échantillon (cf section 4.2.3). La source froide est à $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Compte tenu des puissances dissipées dans la zone de mesure par le chauffage et le thermomètre, on observe une stabilisation de la température moyenne de l'échantillon autour de $7\text{ }^\circ\text{C}$.

La fréquence excitatrice utilisée est de $0,8685\text{ Hz}$. La génération de l'oscillation se fait à $128\text{k} / 72 = 1,78\text{ kHz}$, c'est-à-dire qu'une période est décrite par 2047 points de tension. L'acquisition est faite à une cadence de $128\text{k} / 21064 \approx 6\text{ Hz}$: on acquiert 7 points par période d'excitation (c'est-à-dire par période du courant), et cette acquisition dure une minute environ. C'est l'ensemble de ces points qui subit ensuite une transformée de Fourier Discrète.

L'oscillation de réponse de l'échantillon est de l'ordre de $0,2\text{ }^\circ\text{C}$ pic à pic, ce qui est plus petit que les valeurs choisies lors du dimensionnement du dispositif (cf paragraphe 4.1.1).

Toutes les valeurs de bruit seront données en pic à pic dans un premier temps. On ramènera le bruit en valeur RMS (Root Mean Square) en divisant par 5 (ce qui correspond en théorie à un cas de bruit gaussien). Ces conversions sont utiles si l'on souhaite comparer les performances de deux mesures ou deux appareillages opérant dans des conditions différentes.

Dans l'absolu on peut aussi les ramener à la seconde — bruit par racine de Hertz — en divisant par $\sqrt{60}$, puisque le calcul d'un point se fait ici après une acquisition de points sur une minute. Cette notion n'est pas forcément pertinente ici dans la mesure où une TFD nécessite un minimum de points.

La fréquence d'échantillonnage ne joue pas directement sur le bruit du signal à f , puisque l'intervalle de fréquence qui caractérise un point du spectre est f_{acq} , qui ne dépend que de la durée de l'acquisition. Acquérir plus longtemps contribue directement à réduire le bruit, mais acquérir plus vite ne change rien en première approche.

La réalité est moins simple, puisqu'en acquérant plus vite on augmente le spectre de fréquence sondé. On diminue donc les effets de repliement, et éventuellement le bruit sur le terme à f .

4.4.4.1 Mesure de la tension à f_{exc} dans le chauffage

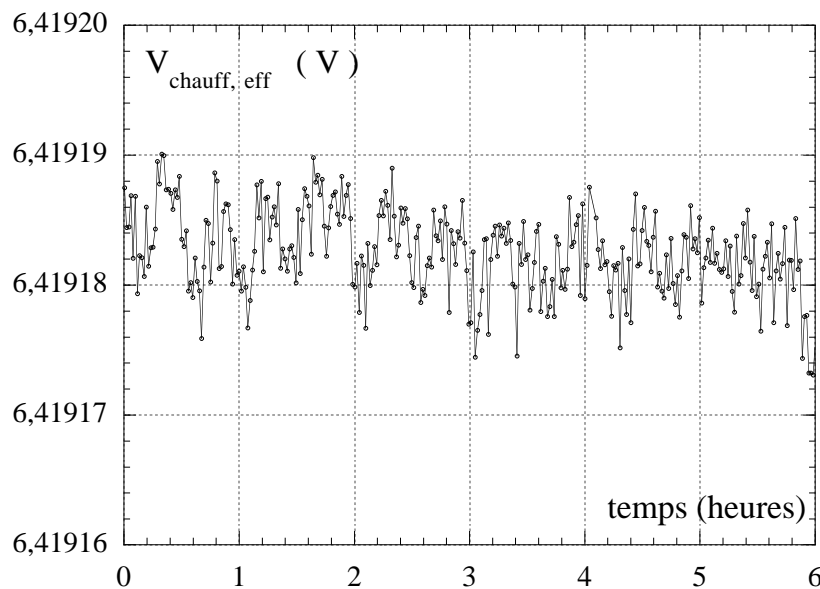


FIG. 4.12: Variation au cours du temps de l'amplitude de la tension oscillante aux bornes de la résistance de chauffage.

Le bruit sur la TFD à f_{exc} de la tension de chauffage, représenté sur la figure 4.12 est de $10 \mu\text{V}$ pic à pic environ, sur une tension totale de $6,5 \text{ V}$.

On a donc un bruit de $1,5 \cdot 10^{-6}$ pic à pic en relatif sur la tension de chauffage, soit $3 \cdot 10^{-7}$ RMS

sur une minute ou $2,3 \cdot 10^{-6} \sqrt{Hz}^{-1}$ RMS en relatif.

Cette tension influe sur la mesure de capacité calorifique via la puissance thermique excitatrice $W_{AC} = V_{ch}^2 / R_{ch}$. La contribution de la tension au bruit de l'ensemble de l'expérience est donc double : $6 \cdot 10^{-7}$ RMS sur une minute.

Cette limite est proche des limites données pour les convertisseurs analogique-numérique qui mesurent cette tension. Il est donc délicat de l'attribuer à la tension elle-même plutôt qu'à sa mesure. Néanmoins cette puissance — ou plutôt la valeur que l'on a calculée pour elle — intervient dans le calcul de C , donc ce bruit interviendra réellement sur le résultat.

4.4.4.2 Régulation de la température

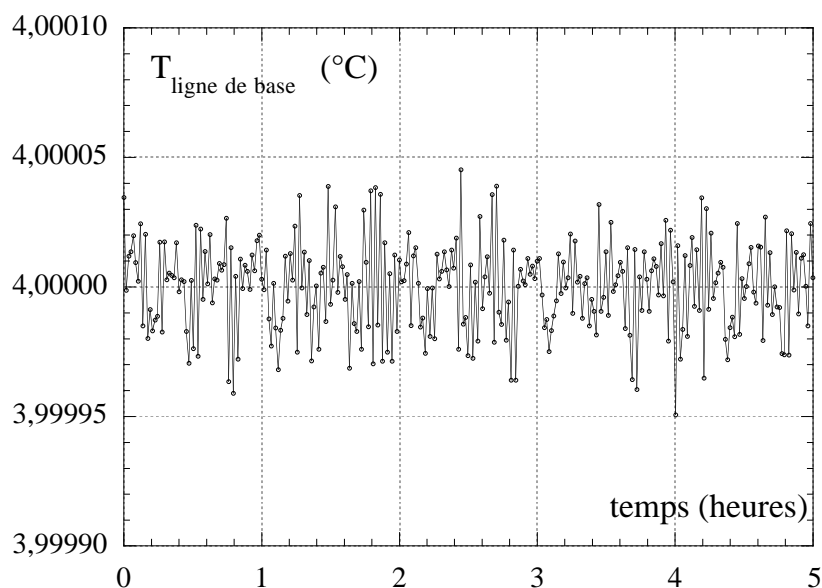


FIG. 4.13: Variation au cours du temps de la température mesurée de la ligne de base.

La résistance de $1 \text{ k}\Omega$ utilisée pour la mesure de température est extrêmement peu bruyante. Elle est montée en quatre fils pour la mesure.

Le bruit observable sur la température régulée est de $60 \text{ }\mu\text{K}$ pic à pic environ, ce qui revient à $100 \text{ }\mu\text{K} \cdot \sqrt{Hz}^{-1}$ RMS.

Par principe le PID asservit la température mesurée à une constante. Si donc la résistance qui sert à cette mesure vieillit et dérive dans le temps, le PID va faire en sorte de compenser cette dérive, en jouant sur la puissance envoyée. Il risque donc de faire varier la température réelle. Pour mettre en évidence une éventuelle dérive il faut donc disposer d'un autre paramètre, par

exemple disposer d'un autre thermomètre.

On peut aussi observer les variations de la puissance dissipée dans la source chaude pour garder la valeur de la résistance à la consigne. Ces variations, représentées sur la figure 4.14, ne révèlent aucune dérive importante, donc on peut exclure une dérive de la résistance à long terme.

En revanche des oscillations apparaissent, avec une période d'un quart d'heure environ. Cette période correspond à celle de la climatisation de la salle d'expérimentation, qui influe de façon indirecte sur la température du porte-échantillon. Le PID doit donc en permanence compenser les fluctuations de puissance arrivant sur le système.

Des efforts considérables ont été réalisés pour isoler l'expérience — calorimètre, appareils de mesure — de son environnement, par une enceinte thermostatée entre autres. Les fluctuations restantes sont suffisamment faibles pour qu'un PID adapté les compense.

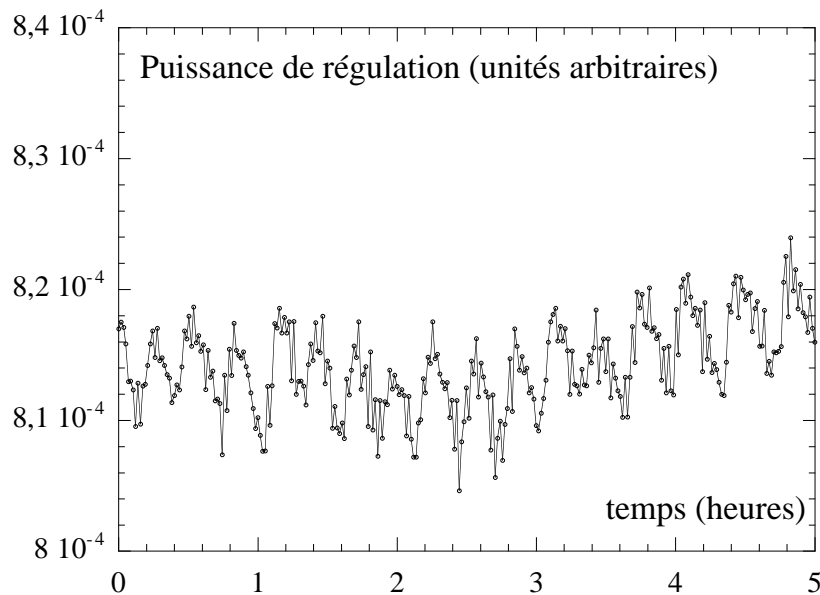


FIG. 4.14: Variation au cours du temps de la puissance de régulation de la température de l'ensemble du porte-échantillon (en unités arbitraires). La température de régulation ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) est relativement proche de celle de la source froide ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Compte tenu de la fuite thermique entre les deux zones, la puissance moyenne imposée par le PID est relativement faible. Les variations prennent donc des proportions importantes.

4.4.4.3 Mesure de la température moyenne de l'échantillon

Ici contrairement à d'autres expériences, la température de la résistance thermométrique lithographiée sur la membrane du porte-échantillon est déduite d'une mesure de la tension réalisée avec un voltmètre, puis transmise à l'ordinateur et moyennée sur une minute.

La première observation à la vue de la figure 4.15 est la dérive de la température mesurée

dans la résistance.

Cette dérive — équivalant à 0,5 mK par heure —, représente $10 \mu\text{V}$ par heure sur une tension totale de 6 V, c'est-à-dire 1,5 ppm par heure. Cette valeur est deux décades au dessus des meilleures résistances du marché fabriquées spécialement, ce qui n'est pas étonnant. Quelle que soit son origine cette dérive a une valeur extrêmement faible, qui a une répercussion sur la température calculée car la résistance thermométrique varie en température.

La permanence de cette dérive sur des temps aussi longs semble exclure la possibilité d'une dérive réelle de la température extérieure, d'autant que le système de régulation de température ne semble pas aller dans ce sens.

Mais une dérive du courant de polarisation I_{th} de 1,5 ppm par heure ne peut être exclue, pas plus qu'une dérive de la valeur de la résistance à cause du vieillissement de la couche mince.

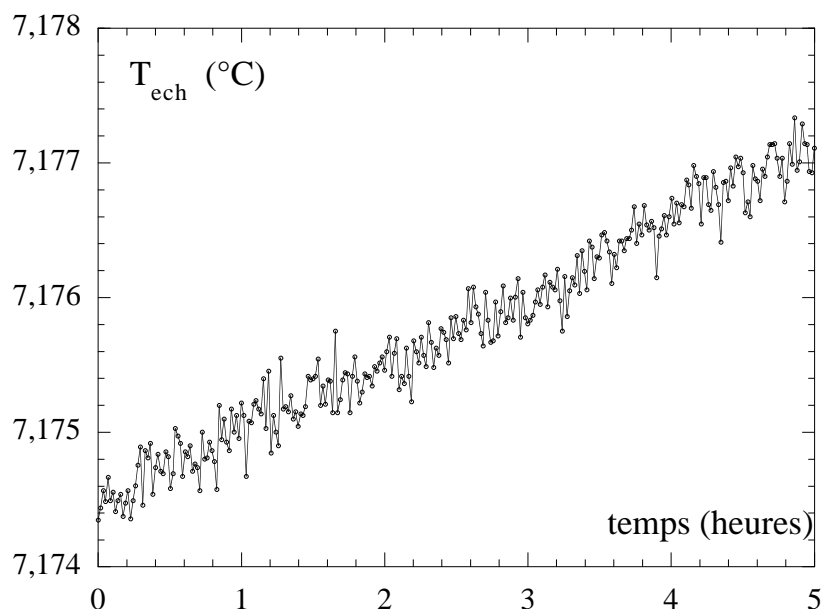


FIG. 4.15: La tension mesurée dans le thermomètre subit une légère dérive au cours du temps. Quelle que soit son origine, il en résulte une variation au cours du temps de la température moyenne telle qu'on la mesure pour la zone de mesure.

Le bruit observé ici est de l'ordre de 0,4 m $^\circ\text{C}$ pic à pic, ou $0,6 \text{ mK} \cdot \sqrt{\text{Hz}}^{-1}$ RMS. Il faut regarder les valeurs brutes mesurées, en Volt, pour pouvoir les comparer aux performances annoncées du voltmètre. La tension totale est de 6 V, et le bruit RMS est de $12 \mu\text{V} \cdot \sqrt{\text{Hz}}^{-1}$. Cette valeur est tout à fait cohérente avec le maximum de résolution accessible avec le voltmètre, annoncé à $10 \mu\text{V}$ dans ces conditions de mesure.

La valeur du bruit donné par cette mesure est donc a priori celui du voltmètre. La température réelle au niveau du porte échantillon est donc moins bruyante que $0,6 \text{ mK} \cdot \sqrt{\text{Hz}}^{-1}$ RMS. Il faut pour s'en assurer utiliser une méthode de mesure mieux adaptée, puisqu'on est à nouveau en limite de résolution de l'outil de mesure.

Dans la suite on utilise un convertisseur analogique-numérique pour acquérir la tension thermométrique brute, au même titre que la tension du signal calorimétrique. Après une TFD, on extrait le terme à fréquence nulle, qui correspond à la moyenne de la tension, et donne accès à la moyenne de la température (cf annexe A.4.7, pour un signal lentement variable assimilé à une rampe). Cette méthode permet de gagner en bruit.

4.4.4.4 Mesure du signal calorimétrique

Le signal calorimétrique provient de la tension thermométrique, filtrée puis amplifiée 1000 fois avant d'être numérisée. On calcule sa TFD, dont on prélève le terme à $2f_{exc}$.

L'étape la plus délicate concerne le début de cette chaîne, lorsque le signal utile est très faible, donc très sensible au bruit. Si un parasite s'ajoute avant amplification, il sera amplifié au même titre que la partie utile. Il est donc crucial que cette partie du système soit extrêmement propre.

La valeur mesurée du signal calorimétrique représenté sur la figure 4.16 dérive, et perd $2,7 \cdot 10^{-5}$ en relatif par heure.

Cette valeur, bien que faible, est plus grande que la dérive de $1,5 \cdot 10^{-6}$ par heure observée sur la tension thermométrique brute. Une dérive du courant de polarisation, qui influencerait de la même façon sur les deux mesures, ne suffit donc pas à expliquer les légères dérives observées.

En admettant que la dérive observée sur la tension thermométrique reflète la réalité d'une dérive en température dans le porte-échantillon, la valeur de $1/C \cdot dC/dT \approx 7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ conduirait à une dérive sur la capacité calorifique de l'échantillon de $3,5 \cdot 10^{-7}$ par heure en relatif. Cette hypothèse n'explique donc pas le comportement observé.

Il se peut très simplement qu'une fuite de liquide fasse diminuer la capacité calorifique réelle dans la zone de mesure. Une fuite de $3 \cdot 10^{-5}$ par heure reste une valeur très raisonnable, puisqu'à ce rythme on peut réaliser des mesures pendant deux semaines avant d'avoir gagné 1 % sur le signal, c'est-à-dire perdu 1 % de l'échantillon.

Il se peut aussi qu'une dérive de la résistance thermométrique en couche mince soit à l'origine des deux dérives. En effet, si la température moyenne est proportionnelle à la résistance R_{th} , le signal calorimétrique est proportionnel, non pas à la résistance, mais à sa variation dR_{th}/dT . Rien n'indique que ces deux paramètres évoluent de la même façon lorsque des contraintes relaxent dans la couche mince.

Aussi faible soit-elle, cette dérive empêche de visualiser directement le bruit de la mesure. Il faut donc représenter l'écart à l'évolution moyenne, comme représenté dans la partie droite de

la figure 4.16. Le bruit pic à pic correspond à environ 4.10^{-6} en relatif, ou encore 8.10^{-7} RMS sur une minute.

Ce bruit est de l'ordre de grandeur des 6.10^{-7} RMS sur une minute qui entachent la mesure de la puissance excitatrice W_{AC} .

Il est donc cohérent de penser que tous ces bruits ne sont pas liés à la mesure, mais sont réels. Dans cette hypothèse, la tension excitatrice a vraiment un bruit de 3.10^{-7} , car la génération d'oscillation est entachée de ce bruit. Par suite la puissance excitatrice a un bruit relatif de 6.10^{-7} , et la réponse oscillante à fréquence double a le même bruit.

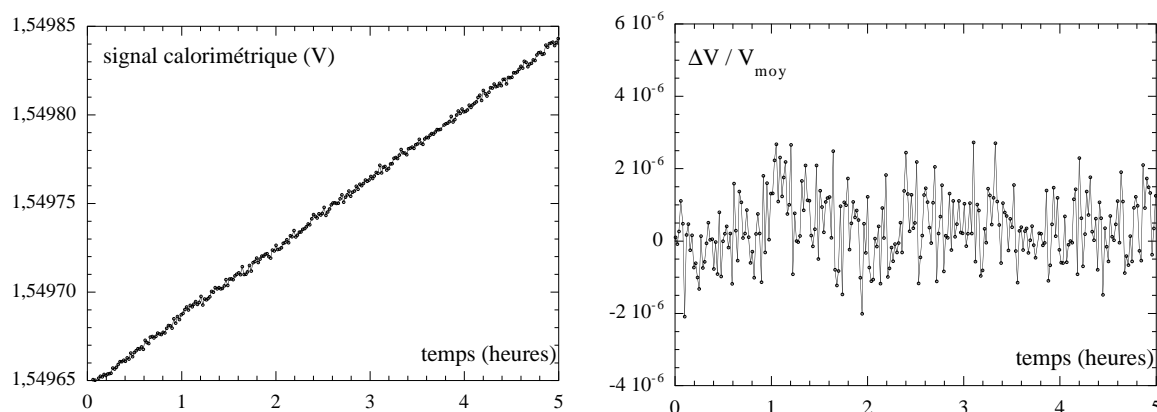


FIG. 4.16: Variation au cours du temps du signal calorimétrique mesuré.

A gauche : le signal croît légèrement au cours du temps.

A droite : écart relatif au signal calorimétrique moyen. On a représenté l'écart relatif de la courbe précédente à une droite décrivant la dérive moyenne, afin de mieux visualiser le bruit sur la mesure proprement dite.

La valeur légèrement supérieure (8.10^{-7} au lieu de 6.10^{-7}) peut venir du fait que l'on mesure une tension de 1,5 V efficace environ, alors que la gamme d'entrée du convertisseur est de 10 V ; on perd donc en rapport signal sur bruit car on n'est pas en pleine échelle. Dans la mesure de la tension excitatrice, avec une tension de 6 V efficace les conditions étaient plus favorables.

Dans cette hypothèse, le bruit des convertisseurs analogique-numérique n'intervient pas. Il serait plus faible que les valeurs données ci-dessous.

On ne remarque pas sur la courbe de bruit les variations à l'échelle d'un quart d'heure dues à la climatisation de la pièce. La régulation de la température moyenne la compense donc très bien, et à notre échelle ces variations de température n'affectent pas du tout la mesure.

4.4.4.5 Calcul de la capacité calorifique

La capacité calorifique de l'ensemble est d'environ 30 mJ.K^{-1} , ce qui correspond aux prévisions qui avaient été faites, avec 10 mJ.K^{-1} pour les addenda et 20 mJ.K^{-1} pour les $5 \mu\text{l}$ de solution aqueuse.

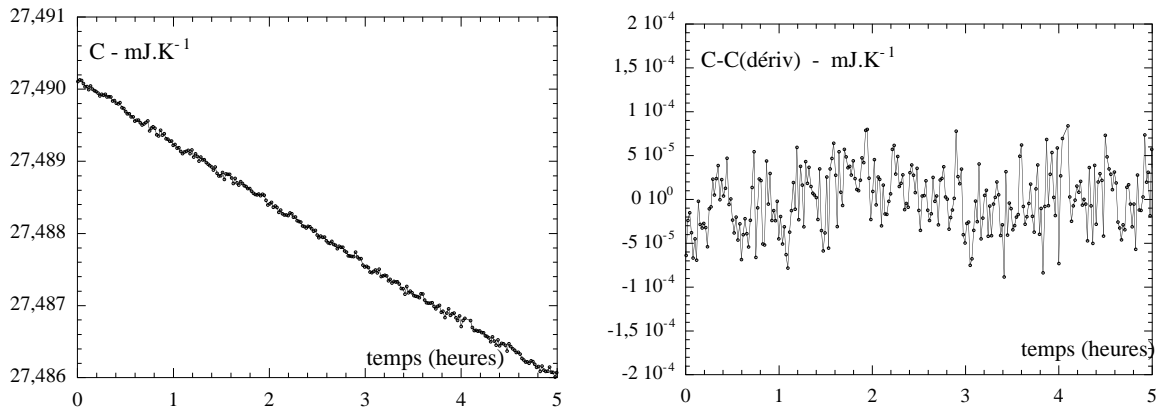


FIG. 4.17: Variation au cours du temps de la capacité calorifique calculée.

A gauche : la capacité calorifique brute décroît au cours du temps.

A droite : on a retranché à la courbe de C un polynôme décrivant la dérive moyenne, afin de mieux visualiser le bruit sur la mesure proprement dite.

Comme le signal calorimétrique, la valeur calculée pour C dérive et perd $0,8 \mu\text{J.K}^{-1}$ par heure environ, soit en relatif $2,7 \cdot 10^{-5}$ par heure.

Là encore il faut retrancher la dérive moyenne pour observer le bruit sur C . Le bruit pic à pic de 150 nJ.K^{-1} correspond à $5 \cdot 10^{-6}$ en relatif, ou encore 10^{-6} RMS sur une minute. C'est très légèrement supérieur au bruit du signal calorimétrique, ce qui est normal puisqu'on a intégré au calcul de C la puissance excitatrice, dont la mesure est entachée d'erreur.

4.4.5 Conclusion

Plusieurs points doivent être soulignés au terme de ces mesures de bruit :

- la régulation de température asservit la température de façon très satisfaisante, avec un bruit de $100 \mu\text{K} \cdot \sqrt{\text{Hz}}^{-1}$, sans dérive perceptible à long terme ; elle compense totalement les variations de puissance échangée entre le système et son environnement dont la température fluctue ;
- la puissance oscillante est aussi peu bruitée que possible, puisqu'on mesure un bruit relatif de $3 \cdot 10^{-7}$ RMS sur une minute, vraisemblablement dû à la génération de la tension excitatrice ;

– le signal calorimétrique est entaché d'une erreur de 8.10^{-7} RMS en relatif sur une minute. On peut donc réaliser une mesure de capacité calorifique avec une résolution de l'ordre de une partie sur un million, sur un volume aussi faible que $5\mu\text{l}$ d'échantillon.

La génération d'oscillation apparaît comme le maillon faible de la chaîne. Il est extrêmement difficile de réaliser un générateur de signaux stable dans le temps, stable en température, et de très haute résolution. Le système de génération numérique et de conversion qui a été utilisé dans cette étude a été entièrement conçu et réalisé au laboratoire faute d'équivalents dans le commerce.

Résoudre ce problème permettrait de gagner sur la résolution. Néanmoins on peut supposer que rapidement on arriverait aux limites des convertisseurs analogique-numérique. Il faudrait sans doute aussi modifier profondément le porte-échantillon lui-même, puisque le principe même de résistances en couches minces, soumises à un vieillissement important, viendrait rapidement limiter les performances.

De même ces résistances pourraient être à l'origine des dérives observées à la fois sur le signal de température moyenne et sur le signal calorimétrique. Des mouvements dans la couche, des relaxations par rapport au substrat, un effet de jauge de contrainte car la résistance est lithographiée sur une membrane tendue, tous ces phénomènes peuvent expliquer la dérive des signaux.

Quoiqu'il en soit cette dérive n'influe nullement sur une mesure de quelques heures.

On constate par contre qu'elle poserait problème si l'on souhaitait réaliser des mesures en mode isotherme pendant des journées entières. Il faudrait dans ce cas éviter d'avoir recours à des capteurs en couches minces, dans lesquelles ce type de dérives paraît inévitable.

Le système est donc à bien des égards proche de sa configuration optimale. Une façon de gagner encore en performance sans reprendre l'instrumentation ni le porte-échantillon en totalité, est de faire une mesure en mode différentiel, avec deux échantillons, ou un échantillon et une référence.

Puisque l'on envoie les mêmes courants dans les deux capteurs, et que l'on mesure la différence des réponses, un tel système permet de s'affranchir d'une grande partie des dérives et des bruits ; en réalité la mise en place d'un tel dispositif soulève bien d'autres problèmes, puisqu'elle nécessite entre autres une excellente symétrie des deux zones de mesure.

MESURES ET RÉSULTATS

Ce chapitre est dédié aux différentes expériences réalisées, et à leur apport à la compréhension de l'influence de la méthode calorimétrique utilisée sur les observations.

Dans une première partie va être détaillée la mise en équation du système $A \rightleftharpoons B$ dont il a été question dans le premier chapitre.

Ensuite seront détaillées les différentes expériences réalisées en calorimétrie AC avec l'appareillage dont la conception a été détaillée au chapitre précédent.

Dans un premier temps, et dans un souci de connaissance du dispositif, des mesures seront faites sur le porte-échantillon lui-même, avant introduction de tout échantillon, qui ajoutera sa propre signature. On détaillera ici la procédure de mesure d'un plateau adiabatique et les informations qu'il apporte.

Dans un second temps il sera question des mesures réalisées sur le PTFE. Ces mesures ont été l'occasion de comparer la méthode AC avec la calorimétrie à balayage, pour tenter d'expliquer les mécanismes intervenant dans la réponse de l'appareil lorsqu'une transition se produit.

5.1 *Simulation d'un système modèle*

5.1.1 *Détails du modèle*

Le modèle utilisé ici est celui qui a servi dans la première partie de ce travail, pour appréhender les approches de la thermodynamique et de la cinétique chimique pour décrire un système $A \rightleftharpoons B$ en transformation (cf paragraphe 2.6).

Dans cette section on va simuler la réponse d'un tel système à un parcours de température dans un calorimètre AC. Les grandeurs n'ont pas été choisies pour imiter un système particulier, et le mécanisme de la transformation est simplifié au maximum — diffusions parfaites de la chaleur comme de la matière dans l'échantillon, milieu homogène — pour permettre une

appréhension plus facile du problème.

Plusieurs grandeurs et équations caractérisent l'ensemble :

- la capacité calorifique de chaque constituant et son évolution en température ;
- les caractéristiques cinétiques de la transformation, c'est-à-dire les constantes cinétiques k_1 et k_2 qui caractérisent les transformations $A \Rightarrow B$ et $B \Rightarrow A$ respectivement. Chaque constante cinétique k_i met en jeu une énergie d'activation E_i et un coefficient préexponentiel A_i . Ces caractéristiques cinétiques suffisent à déterminer les paramètres thermodynamiques de la transformation, puisque la constante d'équilibre de la réaction est donnée par :

$$K_{eq}(T) = k_1(T)/k_2(T) = x_{B,eq}(T)/(1 - x_{B,eq}(T)) ;$$
- la loi qui régit l'évolution temporelle de la fraction x_B de B dans le milieu,
 ici : $dx_B/dt = k_1(1 - x_B) + k_2x_B$.

A ces caractéristiques des constituants en présence, il faut ajouter celles de l'expérience. Pour mieux représenter nos expériences, nous avons choisi d'imposer un parcours de température à un bain thermique, auquel l'échantillon est relié par une fuite thermique K_b . La puissance du chauffage est apportée sous la forme $W(t) = W_0(1 + \cos(\omega t))$ à l'échantillon.

Le calcul se fait par pas de temps constants. A chaque pas le système calcule de nouvelles valeurs de x_B — la fraction de B dans le système —, et de T_e — la température de l'échantillon —.

Conditions initiales

La température initiale du bain $T_{b,0}$ est imposée, et permet de calculer :

- la température initiale de l'échantillon : $T_{e,0} = T_{b,0} + W(t_0)/K_b$;
- la fraction de B à l'équilibre thermodynamique à cette température :
 $x_B(t_0) = x_{B,eq}(T) = k_1(T)/(k_1(T) + k_2(T))$. On supposera que l'on part de l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse n'est a priori pas problématique, si toutefois on s'astreint à commencer le calcul en dehors de la zone de transformation.

Itérations

Une fois ces conditions initiales déterminées, on entre dans la boucle de calcul proprement dite, qui à chaque pas de calcul — instant t_i — se compose de plusieurs étapes :

- calcul de la capacité calorifique du système en prenant en compte les fractions de A et B calculées au pas précédent ;
- calcul des constantes cinétiques k_1 et k_2 à la température calculée au pas précédent ;

- calcul de la température du bain (imposée) ;
- calcul du taux de variation de x_B : dx_B/dT avec la valeur d'avancement calculée au pas précédent ;
- calcul du taux de variation de la température :

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{1}{C} \left[-(T_e - T_b)K_b - \frac{dx_B}{dt}(E_1 - E_2)n_{tot} + W_0(1 + \cos(\omega t)) \right] \quad (5.1)$$

Les taux de variation calculés servent à incrémenter T_e et x_B pour le pas de calcul suivant.

Extraction du signal calorimétrique

Une fois le calcul mené sur le parcours de température requis, le fichier contenant les valeurs de T_e et x_B pour tous les instants t_i est traité par Transformée de Fourier Discrète, et l'on atteint l'amplitude de l'oscillation de température, c'est-à-dire le signal calorimétrique.

L'équation temporelle fait intervenir à la fois x_B et $1 - x_B$. Le calcul diverge si x_B est trop proche des deux valeurs 0 et 1, en début et en fin de transformation. Une méthode de calcul en pas variables permettrait d'explorer plus précisément ces zones, mais complique considérablement le traitement par Transformée de Fourier. La simplicité du traitement en pas constants prévaut donc.

5.1.1.1 Transformation étudiée

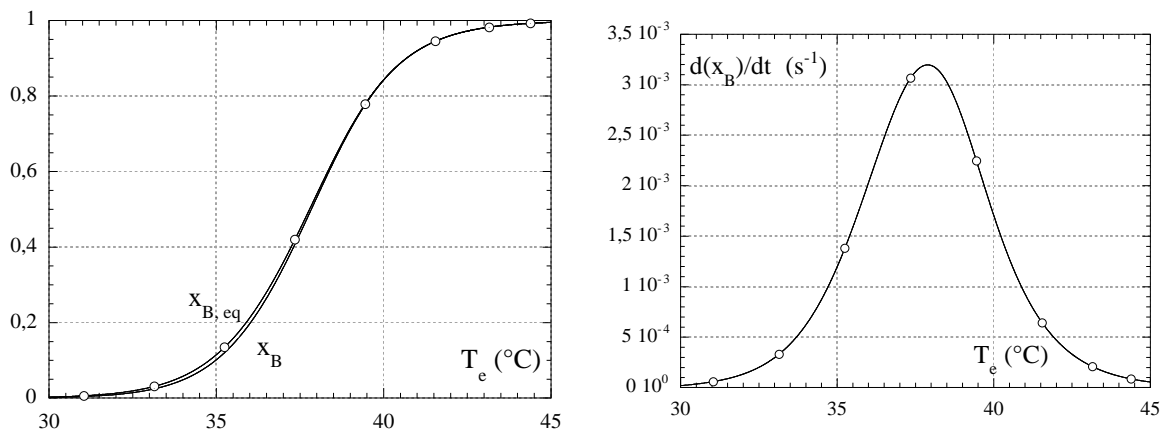


FIG. 5.1: Modélisation d'un système simple. Avancement de la transformation.

A gauche : la fraction de B réelle n'égal pas toujours la fraction d'équilibre, si la cinétique de la transformation et le parcours thermique de l'échantillon ne le permettent pas (ici, lors d'une rampe imposée sur le bain de $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$, x_B a jusqu'à $0,015$ de retard sur $x_{B,eq}$).

A droite : variation de x_B avec la température.

Dans un premier temps la capacité calorifique totale du système est considérée comme étant indépendante de sa composition et invariante en température. On fixe sa valeur à $20 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-1}$. La

valeur de K_b est fixée à $0,25 \text{ mW.K}^{-1}$, ce qui n'est pas conforme à notre dispositif expérimental, mais nous permet de travailler à des fréquences assez basses sans que la quasi-adiabaticité du système soit mise en défaut.

Les constantes cinétiques sont représentées sur la figure 5.2. k_1 comme k_2 augmentent avec la température, et leur rapport — donné par $K_{eq}(T)$, représenté sur la figure 5.2 — augmente également. Il traduit le changement de composition entre A et B lorsque la température augmente.

Ce changement de composition peut également être visualisé, sur la figure 5.1. La fraction de B à l'équilibre ne dépend que de la constante d'équilibre donnée dans la figure figure 5.2, et la fraction réelle existante à l'instant t_i d'un parcours thermique imposé peut être différente de la fraction d'équilibre. Dans le cas d'une rampe de température de $0,1 \text{ }^\circ\text{C.mn}^{-1}$ imposée au bain thermique, la composition évolue moins vite que le dicterait la seule thermodynamique (cf figure 5.1), au moins au démarrage de la transformation. Puisque les deux constantes cinétiques augmentent avec la température, la cinétique devient de moins en moins limitante et dans la partie haute température de la transformation la composition réelle suit la composition d'équilibre.

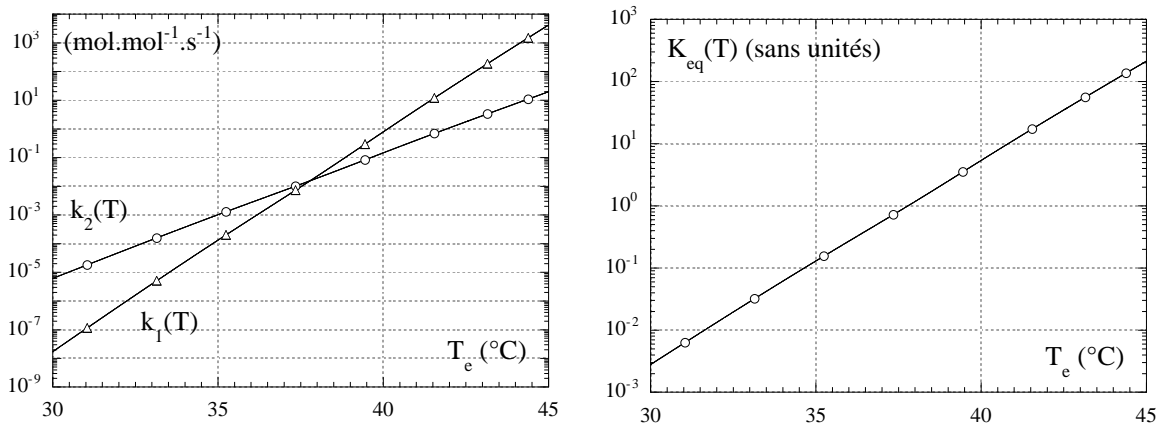


FIG. 5.2: Modélisation d'un système simple. Constantes cinétiques et constante d'équilibre.

L'enthalpie échangée par le système entre l'instant initial ($t_0, x_{B,0}$) et l'instant t_i ($x_{B,i}$) vaut $\Delta_r H . n_{tot} . (x_{B,i} - x_{B,0})$, où n_{tot} est le nombre total de moles envisagées. Donc la puissance échangée à l'instant t_i vaut $\Delta_r H . n_{tot} . dx_{B,i} / dt$. Cette puissance suit la courbe de droite de la figure 5.1. La capacité calorifique quant à elle, dans le cas où elle subit un saut pendant la transformation, évolue comme x_B , comme indiqué sur la courbe de gauche de la figure 5.1.

5.1.1.2 Réponse du système en mode isotherme, en absence de transformation

On travaille dans un premier temps à une température moyenne constante, fixée à 30 °C, dans une zone où l'on peut considérer x_B nul. On réalise des calculs de signal calorimétrique à différentes fréquences, en maintenant le rapport W_0/ω constant. Dans les conditions idéales du plateau adiabatique, l'amplitude de l'oscillation de température sera donc la même quelle que soit la fréquence de travail.

L'évolution de la réponse calorimétrique avec la fréquence d'excitation donne accès au plateau adiabatique représenté sur la figure 5.3.

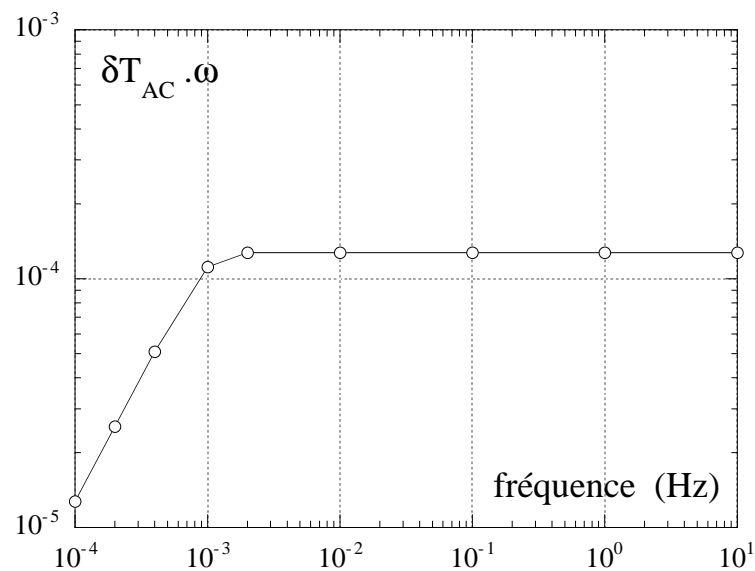


FIG. 5.3: Modélisation d'un système simple. Plateau adiabatique.

On reconnaît la limite du plateau vers les basses fréquences, due à la perte de quasi-adiabaticité. Côté haute fréquence le plateau calculé ici n'est pas limité puisqu'on considère que notre échantillon a une diffusivité infinie.

Si on travaille à fréquence trop basse on ne peut plus négliger la contribution de la fuite thermique vers le bain. Le signal de réponse du système décroît, on sort du plateau adiabatique. Il n'y a pas ici de coupure à haute fréquence puisque l'échantillon a une diffusivité infinie.

On va considérer par la suite qu'au delà de 1 mHz le système est en conditions de quasi-adiabaticité.

5.1.1.3 Réponse du système lors d'une rampe de température

La transformation a été caractérisée, la zone de fréquence optimale a été définie, on peut à présent réaliser des calculs de réponse calorimétrique à différentes fréquences. On choisit ici la zone entre 0,01 Hz et 1 Hz, soit deux décades.

Le parcours moyen de température est identique pour tous les calculs : on utilise des rampes de température de $0,1 \text{ } ^\circ\text{C.mn}^{-1}$.

L'amplitude de l'oscillation de température est aussi maintenue constante, à $0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ environ, en travaillant avec un rapport constant entre W_{AC} et ω . Ici $W_{AC}/\omega = 50/2\pi \approx 8$.

Les capacités calorifiques apparentes calculées sont rassemblées sur la figure 5.4.

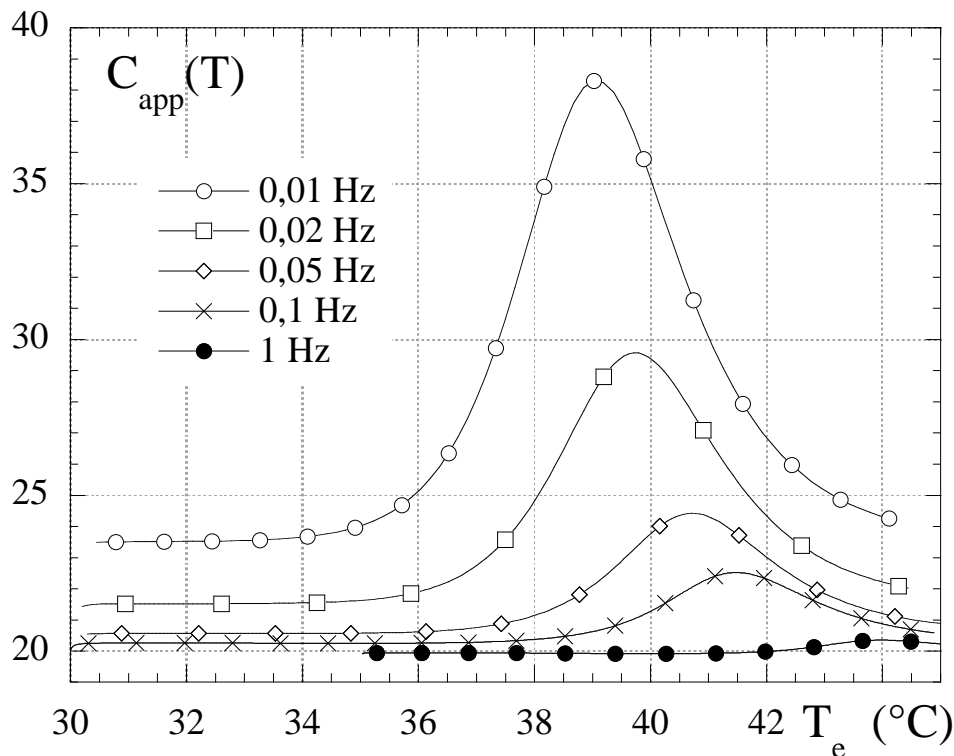


FIG. 5.4: Modélisation d'un système simple. Effet de fréquence sur la capacité calorifique apparente calculée. Le rapport W_{AC}/ω — donc l'amplitude δT_{AC} — sont conservés dans toutes ces expériences. La rampe est de $0,1 \text{ } ^\circ\text{C.mn}^{-1}$.

Plus on travaille à fréquence élevée moins la transformation est visible sur la capacité calorifique apparente. A 1 Hz cette variation n'est plus que de 2 % au maximum. Plus l'oscillation est rapide, moins elle permet l'observation de la transformation. Ceci prouve que la fréquence de travail a une influence sur l'observation réalisée.

En outre, à mesure que la fréquence augmente, le résidu observable se situe à température de plus en plus élevée, c'est-à-dire qu'il se décale vers la partie haute température de la transformation. Ce résultat est dû à l'évolution en température des constantes cinétiques k_1 et k_2 . À mesure que la température augmente, les deux vitesses augmentent, donc le temps caractéristique de retour à l'équilibre thermodynamique est de plus en plus petit. Le système suit de mieux en mieux l'oscillation de température, et l'observation de cette réponse sera possible avec des fréquences d'excitation plus grandes.

Enfin, à mesure que la fréquence diminue, la variation de température moyenne due à la rampe augmente pendant une oscillation — qui dure de plus en plus longtemps. La contribution de la rampe de température au signal calorimétrique total devient significative. Elle modifie le calcul de la capacité calorifique apparente, dont la valeur devient d'autant plus importante que la fréquence de travail est faible — à vitesse de rampe et amplitude d'oscillation constantes.

Ainsi, avec les valeurs numériques choisies pour les coefficients caractéristiques de la transformation, et dans la gamme de fréquence de travail, on ne perçoit qu'une petite partie du signal de la transformation. Cette fraction est d'autant plus importante que l'on travaille à basse fréquence. On voit la partie qui correspond à la fin de la transformation (haute température). D'après la figure 5.2, k_1 et k_2 ont au milieu de la transformation, autour de 36 °C, une valeur de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur — assimilable à 15 mHz — explique qu'avec une oscillation de 1 Hz la transformation soit imperceptible à cette température.

5.1.1.4 Transformation avec modification de capacité calorifique

Dans le cas d'une mesure d'analyse thermique, on peut observer un saut de capacité calorifique en plus de l'échange d'enthalpie. Dans ce cas le saut de capacité calorifique vraie suit x_B , tandis que la puissance échangée, dH/dt , suit dx_B/dt .

Dans le cas d'une mesure en fréquence, la contribution du saut de C peut être comparable, voire supérieure au signal issu de l'observation de l'enthalpie de transformation. Dans certains cas on n'observe que le saut de C . Cette possibilité rend les méthodes de calorimétrie modulée très attrayantes pour étudier des transformations de signatures faibles situées au voisinage de transformations très énergétiques. C'est souvent le cas aux abords de la transition vitreuse. Isoler la composante de capacité calorifique vraie permet d'appréhender ces phénomènes.

Cette mise en équation d'un système aussi simple que possible montre que l'on peut effectivement atteindre la cinétique des transformations, si la gamme de fréquence accessible

expérimentalement correspond aux temps caractéristiques mis en jeu.

5.2 Mesures sans échantillon

Dans certains types d'appareillages calorimétriques l'expérimentateur réalise — pour mieux connaître son instrument — une mesure à vide, c'est-à-dire avec l'intégralité du dispositif mais pas d'échantillon. Ce blanc permet :

- de connaître la contribution des addenda au signal calorimétrique total, utile pour les expériences à venir ;
- de vérifier que ces addenda n'engendrent pas d'anomalie sur le signal thermique ;
- le cas échéant, de calibrer le système différentiel et de fixer les paramètres de régulation.

Dans notre cas un porte-échantillon totalement vide ne fonctionne pas, ou mal. En effet c'est l'échantillon lui-même qui établit le contact entre chauffage et thermomètre. C'est d'ailleurs un paramètre important dans la conception du dispositif, puisque si les deux éléments sont trop bien couplés dès le départ, la chaleur va passer de l'un à l'autre sans sonder l'échantillon. Par conséquent, le chauffage et le thermomètre, situés sur deux membranes positionnées en vis à vis, doivent être en contact thermique de façon satisfaisante pour qu'une mesure pertinente soit possible.

On résout ce problème en introduisant entre chauffage et thermomètre un liquide qui conduit assez bien la chaleur, qui bien sûr ne subit aucune transformation sur la gamme de température concernée, en très petite quantité pour ne pas ajouter de capacité calorifique notable. Un bon candidat est le dibutyl phthalate, utilisé parfois dans des manomètres pour sa faible tension de vapeur saturante. De surcroît les deux membranes sont pressées l'une contre l'autre par application d'une pression sur leur face arrière.

Par ailleurs, dans certains appareillages la contribution de l'échantillon à la capacité calorifique totale est faible. Une mesure à vide peut donc être faite dans des conditions assez proches d'une mesure réelle.

Notre porte-échantillon en revanche est conçu pour que sa capacité calorifique soit comparable à celle de l'échantillon. Cette caractéristique permet d'avoir une meilleure résolution.

A vide la capacité calorifique est donc moitié de sa valeur "nominale". Le temps de retour de la chaleur vers le bain — $\tau = C/K$ — est donc divisé par deux. Les conditions de quasi-adiabaticité sont donc atteintes à plus haute fréquence.

De même, puisque l'épaisseur entre chauffage et thermomètre est plus faible, le temps de réponse

interne du système est plus petit, décalant vers les hautes fréquences la coupure haute du plateau adiabatique. Il faut donc éventuellement modifier la fréquence de travail pour se positionner sur le plateau adiabatique.

On réalise les mesures en insérant dans le porte-échantillon, entre les deux membranes d'inox qui le constituent, une très faible quantité de dibutyl-phthalate. Quelques microlitres sont déposés sur l'une des membranes, et le joint torique qui assure l'étanchéité n'est pas mis en place, ce qui permet à l'excès de liquide de s'échapper vers la zone extérieure. La tension de vapeur saturante du dibutyl phthalate est très faible, et la capillarité entre les deux cellules — pressées l'une contre l'autre — permet de retenir assez de liquide pour assurer un bon contact thermique pendant plusieurs semaines.

Deux types de mesure sont faites :

- des mesures à température constante et fréquence variable, qui permettent d'établir la zone de mesure privilégiée, le plateau adiabatique ;
- à fréquence choisie, un balayage en température permet de déterminer la courbe $\delta T_{AC}(T)$.

5.2.1 Plateau adiabatique de la cellule sans échantillon

Le plateau adiabatique, qu'on a défini dans le paragraphe 3.3.3, caractérise l'évolution de la réponse du système avec la fréquence d'excitation.

Pratiquement on sollicite le système par une puissance oscillant à différentes fréquences, de valeur efficace constante. Plus cette fréquence baisse, plus l'amplitude de l'oscillation de température est grande. On la mesure sans introduire de filtre ni de pré-amplificateur, conformément à ce qui a été dit dans le paragraphe A.4.7. La phase mesurée a donc un sens.

L'évolution de la réponse est représentée à gauche de la figure 5.5. Le produit de l'amplitude par la fréquence a une évolution en plateau — représenté à droite.

Travailler avec une valeur définie et constante de puissance efficace permet de maintenir la température moyenne de l'échantillon constante (cf Eq.(3.7)).

Comme il a été vu dans le paragraphe 3.3.2, lorsque ω_{osc} est trop faible on ne peut négliger la fuite de puissance oscillante vers le bain. L'échantillon n'est plus en situation de quasi-adiabaticité. Aux plus basses fréquences l'oscillation est déterminée par K et non par C (cf Eq. (3.10)). La puissance oscillante reçue par l'échantillon a une valeur efficace $RI_0^2/2$ de 7,9 mW quelle que soit la fréquence. D'après la figure 5.5 la valeur efficace de l'oscillation de température semble tendre vers environ 2 °C. On peut donc estimer la fuite K_b à 4 mW.K⁻¹

environ.

Un calcul de C à partir de la zone du plateau donne 10 mJ.K^{-1} . Cette valeur correspond à ce qui a été estimé dans le paragraphe 4.2.2.

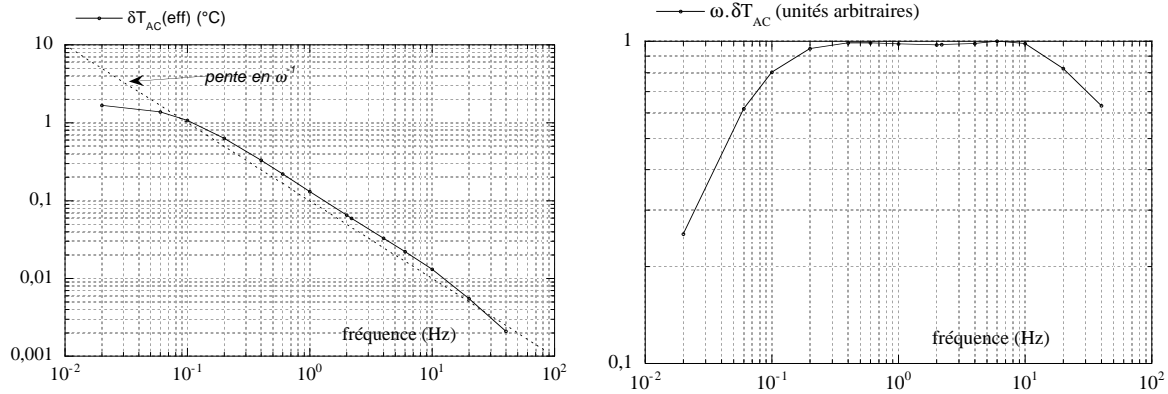


FIG. 5.5: A gauche : diagramme de Bode de δT_{AC} , mesuré pour la cellule inox sans échantillon.

A droite : plateau adiabatique (diagramme de Bode de $\delta T_{AC}\omega$).

Régime non-adiabatique (basse fréquence) : la fuite K_b intervient dans la réponse du système.

Régime non-diffusif (haute fréquence) : la chaleur diffuse trop lentement pour que la température soit homogène.

Régime intermédiaire : plateau adiabatique, dans lequel $\delta T_{AC} = W_0/\omega C$.

L'équation (3.13) nous donne l'expression complète de l'amplitude de δT_{AC} aux abords du plateau. On la rappelle ici :

$$|\delta T_{AC}(L, t)| \approx \frac{W_{AC}}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_b)^2} + (\omega\tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

L est l'épaisseur entre chauffage et thermomètre, C la capacité calorifique de la zone et τ_{int} son temps de réponse. τ_b le temps de relaxation de la chaleur vers le bain. Compte tenu de la très faible épaisseur entre le chauffage et le thermomètre, la conductance interne de l'échantillon K_{int} est de l'ordre de 1 W.K^{-1} , donc très grand devant K_b , conductance thermique entre la zone de mesure et le bain. Le terme K_b/K_{int} est négligeable.

On peut tenter d'estimer plus précisément K_b et τ_{int} en approchant la courbe grâce à cette équation.

L'équation (3.15) quant à elle permet d'évaluer la phase lorsque l'on est très près du plateau :

$$\tan \phi_T = -\frac{\omega C}{K} \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_b)^2} + (\omega\tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}} \right]^{+\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

A très basse fréquence, il vaut mieux prendre l'équation (3.10) et approcher ϕ_T par $-\text{Arctan}(\omega C/K_b)$.

A haute fréquence le retard dû à la diffusivité devient prépondérant : $\phi_T \approx -\pi/2 - \tau_{int} \times \omega/2\pi$.

On utilise ces deux équations pour ajuster les courbes en fréquence de l'amplitude et de la phase. Cela conduit à évaluer la fuite à $4,6 \text{ mW.K}^{-1}$, ce qui corrobore l'estimation faite à ω_{osc} faible.

τ_{int} est quant à lui évalué à 4 ms environ. Il faut toutefois prendre cette dernière valeur avec précaution : en effet, le plateau est réalisé à W_0 constant. Par suite l'oscillation de température devient de plus en plus faible, et donc la mesure devient délicate, lorsque ω_{osc} augmente (cf. figure 5.5).

Pour ces valeurs, l'expression $\left[1 + \frac{1}{(\omega\tau_b)^2} + (\omega\tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}}\right]^{-\frac{1}{2}}$ est maximale à 1,7 Hz, et vaut alors 0,998.

Pour résumer, le plateau adiabatique nous a permis de déterminer certains paramètres importants de notre dispositif : les addenda ont une capacité calorifique de 10 mJ.K^{-1} , la fuite vers le bain est, sans échantillon, de $4,6 \text{ mW.K}^{-1}$ environ, et le temps de réponse est alors de l'ordre de 4 ms.

On peut maintenant choisir une fréquence dans le plateau, afin de mesurer l'évolution de C en température.

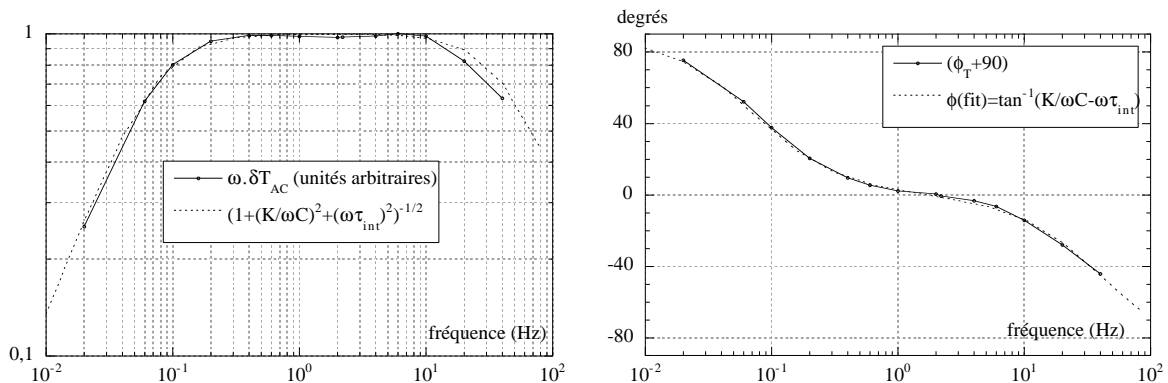


FIG. 5.6: Les courbes d'évolution fréquentielle de $\omega\delta T_{AC}$ et ϕ_T peuvent être comparées aux expressions issues du calcul, ce qui permet de déterminer deux paramètres : K_b joué à basse fréquence (estimé ici à $4,6 \text{ mW.K}^{-1}$), et τ_{int} , qui intervient à haute fréquence, a été ici évalué à 4 ms. C est estimé à 10 mJ.K^{-1}

5.2.2 Balayage en température - Estimation des addenda

Les fréquences auxquelles il est possible de travailler sont définies par la fréquence de travail de notre convertisseur analogique-numérique, puisque l'on souhaite échantillonner le signal à une fréquence multiple de celle du signal.

On va ici acquérir 7 points par période de tension dans le chauffage, donc 14 points par période thermique. La fréquence d'oscillation ainsi obtenue est 1,737 Hz, ce qui correspond au milieu du plateau. On réalise une mesure de 0 à 60 °C, pour avoir un bon aperçu de la gamme étudiée. La

mesure est faite en mode chauffage puis en mode refroidissement, à $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C.mn}^{-1}$. On trouve une différence entre ces deux mesures de 10^{-3} en relatif — cf figure 5.7 —, ce qui confirme que dans ces conditions, la rampe de température contribue peu au signal calorimétrique. Pour plus de clarté seule la montée est représentée sur la figure 5.8.

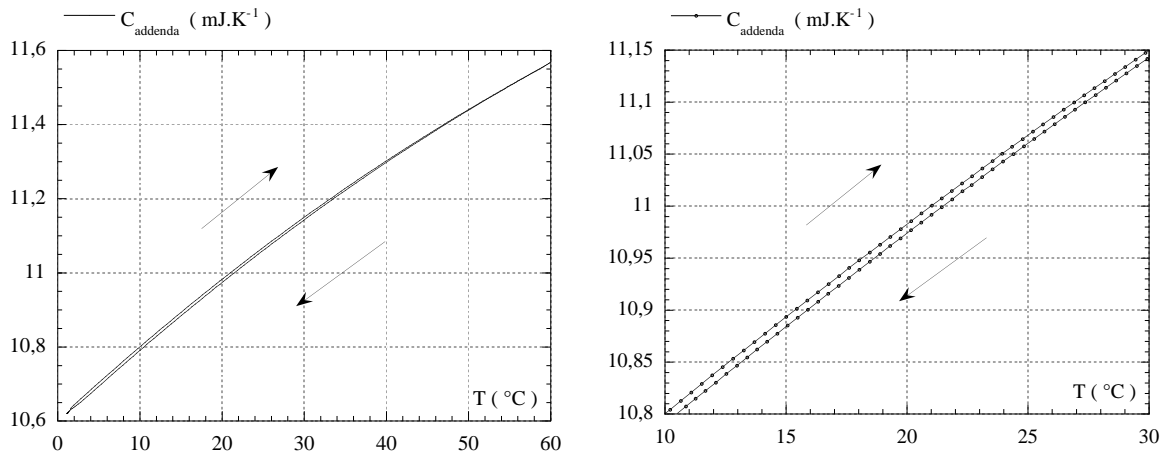


FIG. 5.7: Capacité calorifique de la cellule inox sans échantillon. Comparaison entre chauffage et refroidissement. La figure de droite est un gros plan de la zone 10-30 $^\circ\text{C}$ de la figure de gauche.

La capacité calorifique de la cellule en inox est ainsi évaluée avec une bonne précision, et on peut approcher $C_{add}(T)$ par un polynôme du second degré :

$$C_{add}(T) = 10,6 + 20,348 \cdot 10^{-2} T_{^\circ\text{C}} - 7,0697 \cdot 10^{-5} T_{^\circ\text{C}}^2,$$

avec un coefficient de régression meilleur que $1 - 10^{-4}$. Cette précision des coefficients n'est pas forcément nécessaire pour la suite, puisque d'autres sources d'imprécision peuvent apparaître dans la procédure de mesure. D'ailleurs l'objectif de l'étude n'est pas la mesure en absolu des valeurs de capacité calorifique, mais la détection de signatures thermiques faibles, difficilement appréhendables par d'autres méthodes.

Cette mesure a permis de vérifier le fonctionnement du dispositif et la valeur des addenda.

Sur toute la gamme de température étudiée la phase ϕ_T est très proche de -90 degrés, valeur au milieu du plateau (cf figure 5.6). Ceci confirme les bonnes conditions de la mesure.

Ses variations durant la mesure sont très faibles — de l'ordre de $0,01$ degré —.

Elles traduisent la compétition entre différents paramètres dans l'équation (5.3) : variation de C et de K_b — donc de τ_b —, et de τ_{int} . Il apparaît donc que les variations de phase sont le fruit de processus complexes, et il va être délicat de tirer des informations quantitatives des variations de phase tant qu'elles sont aussi faibles.

Néanmoins, si certaines transformations donnent lieu à des changements drastiques traduisant la variation importante de l'un des paramètres seulement, l'information de phase peut permettre de l'identifier, ou de donner des informations sur le processus à l'oeuvre.

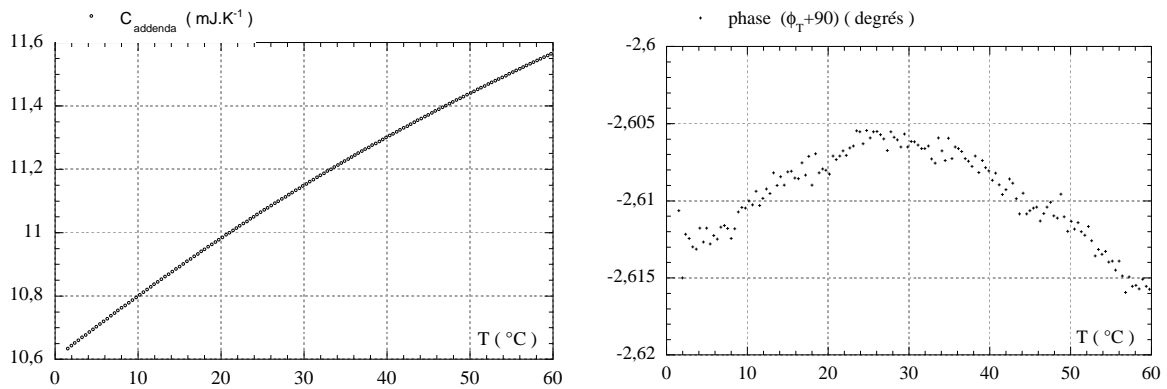


FIG. 5.8: A gauche : capacité calorifique de la cellule sans échantillon. Mesure en mode chauffage. A droite : évolution de la phase (ϕ_T+90) en température.

5.3 Transitions dans un polymère : cas du PTFE

On a vu que la phase cristalline du PTFE subit deux transitions autour de l'ambiante. Ce sont ces transitions, déjà observées en calorimétrie à balayage, que l'on va chercher à étudier ici, afin de comparer les résultats trouvés par cette méthode à ceux donnés par la calorimétrie AC. On rappelle que le diagramme de phase du PTFE est détaillé dans l'annexe A.3.3.

Il est difficile — à cause de la très grande stabilité chimique du PTFE — d'accéder à son taux de cristallinité et à son degré de polymérisation.

Le premier paramètre va jouer sur l'ampleur des changements observés, puisque les transformations que nous voulons étudier ne concernent que la partie cristalline du polymère. La mesure de l'enthalpie échangée au cours de ces transitions est d'ailleurs un moyen de comparer les cristallinités de différents échantillons.

Le degré de polymérisation quant à lui caractérise la taille des macromolécules, donc a selon toute probabilité une influence sur la dynamique du système.

La stabilité chimique hors du commun du PTFE rend finalement délicate les comparaisons entre deux expériences, si les échantillons n'ont pas la même origine. Les mesures dont nous avons besoin seront donc toutes réalisées avec des échantillons provenant d'un même feuillard, laminé et d'épaisseur $50 \mu\text{m}$.

5.3.1 Etude des transitions en DSC

Des mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage — Differential Scanning Calorimetry ou DSC — ont été réalisées avec un Micro-DSC III de SETARAM [49], au service des applications de cette société.

Le principe de la DSC est détaillé dans le paragraphe 3.2.3. L'échantillon et la référence sont soumis à une rampe de température, et l'on mesure la différence de puissance à leur fournir pour compenser leur différence de comportement. La courbe brute obtenue est donc une courbe $\Delta W(T)$.

La mesure réalisée ici a nécessité 161,4 mg de PTFE, et la cellule de référence est remplie avec la même masse de 1-décane. Le parcours de température va de 5 °C à 45 °C puis retour, avec une pause de 20 mn à 45 °C.

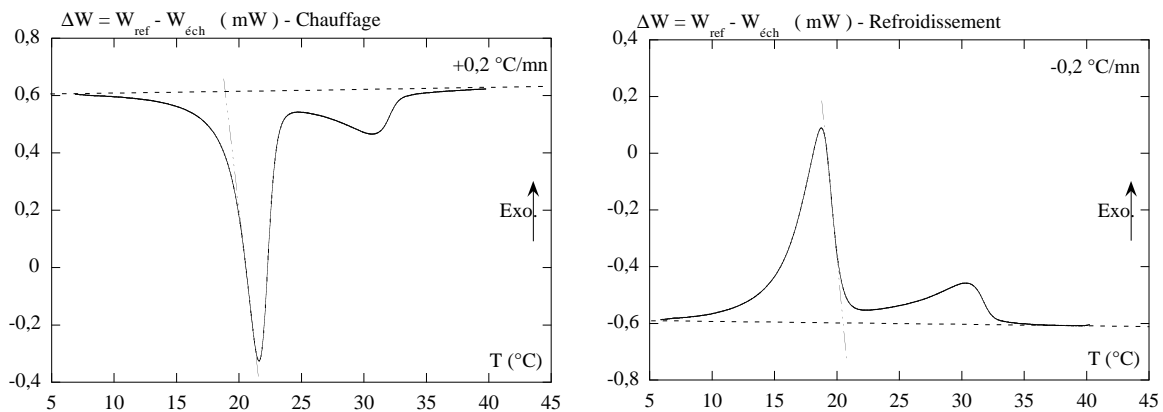


FIG. 5.9: Mesure d'un échantillon de PTFE par Calorimétrie différentielle à Balayage. On mesure ΔW en fonction de la température en chauffant (à gauche) et en refroidissant (à droite). La droite en pointillés simples représente la ligne de base et caractérise l'assymétrie du système. Son intersection avec la tangente au point d'inflexion donne la température d'onset de la transformation.

5.3.1.1 Interprétation des courbes de DSC

Sur la figure 5.9 on a représenté $\Delta W(T) = W_{ref} - W_{éch}$ en fonction de la température. Même hors de tout événement thermique $\Delta W(T)$ est non nul : la "ligne de base" du système n'est pas à zéro, ce qui traduit une assymétrie dans le système — différences entre capacités calorifiques ou entre résistances de contact dans l'échantillon et la référence —.

On détermine la ligne de base grâce aux zones de mesure à basse et haute température, dans lesquelles on suppose qu'aucun événement thermique ne vient s'y superposer.

L'énergie totale échangée pour réaliser la transformation est l'aire entre la ligne de base et la courbe $\Delta W(t)$, du début à la fin d'une transformation.

L'allure de la courbe $\Delta W(t)$ — ou de $\Delta W(T)$ — est plus complexe à interpréter. Elle dépend bien sûr de la façon dont la réaction s'est faite au sein de l'échantillon, mais aussi de la façon dont l'appareil a mesuré l'énergie mise en jeu. Si la constante de temps de la boucle de régulation de l'appareil est grande devant le temps de la transformation, celle-ci apparaîtra déformée.

Intervient aussi la vitesse de montée en température, qui peut créer des inhomogénéités de température dans un échantillon de faible diffusivité. La transformation risque alors de s'amorcer plus tôt dans certaines zones que dans d'autres ; dans ce cas la signature thermique s'étalera sur une plage de température moyenne plus large.

Si l'aire sous une courbe a du sens (enthalpie de transformation), il est donc plus délicat d'interpréter sa forme, qui peut dépendre de paramètres extérieurs à la transformation, comme des gradients de température par exemple.

On caractérise une transformation par sa température d'"onset" plutôt que par la température de son maximum. La température d'onset est mesurée par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au premier point d'inflexion de la courbe de puissance : côté basse température au chauffage et côté haute température au refroidissement.

Les écarts de capacités calorifiques apparentes $\Delta C_{app}(T)$ à la ligne de base sont liées aux courbes $\Delta W(T)$ via la variation de température dT/dt , comme le montre l'équation (3.3) après soustraction de la ligne de base.

5.3.1.2 Montée et descente

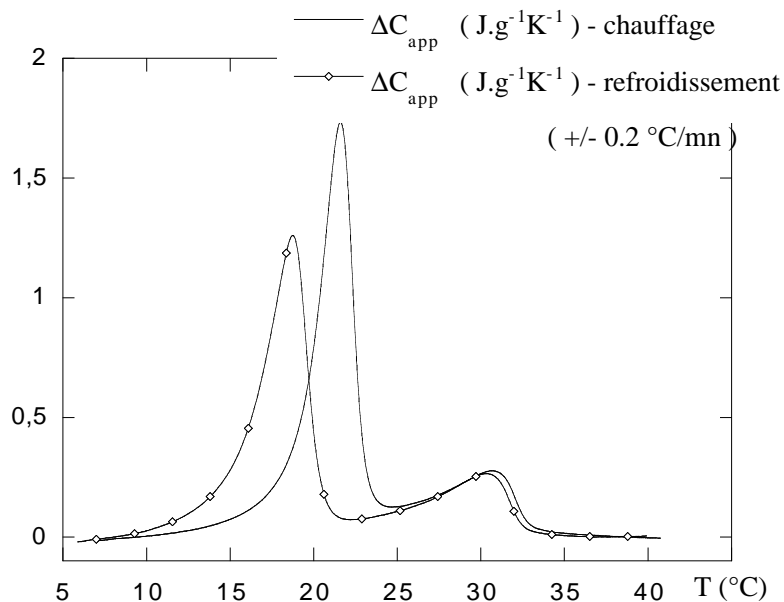


FIG. 5.10: Excès de chaleur spécifique massique apparente pour le PTFE, mesuré au chauffage et au refroidissement.

La figure 5.10 représente le courbe $\Delta C_{acc}(T)$ au chauffage et au refroidissement.

Dans la section 2.7.5 ont été décrites deux transitions, affectant la phase cristalline, autour de 19 et 30 °C. On retrouve bien sur cette courbe la trace de ces événements, en chauffant comme en refroidissant.

Le premier événement traduit la transition II-IV dans les zones cristallisées du PTFE. Il se présente de façon nettement différente selon que l'on vient des hautes ou des basses températures. L'événement a lieu à plus haute température à la montée qu'à la descente, sur une plage de température plus restreinte, et de façon plus accentuée.

Cependant l'aire sous la courbe, qui transcrit l'énergie échangée lors de l'événement, est la même dans les deux situations. En outre, la répétabilité de l'expérience avec le même échantillon tend à montrer que la transformation est réversible, c'est-à-dire qu'après un cycle thermique l'échantillon est revenu dans son état initial.

Le second événement traduit la transition IV-I. Son ampleur est moindre, et il est plus difficile de délimiter la zone de température à laquelle il se produit. En particulier il est difficile de savoir si la zone relativement linéaire entre 25 et 30 °C traduit la capacité calorifique (réelle) de l'état IV ou si la seconde transition est déjà amorcée. Cette incertitude rend impossible, par cette mesure de DSC classique, la séparation des deux transitions pour calculer l'énergie associée à chacun. Cette opération nécessiterait des hypothèses sur la nature de la seconde transition.

Quoi qu'il en soit, la chute brusque du signal amorcée autour de 30 °C relève bien de la transition IV-I. La courbe montre autour de 32 °C, là où la pente est la plus abrupte, un hystérésis d'une fraction de degré entre chauffage et refroidissement.

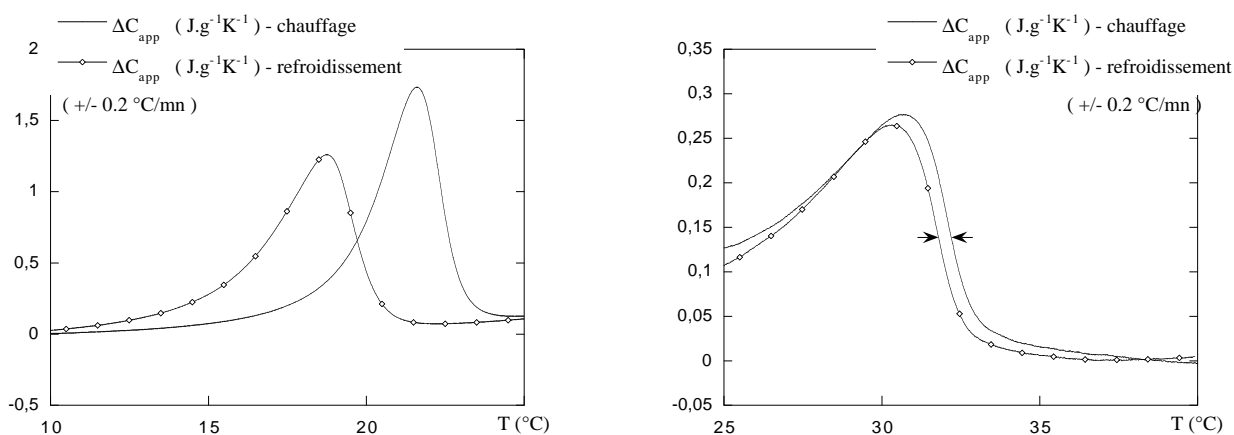


FIG. 5.11: Détail des courbes de chaleur spécifique massique pour le PTFE . A gauche, la première transition revêt un aspect très différent à la montée et à la descente.

A droite la seconde transition se présente sensiblement sous la même forme à la montée et à la descente, mais un léger hystérésis apparaît entre les deux. On mesure son amplitude à mi-hauteur (flèches). Il est délicat de commenter les courbes dans les zones où ΔC_{app} est trop faible, car alors une erreur dans le choix de la ligne de base a des répercussions importantes sur le résultat, comme ici à haute température.

5.3.1.3 Effets de vitesse de rampe

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur le comportement du PTFE. Dans le cas de la DSC il est aisé de jouer sur la vitesse de rampe. Ce paramètre peut influencer sur la transformation elle-même si celle-ci est lente ; en effet, si l'avancement réel retarde sur l'avancement à l'équilibre, cet effet est d'autant plus important que la température varie rapidement : la transition prend de plus en plus de retard. Une rampe trop rapide provoque aussi des inhomogénéités de température dans l'échantillon, étalant la signature de la transformation.

Différentes vitesses de balayage sont testées, entre $0,03 \text{ K.mn}^{-1}$ et $0,5 \text{ K.mn}^{-1}$, gamme à laquelle les études de calorimétrie AC seront faites.

Pour comparer les résultats on détermine pour chaque courbe :

- la température d'onset à la montée et à la descente pour le pic de la première transition ;
- l'aire entre la courbe et la ligne de base entre le début et la fin de l'expérience (englobant donc les deux transitions) ;
- l'hystérésis de température au milieu du saut de $\Delta C_{app}(T)$ (autour de $32 \text{ }^\circ\text{C}$). Ce saut a systématiquement lieu à plus haute température en mode chauffage ;
- la température moyenne à mi-hauteur.

En supposant que les mesures sont idéales, le traitement des données réalisé mène à des erreurs possibles sur l'estimation des enthalpies et des températures d'onset :

- la figure 5.9 montre comment l'on extrait la température d'onset de la transition IV-I. Il semble déraisonnable de prétendre être plus précis que $0,2 \text{ K}$ dans cette estimation ; l'erreur possible est supérieure en mode refroidissement, car la détermination de la ligne de base est moins aisée (la transition se produit à plus basse température) ;
- les enthalpies sont obtenues en calculant l'aire entre la courbe $\Delta W(t)$ et la ligne de base. Sur la courbe à $0,2 \text{ K.mn}^{-1}$, une variation de la ligne de base de $3 \mu\text{W}$ sur tout le parcours en température ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) provoquerait une erreur sur le calcul de l'enthalpie de $0,17 \text{ J.g}^{-1}$;
- la température à mi-hauteur de la transition II-IV est mesurée directement sur la courbe $\Delta C(T)$. C'est l'estimation de la mi-hauteur qui peut être à la source d'une erreur de lecture, de l'ordre de $0,1$ à $0,2 \text{ K}$;
- l'hystérésis en température de la transition IV-I est quant à lui moins sensible à cette erreur d'estimation, puisque les deux courbes — à la montée et à la descente — sont parallèles autour de cette zone.

Les résultats des différentes expériences sont résumés dans le tableau suivant :

Vitesse K.mn^{-1}	II-IV - Chauffage		II-IV - Refroidissement		IV-I	
	Enthalpie J.g^{-1}	Onset $^{\circ}\text{C}$	Enthalpie J.g^{-1}	Onset $^{\circ}\text{C}$	$T(\text{IV-I})_{\text{moy}}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ch}} - T_{\text{ref}}$ $^{\circ}\text{C}$
0,03	6,9	19,14	-6,4	20,74	32,0	0,10
0,05	6,8	19,09	-6,3	20,68	31,91	0,12
0,2	6,8	19,01	-6,5	20,44	31,99	0,40
0,5	6,7	18,91	-6,4	20,23	32,01	0,78

Effet de la vitesse de rampe sur la transition IV-I

Comme le montre le tableau, l'hystérésis observé entre chauffage et refroidissement semble directement lié à la vitesse de la rampe. Le retard croît dans les mêmes proportions à la montée et à la descente, donc la température à mi-hauteur ne varie pas significativement entre les différentes expériences.

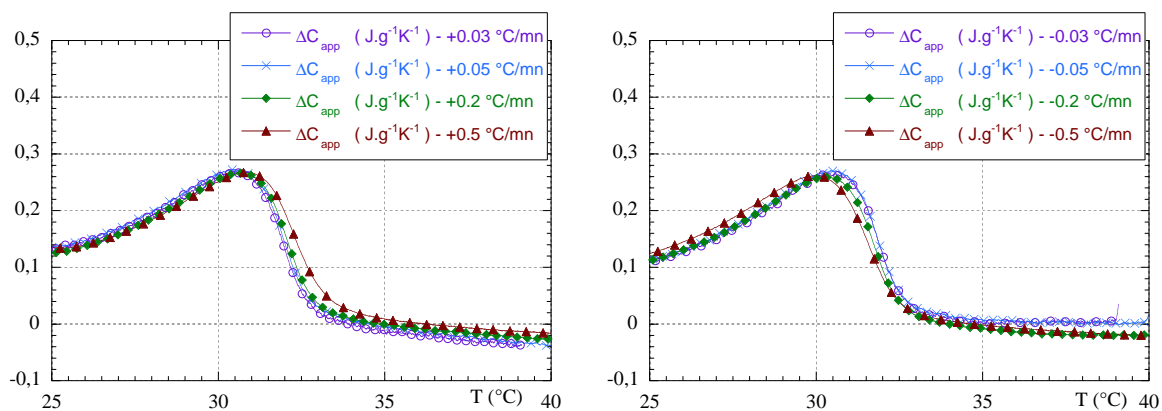


FIG. 5.12: Effet de la vitesse de rampe sur la transition IV-I.

A gauche en mode chauffage, et à droite en mode refroidissement. Il convient de rester prudent quant aux interprétations quantitatives dans cette zone de faible signal différentiel, dans laquelle une petite erreur de ligne de base peut avoir des répercussions importantes.

Effet de la vitesse de rampe sur la transition II-IV

La figure 5.13 montre que lorsque la température varie plus rapidement, la courbe $\Delta C_{\text{app}}(T)$ est modifiée de façon plus marquée lors de la transition II-IV que lors de la transition IV-I. Ceci semble indiquer non seulement que l'échantillon est soumis à des gradients de température,

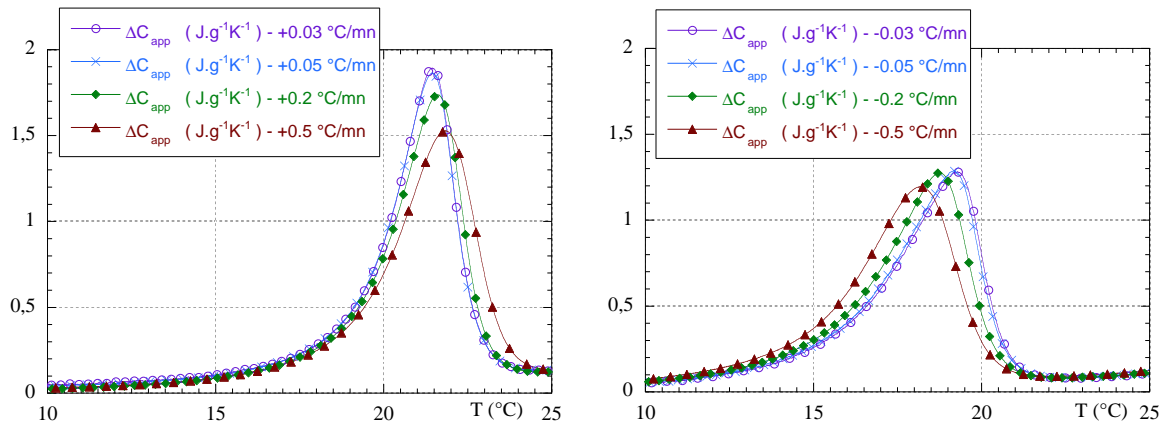


FIG. 5.13: Effet de la vitesse de rampe sur la transition II-IV.

A gauche en mode chauffage, et à droite en mode refroidissement. L'aire sous la courbe est identique dans toutes ces expériences.

mais aussi que la transformation demande un certain temps, et se produit donc à plus haute température lorsque l'on chauffe plus vite, ou à plus basse température lorsque l'on refroidit plus rapidement.

La température d'onset quant à elle baisse très légèrement, au chauffage — $-0,2\text{ K}$ — comme au refroidissement — $-0,5\text{ K}$ —. Compte tenu de la méthode de détermination de la température d'onset, et de l'erreur qu'elle peut engendrer, on peut donc considérer que celle-ci ne varie pas, ou très peu.

Le tableau montre que l'enthalpie est la même dans toutes les expériences. On observe une valeur systématiquement plus faible au refroidissement ; mais il est difficile d'en tirer des conclusions car la transition s'étale alors vers les basses températures, et la ligne de base peut être entachée d'une erreur plus grande qu'à la montée (cf. figure 5.9). Dans tous les cas s'il existe une variation de l'enthalpie avec la rampe, elle reste faible.

En résumé

Il semble que la vitesse de la rampe ne joue ni sur la température d'onset ni sur les enthalpies échangées (ce qui tend à montrer que la transition est complète et réversible dans les conditions pratiquées).

Ces deux données semblent donc caractériser la transformation considérée, indépendamment des conditions de mesure, au moins dans notre gamme de vitesses.

Sur la transition IV-I, l'écart entre les courbes à différentes vitesses peut représenter jusqu'à $0,5\text{ K}$ au plus fort de la transition (cf figure 5.12). Cet écart a la même valeur que celui que l'on observe dans la transition II-IV en mode chauffage (cf figure 5.13), et on peut donc raisonnablement l'attribuer à des gradients de température dans l'échantillon.

En revanche, la transition II-IV en mode refroidissement présente un décalage en température beaucoup plus grand que ces 0,5 K. On peut soupçonner ici une intervention de la cinétique en plus des gradients de température.

5.3.2 Mesures en calorimétrie AC

Pour les études de calorimétrie AC, les échantillons étudiés sont des disques de 1 cm^2 découpés dans le feuillard de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Un disque est mis en place entre les deux membranes porteuses du chauffage et du thermomètre, et l'on ajoute une très petite goutte de dibutyl phthalate — $1 \mu\text{l}$ — à chaque interface, pour faciliter le contact thermique. De même que pour la mesure des addenda on n'utilise pas le joint d'étanchéité, afin que la pression appliquée au dos de la membrane chasse l'excès de liquide.

Les mesures requièrent donc un disque de 1 cm^2 — 10 mg —, et la surface du thermomètre délimite la zone de mesure à $0,4 \text{ cm}^2$ — 4 mg —.

5.3.2.1 Plateau adiabatique

Le plateau adiabatique est relevé avant toute autre expérience, c'est une façon de vérifier que le système est bien mis en place, et de mesurer la véritable phase de réponse du système. La mesure se fait autour de la température ambiante.

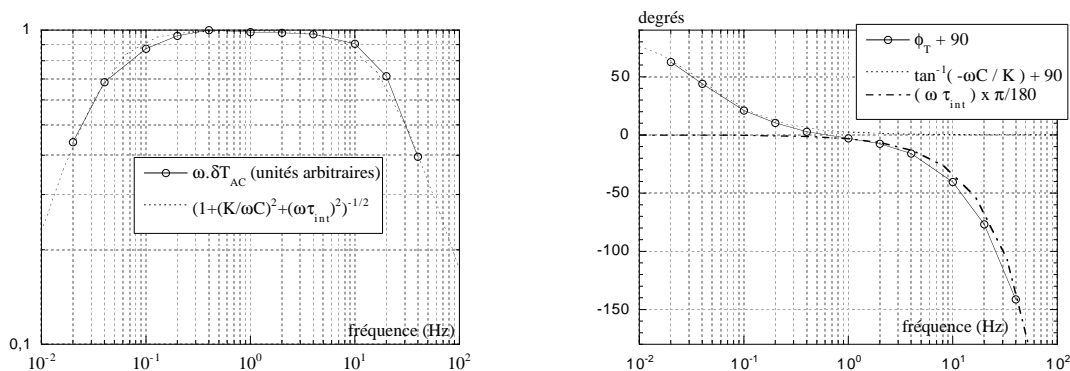


FIG. 5.14: Plateau adiabatique de la cellule avec un échantillon de PTFE.

A gauche, $\delta T_{AC} \times \omega$ mesuré pour différentes fréquences d'oscillation, et un plateau calculé pour $C=19 \text{ mJ.K}^{-1}$, $K_b=5 \text{ mW.K}^{-1}$, et $\tau_{int}=9 \text{ ms}$.

A droite, l'évolution de la phase avec la fréquence.

De la même façon que pour le dispositif sans échantillon, la mesure de ce plateau permet d'estimer le temps de réponse du système : ici 9 ms environ.

La mesure de δT_{AC} au sommet du plateau donne une valeur de 19 mJ.K^{-1} pour C .

La partie basse fréquence du plateau permet d'estimer K_b à 5 mW.K^{-1} . Cette dernière valeur est cohérente avec ce que l'on avait trouvé sans échantillon ($4,6 \text{ mW.K}^{-1}$). La fuite vers le bain se fait peu par l'échantillon, et majoritairement par la membrane.

On remarque que puisque C et τ_{int} ont doublé, le plateau s'est décalé vers les basses fréquences par rapport à celui du porte-échantillon sans échantillon.

5.3.2.2 Mesure en température : amplitude mesurée

La première mesure en température a été réalisée à $f_{osc}=0,4 \text{ Hz}$ — plus exactement $0,4052 \text{ Hz}$, avec $n_{ech}=60$ —, avec une variation de température de $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C.mn}^{-1}$ à $\pm 0,25 \text{ }^\circ\text{C.mn}^{-1}$.

L'oscillation de température a une amplitude de $0,25 \text{ }^\circ\text{C}$ pic à pic, et la phase de la tension thermométrique $\phi(V_{AC})$ a été réglée à zéro par ajustement de la phase à $\omega/2$ du chauffage AC.

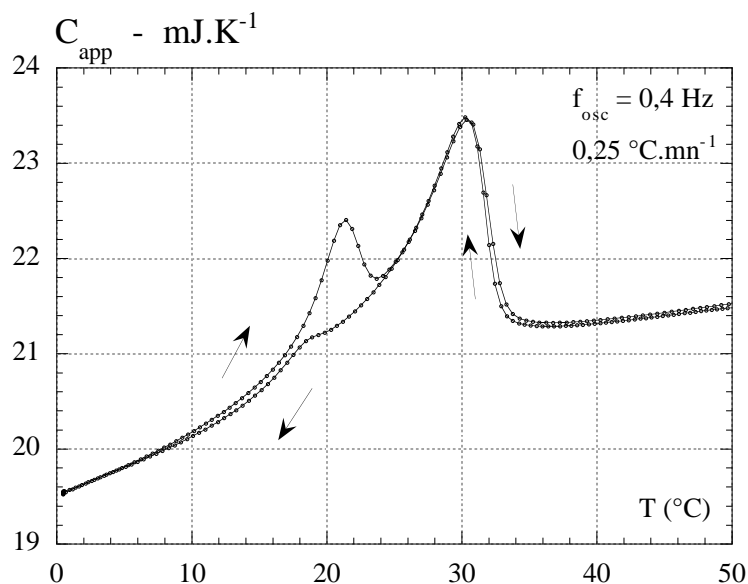


FIG. 5.15: Courbe $\Delta C_{app}(T)$ du PTFE à $f_{osc}=0,4 \text{ Hz}$.

Transitions

On note une différence très importante selon qu'on observe la transition II-IV pendant un chauffage ou pendant un refroidissement, alors que la transition IV-I apparaît presque inchangée.

A la descente la signature de la transition II-IV a même quasiment disparu. L'aire sous la courbe n'est manifestement pas la même en mode chauffage et en mode refroidissement, alors que c'était le cas en DSC.

D'autre part, et à l'inverse de ce qu'on observait en DSC, la transition II-IV est bien moins

marquée que la transition IV-I.

On observe un léger hystérésis lors de la transition IV-I, et un hystérésis plus important lors de la transition II-IV, ce qui est conforme aux observations de DSC.

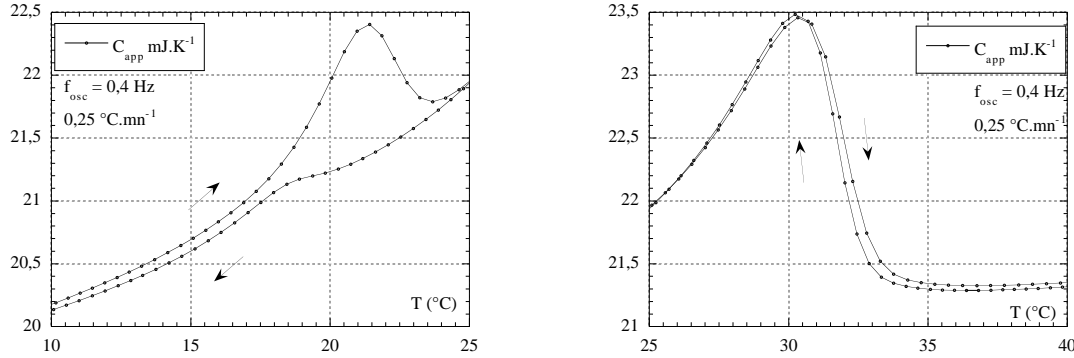


FIG. 5.16: Détails des courbes de capacité calorifique totale (addenda et porte échantillon) mesurée en calorimétrie AC à 0,4 Hz.

5.3.2.3 Phase du signal

Toutes les courbes que l'on a observées jusque là sont calculées à partir de l'amplitude du signal calorimétrique. Or sa phase recèle aussi des informations sur les phénomènes en cours. On a vu notamment que sa valeur est influencée par les conditions de quasi-adiabaticité, la diffusion de la chaleur dans le système, la rampe de température. On a vu aussi, dans le paragraphe 3.3.3 qu'une transformation pouvait être modélisée par une conductance thermique et une capacité calorifique, positives ou négatives, observées comme telles par la méthode AC (cf Eq. (3.30)). Cette représentation traduit le retard de la composition sur l'oscillation de température. Dans une réaction très rapide, la composition suit directement la température, alors que si la transformation est lente un retard apparaît.

Pour une excitation sinusoïdale, on rappelle ici l'équation 3.30 :

$$|\delta T_{AC}(L, T)| = \frac{W_0}{[(K_b + K_r)^2 + \omega^2(C + C_r)^2]^{1/2}} \quad \text{et} \quad \phi_T \approx -\frac{\pi}{2} + \frac{K_b + K_r}{\omega(C + C_r)}, \quad (5.4)$$

qui montre que dans tous les cas la signature sur l'amplitude de la réponse sera sensiblement la même. En revanche la différence est énorme sur la phase selon que la transformation est en phase ou en retard sur l'oscillation. En cas de transformation la phase suit sensiblement C^{-1} , tandis qu'en cas de retard la variation de phase est en sens contraire de celle de C^{-1} .

Cette réponse en termes de phase est représentée sur la figure 5.17.

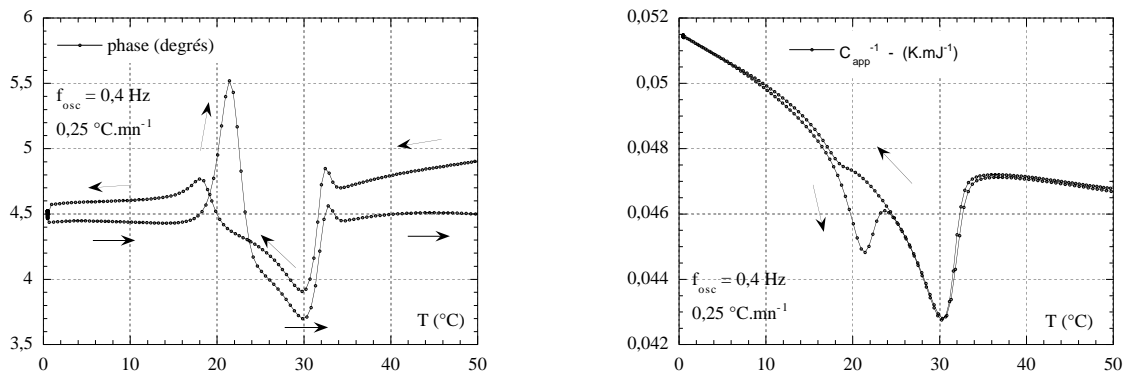


FIG. 5.17: Réponse en phase pour le PTFE, à $f_{osc}=0,4$ Hz.
A gauche : courbe $\phi_T(T)$. A droite : courbe $C_{app}^{-1}(T)$, pour comparaison.

Changement de phase dû à l'instrumentation

La phase mesurée est $\phi_{tot}+90 \approx +4,5$ deg en mode isotherme. Cette valeur est assez peu différente des $+2,7$ deg trouvés lors du plateau adiabatique. On va donc considérer que l'instrumentation n'influence pas la mesure.

Différence entre montée et descente

La différence de phase entre la montée et la descente est d'environ $0,15$ deg à 5 °C et de $0,4$ deg à 45 °C. La différence d'amplitude provoque une différence de C_{app} de 30 à $40 \mu \text{ J.K}^{-1}$ sur 20 mJ.K^{-1} , soit $1,5$ à $2 \cdot 10^{-3}$ en relatif. Des mesures en isotherme sont réalisées avant et après chaque mesure, c'est-à-dire à basse température, et entre le chauffage et le refroidissement. La phase mesurée correspond alors à la moyenne des phases au chauffage et au refroidissement à la même température.

Hors des zones de transformation la phase résulte des variations combinées de C et K_b . Ce dernier paramètre a a priori une variation régulière, donc les anomalies sur la phase ne peuvent résulter que des sauts de C qui surviennent.

On constate aussi une différence de phase entre chauffage et refroidissement, à cause de la rampe réalisée sur le bain. La contribution de cette évolution lente de la température moyenne est beaucoup plus visible sur la rampe que sur l'amplitude du signal résultant.

Dans la zone de transition II-IV la phase passe par un maximum très marqué, alors que C_{app}^{-1} a un minimum très important dans cette même zone. Ces variations sont dues en réalité à l'apparition d'un terme K_r positif important dans l'équation 5.4, manifestant le retard de la transformation sur son état d'équilibre.

Cette observation extrêmement positive est un indice supplémentaire en faveur d'une cinétique lente dans le système.

Comme sur l'amplitude on observe une disymétrie entre chauffage et refroidissement, tant sur les proportions de l'événement que sur la température à laquelle il survient.

Dans la zone de transition IV-I le parcours de la phase est semblable à celui de C_{app}^{-1} , auquel toutefois s'ajoute un petit pic, totalement absent de la mesure d'amplitude.

Le fait que globalement la variation soit quasiment la même sur la phase et sur C_{app}^{-1} traduit que la transformation est à chaque instant très proche de l'équilibre. L'observation de l'amplitude seule ne permet pas d'appréhender les échanges de chaleur mis en jeu lors de cette transformation, tandis que celle de la phase révèle — à cause de la présence du pic — qu'une enthalpie est absorbée par le système pour la transformation IV-I, et que la cinétique de cette transformation, si elle est plus rapide que l'excitation, ne permet pourtant pas au système d'être à l'équilibre à chaque instant.

5.3.3 Comparaison des résultats obtenus en calorimétrie AC et en DSC

On ramène la courbe $\Delta C_{app}(T)$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, puis on lui retranche une ligne de base, afin d'être en mesure de la comparer à la courbe $\Delta C_{app}(T)$ de DSC à $\pm 0,2 \text{ K.mn}^{-1}$. On compare ainsi des mesures réalisées dans des conditions proches de rampe de température. Cependant la cellule de mesure AC comprend une épaisseur très faible de PTFE, et devrait être exempte des gradients thermiques qui affectent la cellule de mesure DSC.

Le résultat est représenté dans la figure 5.18.

Transition IV-I

La transition à plus haute température, IV-I, ne semble poser aucun problème. En effet à notre niveau de mesure la transition donne la même signature dans les deux cas, y compris l'hystérésis.

La méthode de calorimétrie AC nous permet donc de voir l'intégralité de la signature thermique qui accompagne cette transition.

Transition II-IV : hystérésis et aire sous la courbe

La transition II-IV est observée de façon très différente avec les deux méthodes.

Lors du chauffage, les pics ont leur maximum à la même température, s'étalent sur la même largeur, mais la différence de hauteur est flagrante, puisqu'il y a presque une décade. L'aire

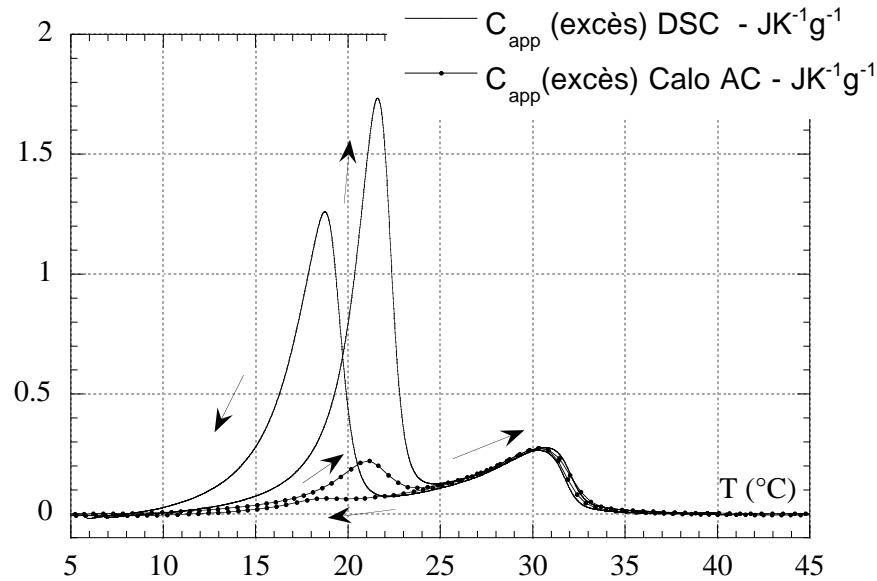


FIG. 5.18: Comparaison entre les mesures réalisées en DSC et en Calorimétrie AC.

sous la courbe de calorimétrie AC représente donc un dixième de l'aire sous la courbe de DSC, c'est-à-dire un dixième de l'enthalpie échangée au cours de cette transformation.

Comme lors du chauffage, les signatures obtenues au refroidissement par les deux méthodes s'étalent sur la même gamme de température, avec un maximum sensiblement au même endroit. Mais la comparaison des mesures soulève un autre problème : le pic observé en calorimétrie AC représente beaucoup moins qu'un dixième du pic DSC.

Entre le chauffage et le refroidissement on ne mesure pas la même aire sous la courbe de calorimétrie AC, alors qu'on sait par la DSC que des enthalpies identiques sont échangées.

Ce point est extrêmement important car il met en évidence que les conditions dans laquelle la transformation II-IV se fait lors du chauffage sont réellement différentes des conditions de la transformation IV-II lors du refroidissement.

5.3.3.1 Bilan de la comparaison Calorimétrie AC-DSC

Quelques points majeurs sont à retenir de la comparaison de ces courbes :

- la transition IV-I est observée exactement de la même façon avec les deux techniques ; la signature thermique d'une transformation peut donc être observée dans son intégralité en calorimétrie AC ; la mesure de la phase de la réponse calorimétrique met en évidence l'enthalpie échangée lors de cette transformation, avec une cinétique relativement rapide devant les temps de l'expérience ;

- l’hystérésis qui accompagne la transition II-IV est lui aussi observé de la même façon en DSC et en calorimétrie AC ;
- la méthode AC ne permet pas ici d’observer l’intégralité de l’enthalpie échangée pendant la transition II-IV. On n’en observe qu’une fraction ; ce point révèle que l’excitation oscillante n’est pas toujours équivalente à la sollicitation d’une rampe seule, contrairement à ce qu’aurait pu faire croire l’observation de la transition IV-I ; dans le cas présent une interaction particulière intervient entre la transformation en cours et la sonde oscillante, qui peut apporter des informations supplémentaires sur le système ;
- la mesure de la phase révèle que cette transformation est beaucoup trop lente pour que le système soit à chaque instant à l’équilibre thermodynamique ;
- la fraction de l’enthalpie à laquelle on accède par calorimétrie AC n’est pas la même pour les deux sens de la transformation II-IV (mode chauffage et mode refroidissement). Ce point très important confirme l’asymétrie des deux processus de transformation II \rightarrow IV et IV \rightarrow II. On l’observe aussi bien sur l’amplitude que sur la phase du signal calorimétrique.

5.3.3.2 Causes possibles de ces différences

Il a été vu que deux grands types d’événements peuvent intervenir pour perturber la mesure de calorimétrie AC : l’irréversibilité d’une transformation et sa cinétique. L’un de ces phénomènes pourrait expliquer la différence d’observation entre le mode chauffage et le mode refroidissement.

Une transformation irréversible peut être ralentie ou accélérée par l’oscillation de puissance, mais son comportement est du type non-linéaire, et une redescente en température ne provoque pas systématiquement un retour en arrière de la transformation.

On a vu dans le paragraphe 3.3.3 que l’irréversibilité peut se rencontrer, à l’échelle d’une oscillation, lorsque des processus différents régissent le déroulement d’une transformation dans un sens et dans l’autre, comme souvent dans le cas d’un changement de phase avec germination. Elle peut se doubler d’un problème de reproductibilité des mesures dans certains cas.

Le cas extrême d’une transformation irréversible est celui d’une transformation du premier ordre, au cours de laquelle la température est maintenue constante. La puissance AC est alors susceptible d’être absorbée, mais ne donne lieu à aucune réponse tant que la transition n’est

pas achevée. Cependant on peut considérer que ce cas ne concerne pas les systèmes complexes, hétérogènes et désordonnés tels que les polymères.

Une transformation trop lente par rapport à l'oscillation n'a pas le temps d'ajuster ses paramètres à la température instantanée. Son avancement suit donc l'avancement d'équilibre correspondant à la température moyenne. Si l'oscillation est beaucoup plus rapide que le temps de la transformation, l'observation par calorimétrie AC permet de mesurer exclusivement la capacité calorifique de l'échantillon. Mais si la fréquence d'excitation est dans une gamme proche du temps de la transformation, la modification de cette fréquence modifiera l'observation, et donc les résultats de la mesure.

5.3.3.3 Comparaison avec les mesures de Futatsugi et al.

Des mesures comparées de DSC et calorimétrie AC ont été réalisées sur un échantillon de PTFE [16]. Elles sont citées ici à titre de comparaison, car les résultats et les conclusions diffèrent.

La fréquence de travail est fixée à 25 Hz, pour une oscillation d'amplitude $10 \text{ m}^\circ\text{C}$, et la vitesse de chauffage et de refroidissement est de $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C.mn}^{-1}$.

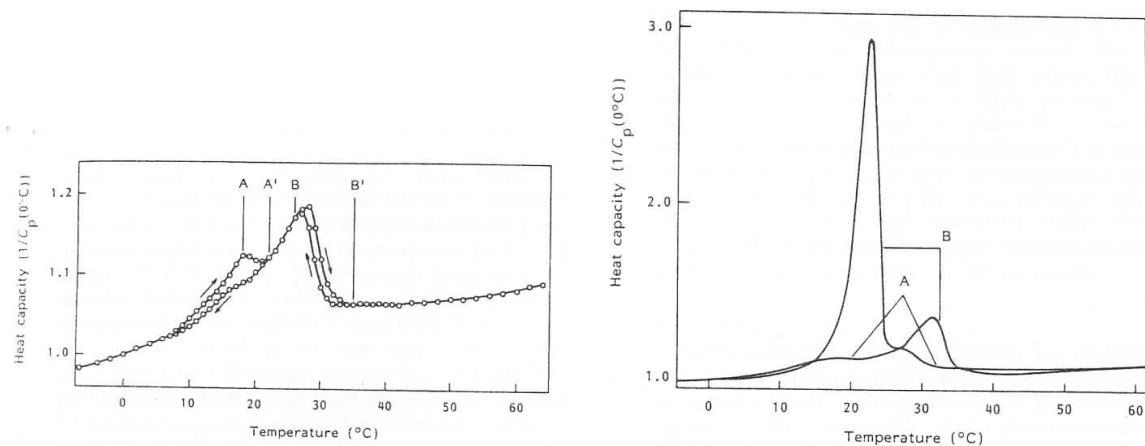


FIG. 5.19: Capacité calorifique mesurée par DSC et par calorimétrie AC par M. Futatsugi *et al.* [16].

A gauche : mesure par calorimétrie AC, en mode chauffage et refroidissement. On donne le rapport de C à sa valeur à $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A droite : comparaison des résultats de calorimétrie AC (A) et de DSC (B). La courbe mesurée en calorimétrie AC est transcrite telle que mesurée, rapportée à sa valeur à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. La courbe (B) est calculée à partir de la mesure de DSC — du type $\Delta C_{app}(T)$ —, d'une hypothèse de signal $C(T)$ linéaire hors anomalie, et d'une coïncidence avec le signal (A) à $0, 27$ et $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

La comparaison des capacités calorifiques mesurées par calorimétrie AC en mode chauffage et refroidissement — partie gauche de la figure 5.19 — conduit aux mêmes conclusions que nos propres expériences :

- transition II-IV : l'observation est différente entre chauffage et refroidissement. A la descente le phénomène apparaît amoindri. Futatsugi *et al.* observent en mode chauffage AC environ 2 % de l'aire sous la courbe DSC, ce qui est encore moins que les 10 % de nos mesures, mais peut s'expliquer par la différence de fréquence d'excitation et la différence d'échantillon.
- transition IV-I : l'hystérésis apparaît entre chauffage et refroidissement. Il est ici de 1 °C environ.

Mais la comparaison entre les mesures de DSC et celles de calorimétrie AC — partie droite de la figure 5.19 — donne des résultats singulièrement différents.

En effet la figure 5.19 met en évidence que les deux techniques donnent des résultats différents pour les deux transitions, et non uniquement pour la transition II-IV.

Les auteurs en concluent que les chaleurs de réaction ne contribuent pas au signal de calorimétrie AC, qui donne le signal de capacité calorifique, à l'exclusion de toute chaleur de réaction.

Les deux transitions seraient donc accompagnées d'une chaleur de réaction, visualisées en DSC mais absentes des courbes de calorimétrie AC.

Cependant le traitement des données réalisé pour comparer les données de DSC et de calorimétrie AC incite à la prudence quant à l'interprétation des résultats. En effet la capacité calorifique $C_P(T)$ est calculée à partir du signal différentiel de DSC en imposant entre autres qu'elle coïncide avec la capacité calorifique mesurée en calorimétrie AC à basse et haute température, mais aussi à 27 °C, c'est-à-dire juste au moment où s'amorce la chute de $C_{app}(T)$ en calorimétrie AC.

Il convient en outre de garder à l'esprit que les mesures ont été faites sur des échantillons différents de ceux de cette étude. Le fait que Futatsugi *et al.* observent une différence très importante entre DSC et calorimétrie AC à la transition IV-I, là où nous n'observons rien en amplitude, peut être lié aux échantillons eux-mêmes, par exemple régis par des cinétiques très différentes.

Au terme de cette section où nous avons comparé les résultats donnés par les deux techniques calorimétriques AC et DSC, il apparaît que deux phénomènes peuvent expliquer la différence entre les courbes obtenues par DSC et par calorimétrie AC sur la transformation II-IV :

- la transition II-IV peut être irréversible à l'échelle d'une oscillation de température ;
- l'oscillation de puissance peut être trop rapide pour que la transition soit totalement à l'équilibre à chaque instant.

Il convient à présent de définir et réaliser des expériences pour faire la part des choses et déterminer l'influence relative de ces deux phénomènes sur les résultats obtenus.

La transition IV-I pose a priori moins de problèmes à décrire. Les observations de DSC et de calorimétrie AC sont concordantes, et dans les mesures de calorimétrie AC les données d'amplitude et de phase concordent pour caractériser la transformation comme rapide et réversible. Seule une manifestation — minime — sur la phase peut être attribuée à la cinétique, alors que les mesures de Futatsugi *et al.* semblent montrer qu'une enthalpie importante est échangée lors de cette transformation.

5.3.4 Effet de vitesse de rampe

Il a été vu que la vitesse de rampe influe sur la forme des courbes de DSC. Les gradients de température dans l'échantillon — d'autant plus importants que la vitesse de rampe est grande — suffiraient à expliquer cette influence sur la transition II-IV au chauffage et IV-I, tandis qu'on peut supposer qu'un phénomène supplémentaire influence le comportement de l'échantillon au refroidissement pendant la transition IV-II.

Une mesure de calorimétrie AC avec des vitesses de rampe peut permettre de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses, puisque les conditions d'homogénéité de température sont a priori différentes du cas DSC.

La figure 5.20 montre deux mesures, réalisées sur un échantillon de même origine avec le dispositif préliminaire, à des vitesses de rampe de $\pm 0,2$ et $\pm 0,5$ K.mn⁻¹ en modes chauffage et refroidissement. Tous les autres paramètres sont identiques entre les deux expériences, et les puissances surfaciques dissipées dans le chauffage et le thermomètre sont équilibrées à 5 % près. La fréquence de travail est 2 Hz.

Le gros plan sur la transition IV-I — en haut à droite de la figure 5.20 — montre que les deux montées sont très bien superposées, de même que les deux descentes. La vitesse de rampe dans cette gamme n'affecte pas la transformation. Or la mesure en DSC avec les mêmes vitesses de rampe montrait une variation (cf figure 5.12).

Il est donc certain à présent qu'un gradient thermique existe dans la cellule de mesure DSC.

Il est également certain que dans la cellule de mesure du dispositif préliminaire aucun gradient thermique n'est perceptible à l'échelle de la mesure.

Il paraît également établi que l'hystérésis entre chauffage et refroidissement observé pour la transition IV-I ne dépend pas de cette vitesse, dans la gamme de vitesses de rampe étudiées.

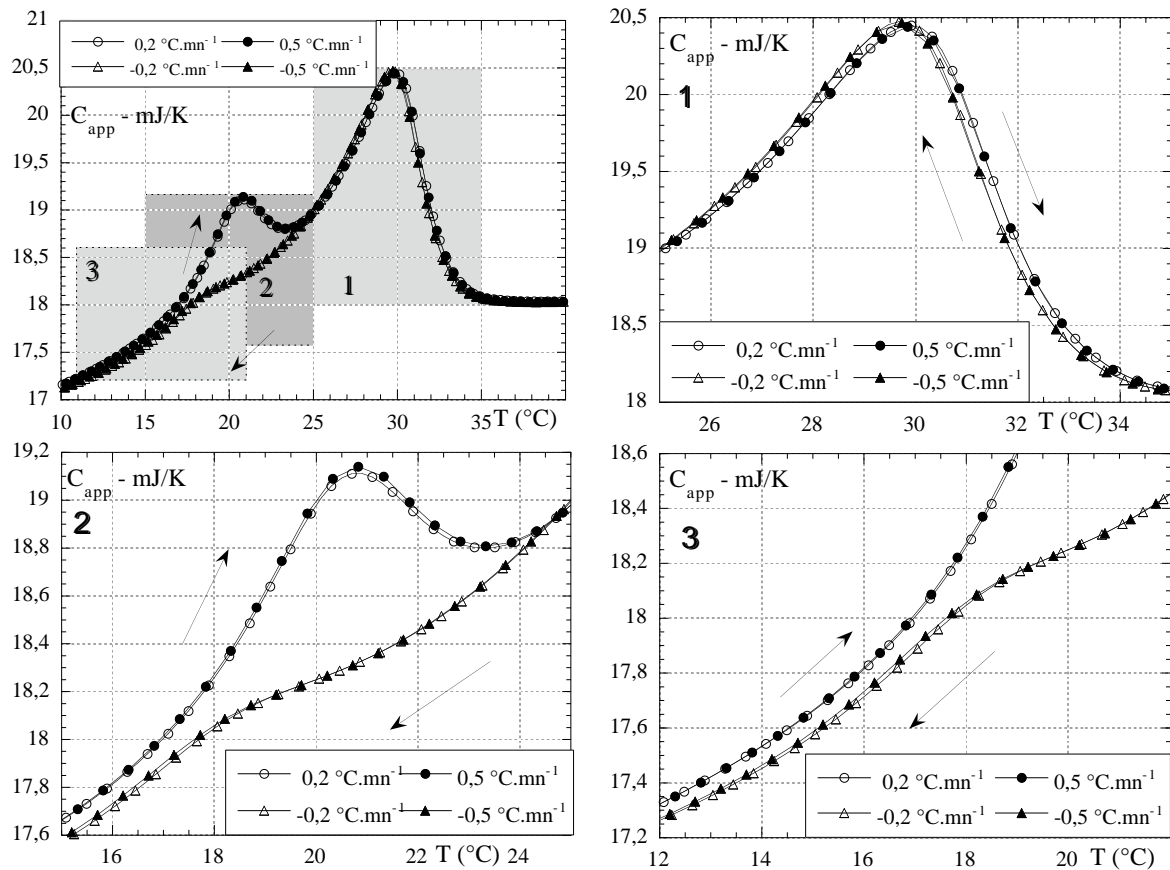


FIG. 5.20: Effet de la vitesse de rampe sur la mesure des transitions du PTFE en calorimétrie AC.

En haut, à gauche : vue générale de deux mesures à 2 Hz, montées et descentes à $\pm 0,2$ et $\pm 0,5$ $^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$. La valeur totale de $C_{app}(T)$ est plus faible que les autres mesures présentées dans cette section car la mesure a été faite ici avec le dispositif préliminaire, et les addenda sont plus faibles.

Les vues suivantes sont des agrandissements des zones numérotées de 1 à 3.

L'observation détaillée de la transition II-IV — en bas de la figure 5.20 — révèle en revanche de légères différences selon la vitesse de rampe, pouvant aller jusqu'à 0,2 K au chauffage et 0,1 K au refroidissement entre les deux vitesses étudiées. Puisqu'on a prouvé qu'aucun gradient thermique n'est décelable dans la cellule de mesure, cette variation est donc nécessairement le reflet d'un retard réel de la transformation.

La variation observée en DSC, et représentée sur la figure 5.13, est donc la somme des effets de gradients — identiques à ceux de la transition IV-I — et d'effet réel de déformation de la transformation, de l'ordre de 0,1 à 0,2 K au maximum.

En conclusion, ces mesures à différentes vitesses de rampe en conditions de température homogène dans l'échantillon montrent que la transition II-IV se trouve légèrement modifiée par un changement de la vitesse de variation de la température — entre $\pm 0,2$ et $\pm 0,5$ $^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ —, tandis que la transition IV-I demeure inchangée.

Il faut cependant garder à l'esprit que les variations dont il est question sont extrêmement faibles.

5.3.5 Effet de fréquence

La comparaison entre la mesure en DSC et une mesure à 0,4 Hz (cf figure 5.18) montre qu'on observe en calorimétrie AC 10 % de la variation totale atteinte en DSC au cours de la transition II→IV — chauffage —, et encore moins lors de la transformation IV→II — refroidissement —. On peut donc faire l'hypothèse que le temps de la transformation est plus lent que le temps de l'excitation.

En excitant le système à une fréquence plus grande, on ne peut que diminuer encore la variation observée, ou la laisser inchangée.

La courbe reste inchangée si elle représente uniquement une capacité calorifique, ou si aucun phénomène n'a un temps caractéristique proche de celui de l'excitation.

Mais si le phénomène a un temps caractéristique proche de celui de l'excitation, l'amplitude observée va diminuer, et la courbe se rapprocher d'une courbe dans laquelle n'apparaissent que les variations de capacité calorifique, à l'exclusion de toute chaleur de transformation.

En diminuant la fréquence d'excitation, au contraire, on ne peut qu'observer des variations de plus en plus grandes. La courbe reste cependant inchangée si aucun phénomène ne se produit avec un temps caractéristique dans la gamme sondée par l'excitation.

Mais travailler sur une aussi grande gamme de fréquence pose de très nombreux problèmes expérimentaux.

On a évoqué la difficulté de descendre en fréquence en travaillant avec de l'électronique purement analogique, et la difficulté d'établir une chaîne de mesure fiable. On a vu, lors de la description du dispositif, quelles précautions ont été prises pour assurer une bonne diffusion de la chaleur dans le capteur, son isolation thermique de l'environnement, pour éviter les fuites d'énergie parasites.

On a vu enfin la nécessité de corriger la mesure correctement lorsque les conditions du plateau adiabatique ne sont pas tout à fait remplies. Ces corrections ne sont pas cruciales lorsqu'il s'agit de comparer deux mesures réalisées dans les mêmes conditions, puisqu'une imprécision dans la correction du plateau adiabatique serait identique pour les deux mesures à comparer. C'est ce que nous avons fait dans le paragraphe 5.3.2 à 0,4 Hz entre chauffage et refroidissement.

Pour comparer deux fréquences il convient en revanche d'être certain de ces corrections. Il faut donc être extrêmement vigilant quant au traitement des données, et par la suite rester prudent quant à l'interprétation quantitative des résultats.

Pas souci de la rigueur de la démarche, les résultats de ces expériences en fréquence ne

sont pas présentés immédiatement, mais sont précédés d'une explication détaillée du protocole expérimental et du traitement réalisé sur les données. D'ores et déjà nous pouvons néanmoins confirmer au lecteur que les pages qui suivent déboucheront sur des résultats positifs, exposés dans le paragraphe 5.3.5.

5.3.5.1 Protocole expérimental

Toutes les expériences qui suivent sont réalisées à la suite de l'expérience présentée dans le paragraphe 5.3.2, c'est-à-dire avec le même échantillon de 50 μm , monté dans la cellule "à membranes" avec une goutte de dibutyl-phthalate pour le contact thermique, et sans joint d'étanchéité.

On travaille avec la même rampe de température — entre $\pm 0,2 \text{ K.mn}^{-1}$ et $\pm 0,25 \text{ K.mn}^{-1}$ — et avec une amplitude de l'oscillation de température constante — autour de 0,25 K pic à pic —.

Puisque $C \approx W_{AC}/\omega\delta T_{AC}$ aux abords du plateau adiabatique (cf Eq.(3.19)), il faut donc jouer sur W_{AC} pour garder δT_{AC} constant lorsque l'on change ω .

Cela implique que pour couvrir une décade de fréquence, il faut pouvoir changer d'un facteur 10 la puissance, donc 3 environ le courant de chauffage. Cette souplesse de fonctionnement est autorisée par le convertisseur tension-courant qui possède plusieurs calibres. On peut ainsi générer numériquement la sinusoïde en utilisant le maximum de bits, et être aussi près que possible de la pleine échelle de tous les maillons de la chaîne.

D'autre part, cette modification du courant de chauffage modifie la puissance moyenne dissipée dans l'échantillon, donc le flux moyen de chaleur s'écoulant vers le bain, par conséquent l'écart de température moyen ΔT_{DC} entre échantillon et bain thermique. On modifiera donc la température de la source froide, afin de garder la même dynamique pour réaliser les rampes de température.

La puissance continue dissipée dans le thermomètre reste quant à elle la même pour toutes les mesures. En effet la source de courant de très bonne qualité dont on dispose pour polariser le thermomètre est optimisée pour travailler sur une gamme de courants relativement étroite, et ses performances se dégradent si l'on s'en écarte.

Donc dans la majorité des cas les puissances (efficaces surfaciques) dissipées dans le chauffage et dans le thermomètre ne sont pas égales. Cela peut impliquer l'apparition d'un gradient de température au sein de l'échantillon. Ce gradient, différent pour chaque fréquence d'excitation, va contribuer à déformer les courbes, de la même façon que ce qui vient d'être observé en DSC. Dans le cas présent les puissances sont équilibrées pour une fréquence de travail de 0,6 Hz.

Aux fréquences supérieures, il faut fournir une puissance oscillante plus grande pour conserver l'amplitude de l'oscillation de température ; le chauffage est à une température plus élevée que le thermomètre. On obtient la situation inverse aux fréquences de travail inférieures à 0,6 Hz. Au maximum on estime à 50 mK le gradient provoqué par cette non-égalité des puissances efficaces excitatrice et thermométrique, cette valeur étant obtenue aux fréquences les plus élevées.

5.3.5.2 Traitement des données

Afin d'élargir au maximum la gamme de fréquences de travail, on traite les données pour corriger les écarts au plateau adiabatique. Ces corrections sont minimales dans la zone du sommet du plateau, mais devenant de plus en plus marquées à mesure que l'on s'en éloigne, elles deviennent aussi de plus en plus sujettes à caution. Il est donc nécessaire de savoir dans quelle mesure jouent les différents paramètres, et de définir les limites acceptables, côté basses et côté hautes fréquences.

On utilise l'équation (3.13) qu'on redonne ici :

$$|\delta T_{AC}(L, t)| \approx \frac{W_{AC}}{\omega C_{app}} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_b)^2} + (\omega \tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

Puisque $\tau_b = C_{app}/K_b$, les deux membres de l'équation contiennent C_{app} :

$$C_{app} \approx \frac{W_{AC}}{\omega |\delta T_{AC}(L, t)|} \left[1 + \left(\frac{K_b}{\omega C_{app}} \right)^2 + (\omega \tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_{int}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

On néglige toujours le terme en K_b/K_{int} .

On peut travailler par approximations successives pour extraire C_{app} . Pour une première approche on calcule le terme de droite en utilisant les valeurs de C , τ_{int} et K_b évaluées lors de la réalisation du plateau adiabatique (cf paragraphe 5.3.2).

Dans un deuxième temps on peut remplacer la constante C par la première approximation calculée.

Si besoin est, cet affinement peut être itéré, jusqu'à convergence des courbes.

Cette étape est importante notamment dans les transitions, lorsque C_{app} varie rapidement. Dans ce cas, utiliser une valeur constante pour approcher C_{app} dans le terme correctif peut être source d'erreur. Ceci est d'autant plus vrai qu'on est à basse fréquence, car le terme correctif en $(\omega \tau_b)^{-2}$ joue de plus en plus.

Pour les mêmes raisons à très basse fréquence il peut être nécessaire de prendre aussi en compte la variation de K_b avec la température. Celle-ci est cependant plus difficile à évaluer, il faut donc

être prudent quant au traitement ultérieur des données. On estime que K_b varie de 0,1 %/°C environ ; c'est l'ordre de grandeur classique pour des matériaux polymères.

Du côté des fréquences élevées ce traitement trouve plus vite ses limites. Le terme correctif en $\omega\tau_b$ ne joue quasiment pas pour les hautes fréquences, tandis que τ_{int} en devient le terme important. Il faut connaître son évolution en température pour affiner l'ajustement des données. Or $\tau_{int} \approx L^2/(\sqrt{90}D)$ et $D = k/(\rho c)$, où L est l'épaisseur de l'échantillon, k sa conductivité thermique, c sa chaleur spécifique massique et ρ sa masse volumique (cf paragraphe 3.3.2, notamment Eq. (tauint01)).

L'évolution de cette grandeur est donc particulièrement complexe à évaluer, puisqu'elle résulte du comportement de ces trois grandeurs. On peut approcher la variation de c par celle de C_{app} , mais la grandeur critique est ρ , dont on sait qu'elle subit de grosses anomalies lors des transitions, puisque le polymère se dilate. Il est donc difficile de connaître τ_{int} , et encore plus de décrire ses variations — probablement abruptes — lors des transitions.

5.3.5.3 Limitation de la gamme de fréquence exploitable

Tous les facteurs exposés ci-dessus contribuent à restreindre la gamme des fréquences de travail qui autorisent un traitement raisonnable de données.

On donne dans le tableau qui suit les valeurs des corrections dues à τ_{int} , à τ_b pour des fréquences dans la gamme qui entoure le plateau.

Fréquence de travail (Hz)	Quasi-adiabaticité		Diffusivité		Correction complète
	$1/(\omega\tau_b)$	$\frac{1}{\sqrt{1+(1/\omega\tau_b)^2}}$	$\omega\tau_{int}$	$\frac{1}{\sqrt{1+(\omega\tau_{int})^2}}$	$\frac{1}{\sqrt{1+(1/\omega\tau_b)^2+(\omega\tau_{int})^2}}$
0,04	1,047	0,691	0,0025	$\geq 1-10^{-5}$	0,691
0,06	0,698	0,820	0,0038	$\geq 1-10^{-5}$	0,820
0,12	0,349	0,944	0,0075	$\geq 1-10^{-4}$	0,944
0,2	0,209	0,9788	0,013	$\geq 1-10^{-4}$	0,9787
0,4	0,105	0,9946	0,025	0,9997	0,9943
0,6	0,070	0,9976	0,038	0,9993	0,9969
1,2	0,035	0,9994	0,075	0,997	0,9966
2,4	0,017	$1-10^{-4}$	0,151	0,989	0,9887
4	0,010	$\geq 1-10^{-4}$	0,251	0,970	0,9698
10	0,004	$\geq 1-10^{-5}$	0,628	0,847	0,8467

Côté basse fréquence

A 0,04 Hz le terme correctif, dû à la relaxation de la chaleur vers le bain, est de 30 %, ce qui est très important et requiert de connaître précisément les termes impliqués, C_{app} et K_b .

En outre, puisqu'on travaille à amplitude d'oscillation constante, la rampe de $0,25 \text{ K.mn}^{-1}$ ne peut plus être considérée comme négligeable devant une oscillation de 0,25 K pic à pic de période 25 s. Il faudrait réaliser l'expérience avec une rampe extrêmement lente, ce qui pose des problèmes expérimentaux puisqu'on a observé des dérives très faibles sur les signaux, qui rendent les mesures moins fiables sur des temps très longs (cf paragraphe 4.4.5).

Pour les deux plus basses fréquences de travail — 0,04 et 0,06 Hz — on utilisera une rampe plus lente, entre 0,05 et 0,1 K.mn^{-1} , qui permet des temps de mesure de l'ordre de 20 heures. Il semble difficile d'envisager des expériences encore plus longues. Par conséquent ces mesures sont susceptibles de présenter une dérive, et une erreur due à l'importance de la rampe.

Côté haute fréquence

Selon toute probabilité, τ_{int} subit des variations importantes en température, que l'on n'a aucun moyen d'évaluer. Puisque l'on n'a aucune façon d'évaluer l'évolution de τ_{int} , qui risque de subir des variations importantes en température, il convient de rester prudent — probable-

ment plus que du côté des basses fréquences —, et de rester dans une zone de faible correction. A 4 Hz la correction de 5 % reste correcte, mais à 10 Hz on peut craindre des erreurs importantes, notamment dans les transitions. Réaliser la mesure peut donc donner des indications sur le comportement de l'échantillon, mais il faut être prudent quant à l'interprétation.

Acquisition de données aux fréquences extrêmes

On a vu dans le paragraphe 4.4.2 que les convertisseurs analogique-numérique ont une fréquence de fonctionnement inférieure à 6 Hz, ce qui interdit le traitement d'une fréquence supérieure à 3 Hz. On a cependant réalisé deux mesures au-dessus de cette limite, à 4 Hz et 10 Hz, en utilisant une détection synchrone numérique classique, assez performante à cette fréquence. Sa référence de fréquence sert d'oscillation de tension, en remplacement de celle générée ordinairement par l'ordinateur.

La détection synchrone réalise l'analyse du signal de réponse, et renvoie deux tensions, proportionnelles à l'amplitude et à la phase de la réponse, qui sont numérisées par le CAN.

La puissance efficace de chauffage n'est pas mesurée au cours de l'expérience ; on n'accède donc pas à son amplitude à chaque température, ni à sa phase.

La génération d'oscillation devient quant à elle problématique à très basse fréquence. En effet, la fréquence du convertisseur numérique-analogique étant fixe, le système a à gérer un nombre de points de plus en plus grand par période d'excitation, ce qui crée des problèmes de gestion de mémoire.

La fréquence-source de synchronisation des CAN et des CNA peut être abaissée, mais la diminuer trop conduirait à une perte de performances puisque les convertisseurs sont conçus pour une certaine gamme de fréquence. Il faut donc avoir recours à un autre générateur d'oscillation. Puisque le fonctionnement de l'acquisition et de la TFD requiert une synchronisation de l'acquisition sur l'oscillation, il est donc quasiment exclu de continuer de numériser le signal avant de calculer sa TFD.

Des mesures à très basse fréquence sont tout de même mises en place à 0,04 et 0,06 Hz, en utilisant de nouveau la détection synchrone numérique citée ci-dessus. La résolution est certes moins bonne que celle du dispositif originel, mais moyennant cette perte de résolution on peut avoir une idée du comportement thermique de l'échantillon à basse fréquence.

Les dispositifs ont été comparés, c'est-à-dire qu'à la fréquence de travail de 0,4 Hz on a mesuré $C_{app}(T)$ successivement :

- avec le système CNA-CAN à fréquence-source de cadencage maximale ;
- avec le système CNA-CAN à fréquence-source de cadencage minimale ;
- avec la détection synchrone numérique pour générer l'oscillation et analyser le signal.

A cette fréquence les différences observées, présentées sur la figure 5.21, sont mineures. Elles peuvent être dues à la présence de filtres sur la détection synchrone, ou simplement à une reproductibilité imparfaite de la mesure, indépendamment de la technique.

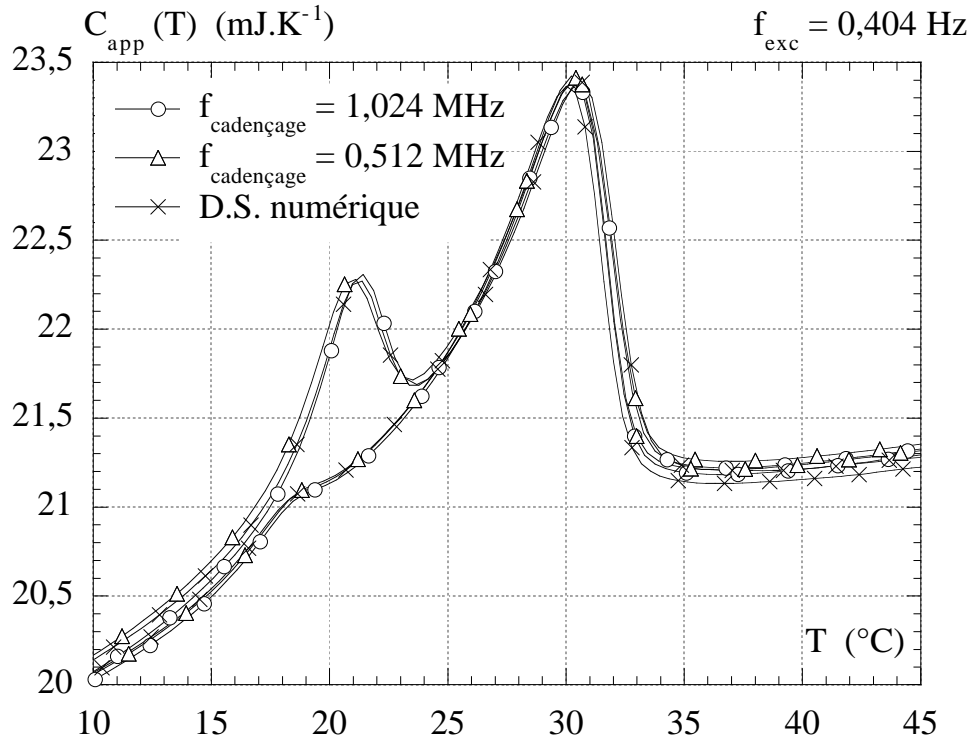


FIG. 5.21: Comparaison de mesures réalisées avec différents dispositifs instrumentaux. Les trois courbes sont mesurées à la même fréquence d'excitation, la même rampe, les mêmes amplitudes de puissance excitatrices et les mêmes tensions de polarisation.

Gamme de travail

Finalement le dispositif numérique de traitement de données va permettre des mesures de 0,12 Hz à 2 Hz.

Pour élargir encore cette gamme on a recours à un système palliatif de moindre résolution mais qui permet un aperçu encore plus large de l'évolution de la mesure, étendant la gamme appréhendée de 0,06 Hz à 10 Hz, couvrant ainsi deux décades de temps caractéristiques.

5.3.5.4 Normalisation des courbes

Le filtre et le pré-amplificateur voient leur gain varier avec la fréquence de travail. Pour s'affranchir de ces changements, on normalise chaque courbe $C_{app}(T)$ par sa valeur à 10 °C. Lorsque la rampe crée une différence entre la montée et la descente on normalise par la moyenne entre chauffage et refroidissement à 10 °C.

On impose ainsi que les courbes coïncident à 10 °C. A cause des effets de rampe cette coïncidence ne sera pas parfaite.

5.3.5.5 *Résultats*

Une fois ces précautions prises pour déterminer la limite de fiabilité de chaque courbe, on peut enfin comparer courbe à courbe les résultats obtenus à différentes fréquences. La procédure de mesure est toujours la même :

- la mesure commence à température moyenne constante proche de -2 °C, pendant plusieurs heures ;
- le chauffage se fait à une vitesse de 0,2 K.mn⁻¹ à 0,25 K.mn⁻¹ (sauf à 0,06 Hz : 0,1 K.mn⁻¹) ;
- il est suivi d'un palier à température moyenne constante proche de 50 °C, pendant 10 minutes ;
- le refroidissement a une vitesse opposée à celle du chauffage ;
- la température finale est identique à la température initiale ;
- tous les réglages entre deux mesures — changement de température du composant à effet Peltier, de la puissance d'excitation — se font à basse température.

Une partie des résultats est présentée sur la figure 5.22.

Il est tout à fait intéressant de constater que la fréquence de travail n'a qu'une influence très modérée sur la transition IV-I — à plus haute température — alors qu'elle a un impact drastique sur la façon dont on observe la transition II-IV, dont on a déjà vu qu'elle donne des signatures différentes en DSC et en calorimétrie AC (cf paragraphe 5.3.3).

Malgré les précautions de rigueur — suite au traitement des courbes — il paraît indéniable que lorsque la fréquence d'observation diminue, c'est-à-dire lorsque le temps de l'oscillation augmente, le phénomène observé est de plus en plus marqué. On a accès à une partie de plus en plus grande de la réponse du système. Cela est tout à fait cohérent avec l'hypothèse d'une cinétique lente dans l'échantillon.

D'autre part on constate que la transition II-IV a des signatures très différentes au chauffage et au refroidissement, mais on observe dans les deux cas un accroissement du phénomène quand la fréquence diminue. Les mécanismes à l'oeuvre dans les deux sens de la transformation sont peut-être les mêmes, mais l'événement limitant la cinétique est beaucoup plus lent au refroidissement qu'au chauffage.

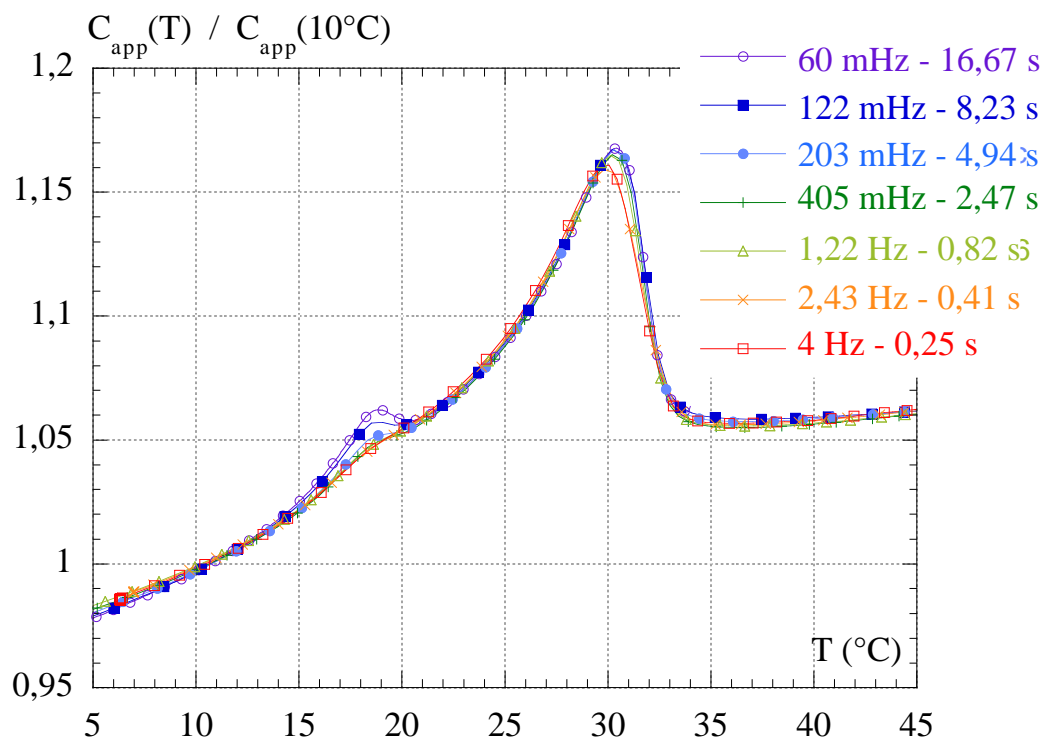
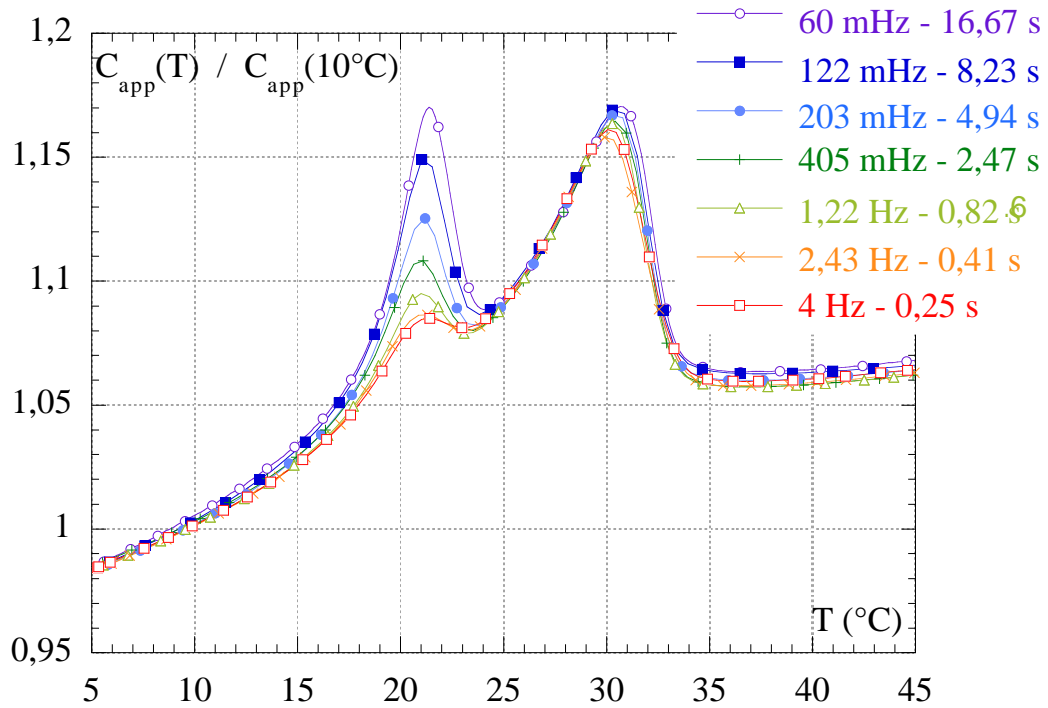


FIG. 5.22: Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, entre 0,06 et 4 Hz. Les courbes ont été traitées comme expliqué précédemment et normalisées à leur valeur à 10 °C.

En haut : en mode chauffage.

En bas : en mode refroidissement.

Ces premières constatations faites, nous pouvons :

- regarder en détail les courbes hors transformations pour vérifier que le traitement de données n'a pas introduit d'anomalie grossière,
- regarder en détail les courbes dans les transformations,
- comparer l'ensemble à la mesure de DSC afin de savoir quelle part de la signature de DSC l'on atteint aux plus basses fréquences,
- superposer à ces courbes des mesures aux fréquences extrêmes, qui donnent une idée qualitative de l'évolution du signal sur une gamme de fréquence plus large.

Validation du procédé de normalisation

On a normalisé chaque courbe en divisant les valeurs par la mesure moyenne entre chauffage et refroidissement à 10 °C. Les valeurs des points de toutes les courbes à 10 °C sont donc dans une fourchette de $\pm 0,5 \%$ autour de 1, cet écart étant attribué à l'intervention de la rampe dans la mesure. On a représenté sur la figure 5.23 le résultat de cette normalisation sur les mesures en mode chauffage. A 10 °C, les valeurs normalisées s'étalent légèrement au-dessus de 1 en mode chauffage. Elles s'étaleraient en dessous de 1 si l'on avait considéré les mesures lors du refroidissement.

Dans la partie droite de la figure 5.23 on constate qu'à l'autre extrémité du parcours de température, vers 50 °C, cette fourchette de $\pm 0,5 \%$ est conservée. C'est un indice supplémentaire pour valider le protocole suivi.

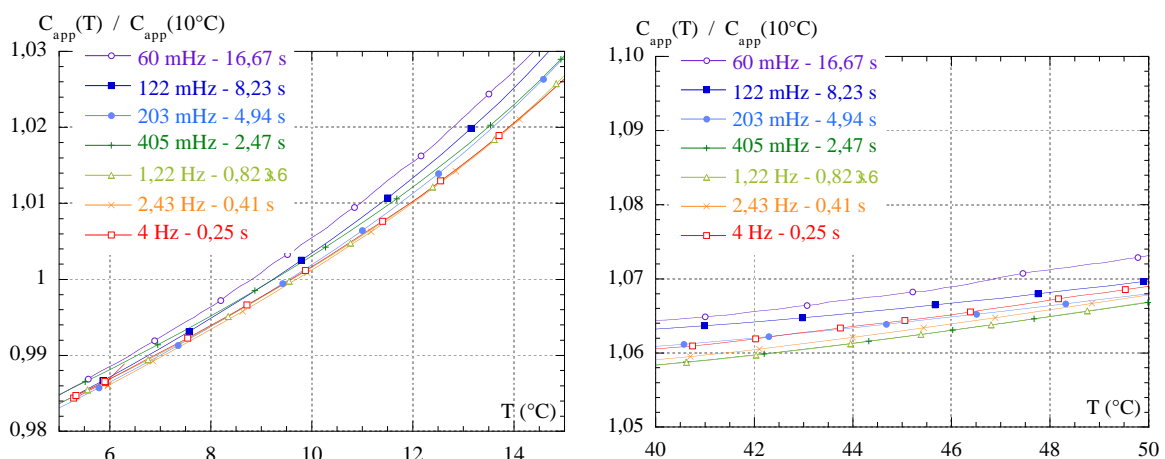


FIG. 5.23: Détail de la comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, à différentes fréquences.

A gauche : entre 5 et 15 °C, c'est-à-dire hors de toute transformation et près de 10 °C.

A droite : entre 40 et 50 °C, c'est-à-dire hors de toute transformation et à l'autre extrémité du parcours de température.

Compte tenu du nombre d'expériences réalisées et pour plus de clarté on n'a représenté ici que les mesures en mode chauffage.

Gamme de fréquence acceptable

On peut continuer à élargir la gamme de fréquence jusqu'au moment où le traitement relativement sommaire proposé ci-dessus devient insuffisant pour compenser le défaut d'adiabaticité et de diffusivité. La figure 5.24 montre, pour les fréquences 0,04 et 10 Hz, comment se manifeste cette limite.

Du côté des basses fréquences l'ajustement requiert une prise en compte de la variation de K_b avec la température (cf paragraphe 5.3.5). En outre la variation de température due à la rampe devient comparable à celle due à l'oscillation, et sa contribution au signal total ne peut plus être négligée. C'est la limite atteinte ici à 0,04 Hz.

Côté hautes fréquences, puisque la variation thermique de τ_{int} est très difficile à prendre en compte, on a corrigé les courbes en le considérant constant. Cette approximation suffit tant que la correction est petite, mais quand la fréquence augmente, le terme correctif dû à τ_{int} augmente, et les variations de τ_{int} ne peuvent plus être négligées, notamment pendant les transitions, lorsque ces variations sont brusques. C'est probablement ce que l'on visualise entre les deux transitions, à 10 Hz. En effet si τ_{int} a augmenté lors de la première transformation, le terme correctif qui lui est associé a augmenté aussi. N'ayant pas pris en compte cette variation on a surestimé C_{app} .

On se limite pour la suite du traitement à la gamme de fréquence [0,06 - 4 Hz].

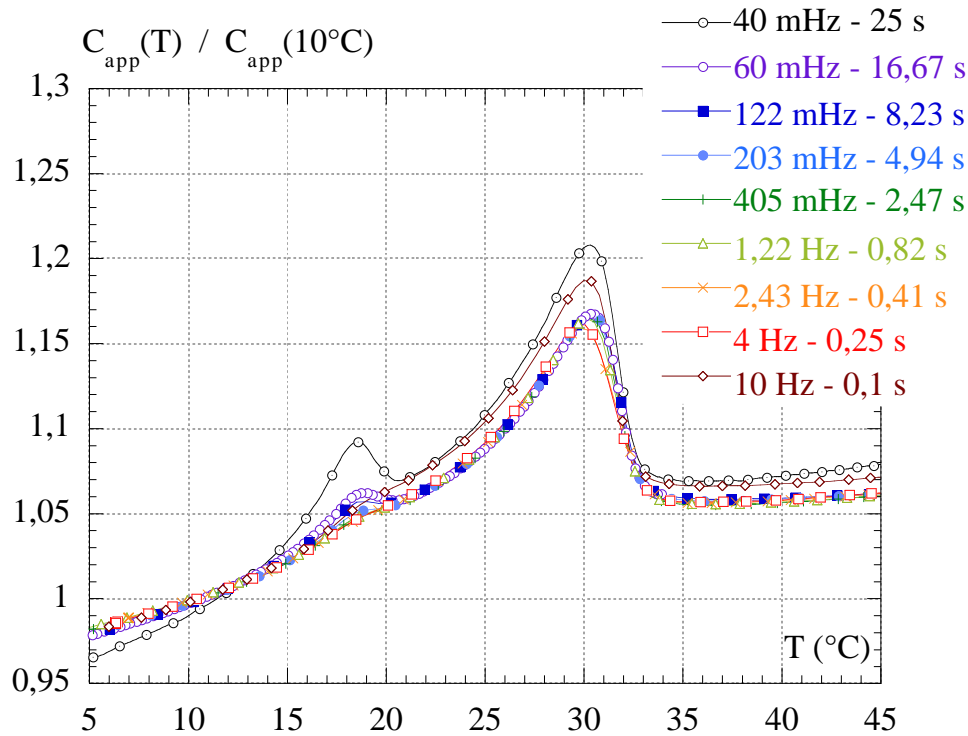
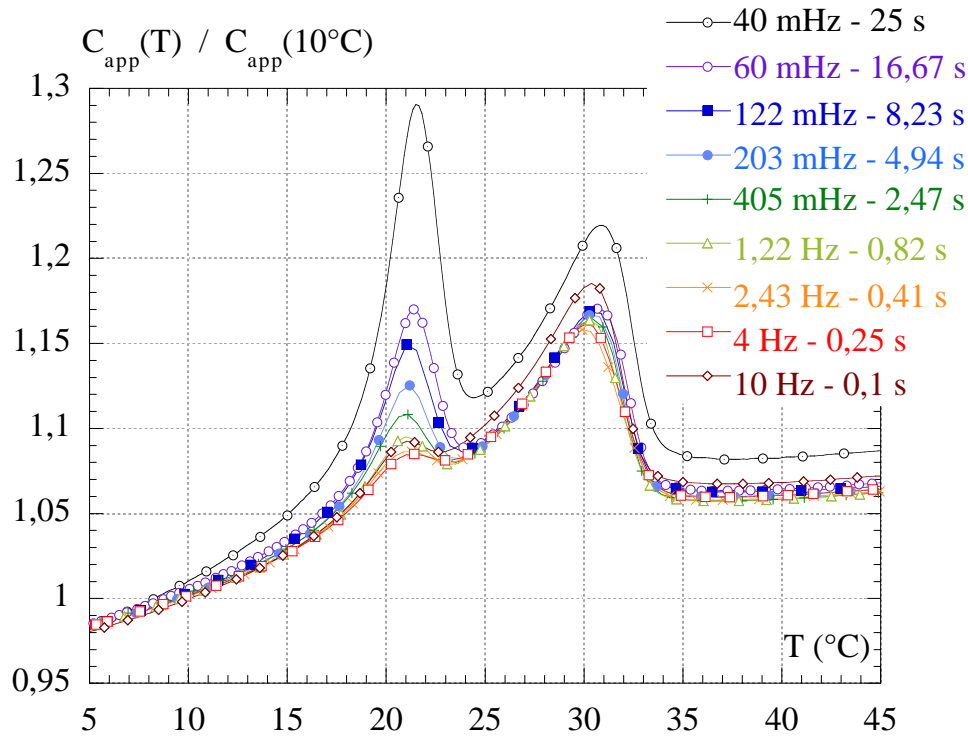


FIG. 5.24: Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, entre 0,04 et 10 Hz, en chauffage (en haut) et en refroidissement (en bas). Les deux mesures aux fréquences extrêmes montrent que le traitement de données basiques défini dans le protocole expérimental est insuffisant lorsque l'on s'éloigne trop du plateau adiabatique. Côté basses fréquences, la limite est due à la méconnaissance de $K_b(T)$ et à l'influence grandissante de la rampe de température. Côté hautes fréquences l'erreur est due aux variations de $\tau_{int}(T)$.

Transition II-IV

A mesure que l'on baisse la fréquence d'excitation le pic qui traduit la transformation II-IV devient de plus en plus marqué sur notre mesure. Ceci est vrai tant au chauffage qu'au refroidissement. Le pic reste cependant très en deçà du pic obtenu en DSC, qui superposé à la figure 5.25 aurait son maximum vers 1,8 à la montée, et 1,6 au refroidissement.

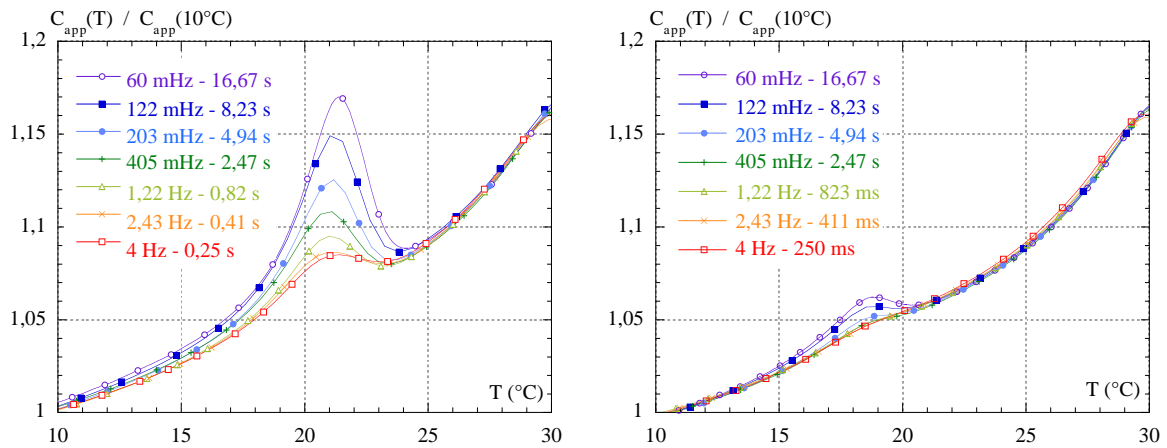


FIG. 5.25: Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, entre 0,06 et 4 Hz : transition II-IV. A gauche : en mode chauffage. A droite : en mode refroidissement. Les deux graphes sont à la même échelle.

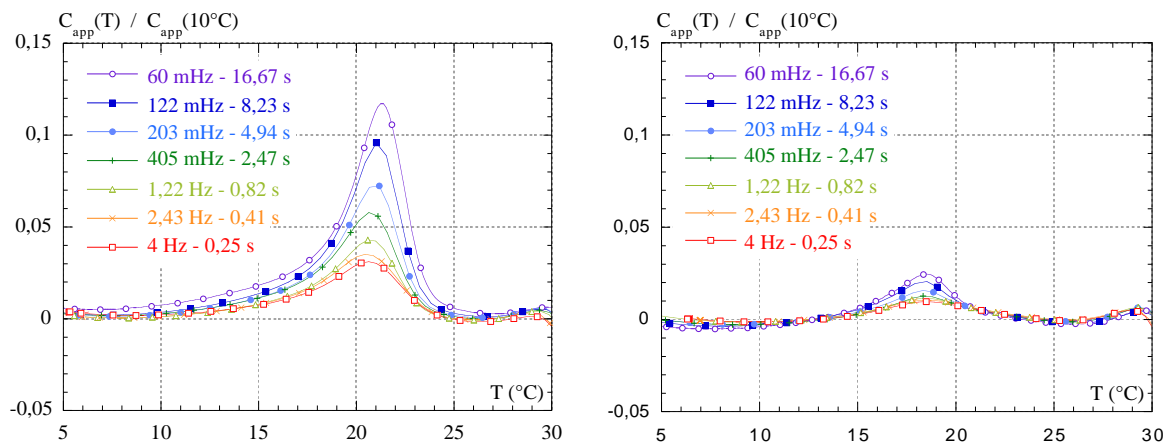


FIG. 5.26: Hauteurs de la transition II-IV observées à différentes fréquences entre 0,06 et 4 Hz. A gauche : en mode chauffage. A droite : en mode refroidissement. Les deux graphes sont à la même échelle.

Pour représenter la hauteur du pic (ou son aire) en fonction de la fréquence, il faut une nouvelle fois travailler les données. En effet la hauteur du pic et sa largeur à mi-hauteur ne sont aisément mesurables que s'il est assez grand, en l'occurrence pour les basses fréquences au chauffage. Dans les autres situations la pente de $C_{app}(T)$ est trop importante pour permettre une

lecture correcte. Les courbes seront plus lisibles si l'on retranche cette partie régulièrement variable de C .

Cette opération est réalisée en ajustant $C_{app}(T)$ entre 0 et 29 °C hors zone de transition par un polynôme d'ordre 3. On retranche ce polynôme à la mesure complète (chauffage et refroidissement).

La mesure de la hauteur des pics observés est beaucoup plus aisée sur la figure 5.26 ainsi obtenue. On peut calculer pour chaque fréquence la hauteur du pic et son aire. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

Fréquence de travail	Chauffage		Refroidissement	
	hauteur	aire	hauteur	aire
Hz	relative à $C/C_{10^{\circ}C}$	$\mu J/mJ.K^{-1}$	relative à $C/C_{10^{\circ}C}$	$\mu J/mJ.K^{-1}$
0,06	117.10^{-3}	575,8	$28,3.10^{-3}$	114
0,122	$96,6.10^{-3}$	443,1	$24,3.10^{-3}$	99,9
0,203	74.10^{-3}	349,1	$17,8.10^{-3}$	78,7
0,405	$58,7.10^{-3}$	301,4	$14,8.10^{-3}$	64,5
1,22	$43,4.10^{-3}$	217,7	$12,6.10^{-3}$	67,7
2,43	$35,5.10^{-3}$	197,7	$11,2.10^{-3}$	57,5
4	$31,2.10^{-3}$	182,1	$10,7.10^{-3}$	57,6

NB : les hauteurs et aires sont calculées sur la courbes normalisées à leur valeur à 10 °C

Les pics de DSC ramenés aux quantités d'échantillon de la mesure AC ont une hauteur relative de 750.10^{-3} et 540.10^{-3} respectivement au chauffage et au refroidissement, et une aire d'environ $2180 \mu J/(mJ.K^{-1})$.

Cela signifie qu'à 0,06 Hz — avec un temps caractéristique de 16,7 s — on observe 25 % de l'énergie totale environ au chauffage. C'est une valeur relativement importante.

A l'autre extrémité de la gamme de fréquence, à 4 Hz — avec un temps caractéristique de 0,25 s — on n'atteint que 8 % de la totalité du signal.

Il convient de garder en mémoire que ces résultats sont entachés de l'erreur que l'on a faite

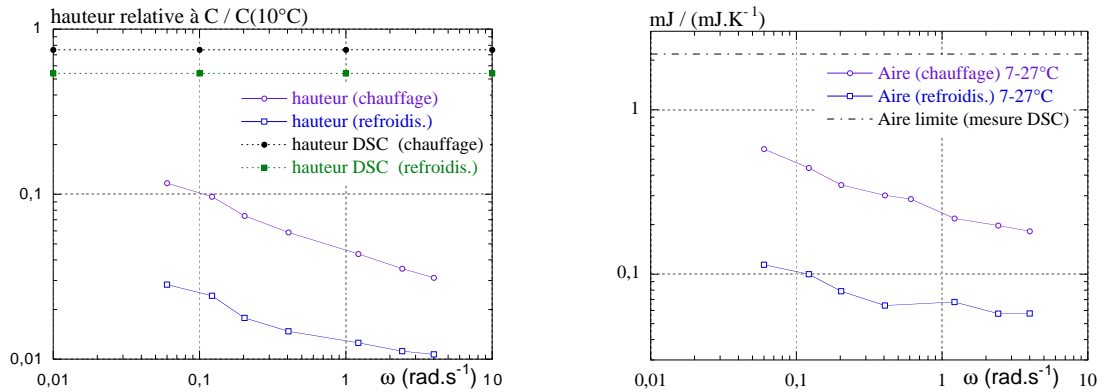


FIG. 5.27: Comparaison des hauteurs et des aires mesurées lors de la transition II-IV à différentes fréquences, en modes chauffage et refroidissement.

en corrigeant le défaut de diffusivité en utilisant un τ_{int} constant. Cette erreur est d'autant plus importante que la correction elle-même est importante, c'est-à-dire que l'on se situe à fréquence élevée. Or dans cette zone les hauteurs et les aires mesurées deviennent faibles, et cette erreur peut sans doute devenir considérable.

Indépendamment de ces avatars de traitement de données, ces évolutions en fréquence sont délicates à interpréter puisqu'elles reposent a priori sur une somme de mécanismes au niveau moléculaire, tels que diffusion de matière le long des chaînes, germination de zones cristallisées, croissance ou décroissance de ces zones cristallisées par transformation aux interfaces, ... Comme il a été vu dans le paragraphe 2.4 J. Sestak a répertorié les grandes classes de mécanismes et proposé des lois d'évolution temporelle pour décrire la façon dont un système évolue vers son équilibre thermodynamique lorsqu'il est régi par chacun de ces mécanismes [47].

Dans le cas d'une transformation simple, pour lequel on a une idée du mécanisme limitant, on peut modéliser la réponse régie par ce mécanisme à différentes fréquences.

Si l'évolution de cette réponse calculée ne reflète pas celle observée dans l'expérience, on peut a priori en déduire que le mécanisme considéré pour le calcul n'est pas celui qui limite la transformation réelle.

En revanche, si l'évolution de la réponse calculée cadre avec celle de la réponse réelle, il est nécessaire d'avoir recours à d'autres sources d'information pour confirmer la validité physique du modèle employé. En outre, d'autres modèles donneraient peut-être des résultats similaires.

L'immense variété des mécanismes possibles, souvent à l'oeuvre simultanément, et l'immense variété des variantes possibles pour un mécanisme donné — selon l'histoire du matériau, les contraintes mécaniques — conduisent à aborder avec une extrême prudence la modélisation d'une transformation dans un système aussi complexe qu'un polymère.

Quels que soient les modèles, on constate que la hauteur observée semble évoluer comme $\omega^{-1/3}$ dans la gamme de fréquence des mesures.

Tout en restant extrêmement prudent sur l'attribution de cette évolution à tel ou tel mécanisme, on peut tout de même constater qu'on retrouve ce type d'exposant dans les formules de Sestak, dans le cas de cinétiques limitées par la diffusion de matière en volume. Dans le cas de polymères, la diffusion est souvent un processus très lent, à cause de la longueur et de l'enchevêtrement des chaînes. On sait ici que la transformation II-IV s'accompagne d'une dilatation des zones cristallisées, ce qui nécessite l'intervention d'un processus de diffusion au coeur de ces zones.

On peut donc approcher ces courbes par une fonction de la forme :

$$G_1(\omega) = \frac{h_{max}}{1 + (\omega\tau_{cin})^{1/3}} \quad \text{ou} \quad G_2(\omega) = \frac{h_{max}}{(1 + \omega\tau_{cin})^{1/3}} \quad (5.7)$$

Dans une équation de ce type, h_{max} — valeur limite à fréquence nulle — est la hauteur relative du pic de DSC — 750.10^{-3} au chauffage et 540.10^{-3} au refroidissement, si l'on ramène les valeurs mesurées à la quantité d'échantillon utilisée en calorimétrie AC —.

τ_{cin} représente un temps caractéristique de la transformation.

Par l'une ou l'autre de ces formules on arrive à cerner τ_{cin} pour approcher au mieux les valeurs expérimentales :

$$600 \leq \tau_{cin} \leq 800 \text{ s} \quad \text{ou} \quad 1,2 \leq f_{cin} \leq 1,7 \text{ mHz} \quad \text{au chauffage (II} \Rightarrow \text{IV)}$$

$$8000 \leq \tau_{cin} \leq 15000 \text{ s} \quad \text{ou} \quad 0,07 \leq f_{cin} \leq 0,12 \text{ mHz} \quad \text{au refroidissement (IV} \Rightarrow \text{II)}$$

On a fait ici l'hypothèse que la totalité de la transformation est réversible, c'est-à-dire que la transformation suivrait parfaitement une oscillation de température suffisamment lente. Si cette hypothèse est fautive, les valeurs utilisées pour h_{max} dans le modèle sont supérieures à la réalité, et on sous-estime τ_{cin} de façon très importante (un facteur 2 sur h_{max} entraîne un facteur $2^3=8$ sur τ_{cin}).

Si l'on poursuit avec cette hypothèse d'une transformation totalement réversible, on a donc un facteur 10 environ entre les temps caractéristiques de $\text{II} \Rightarrow \text{IV}$ et ceux de $\text{IV} \Rightarrow \text{II}$. Cette différence considérable implique qu'une étape de la transformation intervient de façon fortement limitante lors de $\text{IV} \Rightarrow \text{II}$, alors qu'elle ne limite pas — ou pas autant — lors de $\text{II} \Rightarrow \text{IV}$.

Cette différence pourrait être expliquée grâce à la structure proposée par [56] pour la maille cristalline du PTFE : une maille de la phase II contient deux chaînes d'hélicités opposées, tandis que dans la phase IV, plus désordonnée, cette contrainte semble avoir disparu. Une maille ne contient plus qu'une chaîne. Dans cette configuration, la transformation de IV en II passe par le rétablissement de cet ordre inter-chaînes et des hélicités opposées entre chaînes voisines.

On imagine bien qu'un tel processus ne peut qu'être très long, puisqu'il concerne non pas des monomères mais des chaînes entières.

En outre à l'échelle d'une oscillation le processus peut être considéré comme réversible. La différence entre les deux sens de transformation se manifeste lorsque, une fois l'ensemble des chaînes passées dans la phase IV avec instauration de désordre et perte des propriétés d'hélicités particulières des chaînes voisines, on souhaite revenir à la phase II.

Cette hypothèse de fonctionnement — et les éléments manquent pour en parler autrement que comme une hypothèse — expliquerait comment un mécanisme peut intervenir sur une transition dans un sens d'évolution uniquement.

Transition IV-I

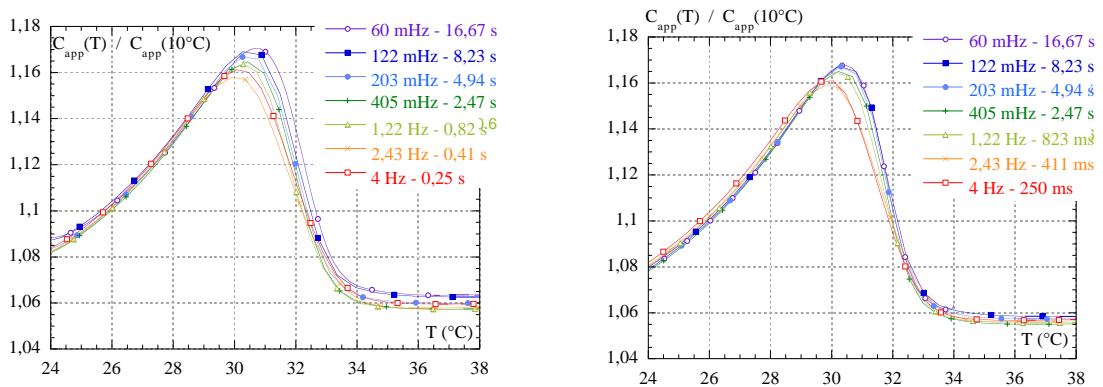


FIG. 5.28: Comparaison des mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, à différentes fréquences : transition IV-I. A gauche : en mode chauffage. A droite : en mode refroidissement.

Entre la transition II-IV et la chute de C_{app} vers 30 °C due à la transition IV-I, on retrouve une convergence à mieux que $\pm 0,5 \%$, aussi bien qu'à 10 °C et 50 °C, comme le montrait la figure 5.23. C'est encore un indice pour valider le protocole de traitement des données.

On peut envisager soit que cette zone ne soit pas une zone de transformation — c'est-à-dire que la transformation IV-II n'ait lieu qu'à plus haute température —, soit qu'elle commence dès la fin de la transformation II-IV — et dans ce cas elle est à l'équilibre à chaque instant, on ne peut faire la différence entre le signal dû à une transformation et une capacité calorifique vraie —.

Lors de la chute brusque de $C_{app}(T)$ autour de 30 °C l'observation est légèrement modifiée avec la fréquence. Cette variation est faible et se situe dans une zone où le signal varie beaucoup.

Les courbes obtenues pour les fréquences les plus faibles semblent présenter au chauffage un pic plus marqué que les autres. En réalité il faut noter qu'aux températures supérieures ces

courbes demeurent au-dessus des autres. Il convient donc de rester prudent.

En revanche les courbes à plus haute fréquence présentent un maximum plus bas que les autres, et ce sans anomalie détectable hors de la zone de transition.

Ici la méconnaissance de τ_{int} nous empêche d'aller plus loin.

En effet la correction à haute fréquence prend en compte, à tort, un τ_{int} constant. Dans cette zone de transition, où τ_{int} subit probablement une variation, il est possible que cette correction soit imparfaite, de façon d'autant plus visible que la fréquence est grande. La même hypothèse a été avancée sur la transition II-IV et justifie une grande prudence quant à l'interprétation des résultats.

Sur la transition basse température (II-IV), au chauffage comme au refroidissement, le pic mesuré, et qui varie avec la fréquence, semble superposé à une ligne de base régulière, non accidentée.

En revanche, dans la transition haute température (IV-I), la partie qu'on peut soupçonner de varier en fréquence est superposée à une ligne de base accidentée. En effet, on observe la chute de C_{app} qui accompagne la transition IV-I. La partie variable en fréquence est alors de l'ordre de 1 % du signal total, mais se superpose à une variation considérable du signal, de l'ordre de 10 % en 2 °C.

Ainsi, sur les courbes de la figure 5.28, la variation que l'on observe lorsque la fréquence évolue pourrait être tout simplement expliquée par une mauvaise prise en compte du terme de diffusivité dans l'échantillon. Il est probable que l'observation reflète le comportement réel du système, mais l'imprécision qui demeure sur τ_{int} nous interdit d'aller plus loin.

Une meilleure connaissance de τ_{int} passe par une mesure de la diffusivité, par exemple grâce à la méthode 3ω (cf paragraphe 3.3.2) ou à une mesure des termes influant sur τ_{int} , en particulier sa densité — qui connaît de fortes variations — par des expériences de dilatométrie.

5.3.6 Conclusions

Au terme de ces mesures de calorimétrie AC sur le PTFE, il a été montré que la fréquence de l'oscillation excitatrice influe sur la fraction observable de la signature thermique de la transformation II-IV dans le polymère. Ce résultat est très important car il prouve que **l'on peut accéder aux paramètres cinétiques de transformations lentes par calorimétrie avec oscillation de température.**

Dans le cas particulier du PTFE, la différence dans les comportements observés lors d'une montée et d'une descente de température montrent que les cinétiques en jeu sont limitées par des événements différents.

La complexité des mécanismes à l'oeuvre dans ce type d'échantillon interdit de tirer des conclusions définitives après utilisation d'une seule méthode. Les indices obtenus ici doivent se coupler de mesures comme la dilatométrie, qui apporteront des informations supplémentaires sur les processus en jeu.

5.4 Mesures sur l'alpha-lactalbumine

Des mesures ont été réalisées sur deux types de solutions biologiques :

- une solution d'alpha-lactalbumine bovine (ALB) à 5 mg.mL^{-1} (tampon Tris-HCl - pH 7,25) contenant 10 mM de calcium ;
- une solution d'alpha-lactalbumine bovine (ALB) à 5 mg.mL^{-1} (tampon Tris-HCl - pH 7,25) contenant 10 mM de strontium ;

L'ion Ca^{2+} est responsable de la stabilisation de la protéine. Le strontium appartient à la même colonne que le calcium sur le tableau de Mendeleiev, mais il est plus gros. Sr^{2+} stabilise la protéine, mais de façon moins efficace que Ca^{2+} . Etudier les modifications entre ces deux structures de l'ALB permet de remonter à des informations sur les mécanismes en jeu.

5.4.1 Mesures en DSC

Des mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage ont été réalisées avec un Nano-DSC II (CSC 6100) par le laboratoire d'applications de la société SETARAM.

Les solutions candidates aux mesures sont concentrées en protéine à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Le parcours de température est un aller et retour de 10 à 110°C à $\pm 1 \text{ K.mn}^{-1}$. Le volume d'échantillon dans la zone de mesure est de 0,3 mL, et le volume requis pour le remplissage est de l'ordre de 1 mL.

Les délais d'acheminement entre la fabrication de l'échantillon et la mesure ont été un obstacle à la réalisation de ces mesures. En effet, si la protéine en présence de calcium présente une structure stable et robuste, cette structure est fragilisée si l'on remplace le calcium par du strontium. A fortiori en absence d'ion métallique la durée de vie de la solution devient très courte. Seule la solution contenant du calcium a pu être mesurée de façon pertinente ici. La solution contenant du strontium a donné des résultats peu reproductibles. L'absence totale de signature pour la solution sans métal indique une absence de structure définie dans ce cas.

Cette mesure, extraite des mesures comme indiqué sur la figure 5.29, révèle une température de dénaturation de 72°C , avec une enthalpie de l'ordre de 305 kJ.mol^{-1} . Cette valeur est tout à fait cohérente avec les résultats présentés dans le paragraphe 2.7.7 et dans [23], et valide l'hypothèse d'un passage de l'état natif à l'état quasi-totalement dénaturé.

5.4.2 Mesures en calorimétrie AC

Les rampes de température imposées aux échantillons ont toutes, dans la suite des mesures, une pente de $0,25 \text{ K.mn}^{-1}$; le parcours va de 4 à 85 ou 90°C , avec un temps d'arrêt à haute

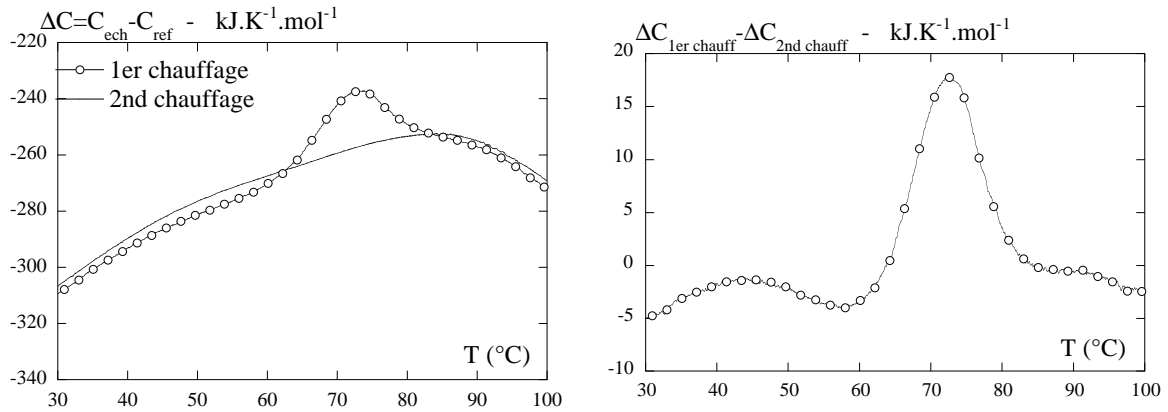


FIG. 5.29: Mesures de DSC sur une solution d'alphalactalbumine bovine à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ en présence de Ca^{2+} à 10 mM (mêmes conditions de tampon qu'indiqué précédemment).

A gauche : la dénaturation est observée lors du premier chauffage, mais sa signature disparaît ensuite. Le signal résiduel traduit la signature de la protéine dépliée, et le défaut de symétrie entre les deux cellules.

A droite : la différence entre le premier le second chauffage est la représentation directe de la signature due à la dénaturation.

température de l'ordre de 5 mn . L'oscillation de température imposée aux échantillons a une amplitude de $0,2 \text{ K}$ pic à pic environ, et la fréquence de la puissance excitatrice est de $1,7 \text{ Hz}$.

Le capteur utilisé ici est celui qui a servi à caractériser le bruit de l'expérience (cf paragraphe 4.4.4). Il comprend deux membranes d'inox. La cale d'épaisseur utilisée ici est une simple couronne, de diamètre intérieur 12 mm , découpée dans un feuilard polymère d'épaisseur $50 \mu\text{m}$. Ce diamètre correspond à celui de la résistance chauffante lithographiée sur une des membranes. La zone de mesure proprement dite est la surface en regard du thermomètre qui réalise la mesure. Le diamètre correspondant, 7 mm , est suffisamment faible devant celui du chauffage et du joint, pour qu'on néglige les effets de bord.

Une goutte de solution est déposée sur la membrane à l'intérieur du joint, et l'on vient positionner la seconde membrane en vis à vis. Les deux membranes étant ensuite approchées l'une de l'autre expulsent l'excès de liquide de l'intérieur du joint. On travaille sans pression derrière les membranes afin de ne pas chasser le liquide de la zone de mesure.

Dans la surface du joint — 1 cm^2 — le volume de liquide enfermé est d'environ $50 \mu\text{L}$, ce qui correspond à une masse de protéine de $25 \mu\text{g}$.

5.4.2.1 Tampon

Dans un premier temps il convient de mesurer la solution tampon, afin de caractériser le fonctionnement du système sans échantillon.

La solution tampon mesurée est celle de la solution d'ALB contenant du calcium. On réalise des mesures successives afin de tester la reproductibilité de la mesure et de détecter les performances du porte-échantillon en matière d'étanchéité.

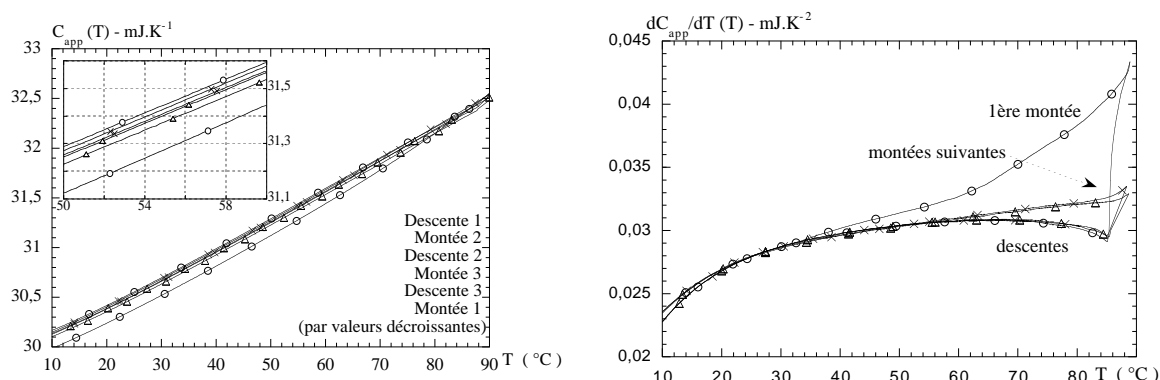


FIG. 5.30: Mesures successives de calorimétrie AC sur le tampon de la solution d'alpha-lactalbumine, à 10 mM de Ca^{2+} . Le système subit un parcours particulier lors du premier chauffage.

A gauche : capacités calorifiques apparentes. L'encart présente une vue rapprochée d'une partie de la mesure.

A droite : dérivée des capacités calorifiques apparentes.

Au cours du premier chauffage la capacité calorifique mesurée subit un parcours particulier, puisqu'à partir de 45 $^{\circ}\text{C}$ environ sa pente augmente fortement, alors qu'on n'attend aucune transformation dans la cellule. Ce coude n'apparaît plus au refroidissement, ni lors d'aucune des expériences suivantes réalisées avec le même échantillon. Cette manifestation est caractéristique du premier chauffage du porte-échantillon après remplissage. On retrouve cette non-reproductibilité de la mesure lors de toutes les expériences qui suivent immédiatement le remplissage du porte-échantillon. Ces mesures de "première montée" en température ne sont d'ailleurs pas tout à fait reproductibles entre elles.

L'hypothèse la plus plausible est que la première dilatation du liquide favorise des mouvements du joint, du liquide, l'évacuation de micro-bulles vers la partie supérieure de la zone d'étanchéité, qui se trouve de la zone de mesure. Ainsi le système trouve sa position d'équilibre, qu'il ne quittera plus par la suite.

Dans toutes les expériences qui suivent, les mesures sont reproductibles, exception faite d'une diminution de capacité calorifique d'environ 0,01 à 0,02 mJ.K^{-1} entre deux passages à une même température, ce qui correspond à une perte de liquide de 5 nl, c'est-à-dire 0,1 % de la totalité du liquide dans la zone du joint.

La capacité calorifique mesurée — de l'ordre de 30 mJ.K^{-1} — correspond à la valeur attendue (cf paragraphe 4.2.2).

Cette impossibilité de réaliser une mesure correcte lors du premier chauffage pose un problème dans notre cas, puisque l'on souhaite mesurer des transformations qui ne se produisent qu'une

fois, ou qui s'atténuent fortement au fil des cycles. On a vu en effet que la dénaturation des protéines est un phénomène partiellement réversible (cf paragraphe 2.7.6). La majeure partie de l'information ne sera donc accessible que lors de la première montée en température.

5.4.2.2 Solution d'alpha-lactalbumine

Pour chaque solution, plusieurs remplissages ont permis de réaliser chacun une série de mesures — appelées “Ca-1”, “Ca-2”, “Sr-1”, “Sr-2” —, ce qui nous permet d'avoir des informations sur la reproductibilité du remplissage — en quantité d'échantillon — et sur la variabilité à la première montée en température. Plusieurs cycles thermiques consécutifs permettent ensuite de voir la décroissance du signal de dénaturation, donc la perte de fonctionnalité de la protéine, après chauffage.

Notons ici que des mesures — non présentées ici — ont été réalisées sur une solution de protéine “apo”, c'est-à-dire dans une solution ne contenant pas d'ion métallique. Cette forme est si instable que sa mesure a donné des résultats identiques à ceux de la solution tampon. On peut supposer qu'elle a été dénaturée durant son transport ou durant la phase de remplissage du calorimètre, à température ambiante.

Les grandeurs correspondant à la dénaturation de 25 μg de protéine sont de l'ordre de 13 $\mu\text{J.K}^{-1}$ pour le saut de capacité calorifique, et de 600 μJ pour la variation d'enthalpie (cf paragraphe 2.7.6).

Première montée en température

La partie gauche de la figure 5.31 résume les mesures réalisées lors du premier chauffage sur les deux types de solution. La cellule calorimétrique a été remplie à plusieurs reprises avec chaque type de solution. La variation maximale enregistrée entre les valeurs absolues des capacités calorifiques apparentes représente 1,5 mJ.K^{-1} , soit 7 % des 21 mJ.K^{-1} de solution. Cela correspond également à une variabilité de 7 %, entre deux remplissages, du volume de liquide enclos dans le volume du joint.

Compte tenu des ordres de grandeur que nous avons calculés pour le saut de capacité calorifique à la dénaturation — 0,015 mJ.K^{-1} , ou 5.10^{-4} en relatif cf paragraphe 4.1.1 —, il est normal que rien ne soit visible à l'oeil nu sur les courbes brutes. En effet la capacité calorifique est de la forme : $C(T) = C_0 \times (1 + \epsilon(T))$, où $\epsilon(T)$ représente la partie qui nous intéresse et vaut 5.10^{-4} environ. On doit donc dériver mathématiquement la capacité calorifique mesurée afin d'éliminer la composante continue C_0 qui empêche d'atteindre la partie d'intérêt.

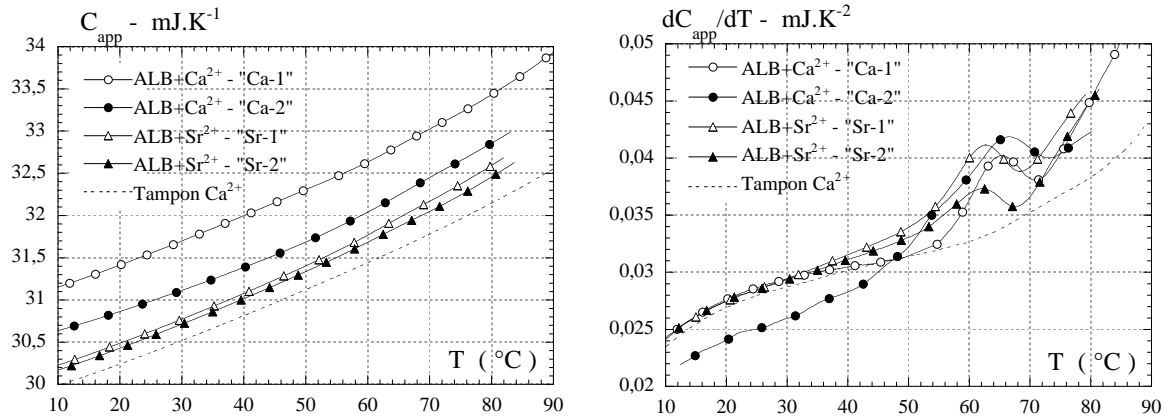


FIG. 5.31: Mesures de calorimétrie AC sur deux solutions d'alpha-lactalbumine. Premières montées en température. A gauche : capacités calorifiques apparentes. A droite : dérivée mathématique des capacités calorifiques apparentes.

On obtient : $dC/dT(T) = C_0 \times d\epsilon/dT(T)$.

On voit ici la nécessité de réaliser une mesure de très grande résolution, afin de pouvoir dériver mathématiquement le signal sans que le bruit engendré par cette opération ne submerge le signal utile.

La partie droite de la figure 5.31 montre le résultat de cette dérivation mathématique.

On retrouve sur les dérivées une variabilité relativement importante entre les courbes, due à la fois aux aléas de remplissage et à l'aléa de la première montée en température.

Toutefois l'anomalie due à la dénaturation apparaît très nettement sur ces courbes de dC_{app}/dT . En outre la température du phénomène n'est pas la même selon que la protéine est en solution avec Ca^{2+} ou Sr^{2+} . La dénaturation se déroule :

- entre 55 et 73 $^{\circ}\text{C}$ en présence de Ca^{2+} ;
- entre 52 et 70 $^{\circ}\text{C}$ en présence de Sr^{2+} .

Les courbes ne représentent pas C_{app} mais dC_{app}/dT , il est donc délicat de savoir comment repérer la température milieu de la transformation ou la température d'onset. Il faudrait pouvoir déduire la ligne de base de ces courbes $dC_{app}/dT(T)$ et intégrer le résultat, pour décrire le saut de $C_{app}(T)$ (à une pente près). Les interactions entre le tampon et la protéine font partie du signal d'intérêt.

On va réaliser cette opération sur la première montée en température avec la solution "Ca-1". Les différentes étapes sont résumées sur la figure 5.32.

La ligne de base choisie est celle, reproductible, donnée par le tampon après le premier chauffage (cf figure 5.30). On approche $dC_{app,tampon}(T)/dT$ par un polynôme. On retranche ce polynôme à la courbe $0,98 \times dC_{app,Ca-1}(T)/dT$. Le facteur 0,98 compense la différence de quantité

d'échantillon enfermée lors du remplissage. La courbe obtenue est nulle jusqu'à 45 °C environ. La variation qui apparaît ensuite résulte des effets conjoints de la dénaturation et des relaxations qui se manifestent lors de la première montée en température.

L'intégration de la courbe ainsi obtenue caractérise ainsi, sur $C_{app}(T)$, le terme dû à ces deux effets.

La limite de notre système se manifeste ici, dans la mesure où l'anomalie de "première montée" est importante. La variation qu'elle entraîne sur $C_{app}(T)$ nous empêche de déterminer quelle composante est due à la dénaturation proprement dite.

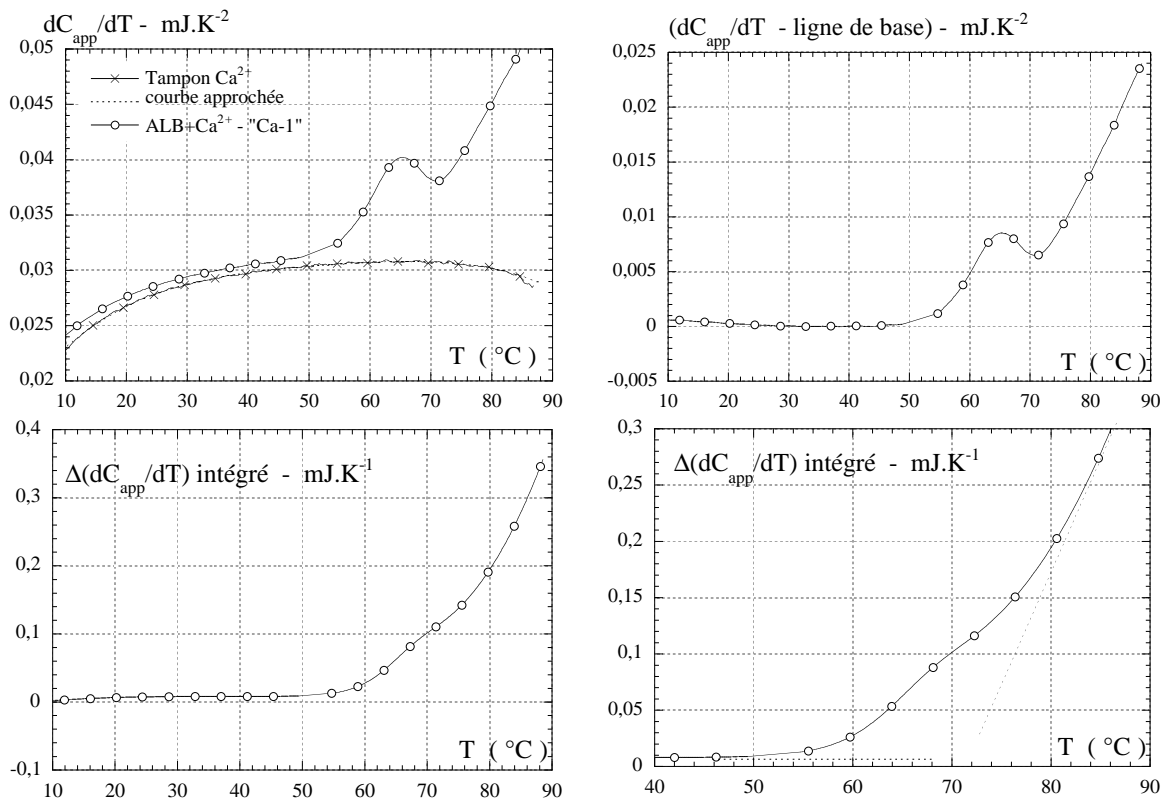


FIG. 5.32: Traitement mathématique des courbes $C_{app}(T)$ de l'alpha-lactalbumine.

En haut, à gauche : les dérivées mathématiques de $C_{app}(T)$ pour le tampon et la protéine au premier chauffage, et la dérivée du fit de $C_{app}(T)$ du tampon.

En haut, à droite : on a soustrait la ligne de base à la courbe $dC_{app}/dT(T)$.

En bas : l'intégration de cette courbe donne le comportement de $C_{app}(T)$ hors ligne de base.

Seconde montée en température

La dénaturation de l'alpha-lactalbumine peut s'accompagner de processus irréversibles — comme l'agrégation des chaînes dépliées —, mais on la suppose partiellement réversible en présence de calcium (cf paragraphe 2.7.7).

La réalisation d'un second cycle en température, dont les résultats sont représentés sur la figure 5.33, révèle que dans nos conditions expérimentales, la signature thermique qui accompagne la dénaturation est légèrement affaiblie mais toujours visible. Ceci est vrai que la protéine

soit en présence de calcium ou de strontium.

Ce résultat montre que la dénaturation de l'alpha-lactalbumine en présence de calcium est un processus réversible en température dans nos conditions de concentration et de pH.

La substitution de calcium dans la solution par du strontium déstabilise la protéine, puisque sa dénaturation est observée 4 °C plus bas. Mais le processus demeure réversible.

En outre les observations sur dC_{app}/dT sont relativement semblables — hormis la différence de température de dénaturation —, on peut donc supposer que les structures mises en jeu sont les mêmes. La structure native de la protéine est inchangée si l'on remplace l'ion Ca^{2+} par l'ion Sr^{2+} sur le site de fixation du métal (cf figure 2.4).

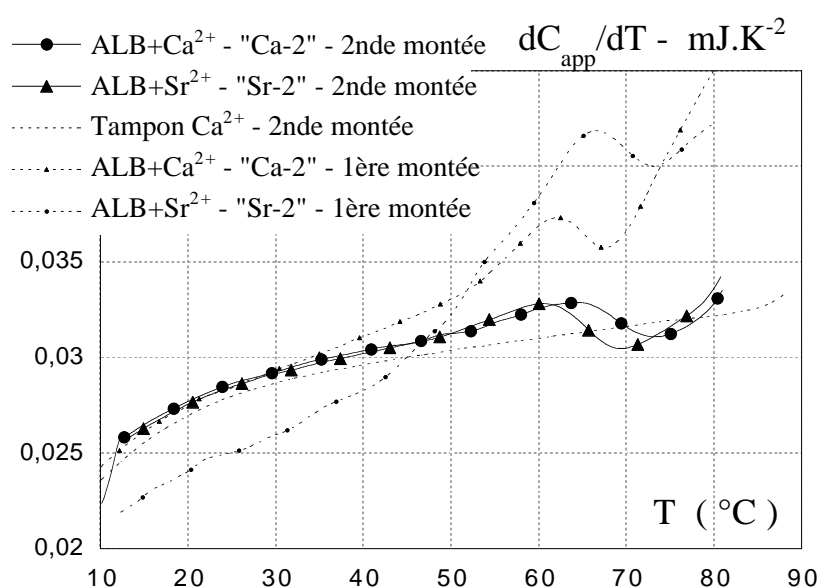


FIG. 5.33: Dérivées mathématiques des capacités calorifiques apparentes mesurées pour des solutions d'alpha-lactalbumine mesurées au cours de montées successives en température. La signature de la dénaturation est toujours visible.

Puisque la dénaturation est toujours visible, on peut réaliser sur ces deux courbes le même traitement que précédemment, en retranchant à dC_{app}/dT le polynôme qui épouse au mieux la courbe du tampon. Par intégration on remonte au saut de capacité calorifique apparente mesuré. Le résultat de cette opération est représenté sur la figure 5.34.

On a vu sur la figure 5.30 que la capacité calorifique mesurée en mode chauffage sur la solution tampon présente une légère augmentation de pente autour de 60 °C. Cette augmentation de pente intervient ainsi en même temps que la dénaturation, et se superpose au phénomène. Dans la première montée en température cette augmentation de pente est si grande qu'elle parasite totalement le signal de dénaturation. En outre cette augmentation n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre, que l'ion métallique soit le même ou non.

Dans la montée suivante, on constate sur la figure 5.34 que ce phénomène a disparu. On ob-

serve des pentes différentes avant et après la dénaturation, mais ce changement est reproductible, et identique lorsqu'on travaille en présence de calcium et de strontium. Les signaux à haute température sont les mêmes, traduisant que le signal hors ligne de base a évolué de la même façon pendant la dénaturation.

Cependant, la dénaturation ne se produit pas à la même température dans les deux solutions, et cette différence va nous permettre d'identifier mieux les contributions du saut de C , de l'enthalpie de dénaturation, et de ce phénomène parasite.

En effet, la dénaturation en présence de calcium commençant vers 55 °C, elle coïncide presque toujours avec le phénomène parasite attribué au capteur. Il est donc impossible de savoir :

- si la part de la dénaturation dans ce signal correspond uniquement à un saut de C — signe que la dénaturation est irréversible ou lente par rapport au temps de l'oscillation, soit 0,6 s — ;
- ou si elle résulte de la superposition d'un saut de C et d'une enthalpie de dénaturation — signe que la dénaturation est réversible et rapide, au moins partiellement —.

En revanche, en présence de strontium la dénaturation commence et finit quelques degrés plus bas, et ne se confond donc plus totalement avec l'autre changement de pente. On peut donc ici distinguer que $C_{app}(T)$ passe par un maximum au cours de la dénaturation, puis décroît pour rejoindre la capacité calorifique correspondant à la protéine dénaturée. C'est pendant cette décroissance que le changement de pente parasite intervient, nous empêchant de connaître la valeur finale de la capacité calorifique pour la protéine dénaturée.

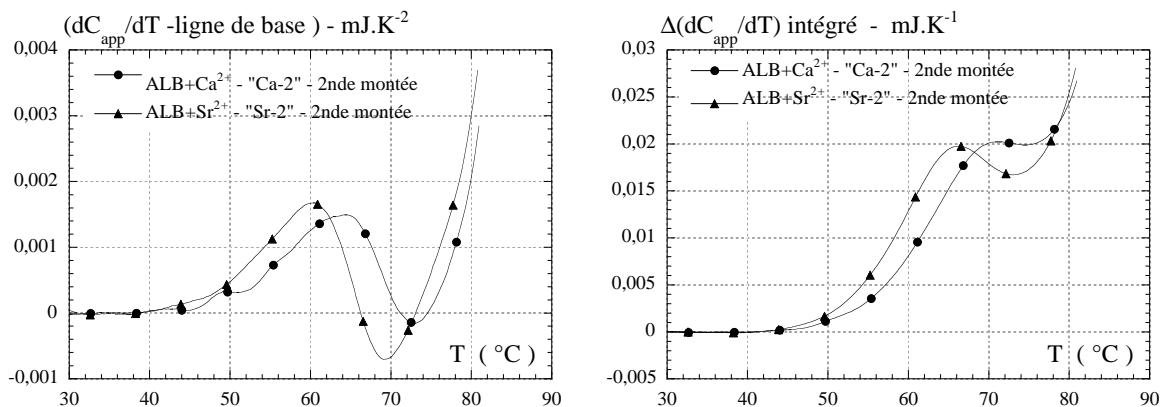


FIG. 5.34: Traitement mathématique des courbes $C_{app}(T)$ de l'alpha-lactalbumine pour la seconde montée en température.

A gauche : on a soustrait la ligne de base (dérivée d'un polynôme approchant la courbe $C_{app}(T)$ du tampon) à la courbe $dC_{app}/dT(T)$.

En bas : l'intégration de cette courbe donne le comportement de $C_{app}(T)$ hors ligne de base, pour la seconde montée.

On peut donner au saut de C qui accompagne la dénaturation une valeur indicative de 10 à 15 $\mu\text{J.K}^{-1}$, d'après l'allure de la courbe. Le saut que l'on attendait à la dénaturation de la totalité des protéines est de 13 $\mu\text{J.K}^{-1}$. Notre traitement de données ne permet que d'atteindre des ordres de grandeur, mais il tend à montrer qu'une grande partie de la protéine s'est dénaturée puis repliée lors du premier cycle thermique. Lors de cette deuxième montée, la majeure partie du matériel biologique est donc fonctionnelle.

La température de dénaturation peut être vue comme la température pour laquelle la moitié des protéines sont dénaturées. C'est donc la température à laquelle on arrive au milieu du saut de C . Cette température est donc entre 60 et 65 $^{\circ}\text{C}$, ce qui est tout à fait conforme aux attentes (cf paragraphe 2.7.6).

La courbe $C_{app}(T)$ traduit la somme :

- de la variation de capacité calorifique vraie,
- de l'avancement de la transformation, avec à la clé une enthalpie de transformation, parfois partiellement observée.

En procédant comme l'indique la figure 5.35, on peut donc évaluer la fraction d'enthalpie de dénaturation observée pendant cette dénaturation à 100 μJ . On n'atteint pas l'intégralité des 600 μJ mesurés en DSC, mais une partie au moins de la dénaturation est accessible à la mesure.

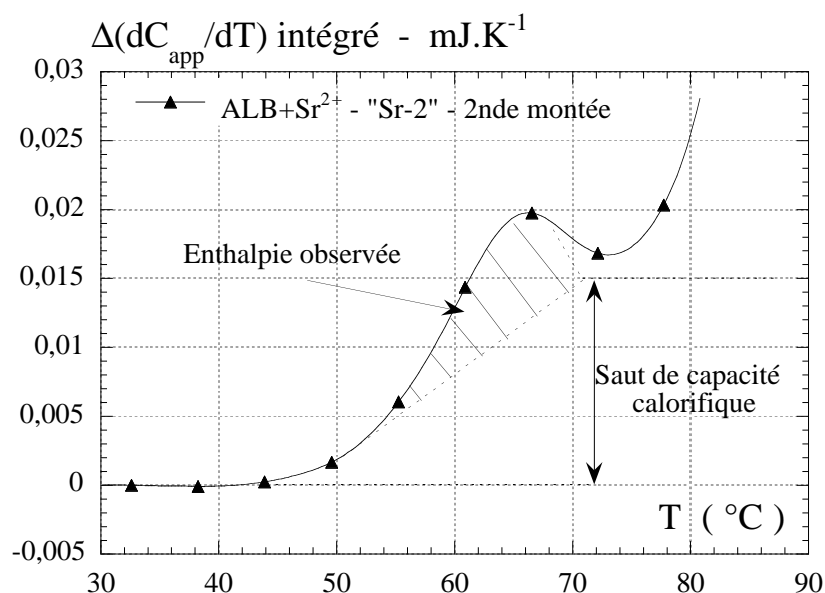


FIG. 5.35: Extraction du saut de C et de l'enthalpie de transformation observée sur la seconde montée en température.

5.4.3 Conclusions

Plusieurs caractéristiques ont été mises en évidence :

- la dénaturation de la protéine donne lieu à des signatures de même type en présence de l'un ou l'autre des ions ;
- la dénaturation a lieu entre 55 et 73 °C environ et présence de calcium. En présence de strontium, cette zone se trouve abaissée de 4 °C environ, et on évalue la température du milieu de la dénaturation entre 60 et 65 °C ;
- cette dénaturation est en grande partie réversible dans nos conditions expérimentales — 5 mg.ml⁻¹, pH=7,2 — en présence de l'un ou l'autre des ions, après une montée à 85 °C ; lors d'un second cycle thermique sur le même échantillon, on observe un signal légèrement inférieur à celui du premier cycle ;
- en calorimétrie AC à 1,7 Hz, la fraction observable de l'enthalpie de dénaturation est de l'ordre de 10 à 20 %. Une partie au moins du processus de dénaturation est réversible et rapide à l'échelle d'une oscillation.

Sans la très grande résolution du microcalorimètre AC il aurait été impossible d'observer la dénaturation comme nous l'avons fait. Le traitement sur les données, notamment le passage par la dérivée, nécessite une mesure d'excellente qualité.

La limitation sur ces études reste l'anomalie qui apparaît sur la première montée en température. Ce phénomène parasite masque une grande partie de la dénaturation et empêche l'exploitation correcte des données. Puisqu'elle est probablement due à un problème lors du remplissage de la cellule, et à une mise en place du joint lorsque le liquide se dilate pour la première fois, il convient de trouver un système de fermeture qui maintienne constante l'épaisseur de liquide et permette l'évacuation du trop-plein de liquide dès le premier remplissage. C'est dans ce but qu'ont été fabriqués les joints en nids d'abeille qu'on utilisera dans la suite des travaux.

5.5 Transition du premier ordre : fusion du cyclohexane

La réalisation de mesures sur un liquide organique tel que le cyclohexane nous permet d'appréhender l'influence de la méthode AC sur l'observation d'une transition de phase abrupte. Le cyclohexane change de phase à $T_f=6,5$ °C à pression atmosphérique, ce qui correspond parfaitement à la gamme de fonctionnement du calorimètre. On ne soupçonne pas a priori de cinétique lente comme celle que nous avons rencontrée dans le cas du polymère PTFE.

Les propriétés thermiques de l'échantillon vont être brusquement modifiées au passage de cette température. En effet la capacité calorifique va changer, ainsi que les propriétés de diffusivité thermique, et sans doute le contact thermique entre l'échantillon et la membrane du capteur.

5.5.1 Mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage

Des mesures ont été réalisées sur nos échantillons de cyclohexane avec un appareil de DSC (au sein du laboratoire d'applications de la Société SETARAM). L'objectif est d'avoir une courbe de référence présentant l'intégralité des processus de fusion et de solidification sur nos échantillons, qui en raison d'impuretés ou de contamination peuvent avoir des signatures thermiques différentes des courbes étalon.

8,8 mg ont été étudiés avec le Micro-DSC III SETARAM autour de la température de fusion. La figure 5.36 met en évidence une forte différence entre fusion et solidification. Le processus de fusion est reproductible, tandis que la solidification, limitée par la cinétique de germination d'un grain solide dans le liquide, peut se déclencher plusieurs degrés au dessous de la température de fusion. Une fois déclenchée, la solidification se réalise très rapidement. L'aspect statistique de la germination rend la mesure au refroidissement non-reproductible.

On utilise donc toujours la courbe mesurée lors du chauffage pour déterminer la température de fusion, et on parle de température de fusion, non de température de solidification, pour caractériser un tel changement de phase.

Comme le montre la figure 5.36, la transformation s'étale sur plusieurs degrés. Cette largeur importante témoigne de la présence d'impuretés dans le cyclohexane utilisé, autres composés organiques, eau, [7] ... Lorsque le cyclohexane se solidifie, les molécules étrangères se trouvent expulsées des premières zones cristallisées. On les retrouve aux joints de grain ou dans des régions localisées du solide, ségréguées lors du changement de phase. Dans ces zones concentrées en impuretés le cristal est de moins bonne qualité, donc la fusion survient à plus

basse température, ici 5,7 °C. L'enthalpie de fusion, extraite de l'aire sous l'une ou l'autre des deux courbes, est de 26,9 J par gramme de cyclohexane, ce qui est conforme aux valeurs attendues (cf paragraphe 2.7.4). Par ailleurs les impuretés peuvent être des lieux de nucléation privilégiée dans le liquide.

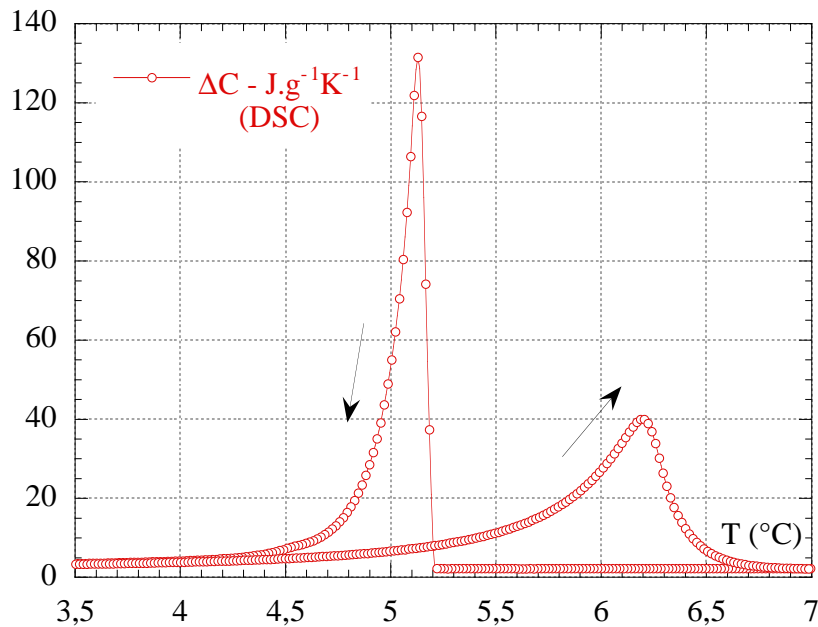


FIG. 5.36: Mesure de calorimétrie différentielle à balayage sur notre échantillon de cyclohexane. Le chauffage et le refroidissement sont repérés par des flèches.

Deux expériences successives en mode chauffage donneront la même courbe, qu'on utilise pour déterminer la température de fusion. En revanche au refroidissement la solidification ne peut se faire qu'après création d'un germe, et ce processus peut prendre du temps. La surfusion observée est donc aléatoire.

La différence des processus microscopiques régissant la fusion et la solidification peut avoir un impact sur nos mesures du fait de l'utilisation d'une oscillation de température pour la mesure. En effet ce système peut n'être pas réversible à l'échelle de l'oscillation. Si en augmentant légèrement la température de l'échantillon on achève la fonte du dernier cristal, la recréation de solide lors du prochain refroidissement dépend d'un processus statistique de germination qui n'était pas à l'oeuvre lors de la fusion. Cette dissymétrie dans les transformations peut rendre la réponse du système dissymétrique.

5.5.2 Mesures en calorimétrie AC sur un réseau d'alvéoles

Une série de mesures de calorimétrie AC est réalisée sur une quantité de 3 μL de cyclohexane. L'épaisseur de l'échantillon est maintenue constante — 50 μm — grâce à un réseau de nids d'abeille gravé dans un polymère (de la famille du Kapton). Chaque alvéole de dimensions 1mm est séparée de ses voisines par 200 μm de polymère (cf figure 5.37). Le liquide occupe

ainsi environ 60 % de la surface de la zone de mesure.

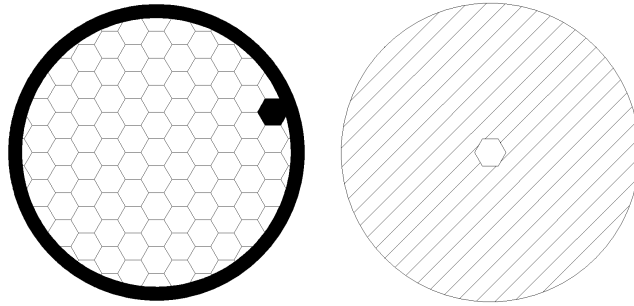


FIG. 5.37: Cales d'épaisseur en nid d'abeille utilisées pour la mesure du cyclohexane. Le diamètre extérieur est 12 mm.

A gauche : les parois entre alvéoles, représentées ici par des traits simples, ont une largeur de 0,2 mm. La contenance totale est de 3 μL environ, sur une surface de 1 cm^2 .

A gauche : ici une seule alvéole est évidée (les hachures représentent le polymère).

Tout se passe comme si l'on mesurait en même temps deux échantillons.

- le premier recouvre 60 % de la surface, donc la puissance qui lui est fournie représente 60 % de la puissance excitatrice totale. Sa réponse sera mesurée dans 60 % de la surface du thermomètre. Sa capacité calorifique C_1 correspond à la somme de celle de 3 μL de cyclohexane — soit 3 mJ.K^{-1} environ à l'état solide à 0 °C, et de celle des addenda correspondant à cette surface — 6 mJ.K^{-1} à 0 °C —, soit $C_1=9 \text{ mJ.K}^{-1}$ environ ;

$$\delta T_{AC,1} = W_{AC}(S_1/S)/(\omega C_1)$$

- le second couvre les 40 % restants. Il est constitué du joint kapton et des addenda correspondants à cette partie de la surface de la zone de mesure, donc C_2 vaut 6 mJ.K^{-1} environ. Il reçoit 40 % de la puissance excitatrice et provoque l'oscillation de 40 % de la surface de la résistance thermométrique.

$$\delta T_{AC,2} = W_{AC}(S_2/S)/(\omega C_2)$$

L'oscillation de température mesurée est donc la moyenne, pondérée par leurs surfaces, des oscillations de chaque zone. Si l'on suppose le système adiabatique :

$$\begin{aligned} \delta T_{AC} &= \delta T_{AC,1} \frac{S_1}{S_{tot}} + \delta T_{AC,2} \frac{S_2}{S_{tot}} \\ &= \frac{S_1^2 W_{AC}}{S \omega C_1} + \frac{S_2^2 W_{AC}}{S \omega C_2} \\ &= \frac{W_{AC}}{\omega} \left[\frac{S_1^2}{S} \frac{1}{C_1} + \frac{S_2^2}{S} \frac{1}{C_2} \right] \end{aligned}$$

où S_1 , C_1 , $\delta T_{AC,1}$ sont la surface, la capacité calorifique et l'oscillation de température dans la première zone, et S_2 , C_2 , $\delta T_{AC,2}$ sont la surface, la capacité calorifique et l'oscillation de température dans la seconde zone.

5.5.2.1 Plateau adiabatique

Le plateau adiabatique d'un tel système est mesuré à température ambiante. Il est représenté sur la figure 5.38.

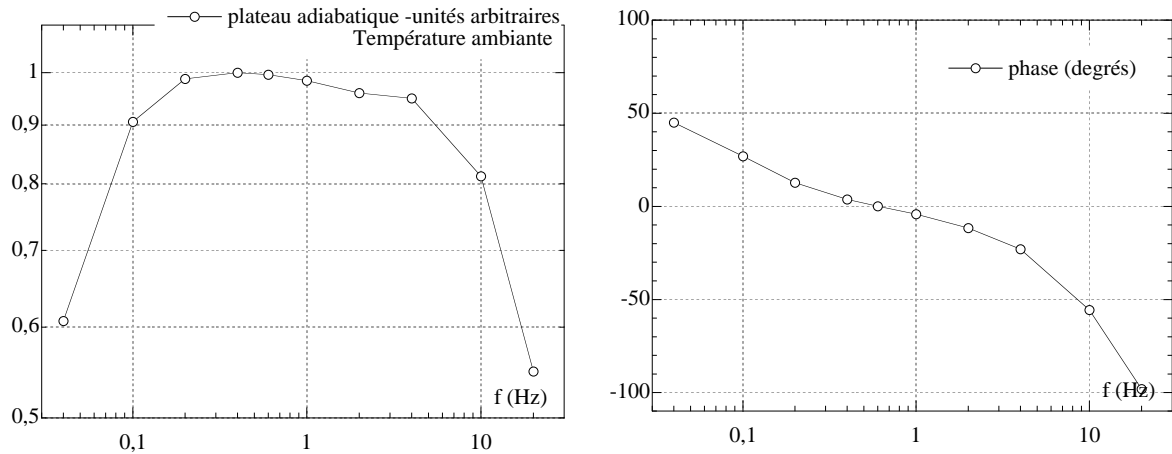


FIG. 5.38: Plateau adiabatique sur 3 μL de cyclohexane. Le liquide est contenu dans un joint en nids d'abeille. Le signal thermométrique résulte de la réponse du cyclohexane, de celle du joint et de celle des addenda.

La forme du plateau est inhabituelle, différente des plateaux théoriques ou de celui observé sur l'échantillon de PTFE (cf figure 5.14). En effet il semble que la décroissance due à la diffusivité — aux fréquences élevées — se fasse en deux fois, avec une sorte de second palier autour de quelques Hertz.

Il est tout à fait envisageable en effet que les deux parties qui contribuent à la réponse calorimétrique aient des temps de diffusivité τ_1 et τ_2 différents. Si l'on excite le système avec un temps intermédiaire, la réponse de l'une des deux parties seulement est atténuée.

5.5.2.2 Fusion : contribution au signal total

Si les contributions des deux zones à la capacité calorifique totale sont proportionnelles aux surfaces concernées, les contributions à l'oscillation totale le sont aussi. La capacité calorifique totale est dans notre cas de 14 à 15 mJ.K^{-1} . Sachant qu'on a évalué que $C_1 \approx 9 \text{ mJ.K}^{-1}$ et $C_2 \approx 6 \text{ mJ.K}^{-1}$. Cette condition est vérifiée dans notre cas (cf figure 5.39).

Dans cette situation, si la capacité calorifique C_1 vient à diverger, le signal thermométrique correspondant $\delta T_{AC,1}$ devient nul, mais le signal thermométrique global reste non nul, et traduit alors la réponse du reste du système, à savoir la capacité calorifique C_2 .

Dans notre cas, la variation attendue sur C_1 correspond à la fusion du cyclohexane, qui peut

engendrer, en théorie, une annulation complète de la réponse thermique. En pratique cette annulation est empêchée par les impuretés dans l'échantillon, les effets de surfaces,... Néanmoins au coeur de la transition la réponse thermique va devenir très faible. Par conséquent la contribution majeure à la mesure globale sera due à l'autre partie de l'échantillon, constituée par le joint Kapton et les addenda correspondants.

Dans le cas de notre mesure les deux situations se rencontrent selon la zone de température. La figure 5.39 montre que l'oscillation de température diminue régulièrement dans les zones de hautes et basses températures, traduisant l'augmentation régulière de la capacité calorifique totale. Mais dans la zone de changement de phase du cyclohexane, l'oscillation totale diminue fortement, jusqu'à perdre 50 % de sa valeur environ.

Au minimum de cette courbe le signal mesuré ne comprend donc quasiment plus de terme lié à C_1 .

Une fois la transition réalisée, le terme oscillant lié à C_1 croît de nouveau pour reprendre sa nouvelle valeur, liée à l'état liquide du cyclohexane.

Dans ce contexte le calcul classique de la capacité calorifique totale, tel qu'on l'a mené jusque là, n'a pas grand sens dans la zone de transition. Il peut néanmoins être réalisé en dehors de cette zone, où il nous permet d'observer le saut lié à la fusion du cyclohexane (cf figure 5.39).

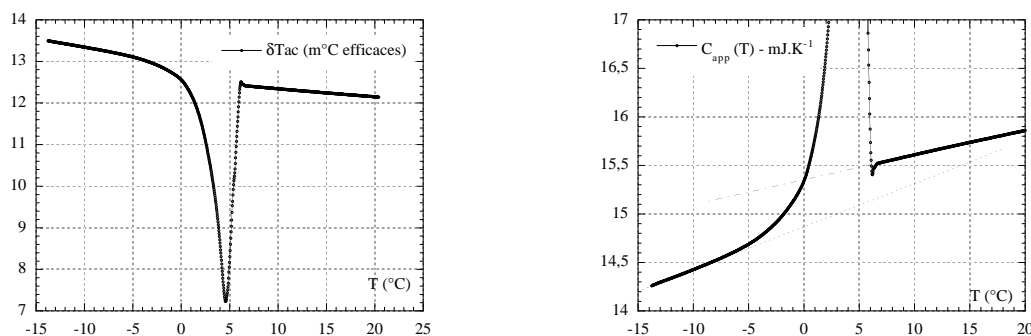


FIG. 5.39: Mesure de calorimétrie AC lors de la fusion du cyclohexane. Amplitude de l'oscillation thermique, et capacité calorifique hors transition.

La fréquence d'excitation est 0,404 Hz, et la rampe imposée est de 20 mK.mn⁻¹.

5.5.2.3 Changement de phase mesuré à la fusion

Comme dans les mesures sur le PTFE la phase apporte un éclairage supplémentaires sur les mécanismes en jeu. On représente la phase et l'amplitude mesurées dans la zone de transition sur la figure 5.40.

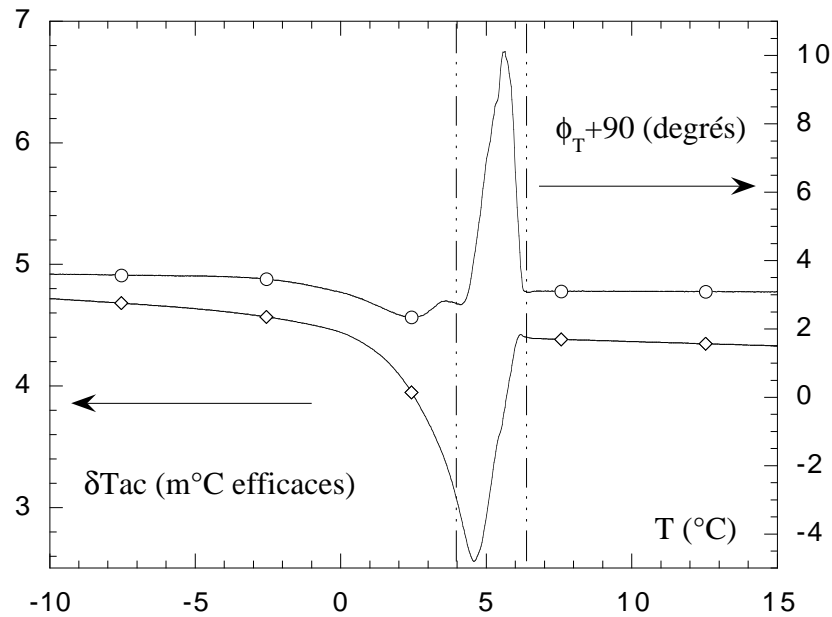


FIG. 5.40: Mesure de calorimétrie AC lors de la fusion du cyclohexane. Amplitude et phase de l'oscillation thermique dans la zone de transition.

On peut séparer la gamme de température en trois zones, dont les limites sont figurées par les lignes pointillées.

On peut distinguer sur cette figure trois étapes, caractérisées par des comportements différents en terme de phase et d'amplitude.

La première étape concerne les températures inférieures à 4 °C environ. Elle comprend également les températures les plus basses de l'expérience, lorsque la phase du signal a la même évolution que l'amplitude. Les capacités calorifiques des deux zones, ramenées par unité de surface, sont équivalentes. La phase comme l'amplitude résultent d'une pondération des mesures dans ces deux zones.

Lorsque la transformation commence, la capacité calorifique apparente liée à la zone du cyclohexane augmente de façon importante. L'amplitude mesurée diminue et la phase aussi, les deux évoluant dans le même sens, de façon inversement proportionnelle à la capacité calorifique apparente. C'est la signature que la transformation est rapide et réversible.

Puis, progressivement, la capacité calorifique apparente de cette zone devient si grande que le signal thermique associé devient faible. Sa contribution au signal total diminue, donc également son influence sur la phase globale.

La deuxième étape commence vers 4°C. A cette température l'amplitude ne présente pas d'anomalie particulière, et continue de décroître. Mais la phase mesurée présente subitement une forte augmentation, signalant un changement de comportement dans la zone de mesure, qui

se poursuit jusqu'à 6,5 °C.

L'hypothèse avancée pour expliquer ce comportement complexe est basée sur la dissymétrie entre les processus de fusion et de solidification, en lien avec la germination d'un cristal.

On a déduit des mesures au dessous de 4 °C que la transformation était rapide et réversible. Cette réversibilité n'est possible que lorsqu'il reste un germe solide dans le système. Mais à 4 °C la transformation est déjà avancée, et une partie du cyclohexane est sous forme liquide. On peut supposer qu'un certain nombre d'alvéoles ne contiennent plus que du liquide.

Lorsqu'une telle alvéole est refroidie à une température inférieure à la température de solidification, le changement de phase est soumis à l'apparition d'un germe de solide. Ce phénomène important a été mis en évidence par l'observation de surfusion par DSC (cf figure 5.36).

A chaque refroidissement, un germe peut apparaître, au bout d'un temps caractéristique, ce qui conduit alors à une réponse thermique d'amplitude faible et de retard très grand. Si le germe n'apparaît pas, le cyclohexane reste liquide pendant toute l'oscillation, et la réponse thermique correspond à celle du liquide : amplitude grande et retard faible.

A mesure que la température augmente de plus en plus d'alvéoles ne contiennent plus que du liquide, et la probabilité de voir apparaître un germe sur le temps d'une oscillation devient de plus en plus faible. Progressivement la réponse de l'ensemble revient à des valeurs classiques de phase et d'amplitude. Le changement de phase est terminé.

Dans la troisième étape, pour les températures supérieures à 6 °C, l'amplitude et la phase correspondent, comme avant le début de la transformation, à la mesure en parallèle de deux capacités calorifiques de grandeurs comparables.

5.5.2.4 Comparaison des mesures au chauffage et au refroidissement

Comme le laissent prévoir les mesures de DSC, la figure 5.41 montre un hystérésis marqué entre les mesures de fusion et de solidification. Plus exactement, on observe une surfusion au refroidissement. Après son déclenchement la solidification est très rapide, et elle entraîne une réponse qu'on peut supposer totalement non-linéaire. En effet le déclenchement survient alors que la totalité de l'échantillon est à une température inférieure à la température de fusion, donc l'oscillation ne change rien à la rapidité à laquelle la totalité du cyclohexane se solidifie.

On peut douter de la mesure réalisée à l'instant du déclenchement, car la variation est importante en un temps court et l'on peut supposer que les temps caractéristiques de notre appareillage ne permettent pas de la prendre en compte correctement (temps de mise à l'équilibre du filtre

notamment).

Une fois la solidification réalisée, la transformation se termine comme la fusion avait commencé, indiquant un mécanisme réversible et rapide, sans doute le même qu’observé au chauffage.

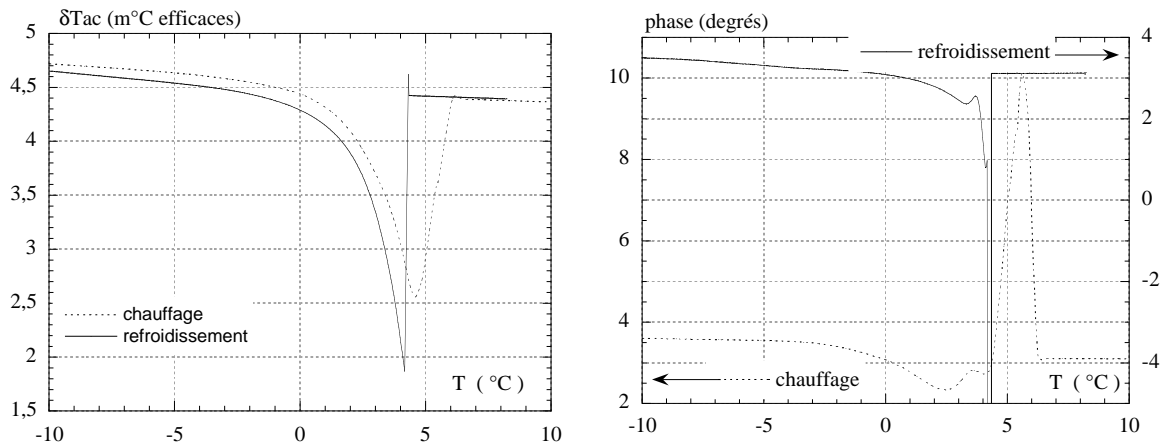


FIG. 5.41: Mesure de calorimétrie AC lors de la solidification du cyclohexane. Comparaison des mesures en modes chauffage et refroidissement.

Les valeurs de phase mesurées hors transition sont les mêmes dans les deux cas.

La fréquence d’excitation est 0,404 Hz, et les rampes imposées sont de $\pm 20 \text{ mK.mn}^{-1}$.

5.5.2.5 Conclusions

Si les hypothèses faites pour l’expliquer s’avèrent exactes, cette expérience a mis en évidence dans le changement de phase du cyclohexane deux zones qui diffèrent par les propriétés de réversibilité de la transformation. Tant qu’un germe de solide existe, la transformation est rapide et réversible, son observation est aisée. Il en va de même pour tous les phénomènes reliés à la “préfusion” des zones qui concentrent les impuretés. Mais à partir du moment où ce germe disparaît, sa re-création est soumise à une statistique différente, ce qui déforme la réponse du système.

Dans le cas précis de cette expérience, les cent alvéoles contenant le cyclohexane peuvent être considérées comme ayant des comportements indépendants. La solidification de l’ensemble passe par la création de cent germes. Le comportement est donc probablement différent de celui du même volume de cyclohexane — $3 \mu\text{L}$ — en une seule zone, puisque l’on n’aurait besoin de créer qu’un germe.

Il serait donc intéressant de ne mesurer qu’une alvéole de cyclohexane. Le capteur nous interdit de mesurer $3 \mu\text{L}$ en une seule alvéole de 1 cm^2 , puisque dans ce cas l’épaisseur de liquide ne serait pas constante (cf paragraphe 4.2.2). Il faut donc mesurer une très petite quantité de cyclohexane, de l’ordre de $0,1 \mu\text{L}$.

5.5.3 Mesures en calorimétrie AC avec une seule alvéole

De même que lors de la mesure précédente, on dispose dans la zone de mesure un joint de polymère de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, mais percé ici, non pas de cent mais d'une seule alvéole, de surface 2 mm^2 (cf figure 5.37). On a donc théoriquement un volume de cyclohexane de $0,02 \mu\text{l}$ environ, qui couvre 5 % de la surface de la résistance thermométrique, donc 5 % de la surface de la zone de mesure.

Comme dans toute expérience de calorimétrie AC on commence par réaliser un plateau adiabatique, afin de caractériser la cellule calorimétrique et de vérifier les valeurs des fréquences de coupure.

5.5.3.1 Plateau adiabatique

On réalise ici des plateaux à différentes températures, pour tenter de caractériser l'évolution de la réponse du système en température. La figure 5.42 met en évidence une variation importante de propriétés entre les températures inférieures à la température de fusion — 0°C et 4°C — et 19°C .

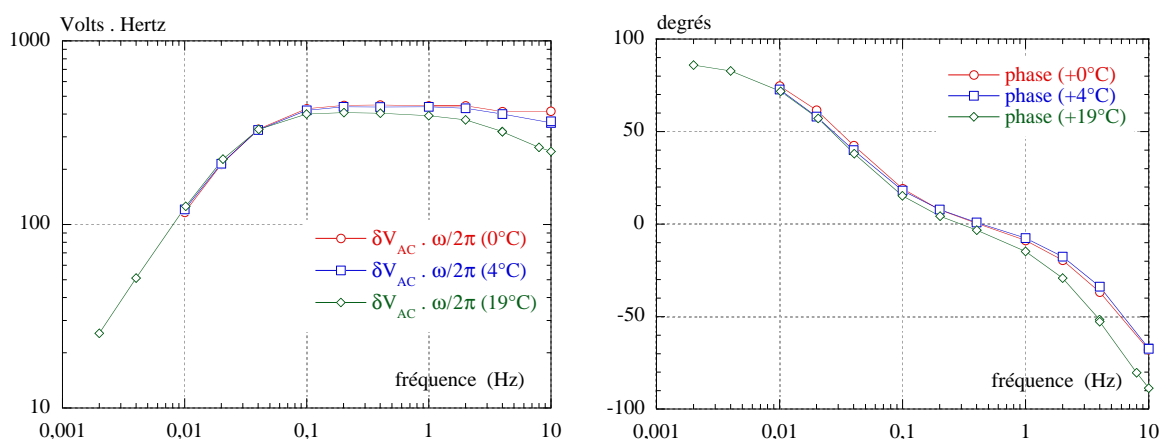


FIG. 5.42: Evolution en température du plateau adiabatique lors d'une mesure sur $0,5 \mu\text{L}$ de cyclohexane
A gauche : amplitude de réponse. A droite : phase de la réponse.

Le système est excité par une puissance calorifique de valeur efficace identique pour toutes les fréquences et toutes les températures.

Ce plateau a une évolution très importante selon que le cyclohexane est solide ou liquide. En particulier la chute due à la diffusivité est extrêmement rapide à 19°C , laissant même supposer qu'il n'existe peut-être pas de véritable plateau à cette température. En aucun cas on ne peut supposer que cette variation très importante est uniquement due à la fusion du cyclohexane dans l'alvéole de 2 mm^2 .

L'hypothèse la plus probable est que lors du remplissage l'excès de cyclohexane n'a pas été entièrement expulsé de la cellule. Un film demeure sur toute la surface, entre le joint polymère et la membrane.

L'épaisseur de la zone de mesure s'en trouve augmentée, d'autant plus à haute température puisque le cyclohexane se dilate. La constante de temps interne de l'ensemble est donc plus grande, et la fréquence de coupure haute du plateau adiabatique est abaissée.

En outre on ne sait pas quelle quantité de cyclohexane participe réellement à la mesure. La valeur de la capacité calorifique apparente, de 22 mJ.K^{-1} à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, indique qu'on mesure 10 mJ.K^{-1} de cyclohexane, contre 3 dans l'expérience précédente. Mais on ne connaît pas la répartition de cette quantité sur la surface de la zone de mesure.

5.5.3.2 Mesures en mode isotherme

Le remplissage défectueux ne permet pas de mesurer une unique alvéole dans de bonnes conditions. En revanche, la connaissance du volume de cyclohexane dans la zone de mesure n'est pas nécessaire pour étudier la cinétique de l'ensemble, c'est-à-dire la façon dont l'équilibre s'établit lorsque la température est constante.

L'expérience consiste à amener l'échantillon à une température qu'on va ensuite maintenir constante pendant un temps suffisamment long pour permettre au système d'arriver à l'équilibre. La régulation se fait toujours sur la température du bain, et l'on mesure à chaque instant le signal calorimétrique et la température moyenne donnée par la résistance thermométrique en couche mince déposée sur la membrane du capteur.

Le protocole consiste à modifier la température du bain en imposant une rampe de $+0,25 \text{ K.mn}^{-1}$ à sa consigne. Une fois que la température est montée de $0,25 \text{ }^\circ\text{C}$, on stabilise la consigne. Le palier de température ainsi imposé peut être maintenu pendant plusieurs heures. La température moyenne de l'échantillon et le signal calorimétrique oscillant sont mesurés pendant cette durée. Ils traduisent l'arrivée à l'équilibre du système, la stabilisation de la température moyenne et d'éventuels changements dans l'échantillon.

Deux types de comportement ont été observés, selon que la température du cyclohexane est ou non dans une zone de transition. Deux exemples en sont représentés sur la figure 5.43, pour les températures de $8,2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $10,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hors d'une zone de transition — c'est le cas à $10,6 \text{ }^\circ\text{C}$ — le cyclohexane et l'ensemble de la cellule répondent rapidement à une sollicitation thermique. La température de l'échantillon arrive très vite à sa nouvelle valeur d'équilibre. De même pour la valeur de capacité calorifique,

qui dérive ensuite d'environ 8.10^{-5} par heure en relatif. Cette valeur est supérieure aux $2,7.10^{-5}$ mesurés lors des mesures de performances du dispositif. Mais le porte-échantillon utilisé ici n'est pas celui sur lequel les mesures de bruit ont été réalisées, et il existe certainement une variabilité d'un capteur à l'autre. On remarque d'ailleurs que la température moyenne mesurée ne présente aucune dérive visible, alors qu'on en mesurait une sur l'autre capteur. En outre on ne peut exclure la possibilité d'une fuite de cyclohexane, qui ferait baisser la capacité calorifique, donc augmenter le signal calorimétrique mesuré.

Le système contenant du cyclohexane liquide ne présente donc aucune particularité en termes de temps de mise à l'équilibre.

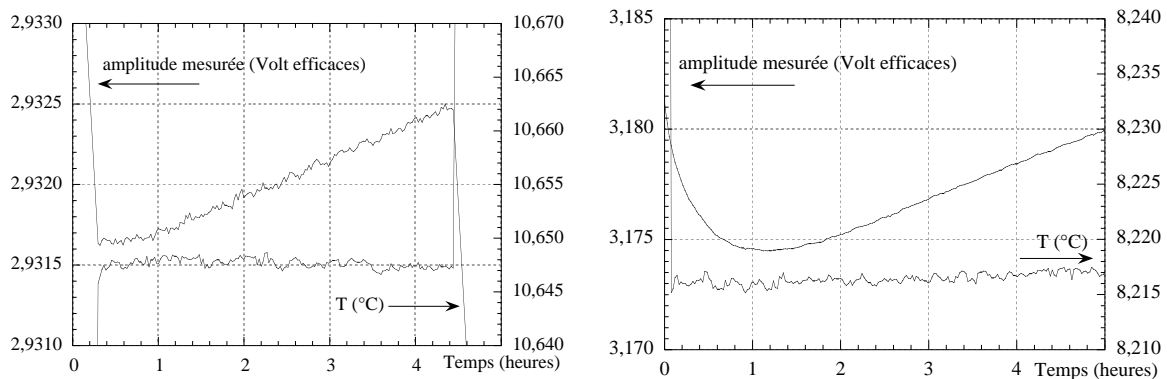


FIG. 5.43: Mesures en calorimétrie AC à température moyenne constante sur du cyclohexane, hors transition — $10,6\text{ °C}$ — et dans la zone de transition — $8,2\text{ °C}$ —. Les deux graphes présentent l'amplitude d'oscillation mesurée et la température moyenne de l'échantillon. A l'instant initial la température du bain atteint sa consigne de température (la température antérieure était plus froide). On remarque que si la pleine échelle de température est la même dans les deux cas, celle du signal calorimétrique est multipliée par 10 sur le graphe à $8,2\text{ °C}$.

Dans la zone de transition en revanche — et le comportement à $8,2\text{ °C}$ est observé avec les mêmes caractéristiques dans toute la zone de température entre 2 °C et 9 °C — la mise à l'équilibre du système semble mettre en jeu des temps très différents (cf figure 5.43).

La température moyenne ne présente pas d'anomalie particulière, mais le signal calorimétrique décroît de façon importante dans un premier temps, avant de remonter pour présenter ensuite une dérive constante, dix fois plus importante que celle visualisée à $10,6\text{ °C}$.

Si l'on assimile grossièrement le processus de retour à l'équilibre à un comportement en exponentielle décroissante $e^{-t/\tau}$, on peut évaluer τ entre 10^3 et 2.10^3 secondes.

Des temps du même ordre de grandeur ont été observés par Cardelli & al., par calorimétrie adiabatique sur du n-dodécane en cours de fusion [7].

Ce temps en jeu est sans doute la résultante de deux phénomènes [7] :

- la cinétique de germination est en jeu, c'est-à-dire la cinétique propre à la transformation,
- le transfert de chaleur entre les différentes phases en présence empêche la zone de mesure de suivre l'oscillation de température.

5.5.4 Conclusions sur les mesures de calorimétrie AC sur le cyclohexane

Les mesures de calorimétrie AC en température réalisées sur 3 μL de cyclohexane ont permis de distinguer deux étapes de la fusion :

- la première est rapide et réversible, probablement observée en totalité au cours de nos mesures de calorimétrie AC ;
- la seconde traduit une non-réversibilité de la transformation. Le processus de solidification requiert la formation d'un germe, et ce phénomène a sa cinétique propre, éventuellement limitante, et éventuellement plus lente que l'oscillation excitatrice. Dans ce cas le changement de phase n'est plus observable sur le temps d'une oscillation. Cette phase se caractérise par une très forte signature sur la phase du signal.

Les mesures réalisées en mode isotherme mettent en évidence que le temps de mise à l'équilibre du système varie considérablement selon que le cyclohexane est ou non dans sa zone de transition. Dans ce dernier cas il est régi à la fois par la cinétique de transition et par la mauvaise diffusion de la chaleur entre les différentes phases.

On observe donc les mêmes phénomènes en mode isotherme que lors des expériences à température variable :

- l'imposition d'une rampe de température modifie au cours du temps les caractéristiques cinétiques du système, et favorise à moyen terme l'une ou l'autre des phases ;
- à température moyenne constante le temps moyen de germination est fixé — quel que soit le mécanisme qui le régit — et le système peut évoluer vers son équilibre ; les mesures montrent que cela peut demander un temps important — de l'ordre de l'heure dans la présente mesure —.

Puisque la mise à l'équilibre en isotherme demande un temps si important, on peut en déduire que lors d'une rampe de température, le système dans la zone de transition n'est jamais à l'équilibre thermodynamique. Le signal important mesuré sur la phase lors de la rampe de température confirme la cohérence de cette hypothèse de fonctionnement.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La présente étude a permis la conception et la réalisation d'un microcalorimètre, basé sur la technique d'oscillation de température — dite méthode AC — et destiné à l'étude de très petits échantillons. Basé sur l'utilisation des techniques de microfabrication, le capteur permet de contenir de façon étanche un volume de $5 \mu\text{l}$ de liquide. La chaîne de mesure et le système de traitement de données autorisent la mesure de la capacité calorifique avec une très grande résolution — 10^{-6} en relatif —.

Ce microcalorimètre permet de travailler sur une gamme de fréquence de quasiment deux décades — entre 0,05 et 5 Hz —, et permet d'étudier aussi bien des solides que des liquides. Il a été ici utilisé pour étudier plusieurs types d'échantillons : un polymère, une protéine et un liquide organique.

Les zones cristallisées du polytétrafluoroéthylène subissent deux transitions autour de l'ambiante, et les temps mis en jeu lors de ces transformations sont, à cause de la taille des molécules et des processus à l'oeuvre, beaucoup plus longs que lors de transitions mettant en jeu de petites molécules. La comparaison de mesures en calorimétrie différentielle à balayage et en calorimétrie AC a montré que pour l'une des deux transitions les deux techniques permettaient la même observation, tandis que l'autre donne des signatures très différentes selon la technique utilisée.

Grâce au dispositif calorimétrique que nous avons développé, nous avons pu étudier l'évolution de la réponse du système avec la fréquence d'excitation sur deux décades, ce qui est considérable compte tenu des difficultés expérimentales inhérentes aux mesures thermiques. Une cinétique globale de réponse du système a ainsi pu être observée.

La technique de calorimétrie AC permet ici de réaliser de la **spectroscopie thermique**, c'est-à-dire de sonder les temps qui caractérisent le comportement d'un système en réponse à une modification de son environnement et de ses conditions d'équilibre.

Travailler sur ce système solide de $5 \mu\text{g}$, qui présente des transformations exhibant une telle cinétique, constitue en quelque sorte un cas d'école pour mettre en évidence les potentialités de la méthode AC pour la spectroscopie thermique.

Par ailleurs la dénaturation par la chaleur d'une quantité de 25 μg d'alpha-lactalbumine a pu être observée. Cette protéine du lait fixe l'ion Ca^{2+} , mais on peut substituer à cet ion l'ion Sr^{2+} , afin d'étudier l'effet d'un changement d'encombrement stérique de l'ion sur la structure de la protéine et sa stabilité.

Plusieurs caractéristiques ont été mises en évidence :

- la dénaturation de la protéine donne lieu à des signatures de même type en présence de l'un ou l'autre des ions, abaissée de quelques degrés dans le cas du strontium. Cette mesure confirme que la structure est déstabilisée lorsque Sr^{2+} est remplacé par Ca^{2+} sur le site de fixation de la protéine, mais que sa structure d'ensemble est relativement conservée ;
- cette dénaturation est en grande partie réversible dans nos conditions expérimentales, en présence de l'un ou l'autre des ions, après une montée à 85 °C ;
- en calorimétrie AC à 1,7 Hz, la fraction observable de l'enthalpie de dénaturation est de l'ordre de 10 à 20 %. Une partie au moins du processus de dénaturation est réversible et rapide à l'échelle d'une oscillation.

Cette dernière propriété fait de la protéine un bon candidat pour une future étude en fréquence.

Le calorimètre a aussi permis l'étude d'un changement de phase sur 3 μl de cyclohexane. Bien que non-idéale, le changement de phase liquide-solide présente un caractère irréversible. Si la fusion se produit toujours à la même température, la solidification requiert la nucléation d'un cristal dans le liquide. Ce phénomène, quels que soient les phénomènes qui le régissent, possède sa propre cinétique.

Les mesures de calorimétrie AC ont permis de distinguer deux étapes dans le changement de phase du cyclohexane :

- la première étape rencontrée lorsque l'on chauffe le cyclohexane solide est réversible et rapide ;
- la seconde étape commence à partir du moment où la température permet au germe de solide de disparaître de l'échantillon au cours d'une oscillation de température. Alors la réapparition de ce germe fait intervenir une cinétique qui limite et retarde la réponse du système à l'excitation oscillante. En calorimétrie AC, la signature mesurée est caractéristique d'une transformation fortement irréversible.

Cette étape irréversible est observable aussi bien au cours d'une rampe de température qu'à température moyenne constante.

Ces trois types de mesure donnent un éclairage important sur les potentialités de la méthode AC pour l'étude de différents types de transformations. Un phénomène rapide et réversible à l'échelle de l'oscillation est observé en totalité par notre calorimètre, c'est-à-dire que l'on accède aux va-

riations de capacité calorifique comme aux enthalpies de transformation.

Dans le cas d'une transformation très lente ou totalement irréversible, la calorimétrie AC ne permet d'atteindre que les variations de capacité calorifique, à l'exclusion de toute enthalpie de transformation.

Enfin, dans les cas intermédiaires — lorsque la transformation est réversible et que sa cinétique n'est pas infiniment lente devant la période d'excitation —, le phénomène est partiellement visible. Faire varier la fréquence d'excitation permet de faire évoluer la fraction observable de l'enthalpie.

L'intérêt de cette approche pour l'étude de ce type de phénomènes a été abordée par **modélisation** d'un système simple.

Expérimentalement, et moyennant une certaine connaissance des mécanismes mis en oeuvre, l'étude par microcalorimétrie AC permet de déduire des informations sur la cinétique des transformations étudiées, dans une gamme de fréquence adaptée aux temps mis en jeu dans les macromolécules.

Ce dispositif peut donc être mis à profit pour un grand nombre d'études, parmi lesquelles on peut proposer :

- l'étude de la transition vitreuse et l'évolution de la zone de transition observée avec la fréquence d'observation ;
- l'étude de la réponse observée à la dénaturation thermique d'une petite protéine — comme l'alpha-lactalbumine — dont la dénaturation est réversible ;
- l'étude sur des protéines de plus grande taille, pour les lesquelles ce phénomène est plus difficilement réversible ;
- l'étude de phénomènes tels que la nucléation ; ...

En outre les avancées technologiques réalisées pour cette étude, en matière de porte-échantillon — étanchéité, micro-quantités, utilisation de membranes suspendues — ont débouché sur la conception d'autres microcalorimètres. Basés entre autres sur la méthode AC, et axés sur l'étude de petits volumes avec une très grande résolution, ils visent à faciliter l'accès aux mesures thermodynamiques dans le domaine des Sciences de la Vie.

ANNEXE

A.1 Propriétés thermiques comparées de divers matériaux à 300 K

	<i>Densité</i>	<i>Chaleur</i>	<i>Conductivité</i>	<i>Diffusivité</i>
		<i>spécifique</i>	<i>thermique</i>	
	ρ	c_P	k	$D = k/\rho C$
	gcm^{-3}	$Jg^{-1}K^{-1}$	$Wcm^{-1}K^{-1}$	cm^2s^{-1}
<i>Cuivre</i>	9	0,4	3,9	1,1
<i>Eau</i>	1	4,19	6.10^{-3}	$1,5.10^{-3}$
<i>PTFE</i> [22]	2,2	1,0	$2,5.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$
<i>Inox</i> [22]	7,9	0,44	0,16	47.10^{-3}
<i>Air</i>	$1,3.10^{-3}$	1	$0,24.10^{-3}$	
<i>Cyclohexane</i>	0,78	1,83		
<i>Upilex</i> [22]	1,5	1,1	3.10^{-3}	

A.2 Résistance de platine - Equation de Callendar et Van Dusen

Le platine est très utilisé pour la thermométrie. On en fait des étalons de très grande stabilité (fil sans contraintes dans un bain d'hélium) comme des résistances plus "grand public", appelées RTD — resistance temperature detectors —.

Callendar et Van Dusen ont établi des équations d'évolution d'une résistance de platine sous la forme :

$$R_t = R_0 \{1 + At + Bt^2 + Ct^3(t - 100)\} \quad \text{de } -200 \text{ }^\circ\text{C à } 0 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{A.1})$$

$$R_{t'} = R_0 \{1 + At' + Bt'^2\} \quad \text{de } 0 \text{ }^\circ\text{C à } 630 \text{ }^\circ\text{C}, \quad (\text{A.2})$$

où t (resp. t') est la température en degrés Celsius.

On extrait la température par :

$$t_{\circ\text{C}} = \frac{\alpha}{2\beta} \left[\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2} \frac{R_t}{R_0} - 1} - 1 \right] \quad (\text{A.3})$$

Les standards [1] définissent :

$$A = 3,9083 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}, B = -5,775 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}, C = -4,183 \cdot 10^{-12} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{A.4})$$

Les constantes A , B et C dépendent du platine utilisé pour la fabrication du capteur. Leur possible déviation par rapport aux données du constructeur est codifiée par les standards, ce qui détermine la classe du capteur.

Dans le cas de résistances de platine en couches minces, on perd en stabilité car la pureté est moins bonne, et on perd en sensibilité du capteur. La valeur de A se situe autour de $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. En revanche on gagne sur la taille du thermomètre, donc sur sa capacité calorifique et sur son temps de réponse, ainsi que sur la qualité du lien thermique avec l'objet dont il doit mesurer la température.

A.3 Structure et diagramme de phase du PolyTetraFluoroEthylène

Une des configurations les plus courantes pour une chaîne polymère part d'un enchaînement en zig-zag des liaisons entre monomères. C'est la configuration de la chaîne de Polyéthylène dont est dérivé le PTFE. Mais pour des raisons d'encombrement stérique, le remplacement des hydrogènes par des fluors empêche l'existence de cette structure. Il existe plusieurs conformères, présentant des modifications de l'angle des liaisons $C-C$ (109.5° dans un zig-zag planaire) et des écarts à la planéité de la chaîne carbonée [6]. Les conformères trans(+) et trans(-) présentent une rotation de $\pm 15^\circ$ par rapport au zig-zag planaire. Ils sont séparés par une barrière de potentiel de $1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ seulement. Les conformères gauche(+) et gauche(-) présentent des angles de rotation de $\pm 123^\circ$. Leurs énergies sont plus élevées de 4 à 5 kJ mol^{-1} environ que ceux des configurations trans [13].

La chaîne de CF_2 a donc une structure hélicoïdale.

Pour des données thermodynamiques complètes on consultera [33]. Pour un aperçu des propriétés moléculaires, structurales, mécaniques, électriques et chimiques du PTFE on consultera [50].

A.3.1 La phase amorphe

Par spectroscopie mécanique dynamique on distingue deux relaxations associées à la phase amorphe, à 173 K et 390 K pour une excitation à 1 Hz [35], et à 170 K et 410 K pour 0,1 Hz [11], la relaxation à basse température étant attribuée à la transition vitreuse. En calorimétrie la transition vitreuse est située entre 160 K et 240 K [33]. Des échantillons ayant des histoires thermiques tout à fait différentes ont des chaleurs spécifiques relativement proches pour des températures inférieures à 160 K, ce qui va dans le même sens [50].

A.3.2 Fusion

Le polymère vierge fond à 330°C (615 K). Cette première fusion est irréversible, c'est-à-dire que lors d'un refroidissement ultérieur, les chaînes cristallisent d'une manière différente. Cela est nettement visible en calorimétrie, puisque le polymère vierge présente une transition à 15°C qui disparaît après un recuit à 330°C [54]. Selon l'histoire du matériau, les températures de fusion se situent ensuite autour de 330°C . Cette valeur est nettement plus élevée que celle des polymères non fluorés de la même famille (autour de 130°C). L'enthalpie de fusion est de l'ordre de $57,4 \text{ J.g}^{-1}$. La fusion s'accompagne d'une dilatation de 25 à 30 %. L'entropie de

fusion à volume constant est donc de $64 \text{ mJ.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ [50].

A.3.3 Structures autour de l'ambiante dans la phase cristallisée

Le PTFE présente un diagramme de phase assez complexe pour un polymère. On ne décrira que les trois formes existant à pression atmosphérique. Les structures à pression atmosphérique furent décrites par [6], [9], et le diagramme de phase mis en place par [27].

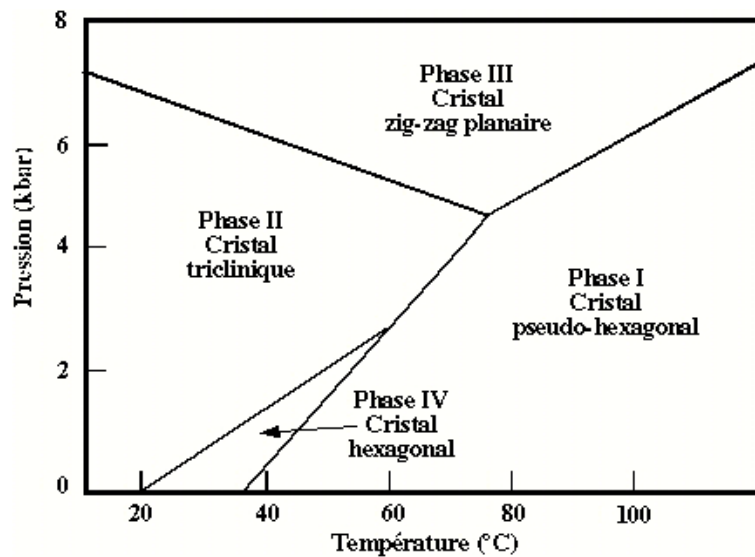


FIG. A.1: Diagramme de phase du PTFE [27]

A.3.3.1 $T \leq 19 \text{ }^\circ\text{C}$: phase II

Un pas entre deux monomères de la chaîne requiert une rotation de 166.2° , soit $6/13$ de tour complet. En 13 monomères la chaîne a tourné de 6 tours, et cette unité – hélicoïdale de type $1*13/6$ – est la base d'une maille triclinique. Dans un domaine cristallin donné on ne trouve que des trans(+), ou que des trans(-). La densité de cette phase vaut 2,35.

En réalité cette description en termes de groupe d'espace classique n'est pas tout à fait exacte, puisqu'on n'a pas $13/6=2+1/6$ unités CF_2 par tour, mais 2,1598, ce qui décrit une hélice incommensurable.

Certains auteurs proposent donc une cellule beaucoup plus grande, et parlent d'un motif élémentaire comprenant deux chaînes, d'hélicités opposées [56].

A.3.3.2 $19\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 34\text{ }^{\circ}\text{C}$: phase IV

La structure devient hélicoïdale de type $1*15/7$. La maille de la phase cristalline devient hexagonale avec un motif de $15\text{ }CF_2$. La densité passe à 2,30. Les chaînes commencent à s'écarter de leur axe longitudinal, créant un certain désordre [50].

A.3.3.3 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T$: phase I

A partir d'environ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ l'agitation thermique autorise le passage entre les configurations trans(+) et trans(-), au sein d'une chaîne, créant des défauts appelés ambidextrons [27]. Il faut monter à $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour que les conformères trans(+) et trans(-) soient également représentés dans une zone cristalline [57]. Le désordre provoqué par le *twist* des chaînes autour de leur axe s'accroît. La structure d'organisation des chaînes est maintenue, et le sera jusqu'à la fusion du matériau. La phase I est dite *condis* [57] – conformationally disordered –.

A.3.3.4 Transition II-IV

La transition II-IV est généralement vue comme un premier ordre [9], mais l'existence d'une certaine désorganisation peut orienter vers une transition ordre-désordre. Selon les auteurs l'enthalpie correspondante est évaluée à $14,3\text{ }J.g^{-1} = 714,1\text{ }J.mol^{-1}$ [33], ou $13,4\text{ }J.g^{-1} = 670\text{ }J.mol^{-1}$ [50], valeur déduite de la variation de la température de transition avec la pression. On parle par mole d'unités CF_2 .

Une analyse mécanique dynamique [11] montre qu'elle s'accompagne d'une baisse de G' , et la dilatométrie indique une dilatation de 2 % environ [50].

A.3.3.5 Transition IV-I

La structure d'arrangement des chaînes n'étant pas modifiée, cette transition est généralement classée comme transition ordre-désordre.

L'enthalpie correspondante est de $2,7\text{ }J.g^{-1} = 136\text{ }J.mol^{-1}$ [33]. Cette transition ne donne lieu à quasiment aucune dilatation supplémentaire.

Elle disparaît des courbes de sollicitation mécanique dynamique lorsque l'échantillon a subi une trempe, tandis que la transition II-IV demeure, mais à une température légèrement plus basse et sans baisse du module de contrainte.

A.4 Traitement des données - Modélisation du système - TFD du signal thermométrique non filtré

Il s'agit dans cette section d'expliciter la procédure de traitement des données et d'extraction du signal calorimétrique par Transformée de Fourier Discrète (TFD), pour caractériser les éventuels biais qu'elle introduit sur les résultats.

A partir de l'expression d'une TFD dans le cas général [36], on déterminera les conditions optimales pour notre dispositif expérimental.

On calculera dans ces conditions le spectre des différents signaux pertinents, puis du signal total mesuré.

En particulier on distinguera le cas d'une mesure, où le signal est filtré avant d'être numérisé, et le cas de la modélisation du système, où le signal thermométrique total est traité. On s'attachera dans ce dernier cas à détailler l'influence de la rampe de température sur les résultats.

A.4.1 Transformée de Fourier Discrète

Soit une série de N valeurs d'une grandeur $y(t)$, obtenues en mesurant $y(t)$ à intervalles temporels réguliers Δt — autrement dit à une fréquence d'échantillonnage $f_{ech} = \Delta t^{-1}$ — pendant un temps d'acquisition $t_{acq} = N\Delta t$.

La Transformation de Fourier Discrète permet de décrire ce système dans l'espace fréquentiel. C'est l'adaptation de la décomposition en série de Fourier au cas d'une acquisition de données réelle : grandeur échantillonnée (série discrète de points) pendant un temps fini.

Une série temporelle de N points peut être décrite a priori par un spectre fréquentiel comprenant N fréquences distinctes. t_{acq} , étant le plus grand temps de la mesure, va déterminer la résolution fréquentielle accessible. Le spectre fréquentiel est composé de fréquences négatives aussi bien que positives.

En outre la plus grande fréquence accessible est limitée à la moitié de la fréquence d'échantillonnage par le théorème de Shannon. Le spectre s'étale donc entre $-f_{ech}/2$ et $+f_{ech}/2$. Cela signifie entre autres que pour appréhender un signal à f il faut échantillonner à au moins deux fois cette cadence.

Dans notre cas, le signal mesuré étant réel, les composantes correspondant aux fréquences opposées sont conjuguées. Il suffit donc de prendre en compte la moitié des points — correspondant aux fréquences positives par exemple — pour avoir toute l'information. Le spectre fréquentiel nécessaire pour décrire le système comprend donc $N/2$ points si N est pair, et $(N - 1)/2$ points

si N est impair.

On choisit en général un jeu de fréquences de la forme $\{f_j = j \times t_{acq}^{-1}; 0 \leq 2j \leq N - 1\}$. La plus grande fréquence accessible est égale à :

$$f_{j_{max}} = j_{max} \times \frac{1}{t_{acq}} \lesssim \frac{N}{2} \times \frac{1}{N\Delta t} = \frac{1}{2}f_{ech} \quad (\text{A.5})$$

On est à la limite imposée par le théorème de Shannon.

L'échantillonnage ne permet pas de mesurer correctement des fréquences supérieures à cette limite. De telles contributions au signal seront abusivement attribuées par effet stroboscopique à une fréquence dans la zone accessible(cf fig. A.2). Ce phénomène, appelé repliement du spectre, peut être une source d'erreur importante. C'est pourquoi il est primordial de filtrer le signal avant de l'échantillonner, afin de s'assurer de la disparition de toute haute fréquence.

En résumé :

à l'ensemble de points $\{y(k\Delta t); 0 \leq k \leq N - 1\}$

on associe le spectre $\{Y(2\pi f_j); 0 \leq 2j \leq N - 1\}$, où $f_j = \frac{j}{N\Delta t}$,

$$\text{avec :} \quad Y(2\pi f_j) = \sum_{k=0}^{N-1} y(k\Delta t) \exp(-i2\pi f_j \cdot k\Delta t) = \sum_{k=0}^{N-1} y(k\Delta t) \exp(-i2\pi \frac{kj}{N})$$

$$\text{et} \quad y(k\Delta t) = \frac{1}{N} \left[Y_0 + \sum_{0 < 2j \leq N-1} Y_j \exp(i2\pi f_j \cdot k\Delta t) + Y_{-j} \exp(-i2\pi f_j \cdot k\Delta t) \right]$$

$y(k\Delta t)$ s'écrit encore :

$$\begin{aligned} y(k\Delta t) &= \frac{1}{N} \left[Y_0 + \sum_{0 < 2j \leq N-1} Y(2\pi f_j) \exp(i2\pi \frac{kj}{N}) + \overline{Y(2\pi f_j)} \exp(-i2\pi \frac{kj}{N}) \right] \\ &= \frac{1}{N} \left[Y_0 + 2 \sum_{0 < 2j \leq N-1} \mathcal{R}e[Y(2\pi f_j)] \cos \frac{2\pi kj}{N} + \mathcal{I}m[Y(2\pi f_j)] \sin \frac{2\pi kj}{N} \right] \end{aligned}$$

Dans le cas de notre dispositif expérimental une seule fréquence nous intéresse, celle de l'oscillation. Les conditions d'acquisition vont donc être optimisées pour une bonne extraction des données à cette fréquence.

On choisit d'échantillonner le signal à une fréquence $f_{ech} = 1/\Delta t$ multiple de f_{osc} . On définit n_{ech} , le nombre de points acquis par période :

$$n_{ech} = \frac{f_{ech}}{f_{osc}} = \frac{1}{\Delta t f_{osc}} \quad (\text{A.6})$$

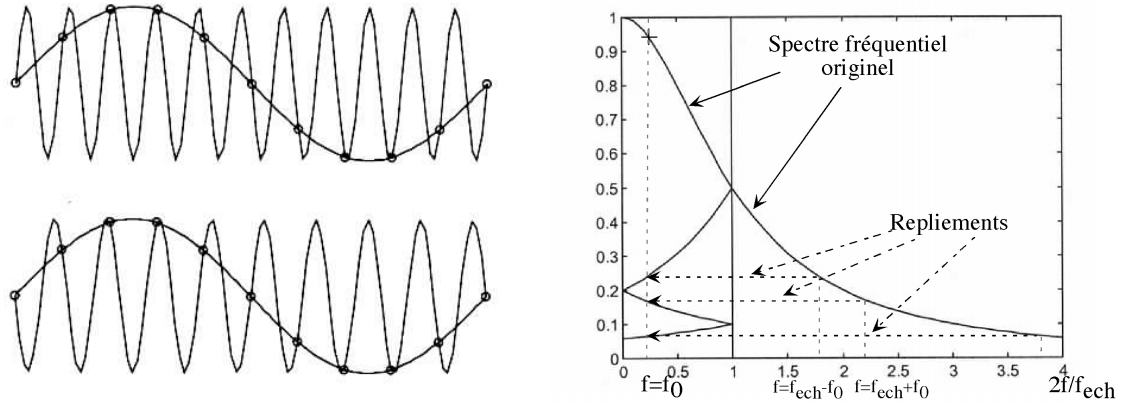


FIG. A.2: Effet stroboscopique et repliement de spectre par TFD. A gauche : on échantillonne un signal à la fréquence f_{ech} . Les points de mesure ne permettent pas de faire la distinction entre le signal utile à fréquence lente f_0 et les signaux rapides à $f_0 + f_{ech}$ et à $-f_0 + f_{ech}$. Ces trois oscillations donneront le même spectre, replié entre $-f_{ech}/2$ et $+f_{ech}/2$.

A droite : repliement de spectre (ne sont représentées que les fréquences positives). D'après [36].

On acquiert ce signal pendant un temps t_{acq} comprenant un nombre entier \mathcal{N} de périodes d'oscillation :

$$t_{acq} = \mathcal{N}T_{osc} \tag{A.7}$$

On obtient donc un fichier de N points de température, correspondant aux instants $\{t_k = k\Delta t; 0 \leq k \leq N - 1\}$, avec :

$$N = n_{ech}\mathcal{N} = \frac{t_{acq}}{\Delta t} = t_{acq} \times f_{ech} \tag{A.8}$$

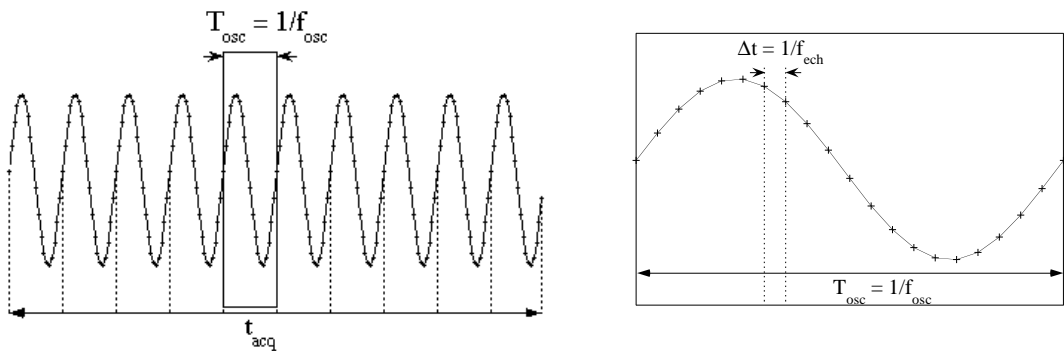


FIG. A.3: Récapitulatif des conditions choisies pour l'acquisition du signal (même figure que 4.9). Le temps d'acquisition représente un nombre entier de périodes — ici $\mathcal{N} = 10$ —, et on échantillonne à une fréquence multiple de la fréquence d'oscillation — ici $n_{ech} = 20$ —.

A.4.2 Spectres de différents signaux

Le signal de température mesuré peut être décomposé en une partie oscillant à la fréquence f_{osc} et une partie constante. On ajoutera un terme lentement variable pour la rampe de température si le signal est numérisé sans avoir été filtré. Dans le dispositif expérimental le signal thermométrique est filtré avant d'être amplifié puis numérisé. En revanche lorsqu'on modélise le système, il est difficile de connaître assez bien le filtre pour entrer sa fonction de transfert. Cela peut être source d'erreur, et il est donc préférable de traiter le signal complet, tout en connaissant la contribution due à la rampe.

A.4.2.1 Oscillation seule

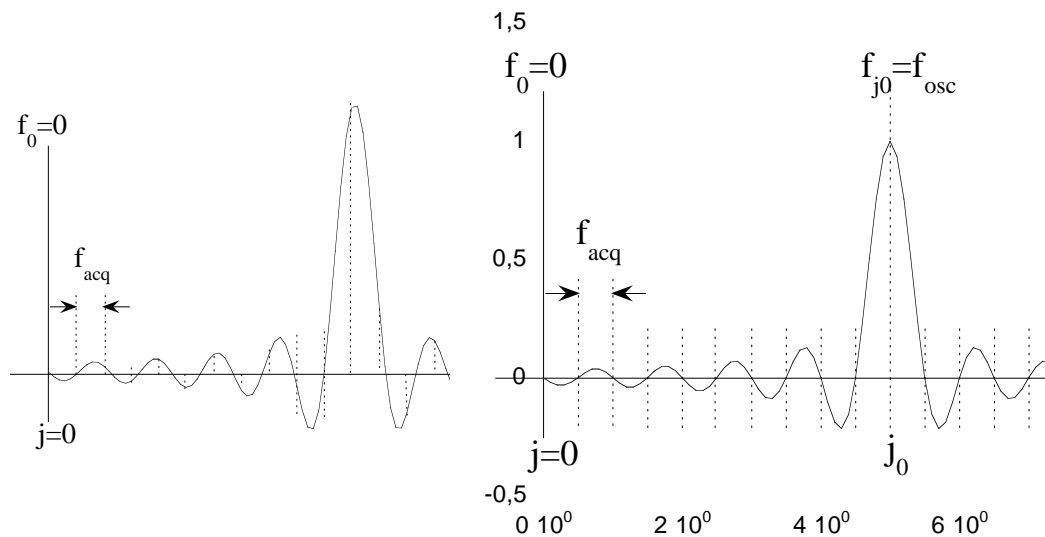


FIG. A.4: Spectre d'un signal oscillant acquis sur une durée finie. Apparition d'un sinus cardinal.

A gauche : l'échantillonnage ne comprend pas un nombre entier de périodes. Aucun indice j ne donne $f_j = f_{osc}$. Il faut extrapoler la valeur en f_{osc} en tenant compte des valeurs aux indices voisins.

A droite : l'échantillonnage comprend un nombre entier de périodes. Un terme du spectre fréquentiel, ici d'indice j_0 , donne directement la valeur à f_{osc} . La contribution aux autres indices est nulle.

Une oscillation sinusoïdale temporelle de durée infinie $y(t) = A \cos(2\pi f_{osc} t + \phi)$ a pour transformée de Fourier deux pics de Dirac à f_{osc} et $-f_{osc}$. Ici, la durée limitée de la mesure tronque le signal temporel, et les points du spectre de fréquence — pour les $f_j = j f_{acq}$ — se trouvent positionnés sur deux courbes en sinus cardinal, centrées sur f_{osc} et $-f_{osc}$, dont l'arche principale a une largeur de $2 f_{acq}$.

Cet élargissement des pics complique considérablement l'interprétation des données, sauf lorsque la durée d'acquisition correspond à un nombre entier de périodes.

Dans ce cas — qui est le nôtre, d'après l'équation (A.7) — le spectre fréquentiel a un point à f_{osc} exactement — $f_{j_0} = \frac{j_0}{N\Delta t}$ avec $j_0 = \mathcal{N}$ —, et le signal qui lui est associé nous donne directement l'amplitude :

$$\text{Pour } j_0 = \mathcal{N} : \quad f_{j_0} = f_{osc} \quad \text{et} \quad Y(j_0) = N \frac{A}{2} \exp(i\phi) \quad (\text{A.9})$$

A.4.2.2 Terme constant

Un signal constant mesuré pendant un temps infini aurait pour TFD un pic de Dirac à fréquence nulle. La durée finie de la mesure transforme ce pic de Dirac en sinus cardinal centré autour de $f = 0$ et de largeur $2f_{acq}$.

Dans les conditions particulières que nous avons fixées, hormis le point à fréquence nulle tous les points du spectre correspondent à des fréquences auxquelles le sinus cardinal s'annule. Une constante additionnée à une grandeur quelconque ne modifie que la composante à fréquence nulle du spectre fréquentiel.

A.4.2.3 Signal linéaire

Un signal linéaire $y(t) = at + b$, échantillonné pendant un temps t_{acq} à la fréquence f_{ech} , présente un spectre fréquentiel d'expression générale :

$$Y_j = \sum_{k=0}^{N-1} y(k\Delta t) \exp(-i2\pi \frac{kj}{N}), \quad 0 \leq j \leq N-1 \quad (\text{A.10})$$

En notant y_{moy} la valeur moyenne de $y(t)$ sur le temps de l'acquisition, on trouve :

$$\text{Si } j = 0 : \quad Y_0 = \sum_{k=0}^{N-1} (ak\Delta t + b) = Ny_{moy}$$

$$\text{Si } j \neq 0 : \quad Y_j = \sum_{k=0}^{N-1} (ak\Delta t + b) \exp(-i2\pi \frac{kj}{N}) = \frac{Na\Delta t}{2\sin \frac{\pi j}{N}} \exp \left[i \left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi j}{N} \right) \right]$$

On trouvera les détails du calcul dans l'annexe A.6.3.

A.4.3 Signal expérimental : somme des contributions

La TFD de la somme de plusieurs signaux est égale à la somme des TFD des signaux. On s'intéresse ici au signal thermique obtenu le long d'une rampe lors d'une mesure de calorimétrie AC, traité sans avoir été filtré.

Ce signal est de la forme :

$$T(t) = T_0 + at + \delta T_{AC} \cos(2\pi f_{osc}t + \phi_T) \quad (\text{A.11})$$

Les conditions de mesure sont les mêmes que précédemment, avec n_{ech} points par période pendant \mathcal{N} périodes. On s'intéresse au terme à f_{osc} du spectre fréquentiel, c'est-à-dire au terme d'indice $j_0 = \mathcal{N}$.

A cet indice la TFD donne :

$$[TFD(T)](j_0) = 0 + \frac{Na\Delta t}{2\sin\frac{\pi}{n_{ech}}} \exp\left[i\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{n_{ech}}\right)\right] + \delta T_{AC} \cdot \frac{N}{2} \exp(i\phi_T) \quad (\text{A.12})$$

On peut remplacer Δt par sa valeur $(f_{osc}n_{ech})^{-1}$. La valeur de $[TFD(T)](j_0)$ doit être normalisée, c'est-à-dire divisée par $N/\sqrt{2}$ pour donner la valeur efficace du signal total à f_{osc} (cf Eq.(A.9)) :

$$S_{tot,eff}(f_{osc}) = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{a}{f_{osc}} \frac{\pi}{n_{ech}} \frac{1}{\sin\frac{\pi}{n_{ech}}} \exp\left[i\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{n_{ech}}\right)\right] + \frac{\delta T_{AC}}{\sqrt{2}} \cdot \exp(i\phi_T) \quad (\text{A.13})$$

On constate donc qu'un terme dû à la rampe s'ajoute à notre signal utile, et son évolution est complexe :

- à δT_{AC} constant ce terme joue d'autant plus sur le signal total que la rampe est rapide à l'échelle d'une oscillation : $\frac{a}{f_{osc}}$ représente la variation de température entraînée par la rampe pendant une période d'oscillation ;
- π/n_{ech} joue aussi bien sur l'amplitude que sur la phase. La valeur de ce terme dépend donc fortement des conditions d'échantillonnage.

Il est important de noter que ce terme ne dépend pas de l'instant initial de l'acquisition des points, contrairement au signal utile. La rampe donnera toujours un terme de phase $\pm(\pi/2 + \pi/n_{ech})$, quelle que soit la référence de phase choisie.

En pratique on choisit n_{ech} aussi grand que possible.

Tous les autres paramètres étant constants, \mathcal{N} — nombre de périodes qu'a duré la mesure — n'intervient pas dans ce résultat.

Cependant si \mathcal{N} augmente, le signal obtenu est la moyenne de la réponse thermique sur un intervalle de temps plus grand, donc sur une gamme de température plus grande puisqu'on parcourt une rampe. Cela peut avoir une incidence sur la qualité de la mesure si la réponse de l'échantillon varie brutalement sur une petite plage de température.

A.4.4 Approximation calculatoire

Dans le cas où n_{ech} est suffisamment grand (supérieur à 10 par exemple), l'expression (A.13) peut être approchée par une formule plus simple. Dans ce cas, on peut faire un développement limité de $\sin(\pi/n_{ech})$ à l'ordre 0. En remplaçant en outre Δt par son expression (cf Eq.(A.6)) on écrit :

$$S_{tot,eff}(f_{osc}) \approx \frac{a}{\sqrt{2}f_{osc}n_{ech}\frac{\pi}{n_{ech}}} \exp\left[i\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{n_{ech}}\right)\right] + \frac{\delta T_{AC}}{\sqrt{2}} \cdot \exp(i\phi_T), \quad (\text{A.14})$$

ce qui mène à :

$$\frac{\delta T_{AC}}{\sqrt{2}} \cdot \exp(i\phi_T) \approx S_{tot,eff}(f_{osc}) - \frac{a\sqrt{2}}{\omega_{osc}} \exp\left[i\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{n_{ech}}\right)\right] \quad (\text{A.15})$$

Dans une expérience, on accède à la valeur efficace $|S_{tot,eff}|$ et à la phase ϕ_{tot} du signal total $S_{tot,eff}$.

D'autre part on peut calculer la valeur efficace $\mathcal{A}_{r,eff} = a\sqrt{2}/\omega_{osc}$ et la phase $\phi_r = \pi/2 + \pi/n_{ech}$ du terme de rampe.

On peut remonter aux amplitude et phase $|\delta T_{AC}|$ et ϕ_T de l'oscillation de température :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\delta T_{AC}\exp(i\phi_T) = S_{tot,eff}(f_{osc}) \cdot \exp(i\phi_{tot}) + \mathcal{A}_{r,eff} \cdot \exp(i\phi_r), \quad (\text{A.16})$$

$$\text{d'où } \frac{1}{\sqrt{2}}|\delta T_{AC}| = \left[|S_{tot,eff}(f_{osc})|^2 + \mathcal{A}_r^2 - 2|S_{tot,eff}(f_{osc})|\mathcal{A}_{r,eff}\cos(\phi_{tot} - \phi_r)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.17})$$

$$\text{et } \phi_T = \phi_{tot} + \phi[S_{tot,eff}(f_{osc}) + \mathcal{A}_{r,eff} \cdot \exp(i(\phi_r - \phi_{tot}))] \quad (\text{A.18})$$

A.4.5 Référence de phase

La valeur de la phase déterminée par TFD dépend de l'instant choisi pour initier l'acquisition des points. Comme pour une détection synchrone analogique, il faut donc introduire une référence de phase. Dans notre cas il est commode de mesurer, en plus de la tension dans le

thermomètre à f_{osc} , la tension oscillant à $f_{osc}/2$ dans la résistance de chauffage. L'acquisition se faisant de façon synchrone, la différence entre les deux phases a un sens.

Dans un premier temps on va supposer que toutes les mesures sont idéales.

La tension envoyée dans le chauffage à la fréquence $f_{osc}/2$ a une phase $\phi(V_{ch}, f/2)$. La puissance $W_{Joule,AC}$ a donc une phase double $2\phi(V_{ch}, f/2)$.

La réponse thermique du système fait intervenir le déphasage noté ϕ_T calculé dans l'équation (A.18).

On ne mesure pas directement δT_{AC} , mais la tension aux bornes de la résistance : $\delta V_{AC,th} = I_{th}(dR_{th}/dT)\delta T_{AC}$. dR_{th}/dT est positif, mais I_{th} est susceptible d'introduire un déphasage de π s'il est négatif. C'est notre cas.

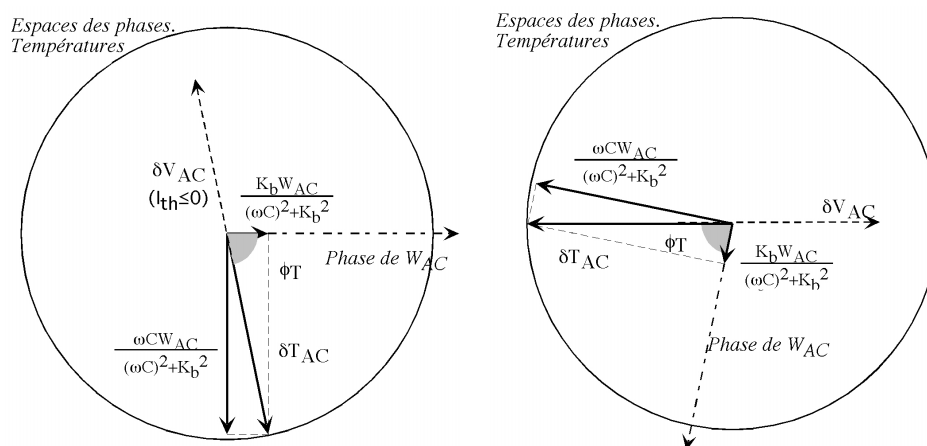


FIG. A.5: Phase du signal en mode isotherme (même figure que 4.11).

A gauche : en mode isotherme, la réponse est la somme d'un terme dû à K_b , en phase avec la puissance oscillante, et d'un terme en ωC en retard de $\pi/2$. Le signal mesuré δV_{AC} est ici déphasé de π par rapport à δT_{AC} car I_{th} est négatif.

A droite : on choisit en général de régler l'origine des phases sur le signal mesuré (en réglant l'instant initial de l'acquisition des points). On a donc tourné le diagramme des phases de $\pi - \phi_T$.

A.4.6 Différence de phase entre chauffage et refroidissement

En absence de filtrage du signal avant numérisation, on peut donc déterminer l'influence de la rampe sur le signal calorimétrique, notamment sur sa phase. Pour ce faire on repart de la figure A.5.

La figure A.6 met en évidence une différence entre la valeur de base de la phase à la montée et à la descente, à cause de la rampe $\pm a \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$, qui occasionne un terme de valeur efficace $\sqrt{2}a/\omega$ donc d'amplitude $2a/\omega$ (cf Eq. (A.15)). Ce terme est à la phase $\pi/2$, et ce quelle que

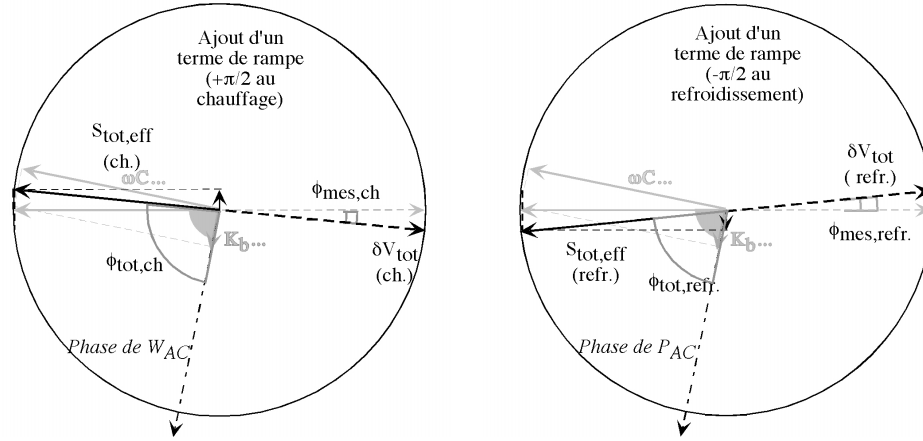


FIG. A.6: Influence de la rampe sur la phase du signal.

A gauche : on repart du signal mesuré en mode isotherme dans la figure A.5, dont la phase a été réglée à 0 comme indiqué. On ajoute le terme de rampe, de phase $\pi/2$ si la pente est positive.

A droite : si la système se refroidit (pente négative), le terme dû à la rampe a une phase de $-\pi/2$.

On voit donc apparaître une différence entre les phases des signaux mesurés en mode chauffage et en mode refroidissement.

soit la phase du signal oscillant δT_{AC} .

Dans le cas de la figure, on a ramené à 0 la phase de la tension thermométrique mesurée en mode isotherme. Le terme de rampe est donc en opposition de phase avec δT_{AC} .

La phase du signal est donc modifié :

$$\begin{aligned} \text{On a :} \quad \phi_{tot,ch} &= \pi - \phi_T + \Delta\phi_{ch} & \text{et} \quad \phi_{tot,refr} &= \pi - \phi_T + \Delta\phi_{refr} \\ \text{avec} \quad \tan(\Delta\phi_{ch}) &\approx \frac{2a}{\omega} \frac{1}{-\delta T_{AC}} & \text{et} \quad \tan(\Delta\phi_{refr}) &\approx \frac{-2a}{\omega} \frac{1}{-\delta T_{AC}} \end{aligned}$$

La différence entre les deux phases dépend donc directement de la rampe de température lorsque le signal est traité dans son intégralité (sans filtrage) :

$$\phi_{tot,refr} - \phi_{tot,ch} \approx \frac{4a}{\omega\delta T_{AC}} \quad (\text{A.19})$$

On rappelle que a est la vitesse de variation de la température, et δT_{AC} est l'amplitude de l'oscillation.

Dans le cas où la référence de phase est choisie d'une autre manière, l'influence de la rampe sera différente. On a fait ici le calcul de la plus grosse perturbation possible sur la phase, lorsque la rampe crée un terme en quadrature avec le signal de départ.

A.4.7 Influence de la chaîne de mesure

En réalité les figures A.5 et A.6 représentent le signal tel qu'on s'apprête à le mesurer. La mesure n'étant pas idéale, il convient de s'assurer de l'ampleur de son influence sur le résultat final.

La mesure de $\phi(V_{ch}, f/2)$ est entachée d'erreur, puisque le convertisseur Analogique-Numérique (CAN) est susceptible d'introduire un retard $\phi(CAN)_{f/2}$:

$$\phi(\delta T_{AC}) = \phi(W_{AC, ch}, f) + \phi_T = 2\phi(V_{ch, f/2}) + \phi_T = 2\phi(V_{ch, f/2, mesure}) - 2\phi(CAN)_{f/2} + \phi_T \quad (\text{A.20})$$

D'autre part la tension $\delta V_{AC, th} = I_{th}(dR_{th}/dT)\delta T_{AC}$ est filtrée et amplifiée avant d'être mesurée. Cette opération introduit un déphasage dû aux intermédiaires de mesure : filtre, pré-amplificateur, convertisseur Analogique-Numérique (CAN) sont susceptibles d'introduire un déphasage, probablement variable avec la fréquence.

On aboutit à :

$$\phi(V_{th, f, mesure}) = \phi(I_{th}) + \phi(\delta T_{AC}) + \phi(filtre)_f + \phi(pre - A)_f + \phi(CAN)_f \quad (\text{A.21})$$

On a donc deux expressions pour $\phi(\delta T_{AC})$:

$$\phi(\delta T_{AC}) = 2\phi(V_{ch, f/2, mesure}) - 2\phi(CAN)_{f/2} + \phi_T$$

$$\text{et } \phi(\delta T_{AC}) = \phi(V_{th, f, mesure}) - \phi(I_{th}) - \phi(filtre)_f - \phi(pre - A)_f - \phi(CAN)_f,$$

$$\begin{aligned} \text{d'où : } \phi_T = & -2\phi(V_{ch, f/2, mesure}) + \phi(V_{th, f, mesure}) - \phi(I_{th}) \\ & - \phi(filtre)_f - \phi(pre - A)_f - \phi(CAN)_f + 2\phi(CAN)_{f/2} \end{aligned}$$

Notons que le terme de phase $\phi(CAN, f) - 2\phi(CAN, f/2)$ s'annule. En effet, le retard temporel τ , introduit par le temps de conversion du CAN, joue deux fois plus sur la phase à f_{osc} que sur la phase à $f_{osc}/2$:

$$\phi(CAN, f) = \tau(CAN) \times 2\pi f_{osc}$$

$$\text{et } \phi(CAN, f/2) = \tau(CAN) \times 2\pi \frac{f_{osc}}{2} = \phi(CAN, f)/2$$

Puisque l'on est intéressés non par une phase mais par une différence de phases, globalement le CAN n'introduit pas de déphasage.

Finalemment :

$$\phi_T = -2\phi(V_{ch,f/2}, mesure) + \phi(V_{th,f}, mesure) - \phi(I_{th}) - \phi(fil\text{tre})_f - \phi(pre - A)_f \quad (\text{A.22})$$

Les déphasages introduits par le filtre et le pré-amplificateur évoluent probablement en fonction de la fréquence. Cela signifie qu'il faudrait étalonner la réponse du dispositif en fréquence pour utiliser la valeur absolue de cette phase. Néanmoins on peut supposer qu'au cours d'une expérience, à fréquence fixée, ce déphasage ne change pas. Les variations de la phase a donc un sens.

Dans la suite on mesurera la valeur réelle de la phase lors de la mesure du plateau adiabatique. Pour réaliser celui-ci on se place dans des conditions isothermes, sans filtre ni pré-amplificateur, en opposant une tension constante au signal thermométrique pour éliminer la composante continue. On atteint donc la phase réelle.

Au cours des mesures en balayage de température, on vérifiera que la phase trouvée pour chaque mesure est proche de celle mesurée lors du plateau adiabatique, c'est-à-dire que le déphasage introduit par l'instrumentation reste faible.

A.5 Moyenne de signaux contenant un bruit aléatoire - Bruit du signal moyen

Un convertisseur Numérique-Analogique tel que ceux que nous avons employés pour la génération de l'oscillation de tension dans la résistance de chauffage délivre un signal bruité.

On utilise N convertisseurs identiques, montés en parallèle. La tension $V_{effective}$ envoyée dans la résistance de chauffage est la moyenne de ces signaux.

La nature des bruits présents sur chaque ligne de conversion va déterminer le bruit sur le signal résultant.

A.5.1 Espérance, Ecart-type

Pour un signal X quelconque l'espérance représente le moment d'ordre 1, ou la moyenne, sur le temps de l'expérience. On la note $E(X)$.

L'écart-type représente le moment d'ordre 2, sur le temps de l'expérience. On le note $\sigma(X)$, avec :

$$(\sigma(X))^2 = E(X^2) - (E(X))^2 \quad (\text{A.23})$$

A.5.2 Bruit d'un convertisseur

Pour chaque convertisseur i ($1 \leq i \leq N$), on écrit que la tension délivrée est $V_i(t)$, avec $V_i(t) = V_{sig}(t) + V_{b,i}(t)$. V_{sig} est la tension du signal, et $V_{b,i}(t)$ la tension de bruit, de valeur moyenne nulle (d'espérance nulle).

L'espérance de la tension $V_i(t)$ s'écrit $E(V_i(t))$ et vaut $V_{sig}(t)$.

La puissance de bruit s'écrit comme le carré du moment d'ordre 2 du signal (ou de l'écart-type) :

$$\sigma_i^2 = E(V_i^2) - (E(V_i))^2 \quad (\text{A.24})$$

σ_i^2 représente la puissance de bruit du signal V_i . Il s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_i^2 &= E[(V_{sig} + V_{b,i})^2] - [E(V_{sig} + V_{b,i})]^2 \\ &= E[V_{sig}^2 + 2V_{sig}V_{b,i} + V_{b,i}^2] - [E(V_{sig}) + E(V_{b,i})]^2 \\ &= E[V_{sig}^2] + 2E[V_{sig}V_{b,i}] + E[V_{b,i}^2] - [E(V_{sig}) + E(V_{b,i})]^2 \end{aligned}$$

Par définition l'espérance de $V_{b,i}$ est nulle et celle de V_{sig} vaut V_{sig} . Il vient :

$$\sigma_i^2 = V_{sig}^2 + \sigma^2(V_{b,i}) - V_{sig}^2 = \sigma^2(V_{b,i}) \quad (\text{A.25})$$

La puissance de bruit du signal V_i est égale à la puissance de bruit de $V_{b,i}$. On considère par la suite que cette puissance de bruit est la même pour tous les i .

A.5.3 Tension résultante

La tension résultant de la mise en parallèle des CNA s'écrit comme la moyenne de toutes les tensions i :

$$V_{effective}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{sig}(t) + V_{b,i}(t) = V_{sig}(t) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{b,i}(t) \quad (\text{A.26})$$

donc son espérance vaut :

$$E(V_{effective}) = E \left[V_{sig}(t) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{b,i}(t) \right] = E(V_{sig}(t)) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E(V_{b,i}(t)) = V_{sig}(t) \quad (\text{A.27})$$

Sa valeur moyenne est donc celle la même que celle donnée par chaque convertisseur.

Le bruit sur le signal résultant est le même que sur le signal $V_{effective} - V_{sig}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{b,i}(t)$, qui a une valeur moyenne nulle. La puissance de bruit correspondante s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_{effective}^2 &= E \left[\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{b,i}(t) \right)^2 \right] - \left[E \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{b,i}(t) \right) \right]^2 \\ &= E \left[\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N V_{b,i}(t) \sum_{j=1}^N V_{b,j}(t) \right] - \left[\frac{1}{N} E \left(\sum_{i=1}^N V_{b,i}(t) \right) \right]^2 \end{aligned}$$

La valeur moyenne de $V_{b,i}(t)$ — son espérance — est nulle. Il vient :

$$\begin{aligned} \sigma_{effective}^2 &= \frac{1}{N^2} E \left[\sum_{i=1}^N V_{b,i}(t)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} V_{b,i}(t) V_{b,j}(t) \right] - 0 \\ &= \frac{1}{N^2} E \left[\sum_{i=1}^N V_{b,i}(t)^2 \right] + \frac{1}{N^2} E \left[\sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} V_{b,i}(t) V_{b,j}(t) \right] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N E [V_{b,i}(t)^2] + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} E [V_{b,i}(t) V_{b,j}(t)] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} E [V_{b,i}(t) V_{b,j}(t)] \end{aligned}$$

Finalement, puisqu'on a supposé que tous les bruits ont la même puissance σ :

$$\sigma_{effective}^2 = \frac{\sigma^2}{N} + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} E [V_{b,i}(t)V_{b,j}(t)] \quad (\text{A.28})$$

La puissance de bruit sur le signal résultant va donc dépendre de la relation entre les bruits des différents signaux i .

A.5.3.1 Bruits liés

Les bruits sur les signaux des différents CNA peuvent être causés par les mêmes phénomènes. C'est le cas par exemple si le bruit vient de l'alimentation de puissance commune, ou de la référence de tension commune. Dans ce cas tous les $V_{b,i}(t)$ sont égaux. On note ce bruit $V_b(t)$. Dans ce cas l'équation (A.28) devient :

$$\begin{aligned} \sigma_{effective}^2 &= \frac{1}{N} \sigma^2 + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} E [V_b(t)^2] \\ &= \frac{1}{N} \sigma^2 + \frac{1}{N^2} N(N-1) \sigma^2 \\ &= \sigma^2 \end{aligned}$$

La réalisation d'une mesure de signal moyen n'améliore pas les performances de bruit. La puissance de bruit est sur le signal moyen la même que sur chaque contribution i .

A.5.3.2 Bruits aléatoires et indépendants

En revanche, dans le cas où les bruits sont aléatoires, indépendants les uns des autres, le produit $V_{b,i} \times V_{b,j}$ est — pour $i \neq j$ — un signal aléatoire de valeur moyenne nulle. L'équation A.28 conduit alors à :

$$\sigma_{effective}^2 = \frac{1}{N} \sigma^2 + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} 0 \quad \text{et} \quad \sigma_{effective} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sigma \quad (\text{A.29})$$

Faire la moyenne de N signaux dont les bruits sont aléatoires conduit à une amélioration en $N^{1/2}$ des performances sur le bruit du signal moyen.

Si les caractéristiques du signal sont telles que le bruit est ergodique — ses propriétés temporelles ne dépendent pas de la réalisation, du choix de i — et stationnaire — ses propriétés statistiques sont invariantes dans le temps —, ce résultat est le même lorsque l'on moyenne sur N réalisations pendant un temps t_0 , et lorsque l'on moyenne une réalisation pendant un temps $N \times t_0$.

A.6 Calcul de la Transformée de Fourier Discrète d'une rampe

Le calcul est fait dans les conditions particulières choisies pour l'acquisition de données, qu'on rappelle ici :

- on échantillonne le signal à une fréquence $f_{ech} = 1/\Delta t$ multiple de f_{osc} ;
- on acquiert ce signal pendant un temps t_{acq} comprenant un nombre entier \mathcal{N} de périodes d'oscillation.
- on définit :

$$n_{ech}, \text{ le nombre de points acquis par période : } \quad n_{ech} = \frac{f_{ech}}{f_{osc}}$$

$$N, \text{ le nombre total de points à traiter : } \quad N = n_{ech}\mathcal{N} = t_{acq} \times f_{ech}$$

$$t_k, \text{ les instants auxquels les mesures sont réalisées : } \quad \{t_k = k\Delta t; \quad 0 \leq k \leq N-1\}$$

Un signal linéaire $y(t) = at + b$, échantillonné selon les conditions ci-dessus énoncé, présente un spectre fréquentiel d'expression générale :

$$Y_j = \sum_{k=0}^{N-1} y(k\Delta t) \exp\left(-i2\pi \frac{kj}{N}\right), \quad 0 \leq j \leq N-1 \quad (\text{A.30})$$

A.6.1 Indice $j = 0$

Pour $j = 0$, on calcule :

$$\begin{aligned} Y_0 &= \sum_{k=0}^{N-1} y(k\Delta t) \exp\left(-i2\pi \frac{0k}{N}\right) = \sum_{k=0}^{N-1} [ak\Delta t + b] \\ &= \frac{N(N-1)}{2} a\Delta t + bN = N \times \left(a \frac{N-1}{2} \Delta t + b\right) \end{aligned}$$

Cette expression fait apparaître la valeur de $y(t)$ au bout de la moitié du temps d'acquisition. Puisqu'on considère une fonction affine, cette valeur représente aussi la valeur moyenne de $y(t)$ sur la durée de l'acquisition, qu'on note y_{moy} . Par suite :

$$Y_0 = N \times y_{moy} \quad (\text{A.31})$$

A.6.2 Indice $j \neq 0$

On va séparer ici la contribution de la pente a et celle de l'ordonnée à l'origine b :

$$Y_j = \sum_{k=0}^{N-1} (ak\Delta t + b) \exp\left(-i2\pi \frac{kj}{N}\right) = a\Delta t \sum_{k=0}^{N-1} k \cdot \exp\left(-i2\pi \frac{kj}{N}\right) + b \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left(-i2\pi \frac{kj}{N}\right) \quad (\text{A.32})$$

Le second terme est nul, car on a une suite géométrique de raison $\exp(-i2\pi j/N)$, et sa somme donne :

$$\sum_{k=0}^{N-1} \exp\left(-i\frac{2\pi jk}{N}\right) = \frac{\exp\left(-i\frac{2\pi jN}{N}\right) - 1}{\exp\left(-i\frac{2\pi j}{N}\right)} = 0 \quad (\text{A.33})$$

Le premier terme est multiple de $U_j = \sum_{k=0}^{N-1} k \exp(-i2\pi \frac{kj}{N})$.

Le calcul de U_j sera fait en deux fois, en utilisant deux changements d'indice.

$$\underline{l = N - 1 - k}$$

$$\begin{aligned} U_j &= \sum_{k=0}^{N-1} k \exp\left(-i2\pi \frac{kj}{N}\right) = \sum_{l=0}^{N-1} (N-1-l) \exp\left(-i2\pi \frac{(N-1-l)j}{N}\right) \\ &= (N-1) \sum_{l=0}^{N-1} \exp\left(-i2\pi \frac{(N-1-l)j}{N}\right) - \sum_{l=0}^{N-1} l \exp\left(-i2\pi \frac{(N-1-l)j}{N}\right) \end{aligned}$$

Le premier terme est nul (cf Eq.(A.33)), et en sortant de la somme les termes constants :

$$\begin{aligned} U_j &= -\exp\left(-i2\pi \frac{(N-1)j}{N}\right) \sum_{l=0}^{N-1} l \exp\left(+i2\pi \frac{lj}{N}\right) \\ &= -\exp\left(i2\pi \frac{j}{N}\right) \sum_{l=0}^{N-1} l \exp\left(i2\pi \frac{lj}{N}\right) \end{aligned}$$

On voit intervenir $\overline{U_j}$, le conjugué de U_j :

$$U_j = -\exp\left(\frac{i2\pi j}{N}\right) \times \overline{U_j} = \exp\left(i\pi + \frac{i2\pi j}{N}\right) \times \overline{U_j} \quad (\text{A.34})$$

Le quotient de U_j par son conjugué donne accès à la phase :

$$\frac{U_j}{\overline{U_j}} = 2 \times \text{phase}(U_j) \implies \text{phase}(U_j) = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi j}{N} \pmod{\pi} \quad (\text{A.35})$$

$$\underline{m = N - k}$$

$$\begin{aligned} U_j &= \sum_{k=0}^{N-1} k \exp\left(-i2\pi \frac{kj}{N}\right) = \sum_{m=1}^N (N-m) \exp\left(-i2\pi \frac{(N-m)j}{N}\right) \\ U_j &= \sum_{m=1}^N (N-m) \exp\left(-i2\pi \frac{-mj}{N}\right) = \sum_{m=1}^N N \exp\left(+i2\pi \frac{mj}{N}\right) - \sum_{m=1}^N m \exp\left(+i2\pi \frac{mj}{N}\right) \end{aligned}$$

On fait glisser l'indice dans le premier terme. Dans le second on rajoute le terme à $m = 0$ (nul) et on sort de la somme le terme à $m = N$:

$$U_j = N \sum_{m=0}^{N-1} \exp\left(i2\pi \frac{(m+1)j}{N}\right) - \left[\sum_{m=0}^{N-1} m \cdot \exp\left(i2\pi \frac{mj}{N}\right) + N \right]$$

$$U_j = N \cdot \exp\left(\frac{i2\pi j}{N}\right) \sum_{m=0}^{N-1} \exp\left(i2\pi \frac{mj}{N}\right) - \overline{U_j} - N$$

Le premier terme s'annule (même calcul que dans l'équation (A.33)) et :

$$U_j = -\overline{U_j} - N \quad \Longleftrightarrow \quad \Re(U_j) = -\frac{N}{2} \quad (\text{A.36})$$

Calcul de U_j

$$\text{On a : } \quad \text{phase}(U_j) = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi j}{N} \text{ mod. } \pi \quad \text{et} \quad \Re(U_j) = -\frac{N}{2} \quad (\text{A.37})$$

On en déduit que dans le plan complexe U_j se situe dans le deuxième quadrant :

$$\Re(U_j) \leq 0 \implies \text{phase}(U_j) = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi j}{N}$$

$$\tan(\pi j/N) = -\frac{\Re(U_j)}{\Im(U_j)} \implies \Im(U_j) = -\frac{\Re(U_j)}{\tan(\pi j/N)} = \frac{N}{2 \tan(\pi j/N)}$$

$$\|U_j\|^2 = \left(-\frac{N}{2}\right)^2 + \left(\frac{N}{2 \tan(\pi j/N)}\right)^2 = \left(\frac{N}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{\tan^2(\pi j/N)}\right) = \left(\frac{N}{2}\right)^2 \frac{1}{\sin^2(\pi j/N)}$$

Puisque $1 \leq j \leq N-1$, le terme $\sin(\pi j/N)$ est strictement positif, donc :

$$\|U_j\| = \frac{N}{2 \sin(\pi j/N)} \quad (\text{A.38})$$

Finalement :

$$U_j = \frac{N}{2 \sin(\pi j/N)} \exp\left(i\frac{\pi}{2} + i\frac{\pi j}{N}\right) \quad (\text{A.39})$$

Revenons à l'équation (A.32) :

$$\text{Pour } 1 \leq j \leq N-1 : \quad Y_j = a\Delta t U_j = a\Delta t \frac{N}{2 \sin(\pi j/N)} \cdot \exp\left(i\frac{\pi}{2} + i\frac{\pi j}{N}\right) \quad (\text{A.40})$$

A.6.3 Transformée de Fourier

Supposons une acquisition de données parfaite, c'est-à-dire que sur la même durée t_{acq} on connaisse le signal à tout instant. Cela revient à faire tendre l'intervalle entre deux points mesurés vers 0 :

$$\Delta t = \frac{1}{f_{ech}} = \frac{1}{n_{ech} f_{osc}} \longrightarrow 0, \text{ ou } n_{ech} \longrightarrow \infty \quad (\text{A.41})$$

Le terme du spectre à une fréquence donnée se calcule en gardant le même indice j , car la fréquence $f_j = j/t_{acq}$ ne varie pas avec la fréquence d'échantillonnage.

Alors

$$N = n_{ech} \mathcal{N} \longrightarrow \infty \quad \implies \quad \pi j/N \longrightarrow 0 \quad \text{et} \quad \sin \frac{\pi j}{N} \approx \frac{\pi j}{N} \quad (\text{A.42})$$

Le terme de transformée de Fourier discrète à la fréquence f_j est donné par l'équation (A.40) et devient :

$$Y_j \approx a \Delta t \frac{N}{2\pi/N} \exp\left(i \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A.43})$$

En remplaçant Δt par t_{acq}/N , on obtient :

$$Y_j \approx \frac{a t_{acq}}{N} \frac{N^2}{2\pi} i = \frac{a N t_{acq}}{2\pi} \frac{1}{j} i = N \frac{a}{2\pi f_j} i \quad (\text{A.44})$$

Au N près — facteur de normalisation — cette expression correspond à la Transformée de Fourier du signal linéaire $y(t)$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DIN EN 60751;1996-07. "Industrial platinum resistance thermometers sensors".
- [2] B. ALBERTS, D. BRAY, J. LEWIS, K. ROBERTS, AND J.D. WATSON. *Biologie moléculaire de la cellule - 3ème édition*. Editions Flammarion Médecine-Sciences, 1994.
- [3] C.H. BAMFORD AND C.F.H. TIPPER. *Comprehensive chemical kinetics*, volume 1. Elsevier Publishing Company, 1969.
- [4] N.O. BIRGE AND S.R. NAGEL. "Specific-heat spectroscopy of the glass transition". *Phys. Rev. Lett.*, **54** : p. 2674, 1985.
- [5] C. BON, M.S. LEHMANN, AND C. WILKINSON. "Quasi-lau neutron-diffraction study of the water arrangement in crystals of triclinic hen egg-white lysozyme". *Acta Cryst. D*, **55(5)** : p. 978-987, 1999.
- [6] C.W. BUNN AND E.R. HOWELLS. "Structures of molecules and crystals of fluorocarbons". *Nature*, **4429** : p. 549-551, 1954.
- [7] C. CARDELLI, G. SALVETTI, AND E. TOMBARI. "n-dodecane melting studied by the combined use of different calorimetric modes". *Thermochimica Acta*, **364** : p. 1-10, 2000.
- [8] M. CHARALAMBOUS, O. RIOU, P. GANDIT, B. BILLON, P. LEJAY, J. CHAUSSY, W.N. HARDY, D.A. BONN, AND R. LIAN. "Asymmetry of critical exponent in $yba_2cu_3o_{7-\delta}$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **83(10)** : p. 2042, 1999.
- [9] E.S. CLARK AND L.T. MUUS. "Partial disordering and crystal transitions in polytetrafluoroethylene". *Zeitschrift für Kristallographie*, **117** : p. 119-127, 1962.
- [10] P. CLAUDY AND J.M. VIGNON. "Temperature modulated dsc, theoretical interpretation". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60** : p. 333-343, 2000.
- [11] L. DAVID, C. SACHOT, G. GUENIN, AND J. PEREZ. "Molecular mobility, phase transitions, transformation plasticity and memory effect in ptfе". *Journal de Physique IV*, **6** : p. 421-424, 1996.
- [12] K. DELIGIANNIS, M. CHARALAMBOUS, J. CHAUSSY, R. LIANG, D. BONN, AND W.N. HARDY. "Thermodynamic study of the melting transition in the vortex phase diagram of high purity $yba_2cu_3o_{7-\delta}$ ". *Physica C*, **341-348** : p. 1329, 2000.
- [13] L. FERRY. *Thèse - Relations mise en œuvre-morphologie-comportement sous rayonnement ultra-violet de forte puissance du polytétrafluoroéthylène*. INSA - Lyon, 1996.
- [14] F. FOMINAYA, T. FOURNIER, P. GANDIT, AND J. CHAUSSY. "Nanocalorimeter for high resolution measurements of low temperature heat capacities of thin films". *Rev. Sci. Instrum.*, **68(11)** : p. 4191, 1997.
- [15] V. FORGE, R.T. WIJESINHA, J. BALBACH, K. BREW, C.V. ROBINSON, C. REDFIELD, AND C.M. DOBSON. "Rapid collapse and slow structural reorganisation during the refolding of bovine alpha-lactalbumin". *Journal of Molecular Biology*, **288** : p. 673-688, 1999.
- [16] M. FUTATSUGI, T. FUKUZONO, AND Y. SARUYAMA. "Application of ac calorimetry technique to polymeric material : a study of phase transitions in ptfе crystals". *Polymer communications*, **30** : p. 22-24, 1989.
- [17] J.L. GARDEN. *Thèse - Réalisation d'un micro-calorimètre à très haute résolution. Application en biologie et physico-chimie*. Université Joseph Fourier - Grenoble, 1999.
- [18] G. GAUDIN. *Thèse - Etude du régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation pas mesures de chaleur spécifique dépendante de la fréquence*. Université Joseph Fourier - Grenoble, 2001.

- [19] G. GAUDIN, P. GANDIT, J. CHAUSSY, AND R. SESSOLI. "Magnetic field dependent thermodynamics of fe8 single crystal in the thermally activated regime". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242-245** : p. 915–920, 2002.
- [20] P.S. GILL, S.R. SAUERBRUNN, AND M. READING. "Temperature differential scanning calorimetry". *Journal of Thermal Analysis*, **40** : p. 931–939, 1993.
- [21] E. GMELIN. "Classical temperature-modulated calorimetry : a review". *Thermochimica Acta*, **3281** : p. 1–27, 1997.
- [22] GOODFELLOW. "www.goodfellow.com".
- [23] Y.V. GRIKO, E. FREIRE, AND P.L. PRIVALOV. "Energetics of the α -lactalbumin states : a calorimetric and statistical study". *Biochemistry*, **33** : p. 1889–1899, 1994.
- [24] G.W.HÖHNE. "Temperature modulated differential scanning calorimetry in the region of phase transitions. part 2 : some specific results from polymers". *Thermochimica Acta*, **330** : p. 93–99, 1999.
- [25] I. HATTA AND A.A. MINAKOV. "Some remarks on heat capacity measurements by temperature modulated calorimetry". *Thermochimica Acta*, **330** : p. 39–44, 1999.
- [26] I. HATTA AND S. MURAMATSU. "High precision heat capacity measurement by dynamic differential scanning calorimetry". *Jpn. J. Appl. Physics*, **35** : p. 858–860, 1996.
- [27] L. HEINONEN AND P.L. TAYLOR. "Dynamic helicity-reversal effects in polytetrafluoroethylene chains". *Polymer*, **30** : p. 585–589, 1989.
- [28] W. HEMMINGER AND S.M. SARGE. *Handbook of thermal Analysis and Calorimetry-Vol.1, Chap.1*. Editions Elsevier, 1998.
- [29] T.M. HENDRIX, Y.V. GRIKO, AND P.L. PRIVALOV. "Energetics of structural domains in α -lactalbumin". *Protein Science*, **5** : p. 923–931, 1996.
- [30] M. IKEGUCHI, K. KUWAJIMA, AND S. SUGAI. " Ca^{2+} -induced alteration in the unfolding behaviour of α -lactalbumin". *Journal of Biochemistry*, **99** : p. 1191–1201, 1986.
- [31] R. KAHN, R. FOURME, D. ANDRÉ, AND M. RENAUD. "Crystal structures of cyclohexane i and ii". *Acta Crystallographica*, **B29** : p. 131–138, 1973.
- [32] Y. KRAFTMAKHER. "Modulation calorimetry and related techniques". *Physics Reports*, **356** : p. 1–117, 2002.
- [33] S.F. LAU, H. SUZUKI, AND B. WUNDERLICH. "The thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene". *Journal of polymer science - Polymer physics edition*, **22** : p. 379–405, 1984.
- [34] G.I. MAKHATADZE AND P.L. PRIVALOV. "Energetics of protein structure - iii : Thermodynamic characteristics of analyzed proteins". *Advances in Protein Chemistry*, **47** : p. 320–343, 1995.
- [35] N.G. MCCRUM. "An internal friction study of polytetrafluoroethylene". *Journal of polymer science*, **34** : p. 355–369, 1959.
- [36] P. MECHLER. "<http://www.cicrp.jussieu.fr/savoirenligne/documents/sdlaterre/mechler/index.html>, cours en ligne de traitement du signal - 1991".
- [37] M. MERZLYAKOV AND C. SCHICK. "Complex heat capacity measurements by tmdsc. part 2 : Algorithm for amplitude and phase angle correction". *Thermochimica Acta*, **330** : p. 65–73, 1999.
- [38] MICROCAL. "www.microcalorimetry.com".
- [39] I. PRIGOGINE AND D. KONDEPUDI. *Thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives*. Editions Odile Jacob Sciences, 1999.
- [40] P.L. PRIVALOV. "Thermodynamic problems in protein structure". *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry*, **18** : p. 47–69, 1989.
- [41] P.L. PRIVALOV. "Intermediate states in protein folding". *Journal of Molecular Biology*, **258** : p. 707–725, 1996.

- [42] P.L. PRIVALOV AND S.J. GILL. "Stability of protein structure and hydrophobic interaction". *Advances in Protein Chemistry*, **39** : p. 191–235, 1986.
- [43] M. RAVAILLE. *Chimie générale. Collection de Sciences physiques - Editions J. Baillièrre et Fils*, 1968.
- [44] M. READING. *Method and apparatus for modulated differential analysis*. Patent N. 5,224,775, 1993.
- [45] M. READING. *Method and apparatus for parsed dynamic differential analysis*. Patent N. 5,474,385, 1995.
- [46] O. RIOU, P. GANDIT, M. CHARALAMBOUS, AND J. CHAUSSY. "A very sensitive microcalorimetry technique for measuring specific heat of μg single crystals". *Rev. Sci. Instrum.*, **68** (3) : p. 1501, 1997.
- [47] J. SESTAK AND G. BERGGREN. "Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures". *Thermochimica Acta*, **3** : p. 1–12, 1971.
- [48] J. SESTAK, V. SASTAVA, AND W.W. WENDLANDT. "Review "heterogeneous equilibria"-iv-study of the kinetics under non-isothermal conditions". *Thermochimica Acta*, **7** : p. 447–504, 1973.
- [49] SETARAM. "www.setaram.com".
- [50] C.A. SPERATI AND H.W. STARKWEATHER JR. "Fluorine containing polymers. ii-polytetrafluoroethylene". *Fortschritte des Hochpolymeren-Forschung*, **2** : p. 465–495, 1961.
- [51] P.F. SULLIVAN AND G. SEIDEL. "Steady-state, ac-temperature calorimetry". *Phys. Rev.*, **173** : p. 679–685, 1968.
- [52] J. TEIXEIRA. "L'eau, liquide ou cristal déliquescents ?". *La Recherche*, **324** : p. 36–39, oct. 1999.
- [53] A. TROUILLER, D. REINSTÄDLER, Y. DUPONT, D. NAUMANN, AND V. FORGE. "Transient non-native secondary structures during the refolding of alpha-lactalbumin detected by ir spectroscopy". *Nature Structural Biology*, **1** : p. 78–86, Jan 2000.
- [54] G. AJROLDI V. VILLANI, R. PUCCIARIELLO. "Calorimetric studies of the room-temperature transitions of polytetrafluoroethylene : the influence of thermal history". *Journal of Polymer Science - Part B : Polymer Physics*, **29** : p. 1255–1259, 1991.
- [55] M. VARMA-HAIR AND B. WUNDERLICH. "Non-isothermal heat capacities and chemical reactions using a modulated dsc". *Journal of Thermal Analysis*, **46** : p. 879–892, 1996.
- [56] J.J. WEEKS, E.S. CLARK, AND R.K. EBY. "Crystal structure of the low temperature phase (ii) of polytetrafluoroethylene". *Polymer*, **22** : p. 1480–1486, 1981.
- [57] B. WUNDERLICH AND J. GREBOWICZ. "Thermotropic mesophases and mesophase transitions of linear, flexible macromolecules". *Advances in Polymer Science*, **60/61** : p. 1–59, 1984.
- [58] B. WUNDERLICH, Y. JIN, AND A. BOLLER. "Mathematical description of differential scanning calorimetry based on periodic temperature modulation". *Thermochimica Acta*, **238** : p. 277–293, 1994.

Résumé :

Ce travail vise à définir les apports de la microcalorimétrie AC pour l'étude simultanée de la thermodynamique et de la cinétique dans les macromolécules.

Ce manuscrit s'ouvre par une description thermodynamique et cinétique d'un système en transformation. Les principales méthodes calorimétriques sont ensuite exposées, puis la conception du calorimètre est détaillée — cahier des charges, capteur, chaîne de mesure. De très petit volume utile ($5 \mu\text{L}$), le dispositif permet une mesure de capacité calorifique AC apparente avec une résolution $\Delta C/C \approx 10^{-6}$. Sa fréquence de travail est ajustable entre 0,05 et 5 Hz. Grâce à cette très large gamme de fréquence disponible, le dispositif permet de réaliser des expériences de **spectroscopie thermique**.

On présente un exemple de simulation d'un système simple, puis les principaux résultats expérimentaux obtenus. Des effets de cinétique et d'irréversibilité sont observés sur plusieurs types de transition, sur un polymère (PTFE) et un liquide organique (cyclohexane). La dénaturation par la chaleur d'une protéine globulaire, observée sur $25 \mu\text{g}$ de protéine, en fait un bon candidat pour une étude en fréquence par cette méthode.

Summary :

The aim of this work is to outline the possibilities offered by AC microcalorimetry for studies on thermodynamics and kinetics in macromolecules.

As a first part a simple system (A+B) is described using both thermodynamic and kinetic approaches. Then we describe the main calorimetric techniques. As a third part we describe the experimental setup designed for this study. Based on AC calorimetry method, it requires as few liquid as $5 \mu\text{L}$. It allows 1 ppm resolution on heat capacity measurement, and its frequency range covers two decades (0,05 – 5 Hz).

After computer simulations on a simple system, we present several experimental results :

- Solid-liquid transition of an organic liquid exhibits irreversibility effects ;
- Thanks to the wide frequency range available with our AC microcalorimeter, **specific heat spectroscopy** experiments are lead on a polymer sample, and kinetics effects can be studied ;
- Heat-induced denaturation is observed on $25 \mu\text{g}$ of a globular protein, showing good perspectives for a frequency study.

Mots clefs :

Chaleur spécifique - Calorimétrie AC - Instrumentation - Spectroscopie thermique - Thermocinétique - Thermodynamique - cinétique - irréversibilité - Solutions biologiques - Alpha-lactalbumine bovine - Polymères - PTFE