



**HAL**  
open science

# Conception et étude d'un microcalorimètre différentiel à compensation automatique

Robert Charuel

► **To cite this version:**

Robert Charuel. Conception et étude d'un microcalorimètre différentiel à compensation automatique. Modélisation et simulation. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1956. Français. NNT: . tel-00277377

**HAL Id: tel-00277377**

**<https://theses.hal.science/tel-00277377>**

Submitted on 6 May 2008

**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.

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Robert CHARUEL

Ingénieur E.F.P.

-oOo-

1ère Thèse - Conception et étude d'un Microcalorimètre différentiel  
à compensation automatique

2ème Thèse - Essais de mesure de l'aptitude des papiers à l'écriture

soutenues le

1956 devant la Commission d'examen.

MM. NEEL ..... Président

CHENE .....

KUNTZMANN .....

TRAYNARD .....

} Examineurs

-oOo-



ERRATA

1er SUJET

page 45, ligne 8 lire  $\frac{dy}{dx}$

ligne 10 lire  $\frac{dx}{dy}$

ligne 12 lire  $\frac{dy}{dx}$

page 51, ligne 3, équation 18, lire

$$\rho^2 + \rho \left\{ \eta \left[ \left( \frac{r}{R} + 1 \right) g + r \right] - (g+R) \right\} - (g+R)r = 0$$

page 53, ligne 11, lire

$$\frac{e^{-\frac{\alpha^2}{2}}}{e^{\frac{\alpha^2}{2}} - 1}$$

page 68, ligne 13, lire  $h_2(r)$

page 71, ligne 6, lire

$$\text{ARG}(J(\gamma)) = \text{ARG } \delta + \gamma + \text{ARG}(1+\delta)$$



UNIVERSITE DE GENEVE - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires :	MM. GAU ; FORTRAT	
Doyen :	M. MORET,	Correspondant de l'Institut
Professeurs honoraires :	MM. FAVARD, FORTIER, BIELOT, de LITARDIERE,	Professeur à la Sorbonne (Math.) Professeur à la Sorbonne (Méca des Fluides) Professeur à la Sorbonne (Math.) Botanique
Professeurs :	MM. FORTRAT, MORET, ANDELEUX, NEEL, PARDE, DORIER, HEILMANN, KRAVTCHEENKO, BENOIT, CHENE, NOBECOURT, WEILL, FELICI, KUNTZMANN, DODERO, N. , BARBLER, SANTON, OZENDA, CHARAUBY, FALLOP,	Physique Générale, Correspondant de l'Institut Géologie et Minéralogie, Correspondant de l'Ins. Chimie, Correspondant de l'Institut Physique expérimentale, Membre de l'Institut Hydrologie fluviale Zoologie Chimie Mécanique Rationnelle Radio-électricité Chimie papetière Micrographie papetière Physique Physique Analyse appliquée Electrochimie et Electrometallurgie Calcul différentiel et intégral Géologie appliquée Mécanique des Fluides Botanique Calcul différentiel et intégral Physique
Professeurs sans chaire :	MM REULOS, TRAYNARD, SILBER, GALVANI, REEB,	Physique Chimie Mécanique des Fluides Mathématiques Mathématiques
Maitre de conférences honoraire :	M. OFFNER,	Botanique
Maitres de Conférences :	MM. SOUTIF, CRAYA, Mlle LUTZ, AYANT, MICHEL, GALLISSOT, MOUSSINOT, BONNIER, BOUCHEZ,	Physique Mécanique, Physique Mathématiques Physique Géologie Mécanique Electrotechnique Chimie Physique Nucléaire
Secrétaire principal :	M. GRENIER	
Secrétaire :	M. BICHET	



A M A F E M M E

--O--

A M A F A M I L L E

--O--



A MES MAITRES

Monsieur le Professeur CHENE

Monsieur le Professeur TRAYNARD

Hommage de reconnaissance  
et de respectueux attachement



Avant d'exposer les résultats auxquels je suis parvenu, qu'il me soit permis d'adresser à M. le Professeur CHENE, Directeur-Adjoint de l'Ecole Française de Papeterie, le témoignage de ma sincère gratitude. Grâce à lui j'ai pu, pendant trois ans, acquérir ma formation dans une atmosphère de grande confiance et travailler en toute liberté.

Qu'il sache que je lui en garde une profonde reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur qu'a bien voulu m'accorder M. le Professeur NEEL, Membre de l'Institut, Directeur de l'Institut Polytechnique, de l'Ecole Française de Papeterie et du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du métal, en acceptant la présidence de ce Jury. Je le prie d'agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier M. KUNTZMANN, Professeur à la Faculté des Sciences, et M. BLAMBERT, Chef de Travaux. J'ai toujours trouvé auprès d'eux, comme au Laboratoire de Calcul, un accueil plein d'affabilité. C'est avec une grande bienveillance qu'ils m'ont fait profiter maintes fois de leur haute compétence et m'ont apporté, dans un domaine très spécialisé, un appui des plus précieux.

Je ne saurais garder trop de reconnaissance envers M. TRAYNARD, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'Ecole Française de Papeterie, qui m'a toujours témoigné beaucoup de bienveillance et a su m'aider de ses conseils et de ses précieux encouragements. Qu'il soit assuré ici de toute mon affectueuse et respectueuse gratitude.

Les phénomènes d'hydratation de la cellulose sont des plus importants dans les techniques industrielles mettant en oeuvre ce matériau. Ils se révèlent comme primordiaux dans la formation de la feuille de papier et le comportement des produits finis issus des industries de la cellulose. Cependant de tels mécanismes sont mal connus et la bibliographie traitant ce sujet est pratiquement inexistante.

C'est afin de fournir un outil nouveau capable de suivre ces réactions d'un point de vue cinétique, en enregistrant leur effet thermique, que nous avons entrepris la construction d'un microcalorimètre différentiel enregistreur à compensation automatique.

J'ai donc essayé de réaliser un montage répondant au problème posé ; je me suis efforcé d'en étudier le fonctionnement et d'en dégager les principes fondamentaux permettant des réalisations ultérieures plus poussées.

C'est à l'École Française de Papeterie, dans le Service de M. CHENE, que j'ai pu effectuer ce travail qui comporte quatre parties :

- La description du montage réalisé
- L'étude de la stabilité du fonctionnement et la vérification expérimentale de l'équation de fonctionnement
- L'étude théorique des enregistrements
- Un exemple des applications possibles de l'appareil.

Je veux également remercier tout le personnel et tous mes camarades de l'Ecole Française de Papeterie qui m'ont constamment témoigné une sympathique compréhension et qui savent maintenir au sein de l'Ecole cet esprit d'équipe et de camaraderie sans lequel toute recherche est vaine.

Mes remerciements vont en particulier à MM. DESMET et MONTUELLE qui m'ont apporté leur précieux concours dans les travaux photographiques.

Au Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'a permis d'effectuer ce travail durant trois années, j'adresse mes très sincères remerciements.

Je me dois de remercier également l'Association Fédérale des Syndicats de Producteurs de Papiers, Cartons et Celluloses, qui a bien voulu accorder aussi une subvention à ces travaux.

Enfin M. Marcel DELBON, Vice-Président de la Société Anonyme de l'Ecole Française de Papeterie, qui s'intéresse si vivement à l'activité de ses laboratoires, a accepté de contribuer largement à la publication éventuelle de ma thèse. Je l'en remercie respectueusement.



## INTRODUCTION

Les méthodes calorimétriques, quoique susceptibles de donner des résultats très intéressants dans le domaine de la chimie physique et de la physique, sont peu utilisées. On leur reproche, en général, leur imprécision, ou plutôt les difficultés techniques que l'on doit surmonter lorsqu'on veut atteindre une précision suffisante.

Les méthodes ordinaires utilisant des appareils analogues au calorimètre de Berthelot présentent des causes d'erreurs importantes et multiples et nécessitent, même si l'on se contente d'une précision limitée, des corrections fastidieuses et peu sûres.

La cause d'erreur la plus importante réside dans les échanges de chaleur entre le vase calorimétrique et le milieu extérieur. Les essais de correction sont très pénibles et deviennent tout à fait illusoire lorsque les mesures sont d'une longue durée et les effets calorifiques étudiés de faible thermicité.

Afin d'éviter ces causes d'erreur et de pouvoir obtenir des déterminations calorimétriques précises, on s'efforce de réduire au maximum les échanges de chaleur avec le milieu extérieur.

Deux types d'appareil ont été conçus pour réaliser cette condition :

1°) Le calorimètre adiabatique : le vase calorimétrique est disposé dans un bain dont la température définit la température ambiante. On s'efforce de maintenir à chaque instant cette température égale à celle du vase calorimétrique.

Le dégagement de chaleur initial, conduira à des oscillations d'amplitude désordonnées et non contrôlables, à moins d'utiliser une échelle sur laquelle on est certain par avance de pouvoir observer toutes les oscillations ; ce qui revient à réduire la sensibilité de l'appareil. Un tel montage n'est donc susceptible que de mesures microcalorimétriques concernant des phénomènes de faible et lente thermicité.

L'appareil que nous présentons dans ce travail substitue à la compensation manuelle une "compensation automatique". L'effet de la compensation sera donc asservi au dégagement de chaleur à mesurer, ce qui permet de suivre des phénomènes rapides et brutaux tout en mesurant de faibles quantités de chaleur. D'autre part, l'appareil étant à compensation proportionnelle, nous montrerons qu'il est susceptible d'enregistrer la différentielle du dégagement de chaleur par rapport au temps. Il est donc qualifiable de différentiel, non seulement au sens habituel du terme, mais encore au sens mathématique.

Le principe en est le suivant :

Il se compose de deux compartiments, l'un de référence, l'autre de mesure. Des couples thermoélectriques mesurent à chaque instant la différence de température existant entre les deux compartiments, tandis qu'un effet convenable déterminé et proportionnel à la force électromotrice des couples thermoélectriques tend à annuler constamment cette différence de température. L'enregistrement de la force électromotrice produite par la pile thermoélectrique, ou d'une grandeur proportionnelle, permet de suivre la vitesse du dégagement de chaleur.

2°) Le calorimètre isothermique, dans lequel on superpose à l'effet thermique du phénomène étudié, un effet de sens contraire de façon à maintenir constante ou à peu près la température du vase calorimétrique.

Dans l'un ou l'autre de ces types, on se ramène donc à une mesure de différence de température d'où le qualificatif de "différentiel" appliqué à ces appareils. Les couples thermoélectriques y apparaissent comme le meilleur détecteur des différences de température.

Les Américains se sont surtout préoccupés d'appareils adiabatiques, alors qu'en France M. le Professeur E. CALVET de la Faculté des Sciences de Marseille a réalisé et utilise depuis 1924 des appareils isothermiques.

L'appareil de M. le Professeur CALVET se compose de deux compartiments, l'un de référence, l'autre de mesure. La différence de température entre ces deux cellules est mesurée par un nombre important de couples thermoélectriques montés en série et connectés à un galvanomètre très sensible.

Par un système dit de "compensation manuelle", on s'efforce de maintenir au zéro ce galvanomètre. Cette compensation consiste à apporter au compartiment de mesure, par effet Joule ou par effet Peltier, un flux de chaleur susceptible d'annuler par superposition les effets thermiques du phénomène étudié.

Ce mode de compensation manuelle n'est réalisable que dans le cas de réactions lentes et de faible thermoélectivité. En effet, si le dégagement de chaleur est brutal, la correction à la main, toujours effectuée avec un retard important et non en rapport avec

Cet appareil peut fonctionner aussi bien en type galvanométrique qu'en type isothermique suivant que la compensation est effectuée dans le compartiment de mesure ou dans le compartiment de référence.

On réduit ainsi au minimum les écarts de température pouvant exister entre les deux compartiments. Cette caractéristique est très importante pour tous les appareils utilisant une pile thermoélectrique comme détecteur des différences de température. Les conducteurs des thermocouples réalisent en effet une liaison métallique entre les deux compartiments, assurant l'écoulement d'un flux de chaleur qui peut devenir important dès que le gradient de température atteint une certaine valeur.

## CHAPITRE I

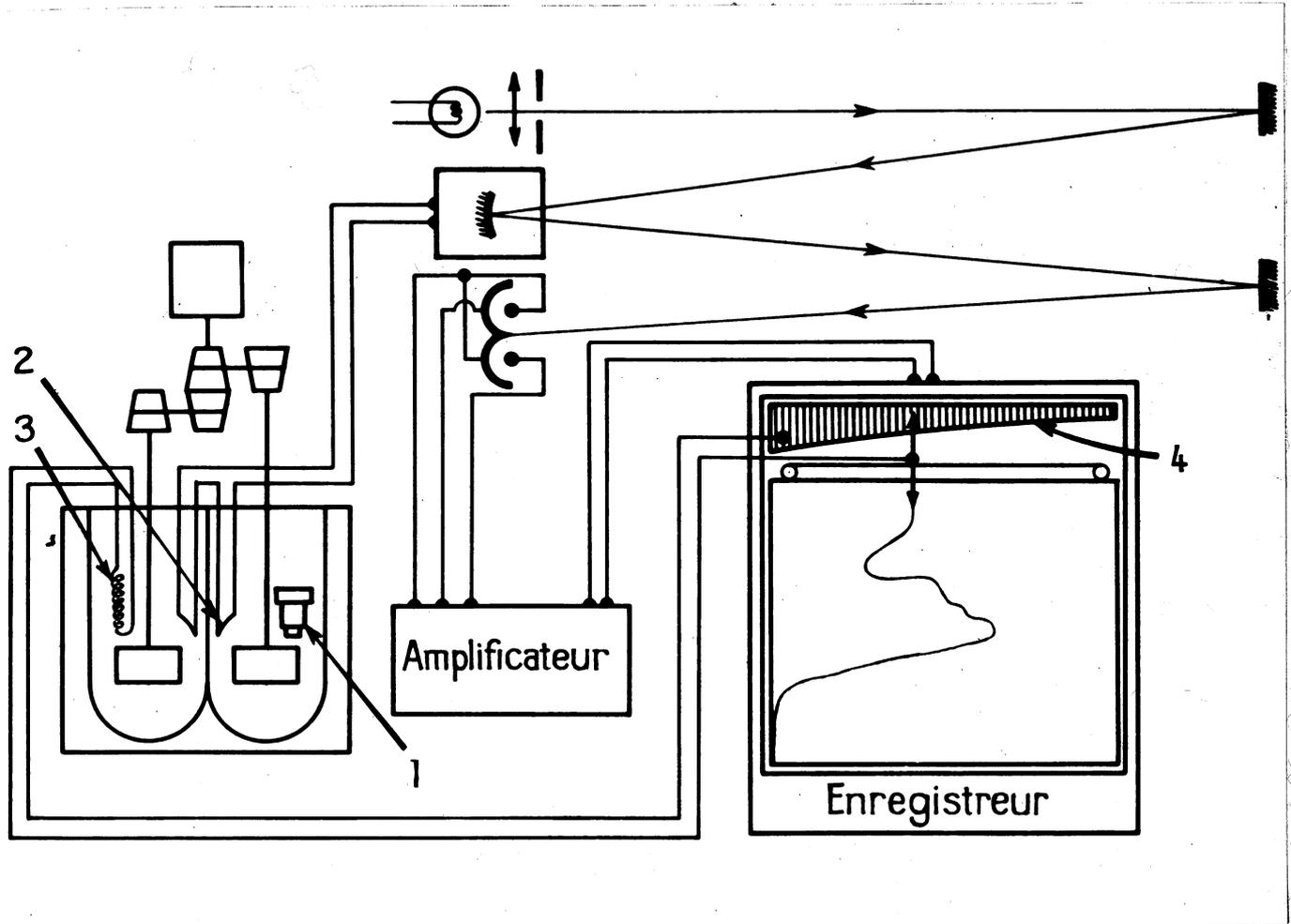
### DESCRIPTION DU MICROCALORIMETRE DIFFERENTIEL A COMPENSATION AUTOMATIQUE

#### I - PRINCIPE.-

L'appareil est un montage différentiel (fig. 1, I). Il comprend deux cellules, l'une de mesure, l'autre de référence. Des couples thermoélectriques montés en série mesurent la différence de température entre ces deux éléments. Lors d'une différence de température, la force électromotrice engendrée par la pile thermoélectrique ainsi constituée est utilisée pour commander un servo-mécanisme dit de "compensation" qui fournit au compartiment témoin une quantité de chaleur telle que la différence de température entre les deux compartiments soit annulée. Un dispositif enregistreur, mécaniquement solidaire du système automatique de compensation, trace une courbe représentant la puissance fournie au compartiment témoin en fonction du temps.

L'appareil ainsi construit ne se prête évidemment qu'à l'étude de phénomènes exothermiques. Le même montage peut cependant être utilisé, comme nous le verrons ultérieurement, pour l'étude de phénomènes endothermiques en substituant à l'effet Joule un effet Peltier.

Un tel montage au point de vue de la cellule de mesure est un système adiabatique et très sensiblement isothermique, étant donné les très faibles différences de température mesurées. L'appareil est en effet sensible à une différence de température de  $10^{-5}$  degrés centigrades.



- 1 - Cartouche à réaction
- 2 - Thermocouples
- 3 - Résistance de compensation
- 4 - Potentiomètre alimentant 3

Fig. (1, I)

Schéma de principe du microcalorimètre différentiel à compensation automatique

## II - DESCRIPTION.-

### a) Cellules de mesure :

Les cellules de mesure sont constituées par des cylindres en chlorure de polyvinyle (nom commercial "Afcodur") de 4 centimètres de rayon et 12 centimètres de hauteur. La capacité utile de chaque compartiment ménagé est de 100 cm<sup>3</sup>.

Sur les surfaces latérales de chaque cylindre sont disposés 92 couples thermoélectriques cuivre constantan. Le fil de cuivre a une section de 5/100 de mm, tandis que celle du fil de constantan est de 25/100.

La relation

$$\frac{l_a S_b}{l_b S_a} = \left( \frac{\lambda_a \sigma_a}{\lambda_b \sigma_b} \right)^{1/2}$$

qui doit être vérifiée par les caractéristiques des conducteurs de couples thermoélectriques afin de réaliser un facteur d'efficacité maximum est respectée.

En effet, la longueur des conducteurs,  $l_a$  et  $l_b$ , est la même pour les deux métaux.

- λ conductibilité thermique    vaut  $13 \cdot 10^{-3}$  W/cm<sup>-1</sup>/° pour le constantan et  $230 \cdot 10^{-3}$  pour le cuivre.
- σ conductibilité électrique    vaut  $1/49 \cdot 10^6$  mho/cm pour le constantan et  $1/1,72 \cdot 10^6$  pour le cuivre.

Ce qui donne des rapports de diamètres de 4,7.

Dans chaque compartiment plonge un agitateur à palettes. Cette agitation mécanique, quoique génératrice de nombreuses difficultés, est nécessaire pour assurer une bonne homogénéisation des températures. Ces agitateurs sont constitués par des palettes de cuivre de 8 x 12 mm entraînées par des arbres en cuivre rouge pour la partie plongeant dans l'eau, et en chlorure de polyvinyle pour la partie reliée à l'extérieur.

Ce système d'agitation mécanique présente l'inconvénient de fournir de l'énergie qui produit un échauffement des compartiments.

Une difficulté résultait de cet état de choses : rendre égaux ces deux apports calorifiques.

La solution apportée à ce problème est la suivante : comme on ne peut pas fabriquer des agitateurs rigoureusement identiques, on agit sur leur vitesse respective de rotation pour rendre égaux les apports calorifiques qui leur sont dus. Ils sont entraînés par un micromoteur synchrone SAPMI tournant à 150 tours par minute, dont l'arbre porte un cône double de poulie comprenant deux fois treize gorges identiques deux à deux. Chacun d'eux reçoit son mouvement par l'intermédiaire d'un cône à treize gorges. Les cônes correspondant aux deux agitateurs sont identiques mais inversés. On peut ainsi faire tourner les agitateurs avec des vitesses variant dans un rapport de 0,5 à 2, d'une façon sensiblement continue (fig. 2, I).

Ce dispositif permet de rendre égaux les deux apports calorifiques dus à l'agitation.

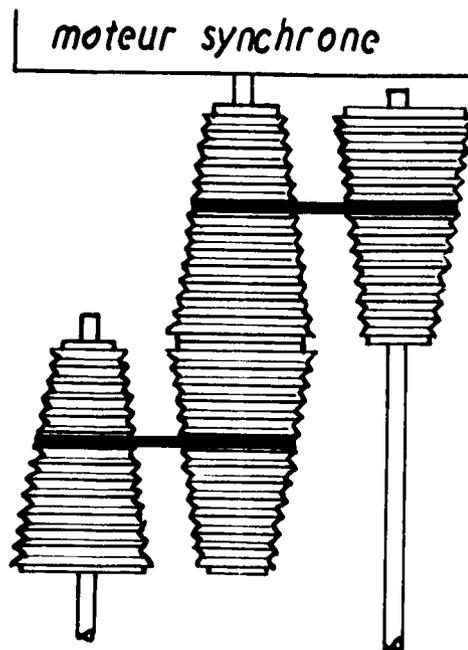


Fig. (2. 1)

Variateur de vitesse pour les agitateurs

Dans le compartiment de compensation, une résistance de 20 ohms est mise sous tension par le système de compensation, de façon à fournir par effet Joule la quantité de chaleur correspondant à l'élévation de température du compartiment de mesure due au phénomène étudié.

Les couples thermoélectriques sont reliés au galvanomètre de mesure par des câbles blindés plongeant dans un puits thermostatique au 1/100ème de degré de façon à éliminer les forces électromotrices dues à des effets Thomson.

Les cellules de mesures sont disposées dans deux vases de Dewar, identiques placés eux-mêmes à l'intérieur d'une enceinte calorifugée.

Nous avons donc pu éliminer les forces électromotrices parasites dues à des effets Thomson et les variations de température ambiante de la salle conditionnée dans laquelle nous avons travaillé.

L'ensemble du circuit électrique a été soigneusement blindé contre les effets des champs électriques et magnétiques.

Quant à la stabilité des mesures, remarquons que l'amplitude maximum des fluctuations possibles de température à l'intérieur des cellules de mesure et dues à l'agitation moléculaire peut être évaluée par la formule

$$\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 = \frac{R}{NC_V}$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits

$NC_V$  la valeur en eau du volume considéré.

ce qui conduit à des fluctuations de l'ordre de  $10^{-7}$  degrés centigrades négligeables par rapport à la sensibilité de l'appareil.

#### b) Système d'enregistrement :

L'organe de mesure proprement dit est constitué par un galvanomètre AOIF dont la sensibilité est de  $2,65 \cdot 10^{-10}$  ampère à

1,5 mètre. Ce galvanomètre, par l'intermédiaire d'un shunt, mesure la force électromotrice fournie par la pile thermoélectrique.

Le système enregistreur recopie les mouvements de ce galvanomètre. L'ensemble comprend trois parties :

- 1°) Un amplificateur photoélectrique ;
- 2°) Un amplificateur électronique, jouant en outre un rôle d'adaptateur d'impédance ;
- 3°) Un potentiomètre électronique enregistreur MEOI.

b<sub>1</sub>) Amplificateur photoélectrique (fig. 3, I) :

Il comprend une source lumineuse constituée par un éclairage de microscope Wild dont le faisceau émergent est rendu parallèle par un système optique approprié. Cet éclairage est alimenté par un stabilisateur de tension à ferre-résonance. Sur le verre de sortie du système optique est fixé un diaphragme de forme rectangulaire. Le faisceau émergent, par un système de miroirs plans, est envoyé sur le miroir du galvanomètre qui donne de l'ouverture du diaphragme une image au point sur les cathodes de deux cellules photoélectriques à v.c.s. (Eimanté type 90 09).

Ces cellules sont disposées côte à côte dans un boîtier métallique formant blindage. Le boîtier dégage les surfaces sensibles par une fenêtre identique à l'image du diaphragme qui limite le faisceau lumineux.

- 1 - Miroirs plans
- 2 - Surface sensible des cellules
- 3 - Cellules photoélectriques
- 4 - Echelle de contrôle
- 5 - Miroir du galvanomètre
- 6 - Diaphragme
- 7 - Lentille convergente
- 8 - Tube télescopique
- 9 - Source lumineuse Wild
- 10 - Source lumineuse fournissant le faisceau de contrôle

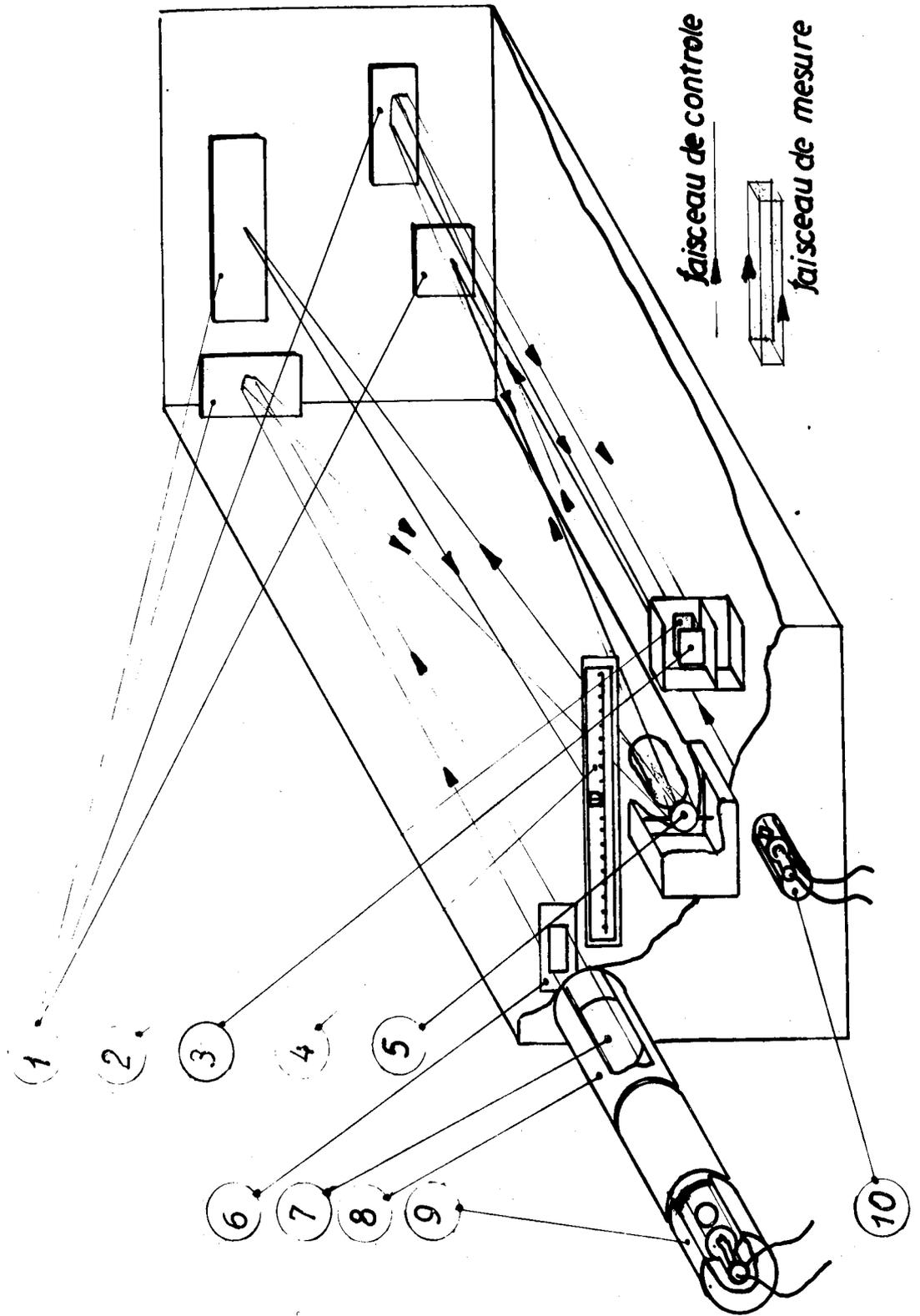


Fig. (3. 1)  
 Amplificateur photoélectrique

Les deux cellules photoélectriques sont montées en opposition (schéma 4, I). Quand l'appareil est au zéro thermique, une des deux cellules (que nous appellerons la première cellule) est entièrement recouverte par le faisceau lumineux, tandis que ce dernier effleure exactement la surface sensible de la deuxième cellule. Par un réglage de l'amplificateur électronique, l'index du potentiomètre enregistreur est amené au zéro. Lorsqu'à la suite d'un effet thermique positif dans le compartiment de mesure, le galvanomètre dévie, le faisceau lumineux se déplace devant les cellules photoélectriques, découvrant la première et progressant sur la seconde. Il en résulte une diminution du courant produit par la première cellule et une augmentation du courant produit par la seconde. Les cellules étant montées en opposition, ces deux effets s'ajoutent et se traduisent par le déplacement de l'index du potentiomètre électronique.

La polarisation des cellules photoélectriques est telle que les courants débités sont proportionnels au flux incident. Si bien que le courant photoélectrique est proportionnel à la différence de température existant entre le compartiment de mesure et le compartiment de référence. L'intérêt d'utiliser deux cellules identiques montées en opposition ne se borne pas au fait que la sensibilité s'en trouve doublée. En effet, par ce montage, leurs bruits de fond ainsi que leur fluctuation sont éliminés.

#### b<sub>2</sub>) Amplificateur électronique (figure 4, I) :

Cet amplificateur courant continu construit au laboratoire remplit en outre une fonction d'adaptateur d'impédance. En effet, le potentiomètre enregistreur a une constante de temps proportionnelle à l'impédance du circuit qui lui est connecté. La rapidité de la réponse n'est acceptable que si cette impédance d'entrée

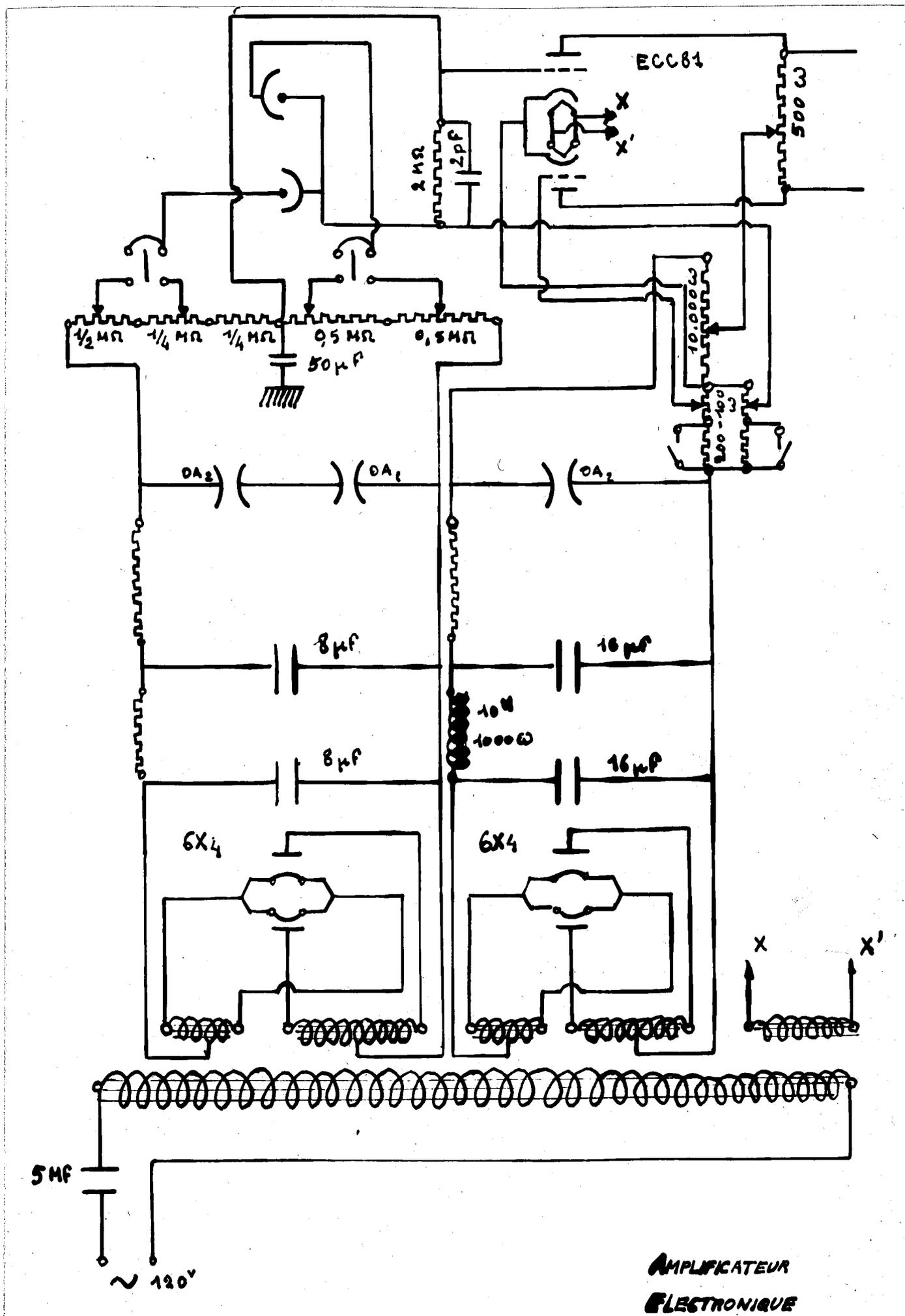


Fig. (4. I)

n'excède pas un millier d'ohms. Or, pour éviter toute fatigue et détérioration des cellules photoélectriques, il est nécessaire de leur adjoindre une impédance de charge de l'ordre du mégohm.

Il convenait donc de réaliser le passage de la forte impédance de charge des cellules à la faible impédance d'entrée de l'enregistreur.

L'ensemble est monté dans un blindage électromagnétique et électrostatique. L'alimentation incorporée est stabilisée par un transformateur à ferro-résonance suivi d'un circuit de compensation en opposition. La tension redressée après filtrage est stabilisée par des tubes au néon.

Le tube amplificateur est une double triode ECC 81 dont chaque partie est montée symétriquement sur chacune des cellules.

De plus, cet ensemble assure la polarisation des cellules photoélectriques. Cette tension de polarisation est régularisée par le même transformateur à ferro-résonance et des tubes néon.

Par ce montage, nous sommes arrivés à une très bonne stabilité de l'ensemble du circuit électrique, comme le montre l'enregistrement ci-après (fig. 5, I).



Lors de la mesure, si l'opposition entre la pile sèche et la force électromotrice à mesurer n'est pas réalisée, un courant prend naissance dans le circuit d'entrée d'un amplificateur comportant un filtre résistance capacité et un vibreur synchrone. Le circuit d'entrée de l'amplificateur est un transformateur dont le secondaire est relié à la grille de la première lampe. Le courant plaque de la lampe de puissance de cet amplificateur qui comprend trois étages d'amplification tension et un étage de puissance traverse un des bobinages du moteur d'équilibrage. Ce moteur est un moteur triphasé à champ tournant dont l'une des phases est alimentée par le courant secteur à 50 périodes et une autre phase par le courant du dernier tube de l'amplificateur. Par construction, la composante alternative à 50 périodes de ce courant est déphasée de  $90^\circ$  par rapport au courant de l'enroulement secteur. Le changement de sens du déséquilibre modifie le déphasage relatif de ces deux courants de  $180^\circ$  ce qui inverse le sens de rotation du moteur. Si le pont est en équilibre, l'enroulement de contrôle n'est parcouru par aucun courant et le moteur ne tourne pas. Si le pont n'est pas équilibré, le moteur tourne dans un sens ou dans l'autre jusqu'à ce que le déséquilibre soit supprimé. Le moteur entraîne un scripteur qui enregistre sur un papier se déroulant à vitesse constante une courbe représentant les variations de la tension en fonction du temps. C'est-à-dire, dans le cas qui nous intéresse, les variations de la différence de température entre les deux compartiments en fonction du temps.

La réponse au mouvement du galvanomètre de l'ensemble comprenant l'amplificateur photoélectrique, l'amplificateur électronique et le potentiomètre enregistreur est représentée sur la figure (6, I).

Le gain en tension ainsi réalisé est de  $5 \cdot 10^4$ .

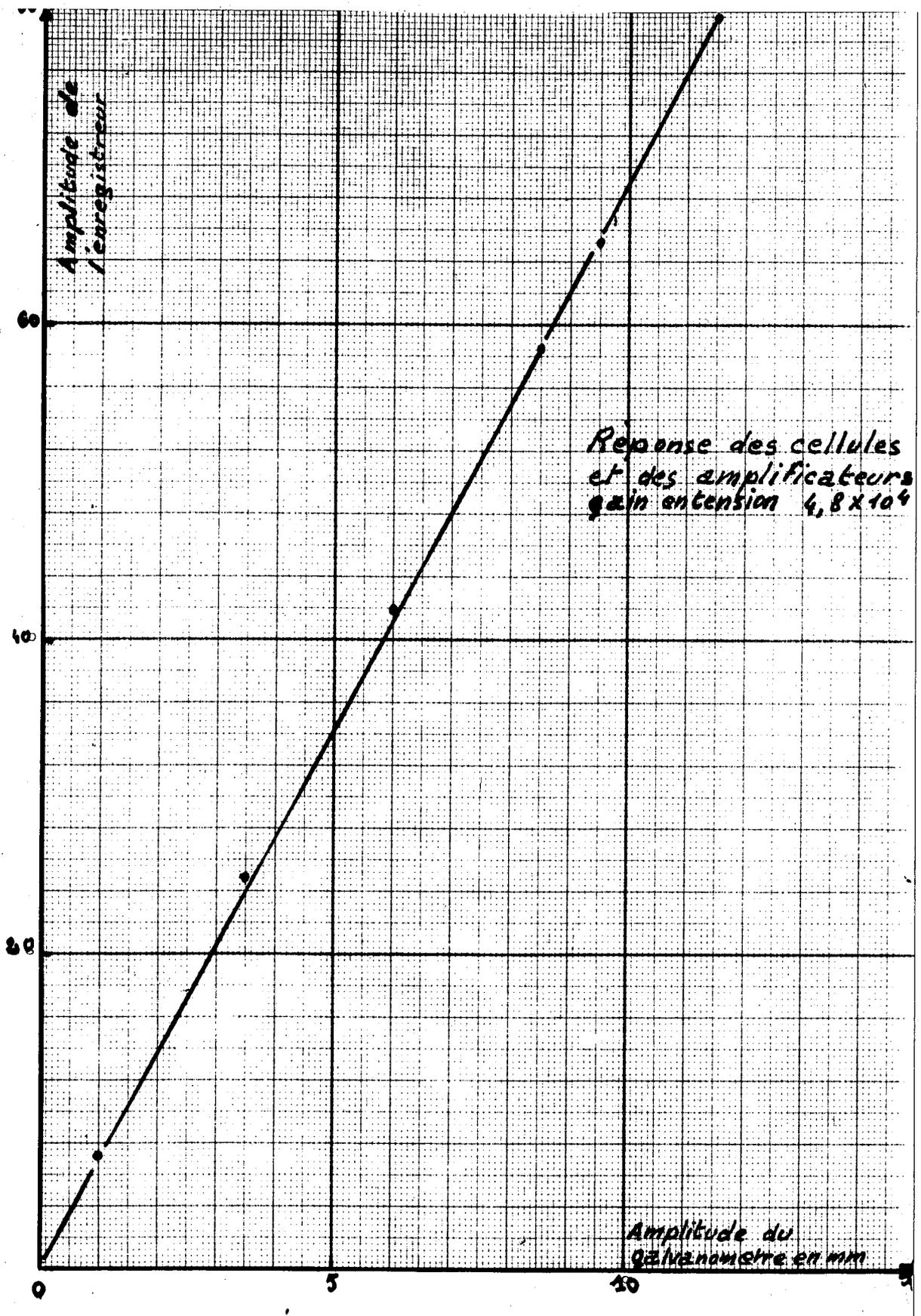


Fig. (6, I)

c) Régulation automatique :

La différence de température existant entre les deux compartiments est utilisée pour déterminer, dans le compartiment le plus froid, l'injection d'une quantité de chaleur telle que l'égalité des températures soit automatiquement réalisée.

Il est indispensable de maintenir les deux compartiments à la même température avec une précision suffisante et d'une façon permanente pour éviter le transfert de chaleur d'un compartiment à l'autre par les conducteurs des thermocouples et pour rendre égales les fuites thermiques des deux compartiments.

Dans ce but, le scripteur du potentiomètre enregistreur porte un curseur qui se déplace sur un potentiomètre spécialement bobiné pour dissiper, dans une résistance constante placée dans le compartiment le plus froid, une puissance proportionnelle au déplacement du curseur.

La réalisation de ce potentiomètre posait le problème suivant :

Le déplacement du curseur monté sur le scripteur du potentiomètre électronique MECI étant proportionnel à la différence de température entre les deux compartiments, on veut dissiper dans une résistance fixe une quantité de chaleur devant annuler cette différence de température. Tout revient donc à bobiner un potentiomètre dissipant dans une résistance fixe une puissance proportionnelle au déplacement du curseur.

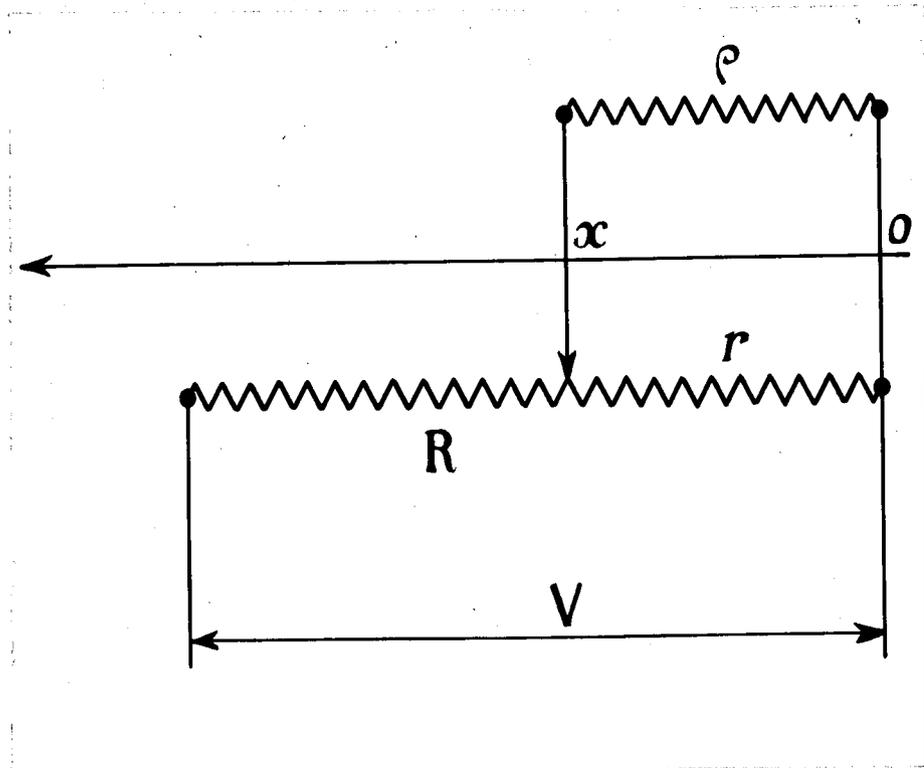


Fig. (7. 1)

Nous désignerons

- par  $\Delta T$  la différence de température maximum entre les deux compartiments.
- $M$  la masse en eau du compartiment
- $V$  la tension de chauffage fixe
- $x$  le déplacement du curseur scripteur
- $\rho$  la résistance fixe de chauffage
- $r$  la partie du potentiomètre sur laquelle est prise la tension
- $v$  cette tension
- $R$  la résistance totale du potentiomètre.

La puissance maximum devant être dissipée dans  $\rho$  est de  $J\Delta T$  calories, soit  $J\Delta T$  watt. Désignons-la par  $W_m$ ,  $W$  étant la puissance dissipée dans la résistance de chauffage  $\rho$  à chaque instant; on doit avoir

$$W = Ax$$

Or:

$$W = \frac{v^2}{\rho}$$

Calculons  $v$

Posons

$$\rho = kR$$

$$r = \alpha R$$

On a

$$I = \frac{V}{R - \alpha R + R_{AB}^e} = \frac{V}{R(1 - \alpha) + R_{AB}^e}$$

$R_{AB}^e$  étant la résistance équivalente entre les points A et B. Mais

$$\frac{1}{R_{AB}^e} = \frac{1}{\rho} + \frac{1}{r} = \frac{1}{kR} + \frac{1}{\alpha R}$$

$$= \frac{R(\alpha + k)}{\alpha k R^2} = \frac{\alpha + k}{\alpha k R}$$

d'où

$$I = \frac{V}{R(1 - \alpha) + \frac{\alpha k R}{\alpha + k}} = \frac{V(\alpha + k)}{R[(1 - \alpha)\alpha + k]}$$

Par suite

$$v = I R_{AB}^e = \frac{v}{R} \frac{\alpha+k}{(1-\alpha)\alpha+k} \frac{\alpha k R}{\alpha+k}$$
$$= \frac{\alpha k^2}{(1-\alpha)\alpha+k}$$

et

$$W = \frac{v^2}{R} = \frac{v^2}{kR} \frac{\alpha^2 k^2}{[(1-\alpha)\alpha+k]^2} = \frac{v^2 k \alpha^2}{R [(1-\alpha)\alpha+k]^2}$$

Calculons la valeur de  $k$  qui, pour une valeur de  $\alpha$  donnée et considérée comme maximum, donne à  $W$  une valeur maximum

$$\frac{\partial W}{\partial k} = \frac{v^2 \alpha^2}{R} \frac{[(1-\alpha)\alpha+k]^2 - 2k [(1-\alpha)\alpha+k]}{[(1-\alpha)\alpha+k]^4}$$
$$= \frac{v^2 \alpha^2}{R} \frac{(1-\alpha)\alpha+k-2k}{[(1-\alpha)\alpha+k]^3}$$

Cette dérivée s'annule lorsque

$$(1-\alpha)\alpha-k = 0$$

c'est-à-dire

$$k = (1-\alpha)\alpha$$

et cette racine de la dérivée correspond bien à un maximum de  $W$  comme le montre le signe de  $\frac{\partial W}{\partial k}$  au voisinage de  $k = (1-\alpha)\alpha$ . Nous prendrons donc  $k = (1-\alpha)\alpha$ . (n a alors

$$W = \frac{V^2}{R} \frac{\alpha^2 \alpha (1-\alpha)}{4 [(1-\alpha)\alpha]^2}$$

$$W = \frac{V^2}{4R} \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Il faut se fixer une valeur maximum de  $\alpha$  comprise entre 0 et 1. Or  $W$  est une fonction croissante de  $\alpha$ . On a donc intérêt à prendre  $\alpha$  le plus grand possible.

Mais d'autre part, nous devons avoir

$$W = Ax$$

ou encore

$$x = \frac{V^2}{4AR} \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Pour que le système de compensation soit sensible, il faut que  $\frac{dx}{d\alpha}$  soit suffisamment grand. Calculons  $\frac{dx}{d\alpha}$

$$dx = \frac{V^2}{4AR} \frac{1-\alpha+\alpha}{(1-\alpha)^2} d\alpha$$

d'où

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{4AR}{V^2} (1-\alpha)^2$$

Il faut donc que  $I$  soit grand,  $V$  petit et  $\alpha$  aussi petit que possible.

Comme d'autre part la puissance maximum dissipable dans la résistance de chauffage est une fonction croissante de  $\alpha$  nous prendrons un moyen terme en nous fixant  $\alpha$  maximum égal à 0,5.

Nous avons alors

$$W_{\max} = \frac{V^2}{4R} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{V^2}{4R}$$

d'où

$$R = \frac{V^2}{4W_{\max}}$$

Connaissant la valeur de  $R$  nous obtenons

$$W = \frac{V^2}{4R} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} = W_m \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Comme on cherche à réaliser la loi

$$W = Ax$$

on doit avoir

$$Ax = W_m \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

d'où

$$\alpha = \frac{x}{\frac{W_m}{A} + x}$$

Si on désigne par  $x_0$  la valeur maximum de  $x$  on a

$$\alpha = \frac{R}{x+x_0}$$

Considérons la solution qui consiste à bobiner un fil calibré sur une surface plane dont le contour est déterminé de façon à obtenir la loi voulue (fig. 8, I).

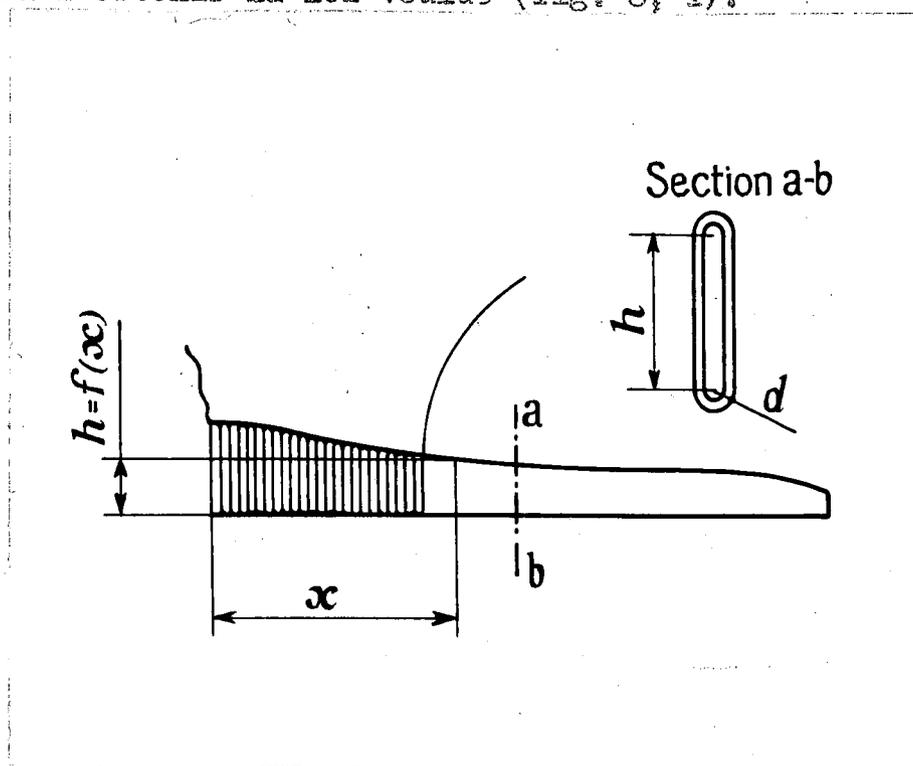


Fig. (8, I)

Le problème consiste à déterminer  $h$  de façon que

$$\alpha = \frac{R}{x + x_0}$$

Or, si on désigne par  $L$  la longueur totale de fil bobiné (y compris la résistance fixe égale à la résistance du potentiomètre)

par  $l$  la longueur du fil sur laquelle est prise la résistance  $R$  nous avons

$$\alpha = \frac{l}{L}$$

lorsque le curseur passera d'une spire à l'autre nous aurons une variation de  $l$  qui sera de

$$\Delta l = 2h + 2e + \pi d$$

en désignant par  $d$  l'arrondi donné à l'isolant sur lequel est fait le bobinage.

On a donc

$$\Delta \alpha = \frac{\Delta l}{L} = \frac{2h + 2e + \pi d}{L}$$

d'autre part

$$\alpha = \frac{x}{x + x_0}$$

Posons

$$\frac{x}{x_0} = \beta$$

$$\alpha = \frac{\beta}{1 + \beta}$$

En appliquant la formule des accroissements finis il vient

$$\Delta \alpha = \frac{\Delta l}{L} = \Delta \beta \frac{1}{[1 + \beta + \theta \Delta \beta]^2}$$

où  $\theta$  est un nombre compris entre 0 et 1.

Voyons dans quelle mesure on peut appliquer cette formule et l'erreur qu'elle introduit. Comparons l'expression

$$\Delta l = \frac{L \Delta \beta}{[1 + \beta + \theta \Delta \beta]^2}$$

avec l'expression de

$$\Delta l = L \Delta \alpha = L \left[ \frac{\beta + \Delta \beta}{1 + \beta + \Delta \beta} - \frac{\beta}{1 + \beta} \right]$$

de façon à déterminer  $\theta$ . En égalant ces deux expressions il vient

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \beta}{(1 + \beta + \theta \Delta \beta)^2} &= \frac{\beta + \Delta \beta}{1 + \beta + \Delta \beta} - \frac{\beta}{1 + \beta} \\ &= \frac{(1 + \beta)(\beta + \Delta \beta) - \beta(1 + \beta + \Delta \beta)}{(1 + \beta)(1 + \beta + \Delta \beta)} \\ &= \frac{\Delta \beta}{(1 + \beta)^2 + (1 + \beta) \Delta \beta} \end{aligned}$$

D'où la relation donnant  $\theta$

$$(1 + \beta)^2 + \theta^2 \Delta \beta^2 + 2\theta \Delta \beta (1 + \beta) = (1 + \beta)^2 + (1 + \beta) \Delta \beta$$

$$\theta^2 \Delta \beta^2 + 2\theta \Delta \beta (1 + \beta) - (1 + \beta) \Delta \beta = 0$$

Le déterminant de cette équation du second degré s'écrit

$$\begin{aligned} & \Delta\beta^2(1+\beta)^2 + \Delta\beta^2(1+\beta)\Delta\beta \\ & = \Delta\beta^2(1+\beta) [1+\beta+\Delta\beta] \end{aligned}$$

Si  $\Delta\beta$  est pris suffisamment petit on peut le négliger devant  $1+\beta$  on a alors

$$\theta = \frac{-\Delta\beta(1+\beta) \pm \Delta\beta(1+\beta)}{\Delta\beta^2}$$

d'où

$$\theta = 0$$

$$\text{ou } \theta = -\frac{2(1+\beta)}{\Delta\beta}$$

mais  $\theta$  est compris entre 0 et 1.

La seule solution est donc  $\theta = 0$ .

En prenant donc  $\Delta\beta$  suffisamment petit pour que l'erreur ainsi introduite soit négligeable vis-à-vis de la précision demandée on peut écrire

$$\Delta l = \frac{L \Delta\beta}{(1+\beta)^2}$$

Or

$$\Delta l = 2h + 2e + \pi d$$

d'où

$$2h = L \frac{\Delta\beta}{(1+\beta)^2} - 2e - \pi d$$

$$h = \frac{L}{2} \left[ \frac{\Delta\beta}{(1+\beta)^2} - \frac{C}{L} \right]$$

en posant  $2e + \pi d = C$

Les éléments permettant de construire le potentiomètre sont donc les suivants

$$R = \frac{V^2}{4W_m} \quad f = kR = 0,25 R \quad \alpha_m = 0,5$$

$$h = \frac{L}{2} \left[ \frac{\Delta\beta}{(1+\beta)^2} - \frac{C}{L} \right] \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\pi}{\pi_0}$$

Le potentiomètre est réalisé en bobinant du fil de 0,5 mm de diamètre sur de la bakélite de 3,5 mm d'épaisseur

$$d = 3,5 \quad e = 0$$

les spires sont jointives, il y en a donc 400 et par suite

$$\Delta\beta = 1/400$$

On a donc

$$h = \frac{L}{2} \left[ \frac{1}{400} - \frac{1}{(1+\beta)^2} - \frac{C}{L} \right]$$

$$= \frac{L}{800} \frac{1}{(1+\beta)^2} \approx 0,549$$

fixons nous un h minimum de 4 mm. Cela nous détermine L

$$(4 + 5,5) \times 800 \times 4 = L$$

$$L = 3200 \times 9,5 = 30,4 \text{ mètres}$$

Comme le fil a une résistance de 2,74  $\omega$  par mètre

$$R = 2,74 \times 30,4$$

$$= 83,296 \omega$$

*Chercher pour long*

nous prendrons R = 82

d'où

$$L = \frac{82}{2,74} = 2985,4 \text{ cm}$$

d'où

$$h = 3,731 \frac{1}{(1+\beta)^2} = 0,549$$

d'où les valeurs de h

x	$3,731 \frac{1}{(1+\beta)^2}$	h
0	3,731	3,18
2	3,082	2,53
4	2,59	2,04
6	2,205	1,656
8	1,869	1,32
10	1,656	1,10
12	1,455	0,90
14	1,291	0,75
16	1,149	0,6
18	1,033	0,48
20	0,933	0,38

Ces valeurs de  $h$  nous donnent le profil reproduit ci-dessous (fig. 9, I).

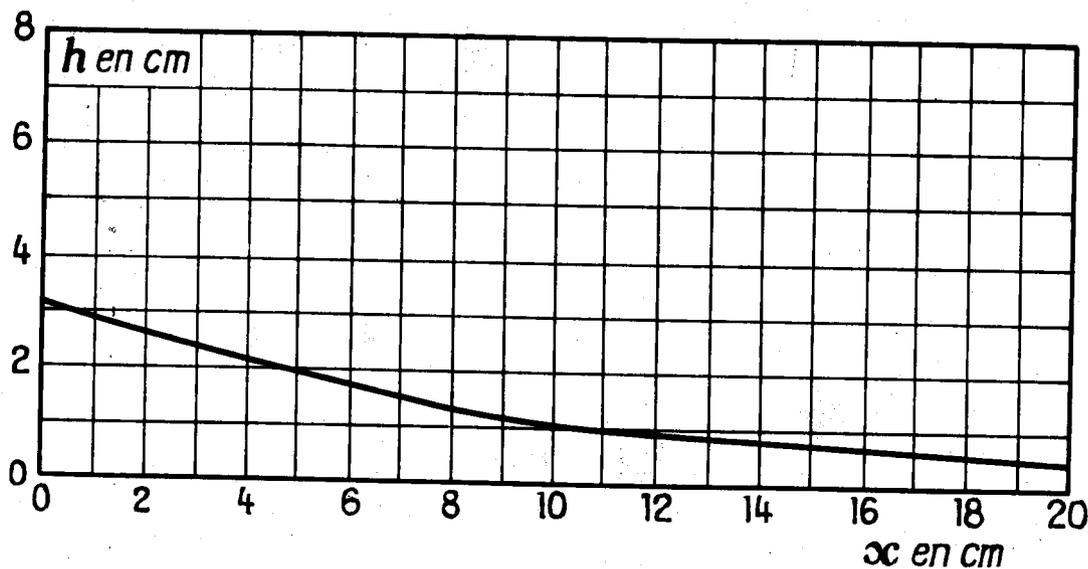


Fig. (9, I)

Les essais de ce potentiomètre se sont montrés très satisfaisants. Comme l'indique la fig. (10, I) la puissance dissipée dans la résistance fixe suit une loi linéaire avec une très bonne approximation.

L'appareil ainsi réalisé a révélé que, dans certains cas il était susceptible de donner naissance à des oscillations amorties ou non. Aussi avons nous entrepris une analyse de son fonctionnement de façon à pouvoir réduire le plus possible ces oscillations.

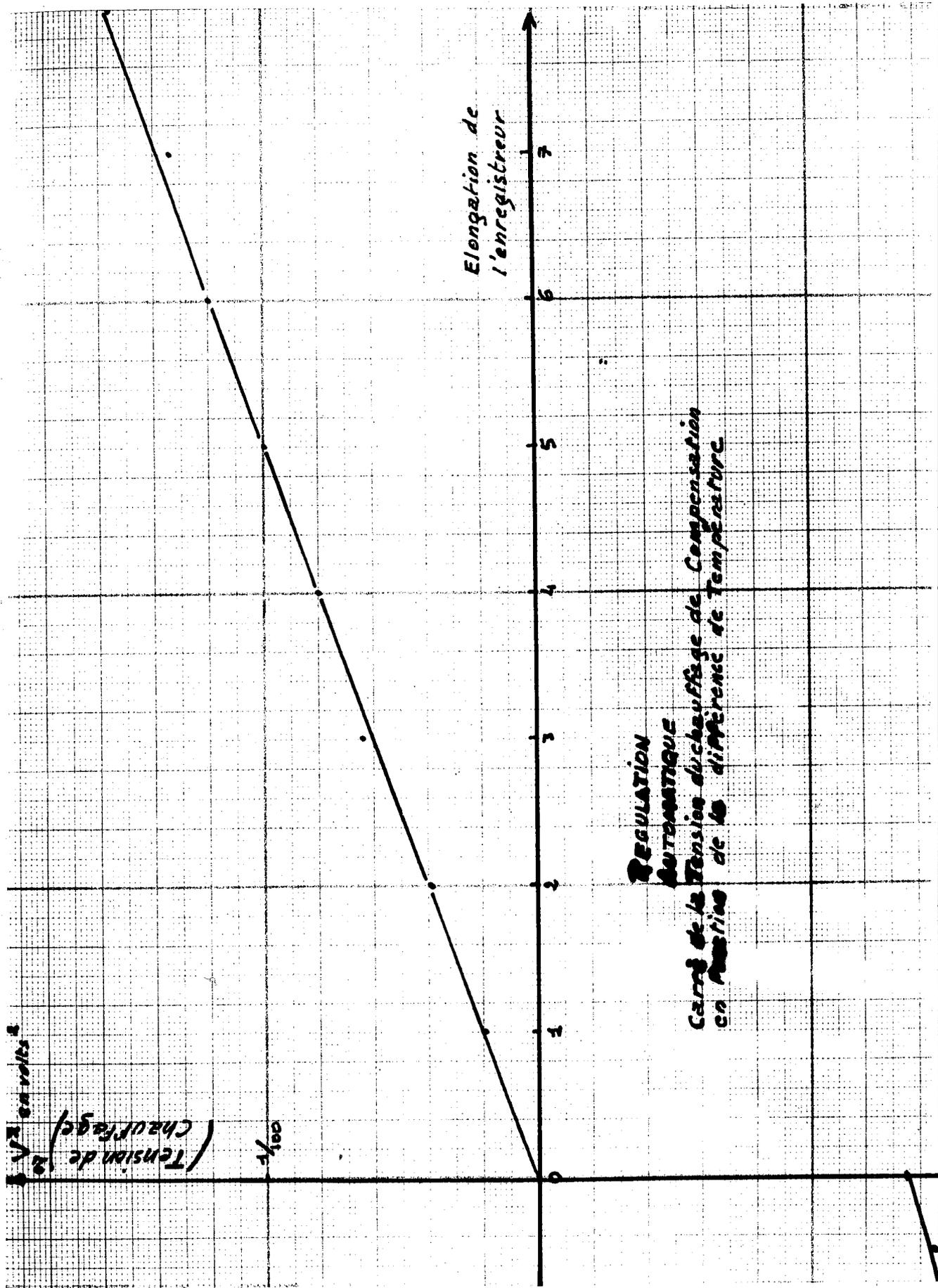


Fig. (10, I)

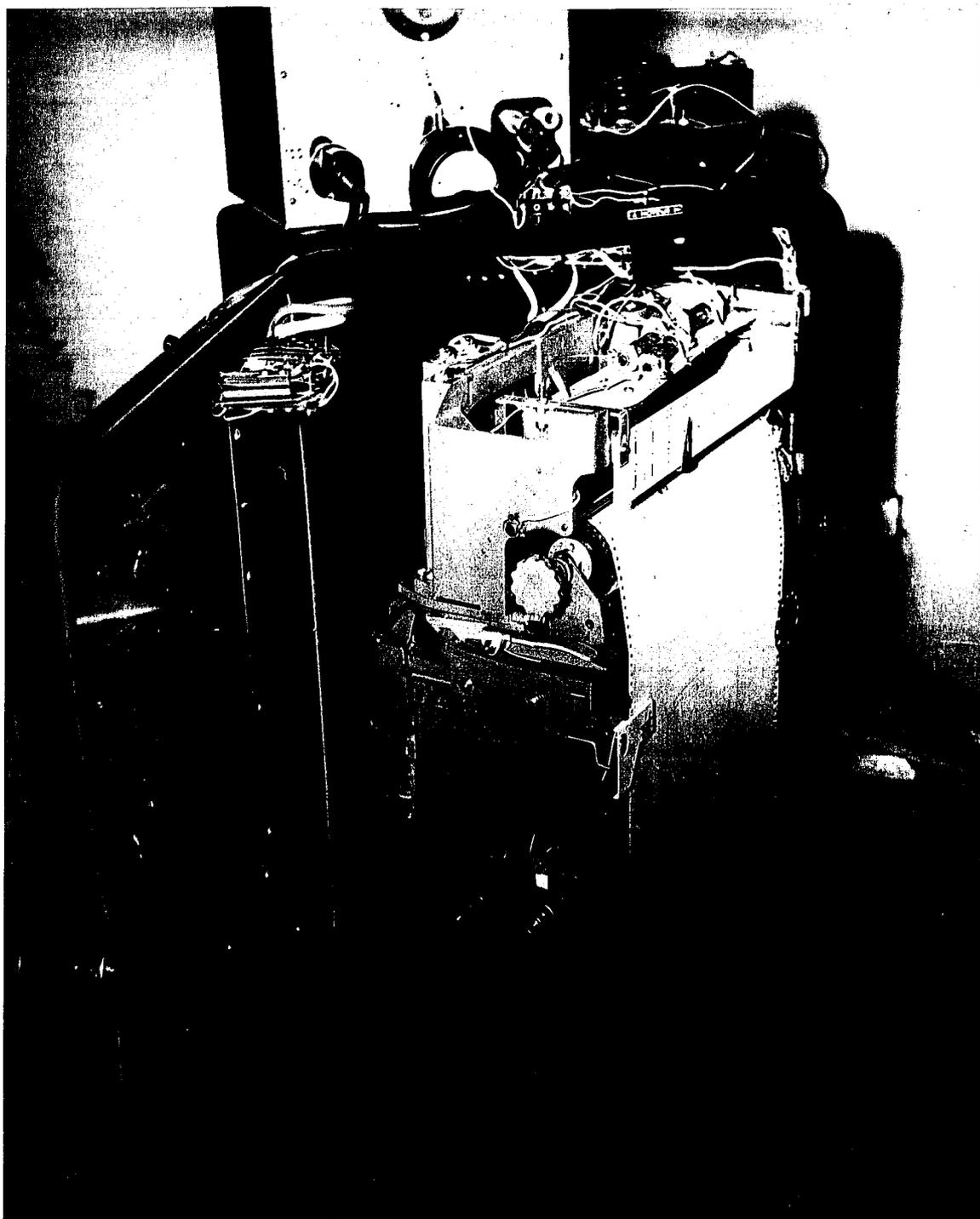


### Vue d'ensemble

De gauche à droite :

- 1°) L'amplificateur photoélectrique et le galvanomètre ;
- 2°) L'amplificateur électronique ;
- 3°) L'enregistreur et le stabilisateur de tension alimentant la lampe Wild.

Sur l'enregistreur, au côté du régulateur de tension, on aperçoit les piles alimentant le chauffage de compensation.



Potentiomètre enregistreur MECI

On voit sur le bâti ouvrant le rhéostat assurant la régulation  
automatique de la température



## CHAPITRE II

### ETUDE THEORIQUE DE LA STABILITE VERIFICATION EXPERIMENTALE DE L'EQUATION DE FONCTIONNEMENT

#### I - EQUATION DE FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL.-

Le volume cylindrique dans lequel se fait la réaction dont on veut mesurer les effets thermochimiques diffuse la chaleur mise en jeu à travers la cellule de mesure. De même, la chaleur de compensation engendrée dans la résistance de compensation diffuse dans le compartiment de compensation. Du fait de cette diffusion, les couples thermoélectriques ne mesureront les températures des cylindres émetteurs qu'avec un retard. Si on pouvait étudier rigoureusement la répartition des températures dans l'espace annulaire limité par les cylindres émetteurs et les parois des cellules, on aurait une représentation exacte du temps de retard.

Nous avons formulé l'hypothèse suivante : le temps de retard est constant et indépendant des dégagements de chaleur. Cette proposition a été démontrée dans le cas où le gradient de température à la surface des cylindres émetteurs est constant. (voir la note I, II). Nous allons postuler la généralité de cette propriété et étudier la stabilité en considérant les temps de retard comme constants, une vérification expérimentale justifiant ultérieurement cette hypothèse.

Nous admettrons donc que le temps de retard de chacun des compartiments est une constante et ne dépend pas de la quantité de chaleur dégagée.

Désignons par

- $Q_1(t)$  la quantité de chaleur dégagée depuis l'instant initial jusqu'à l'instant  $t$  dans le compartiment de mesure,  
 $T_1(t)$  la température de ce même compartiment,  
 $T_2(t)$  la température du compartiment de référence au même instant,  
 $\theta_1$  le temps de retard relatif au compartiment de mesure,  
 $\theta_2$  le temps de retard relatif au compartiment de référence.

Le dégagement de la quantité de chaleur  $Q_1(t)$  entraînera une différence de température qui se manifesterà à l'instant  $(t+\theta_1)$  et établira un courant de chauffage dans la résistance de compensation tel que

$$T_2(t) - T_1(t) = -k^2 I^2 (t + \theta_1) \quad (1)$$

$k^2$  étant un coefficient dépendant des caractéristiques de construction de l'appareil.

Le système de compensation automatique agissant, il se produira un échauffement du compartiment de référence caractérisé par la relation

$$\frac{dT_2(t)}{dt} = m I^2 (t - \theta_2) \quad (2)$$

où  $m$  est égal à  $\frac{R}{Jm_2}$

$R$  étant la résistance de compensation,

$J$  l'équivalent mécanique de la calorie,

$m_2$  la valeur en eau du compartiment de référence,

Enfin

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{m_1} \frac{dQ_1}{dt} \quad (2 \text{ bis})$$

où  $m_1$  est la valeur en eau du compartiment de mesure.

En différentiant l'équation (1) et en substituant (2) et (2 bis) dans (1) après avoir posé

$$i^2(t) = u(t)$$

il vient

$$m u(t-\theta_2) - \frac{1}{m_1} \frac{dQ_1(t)}{dt} + k^2 \frac{du}{dt}(t+\theta_1) = 0 \quad (3)$$

Cette équation différentielle aux différences dans le cas de l'hypothèse de retards constants est l'équation de fonctionnement de l'appareil.

Le microcalorimètre différentiel à compensation automatique, fonctionnant comme un servo-mécanisme affecté de temps de retard, est susceptible de donner naissance à des oscillations amorties ou non qu'il convient de prévoir et de réduire le plus possible.

Dégager les paramètres dont dépendent ces oscillations de façon à pouvoir les contrôler, tel est le but de ce chapitre.

## II - ETUDE DE LA STABILITE.-

Pour étudier la stabilité des solutions de l'équation (3) nous associerons à cette équation l'équation que nous appellerons caractéristique obtenue en cherchant pour l'équation

$$mu(t-\theta_2) + k^2 \frac{du}{dt}(t+\theta_1) = 0 \quad (4)$$

des solutions de la forme

$$u(t) = e^{(\alpha+j\beta)t} \quad (5)$$

En substituant la forme (5) dans l'équation (4), il vient :

$$me^{(\alpha+j\beta)(t-\theta_2)} + k^2(\alpha+j\beta)e^{(\alpha+j\beta)(t+\theta_1)} = 0 \quad (6)$$

Posons

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta$$

l'équation (6) peut alors s'écrire

$$me^{(\alpha+j\beta)(t-\theta)} + k^2(\alpha+j\beta)e^{(\alpha+j\beta)t} = 0 \quad (7)$$

Pour qu'une fonction de  $t$  de la forme (5) soit solution de (4), il faut et il suffit que  $\alpha$  et  $\beta$  vérifient la relation

$$me^{-(\alpha+j\beta)\theta} + k^2(\alpha+j\beta) = 0 \quad (8)$$

Nous poserons

$$a = \frac{\theta m}{k^2}$$

$$\alpha\theta = x$$

$$\beta\theta = y$$

et nous écrirons (8) sous la forme équivalente

$$ae^{-x} (\cos y - j \sin y) + x + jy = 0 \quad (9)$$

De cette relation (9) nous tirons le système (10) déterminant  $x$  et  $y$  et par suite  $\alpha$  et  $\beta$

$$\left. \begin{aligned} ae^{-x} \cos y + x &= 0 \\ ae^{-x} \sin y + y &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

qui peut encore s'écrire

$$\left. \begin{aligned} \cotg y &= -\frac{x}{y} \\ x^2 + y^2 &= a^2 e^{-2x} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

L'étude de la stabilité revient à chercher les valeurs du paramètre  $a$  permettant d'obtenir des valeurs de  $x$  négatives, et uniquement négatives, solutions du système (11).

A cet effet, nous tracerons dans un plan  $xy$  les courbes d'équation

$$\cotg y = -\frac{x}{y}$$

$$x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$$

1°) Etude de la fonction  $y \cotg y = -k$  :

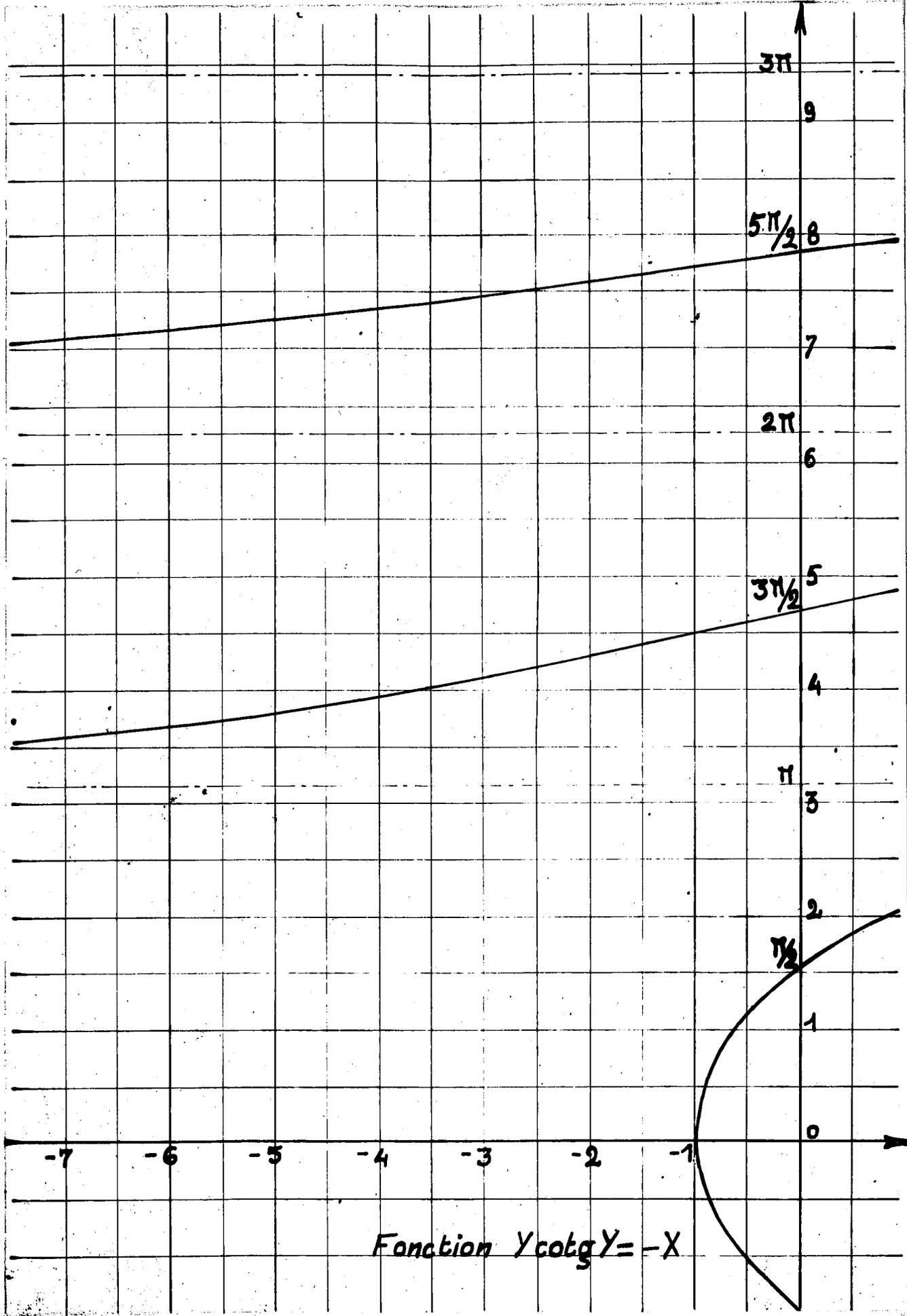
La courbe représentative de cette fonction admet  $ox$  pour axe de symétrie. Les différentes branches coupent l'axe des ordonnées aux points

$$y = \frac{\pi}{2} + k\pi$$

Elles admettent pour asymptotes les horizontales d'ordonnées

$$y = k\pi$$

La courbe représentative de cette fonction est figurée ci-après (fig. 1, II).



Fonction  $Y \cotg Y = -X$

Fig. (1. II)

2°) Etude de la fonction  $x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$  :

Le graphique ci-après (fig. 2, II) représentant les courbes

$$y = e^2 e^{-2x}$$

et

$$y = x^2$$

permet de préciser les intervalles de définition de la fonction étudiée pour les différentes valeurs du paramètre  $a$ .

L'étude du signe de la dérivée de  $y$  défini implicitement par l'équation

$$x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$$

peut se faire par lecture du diagramme (3, II) représentant les courbes  $y = 2x$  et  $y = -2a^2 e^{-2x}$  pour différentes valeurs du paramètre  $a$ .

Le diagramme (4, II) représente la fonction

$$x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$$

pour différentes valeurs de  $a$ .

3°) Etude des racines du système (11) :

Nous remarquerons tout d'abord que les branches de la courbe

$$y \cotg y = -x$$

dont les ordonnées à l'origine sont de la forme

$$(2k+1) \pi + \frac{\pi}{2} :$$

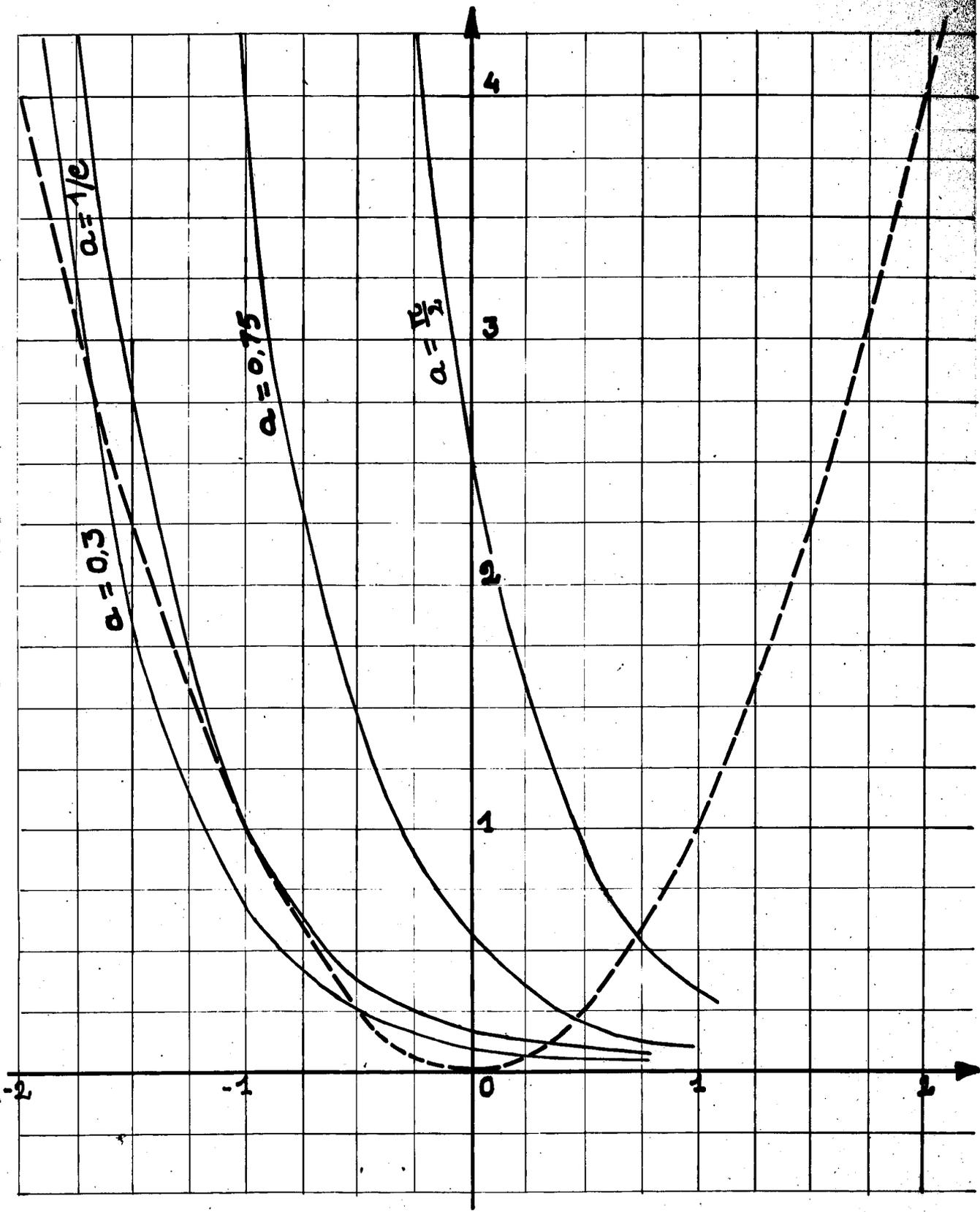


Fig. (2, II)

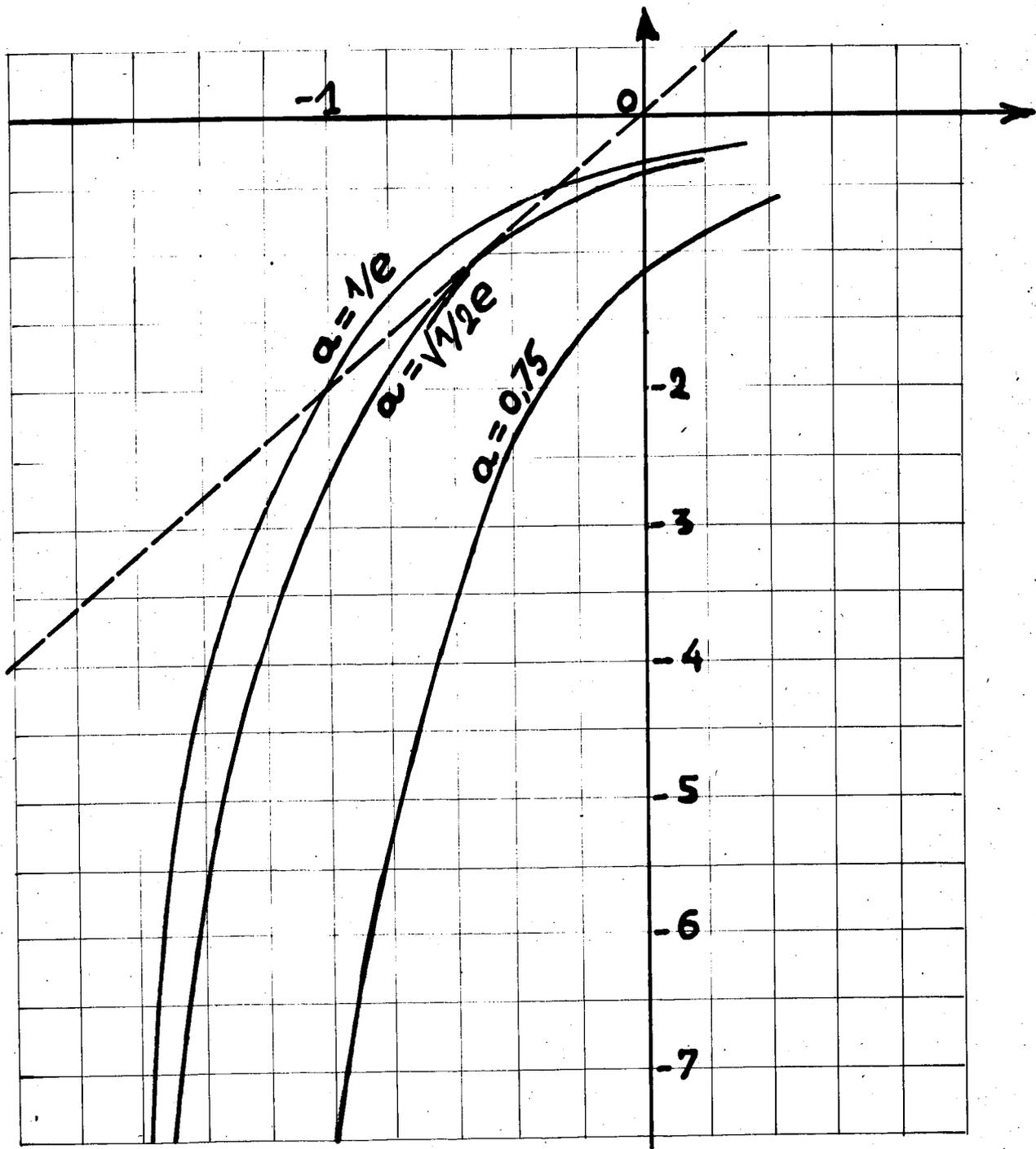
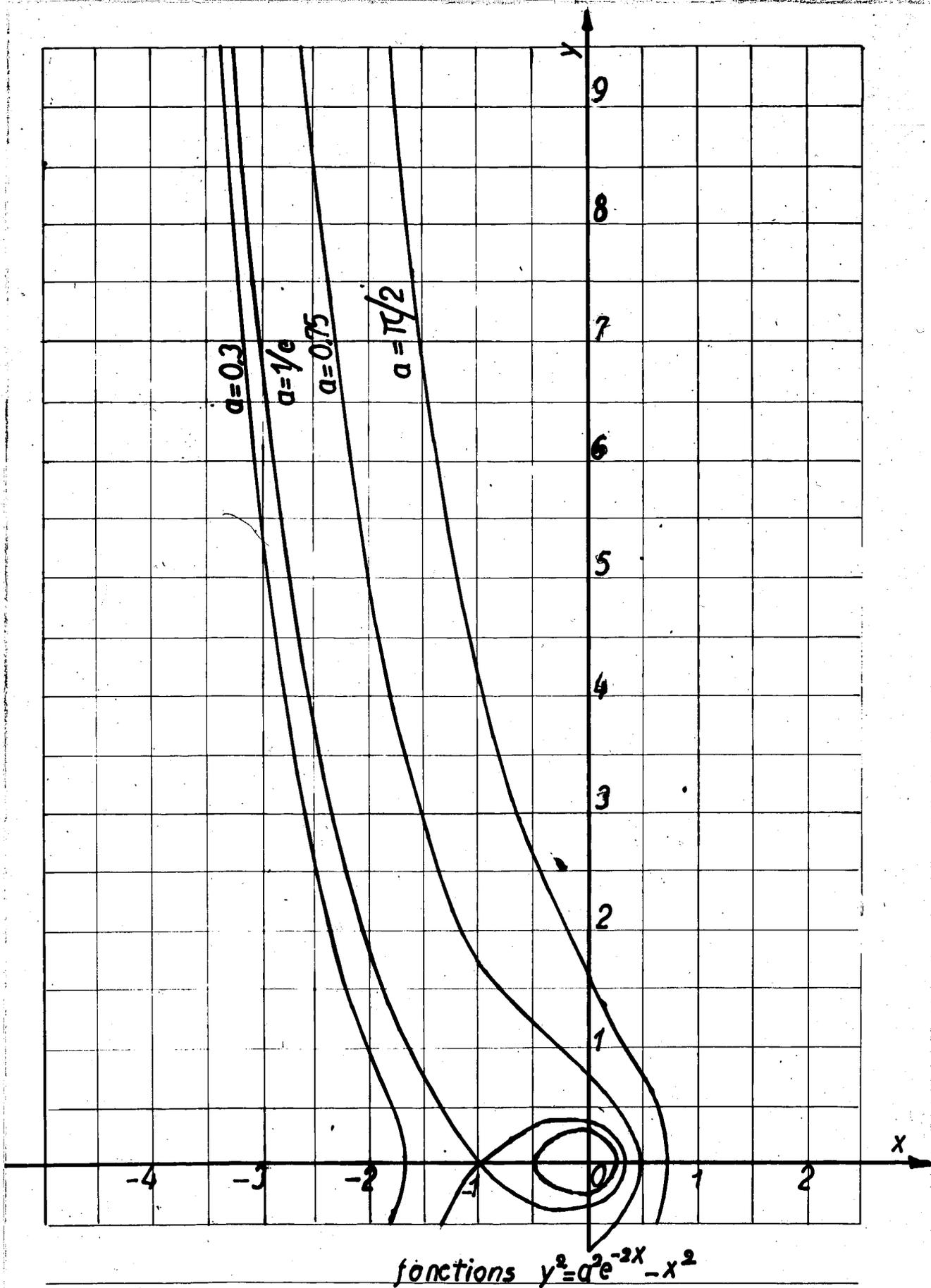


Fig. (3. II)



fonctions  $y^2 = a^2 e^{-2x} - x^2$

Fig. (4, II)

$k$  variant par valeurs entières de 0 à  $\infty$  introduisent des racines étrangères au système provenant de l'élevation au carré effectuée pour éliminer  $\cos y$  et  $\sin y$  dans le système (10).

En effet, si on reconsidère le système (10)

$$ae^{-x} \cos y + x = 0 \quad (12)$$

pour toute valeur de  $y$  telle que

$$(2k+1)\pi < y < (2k+1)\pi + \pi$$

$\cos y$  et  $x$  sont de même signe ; l'équation (12) ne peut être satisfaite car le paramètre  $a$  est essentiellement positif.

Pour obtenir les racines du système (11), il nous suffira alors de tracer sur un même graphique les courbes représentatives des fonctions

$$y \cotg y = -x$$

débarrassées des branches introduisant des racines étrangères,

et

$$y^2 = a^2 e^{-2x} - x^2$$

a) Étude des racines réelles :

Lorsqu'il y a des racines réelles, le système (10) se réduit à l'équation

$$xe^x = -a \quad (13)$$

Les racines de cette équation peuvent être considérées comme les intersections de la droite d'ordonnée  $-a$  et de la courbe  $y = xe^x$ .

La courbe  $y = xe^x$  admet  $Ox$  pour asymptote lorsque  $x$  tend vers  $-\infty$ . Elle présente un minimum pour  $x = -1$  dont les coordonnées sont  $-1$  et  $-\frac{1}{e}$ .

On voit sur le graphique (5, II) que

l'équation (13) n'aura pas de racine réelle si  $a$  est supérieur à  $\frac{1}{e}$

aura une racine double égale à  $-1$  si  $a$  est égal à  $\frac{1}{e}$

aura deux racines réelles si  $a$  est inférieur à  $\frac{1}{e}$ .

Il faut noter que lorsque  $a$  tend vers  $0$ , une des racines tend vers  $-\infty$  tandis que l'autre tend vers  $-0$ .

De toute façon, lorsque le système (10) a des racines réelles, celles-ci sont négatives et contribuent donc à un fonctionnement stable. Il est à remarquer que  $\theta$  ne pouvant être nul et  $k^2$  ne pouvant être infini, le cas  $a = 0$  correspond à  $m$  nul, c'est-à-dire à l'absence de compensation. D'autre part, il ne sera pas intéressant d'avoir un  $a$  trop petit car l'amortissement du terme correspondant à la racine réelle de (13) voisine de zéro serait trop lent.

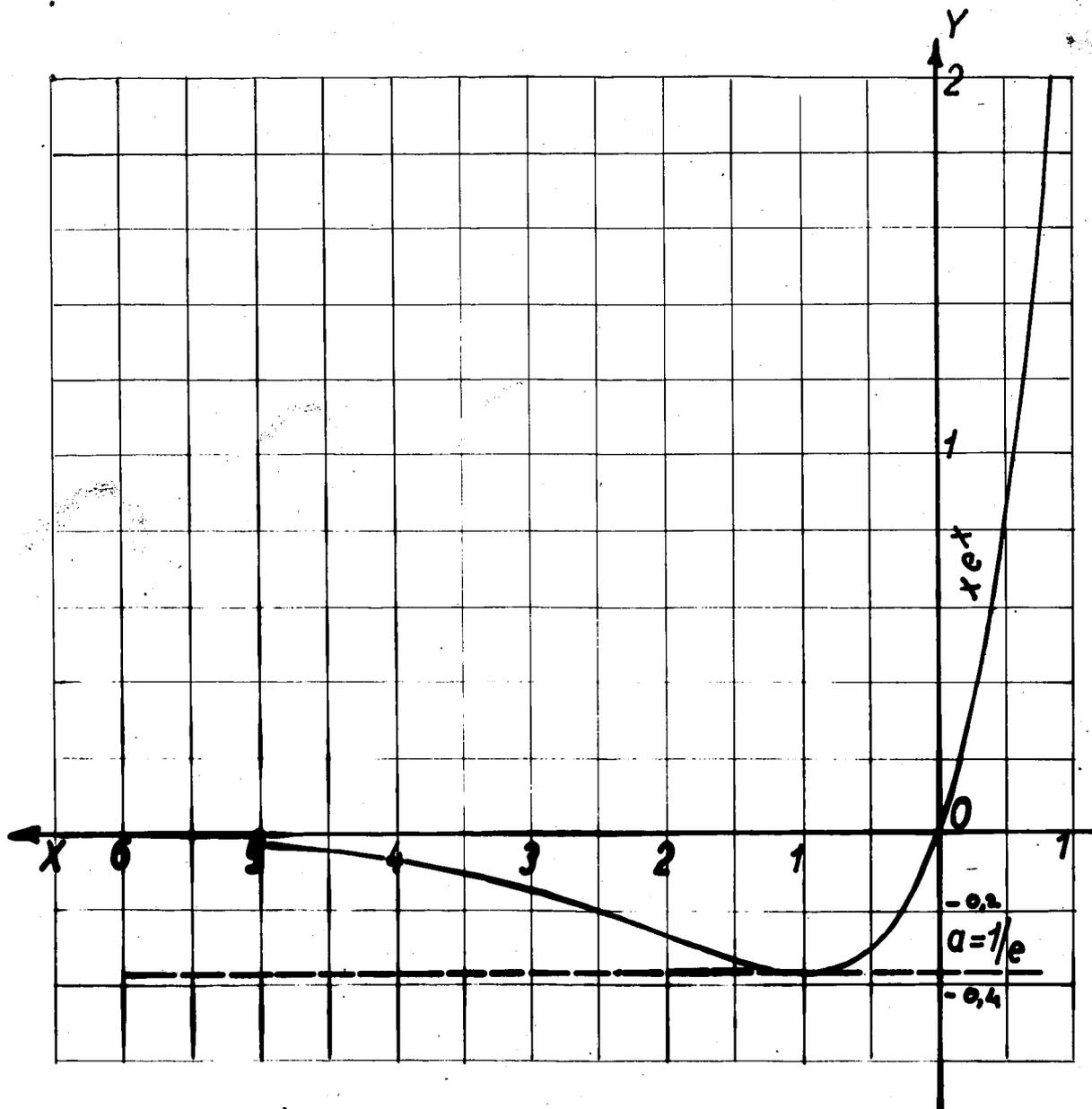


Fig. (5, II)

(E)

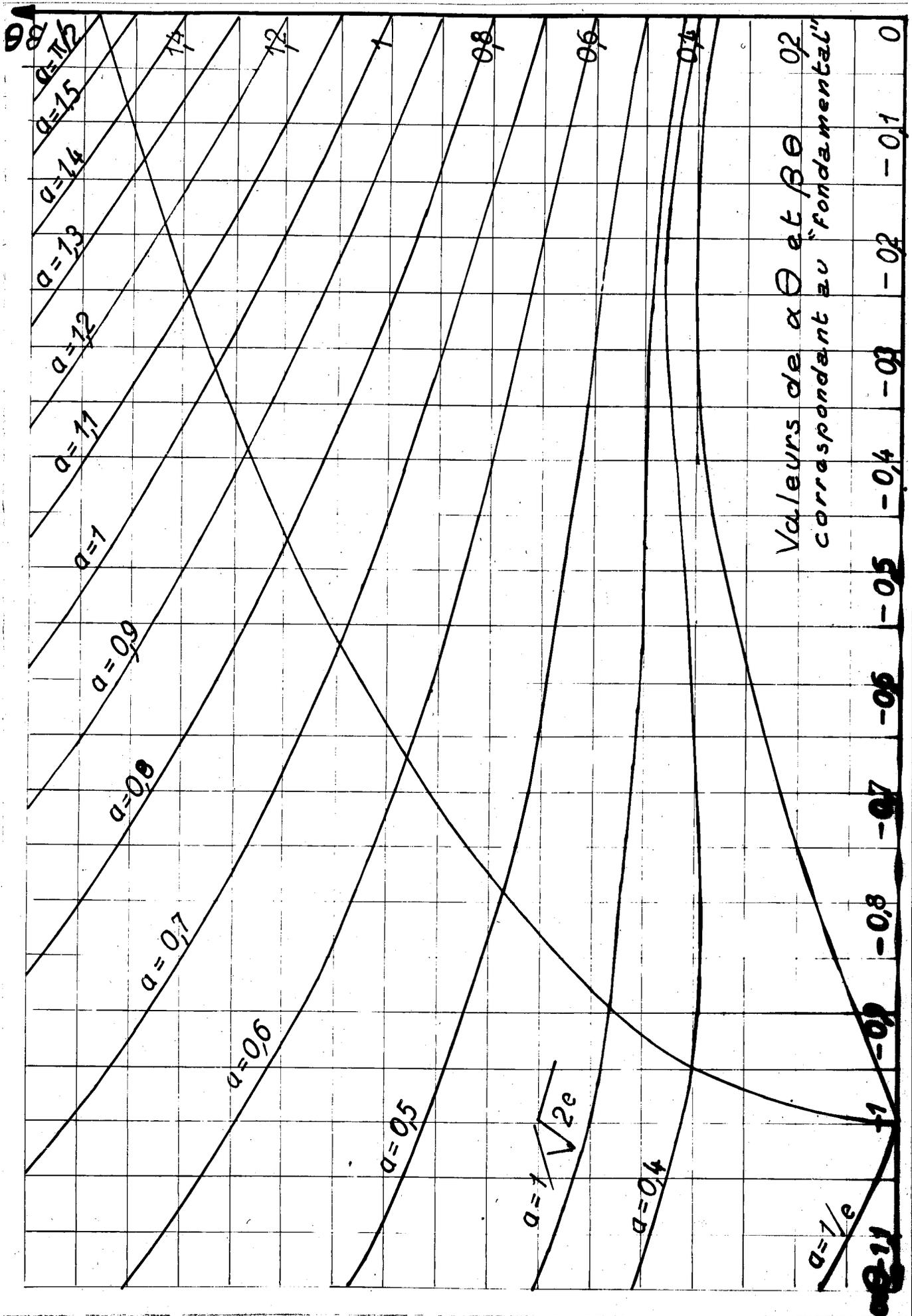


Fig. (6. II)

b) Etude des racines imaginaires :

Comme nous l'avons déjà dit ci-dessus, elles apparaissent sur le graphique (6, II) où sont représentées la courbe

$$x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$$

et les parties utiles de la courbe

$$y \cotg y = -x$$

Remarquons le fait que les deux courbes étant symétriques par rapport à Ox implique des racines imaginaires deux à deux conjuguées.

L'étude de ce graphique montre que :

- si  $a > \frac{\pi}{2}$  on a des racines à partie réelle positive qui conduisent à un fonctionnement instable.
- si  $a = \frac{\pi}{2}$  on a une racine imaginaire pure qui conduira à un fonctionnement oscillant non amorti.
- si  $a < \frac{\pi}{2}$  toutes les racines imaginaires sont à parties réelles négatives et conduisent à un fonctionnement stable.
- si  $a \leq \frac{1}{e}$  la stabilité est améliorée. Mais il faut alors se souvenir de la racine réelle comprise entre -1 et 0 donnant un terme faiblement amorti.

En ce point de l'étude, il est bon de rappeler que les quantités  $x$  et  $y$  ainsi déterminées sont liées à  $\alpha$  et  $\beta$  représentant les constantes d'amortissement et les pulsations effectives par  $x = \alpha\theta$  et  $y = \beta\theta$ .

Le graphique (6, II) montre que  $y$  croît très vite et que sa valeur est voisine de

$$(2n + \frac{1}{2})\pi$$

Au voisinage du point d'ordonnée  $(2n + \frac{1}{2})\pi$  de la branche correspondante de la courbe  $y \cotg y = -x$ , on peut assimiler cette courbe à sa tangente.

L'équation de cette tangente est

$$y - (2n + \frac{1}{2})\pi = x \frac{dy}{dx} \left[ (2n + \frac{1}{2})\pi \right]$$

or, nous avons vu que

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2y - \sin 2y}{2 \sin^2 y}$$

donc

$$\frac{dy}{dx} (2n + \frac{1}{2})\pi = \frac{1}{y}$$

Cette approximation déjà valable pour  $n = 1$  est d'autant meilleure que  $y$  est plus grand. On peut donc, dès que  $n$  est supérieur ou égal à 1, prendre pour équivalent de

$$y \cotg y = -x$$

$$y = (2n + \frac{1}{2})\pi + \frac{x}{y}$$

(14)

ou encore

$$\beta \neq \frac{1}{\theta} \left[ (2n + \frac{1}{2})\pi + \frac{\alpha}{\beta} \right]$$

D'autre part, nous avons la relation

$$x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$$

$x$  reste petit devant  $y$  puisque, au maximum, nous prenons  $a = \frac{1}{e}$ . On peut donc négliger  $x^2$  devant  $y^2$  pour les valeurs élevées de  $y$ . Nous avons alors

$$\beta\theta = a e^{-\alpha\theta}$$

d'où

$$\alpha = -\frac{1}{\theta} \text{Log} \frac{\beta\theta}{a} \tag{15}$$

En portant cette relation dans (14) et en prenant

$$\beta = \frac{1}{\theta} (2n + \frac{1}{2})\pi$$

dans le terme correctif, nous obtenons

$$\beta = \frac{1}{\theta} \left[ (2n + \frac{1}{2})\pi - \frac{\text{Log}(2n + \frac{1}{2})\frac{\pi}{a}}{(2n + \frac{1}{2})\pi} \right] \tag{16}$$

En portant  $\beta\theta$  dans (15), il vient

$$\alpha = -\frac{1}{\theta} \text{Log} \frac{(2n + \frac{1}{2})\pi}{a} \tag{17}$$

Par exemple

pour  $n = 1$  et  $a = 0,4$

on trouve au moyen de la formule (16)

$$\beta_0 = 7,475$$

$$\text{et } \alpha_0 = - 2,928$$

sur le graphique, on lit

$$\beta_0 = 7,5$$

$$\alpha_0 = - 2,9$$

Ce qui constitue de bonnes approximations et permet de calculer les différentes valeurs de  $x$  et  $y$ .

Remarque :

Ces formules d'approximation sont d'autant meilleures que  $n$  est plus grand ; elles montrent que si les solutions correspondant aux faibles valeurs de  $n$  sont amorties, celles correspondant aux plus fortes valeurs de  $n$  le sont encore plus. Ce qui se voit d'ailleurs sur la relation :

$$y^2 = a^2 e^{-2x} - x^2$$

Dans ce qui suivra, nous désignerons par les termes :

- "exponentielles", les solutions correspondant aux racines réelles,
- "fondamental", la solution correspondant à la racine située sur la branche de la courbe  $-y \cotg y = -x$  comprise entre les droites d'ordonnée 0 et  $\pi$ ,
- "harmoniques supérieures", les solutions correspondant aux autres racines du système (11).

Au point de vue de la stabilité, les conclusions qui se dégagent de cette étude sont les suivantes :

- 1°) Si  $a$  est supérieur à  $\frac{\pi}{2}$  le fonctionnement est instable ;
- 2°) Si  $a$  est inférieur à  $\frac{\pi}{2}$  le fonctionnement est stable ;
- 3°) La valeur la plus intéressante du paramètre  $a$  est  $\frac{1}{e}$ .

Remarque sur la signification physique du paramètre  $a$  :

Rappelons que nous avons posé

$$a = \frac{Gm}{k^2}$$

avec

$$k^2 = \frac{|\Delta T|}{i^2}$$

$$m = \frac{R}{jm_2}$$

d'où

$$a = \frac{\theta r_1^2}{J m_2 \Delta T}$$

a est donc une grandeur sans dimension qui représente le rapport de la quantité de chaleur qui aurait dû être dégagée pendant le temps de retard à la quantité de chaleur à compenser.

Tout dépend donc du temps de retard qu'il convient de réduire à la plus petite valeur possible.

D'autre part, pour une sensibilité donnée du galvanomètre, la puissance de compensation ne doit pas dépasser une certaine valeur.

### III - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE L'EQUATION DE FONCTIONNEMENT.

Elle consiste à produire dans le compartiment de mesure un dégagement de chaleur constant au moyen d'une résistance électrique immergée et à enregistrer la fonction  $u(t)$ , c'est-à-dire la solution de l'équation de fonctionnement pour différentes valeurs du paramètre a.

Nous avons fait varier ce paramètre a de deux façons différentes :

1°) en agissant sur  $m_2$

2°) en agissant sur  $k^2$ .

Pour faire varier  $m_2$ , il suffit de mettre plus ou moins d'eau dans le compartiment de référence.

Pour faire varier  $k^2$ , il suffit de remarquer que si le galvanomètre est shunté dans un rapport  $\eta$ ,  $k^2$  est multiplié par ce rapport et par suite  $a$  est divisé par  $\eta$ .

De façon à ne pas perturber le fonctionnement du galvanomètre, il convenait de le laisser branché sur une résistance constante. Par ailleurs, le paramètre  $a$  ne pouvant varier que de  $\frac{\pi}{2}$  à  $\frac{1}{e}$  il fallait construire un shunt extrêmement divisé différent des shunts de galvanomètre du commerce.

Considérons la figure (7, II).

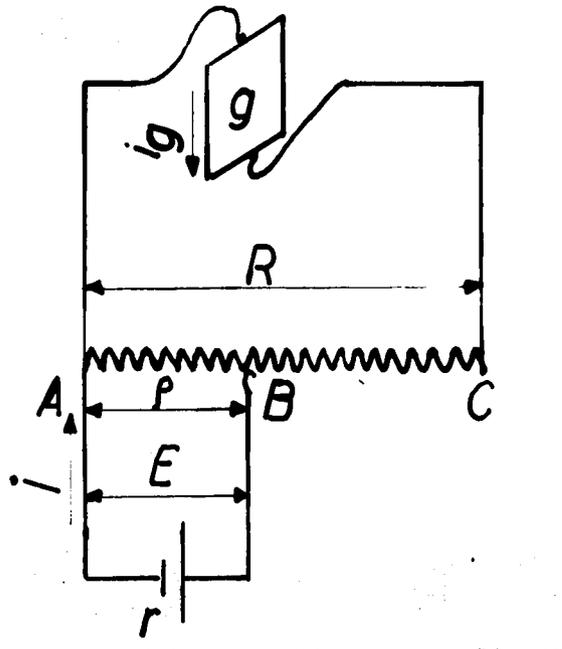


Fig. 7, II.

Désignons par :

- $g$  la résistance du cadre du galvanomètre
- $R$  la résistance sur laquelle est branché le galvanomètre
- $r$  la résistance sur laquelle débitent les thermocouples
- $r$  la résistance interne de la pile thermoélectrique
- $ig$  le courant passant dans le cadre du galvanomètre
- $ig1$  le courant passant dans le cadre du galvanomètre lorsque le curseur B est en C
- $E$  la force électromotrice des thermopiles
- $V$  les tensions
- $I$  le courant circulant dans les couples thermoélectriques.
- $\eta$  le rapport  $\frac{ig1}{ig}$

Un calcul élémentaire conduit à la relation (18) donnant  $\rho$  en fonction de  $\eta$

$$\rho^2 + \rho \left[ \eta \left( \frac{r}{R} + 1 \right) g + r \right] - (g+R)r = 0 \quad (18)$$

Dans le cas présent

$$r = 450\omega$$

$$g = 1.400\omega$$

$$R = 28.000\omega \quad (\text{résistance critique d'amortissement})$$

d'où l'équation donnant  $\rho$

$$\rho^2 + \rho (1872,5\eta - 29.400) - 13.230 = 0 \quad (19)$$

Les racines de cette équation sont de signe contraire, seule la racine positive correspond à une réalité physique.

Nous avons ainsi construit un shunt dont le rapport peut varier d'une façon continue de 1 à 6 et de 6 à 10 par intervalle d'une demi-unité.

Les enregistrements obtenus ont l'aspect présenté par la figure (8, II).

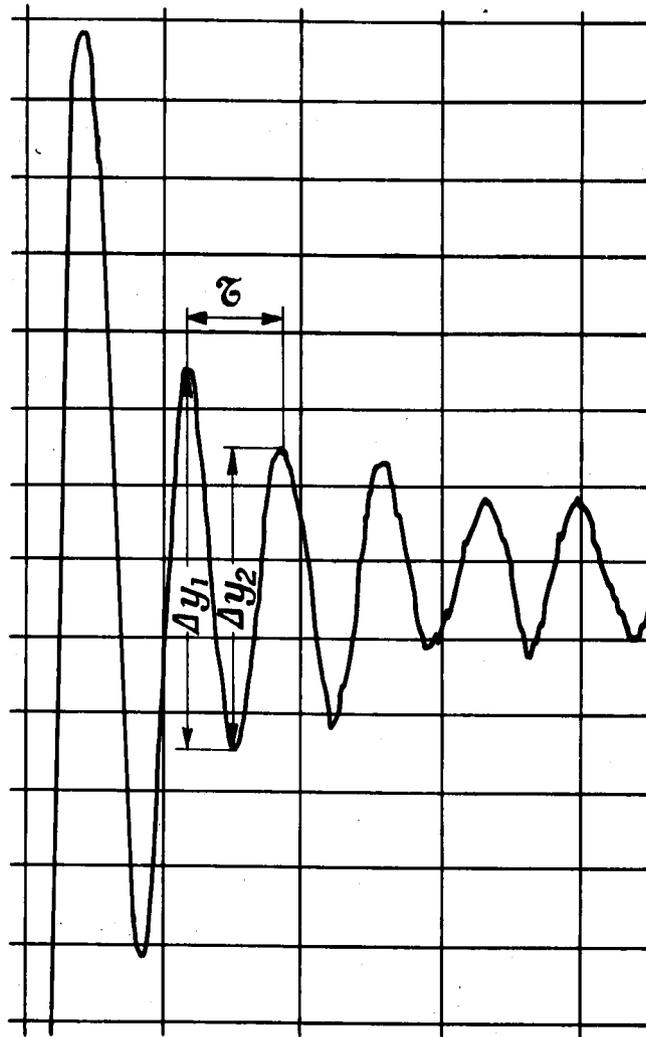


Fig. (8, II)

Exemple d'enregistrement

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, lorsque le fondamental est amorti, les harmoniques supérieures le sont beaucoup plus. On peut donc considérer que les enregistrements obtenus expérimentalement représentent le fondamental.

Si on représente par  $\tau$  la pseudo période du mouvement, nous avons

$$\tau = \frac{2\pi}{\beta} \quad (20)$$

Si on désigne par  $\delta$  les rapports

$$\frac{\Delta y_1}{\Delta y_2} = \frac{\Delta y_2}{\Delta y_3} = \dots = \frac{\Delta y_{n-1}}{\Delta y_n}$$

Nous avons

$$\frac{\Delta y_1}{\Delta y_2} = \frac{e^{\frac{\alpha\tau}{2}} - e^{-\alpha\tau}}{e^{\frac{3\alpha\tau}{2}} - e^{-\alpha\tau}} = \frac{e^{-\frac{\alpha\tau}{2}} - 1}{e^{\frac{\alpha\tau}{2}} - 1}$$

Si on pose

$$e^{\frac{\alpha\tau}{2}} = x$$

on a

$$\frac{\frac{1}{x} - 1}{x - 1} = -\delta$$

( $-\delta$  car  $x-1$  est négatif et  $\frac{1}{x} - 1$  positif)

d'où

$$x = + \frac{1}{\delta}$$

$$e^{\frac{\alpha z}{2}} = + \frac{1}{\delta}$$

$$\alpha \frac{z}{2} = - \text{Log } \delta$$

$$\alpha = - \frac{2}{z} \text{Log } \delta \quad (21)$$

On peut donc, à l'aide de l'enregistrement, déterminer  $\alpha$  et  $\beta$  et calculer  $\theta$  par la relation

$$\cotg \beta \theta = - \frac{\alpha}{\beta} \quad (22)$$

La vérification de l'équation de fonctionnement consiste

- 1°) à vérifier la constance de la pseudo période  $\tau$  ;
- 2°) à vérifier la constance des rapports  $\frac{\Delta y_{n-1}}{\Delta y_n}$
- 3°) à calculer  $\beta$  par la relation (20)  
 $\alpha$  par la relation (21)  
 $\theta$  par la relation (22)

et à les comparer aux valeurs expérimentales.

4°) - à porter dans le plan des  $xy$  les points de coordonnées  $\alpha\theta$  et  $\beta\theta$ ,

- à vérifier qu'ils sont bien sur la branche de la courbe  $y \cdot \cotg y = -x$  correspondant au fondamental et à l'intersection de  $x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$  correspondant à la valeur de  $a$  déterminée par la valeur de  $\eta$ .

Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau suivant (1, II).

Tableau (1, II)

$\eta$	$10^2 \alpha$	$\delta$	$10^2 \beta$	$\theta$	$\alpha\theta$	$\beta\theta$	Réf.
208	- 0,42	1,55	3,02	47,2	- 0,198	1,43	(1)
208	- 0,46	1,63	3,02	46,5	- 0,214	1,41	(2)
139	- 0,935	1,92	4,5	30,5	- 0,285	1,37	(3)
150	- 1,2	2,6	4,16	31	- 0,372	1,29	(4)
127	- 0,582	1,4	4,95	29,3	- 0,17	1,45	(5)
138	- 0,138	1,1	4,55	33,8	- 0,046	1,54	(6)
133	+ 0,37	0,78	4,7	31,6	+ 0,185	1,49	(8)
172	- 0,33	1,33	3,65	40,05	- 0,133	1,48	(7)

Le report dans le plan des  $xy$  montre que les points se placent bien sur la courbe sauf celui portant le repère (8) qui correspond à un régime instable. De ce fait, il est difficile d'évaluer  $\alpha$  et  $\beta$  car on sort très vite de l'échelle de mesure, fig. (9, II).

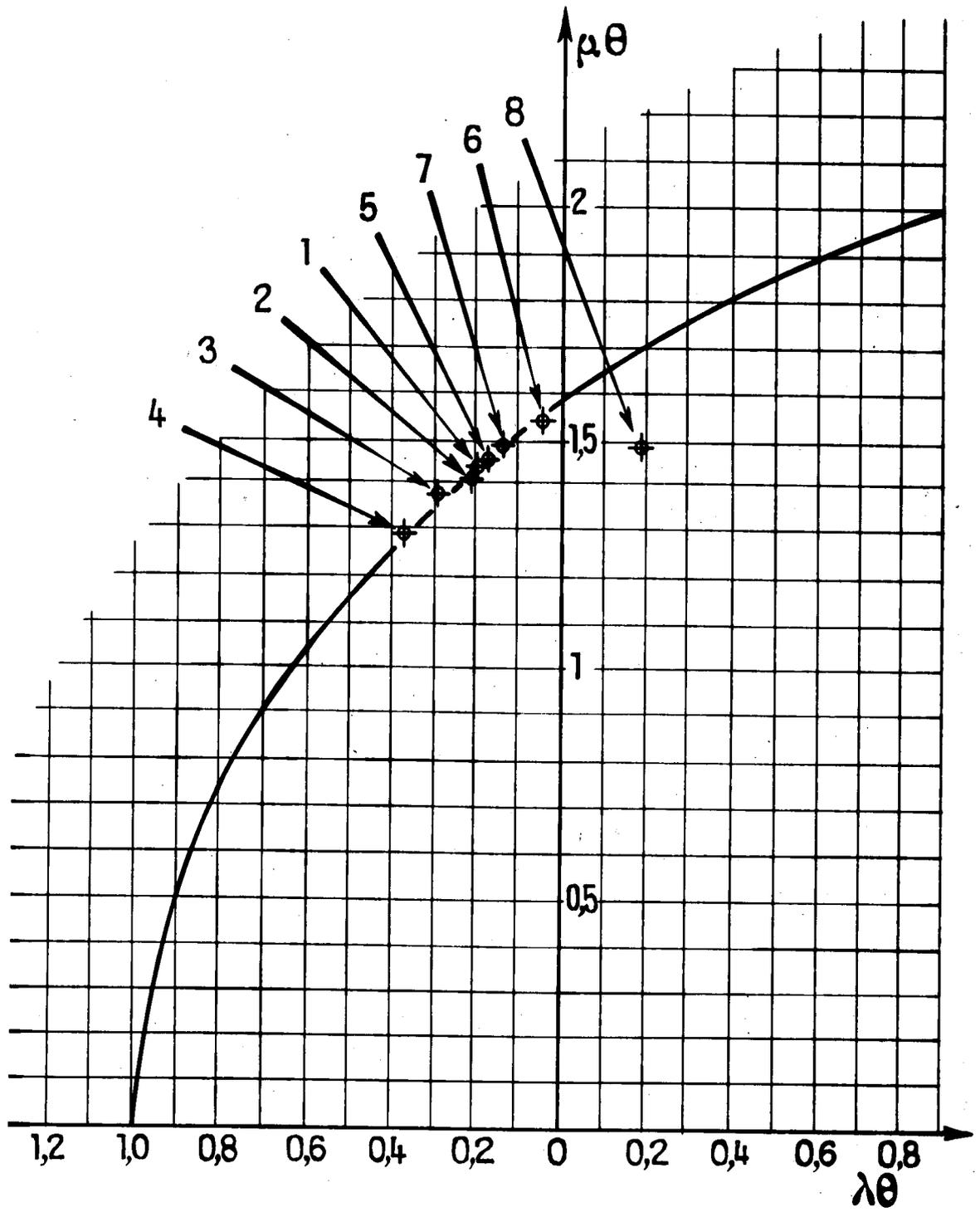


Fig. (9, II)

De plus, si nous considérons les points expérimentaux du plan des xy de coordonnées (tableau n° 2, II).

Tableau (2, II)

x	y	repère
- 0,372	1,29	(4)
- 0,17	1,45	(5)
- 0,046	1,54	(6)

et que nous calculions le a correspondant par la relation

$$x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$$

nous trouvons (tableau 3, II)

Tableau (3, II)

Repère	(4)	(5)	(6)
- Valeur de a .....	0,925	1,24	1,48
- Sensibilité du galvanomètre .....	2,84	2	1,75

En comparant les rapports des a et les rapports des sensibilités du galvanomètre ayant permis d'obtenir les points expérimentaux correspondants, nous trouvons (tableau 4, II).

Tableau (4. II)

Rapport des a	: 1,34	: 1	: 0,835
Rapport des sensibilités	: 1,42	: 1	: 0,825

On voit que la concordance est bonne et que l'étude expérimentale vérifie d'une façon satisfaisante la théorie exposée ci-dessus.

Les hypothèses ayant permis d'établir l'équation de fonctionnement de l'appareil sont donc légitimées.

L'étude présentée dans ce chapitre nous fournit des éléments permettant d'obtenir un fonctionnement correct de l'appareil et justifie l'équation de fonctionnement que nous pouvons dès lors appliquer à l'étude de la recopie.

### CHAPITRE III

#### ETUDE DE LA RECOPIE

-----

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé une équation de fonctionnement et nous avons vérifié expérimentalement sa valeur. L'application de cette équation au fonctionnement de l'appareil va nous permettre de résoudre le problème suivant:

Etant donné une fonction  $Q_1(t)$  représentant le dégagement de chaleur à étudier, quelle est la relation liant  $Q_1(t)$  à la fonction enregistrée, c'est-à-dire  $u(t)$  ?

Rappelons l'équation de fonctionnement de l'appareil

$$\mu(t-\theta_2)+k^2 \frac{du}{dt}(t+\theta_1) = \frac{1}{m_1} \frac{dQ_1(t)}{dt} \quad (1)$$

Nous ferons sur la fonction  $Q_1(t)$  les hypothèses suivantes :

$Q_1(t)$  est continu quel que soit  $t$   
et nul lorsque  $t$  est inférieur à zéro

$\frac{dQ_1(t)}{dt}$  est borné

Nous remarquerons aussi que la chaleur dégagée dans le compartiment de mesure à l'instant initial n'influencera les couples thermoélectriques qu'au temps  $\theta_1$  et que, en conséquence,  $u(t) = 0$  pour  $t < \theta_1$ .

L'étude de la stabilité nous a montré que l'unité de temps du système était le temps de retard  $\theta$ . Nous prendrons donc pour variable indépendante non pas  $t$  mais  $T = \frac{t}{\theta}$

Nous poserons

$$u(t) = V\left(\frac{t}{\theta}\right) = V(T) \quad (2)$$

$$Q_1(t) = R_1\left(\frac{t}{\theta}\right) = R_1(T) \quad (3)$$

$$\frac{\theta_1}{\theta} = T_1 \quad \frac{\theta_2}{\theta} = T_2 \quad (4)$$

Nous avons alors

$$\frac{du(t)}{dt} = \frac{dV(T)}{dT} \times \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{dQ_1(t)}{dt} = \frac{dR_1(T)}{dT} \times \frac{1}{\theta}$$

L'équation de fonctionnement (1) s'écrit maintenant

$$mV(T-T_2) + k^2 \frac{dV(T+T_1)}{dT} \frac{1}{\theta} = \frac{1}{m_1} \frac{dR_1(T)}{dT} \frac{1}{\theta} \quad (5)$$

Soit alors

$\varphi(p)$  la transformée de Carson de  $V(T)$

$$L^* V(T) = \varphi(p) \quad (6)$$

$\psi(p)$  la transformée de Carson de  $R_1(T)$

$$L^* R_1(T) = \psi(p) \quad (7)$$

En écriture opérationnelle l'équation (5) devient

$$\frac{m\theta}{k^2} e^{-pT_2} \varphi(p) + p e^{pT_1} \varphi(p) = \frac{1}{m_1 k^2} p \psi(p) \quad (8)$$

Remarque :

Il est légitime d'écrire

$$L \frac{dV(T+T_1)}{dT} = e^{pT_1} p \varphi(p)$$

car  $V(T)$  est nul pour  $T < T_1$  ; les couples thermoélectriques du compartiment de mesure ne subissant pas l'influence de  $Q_1$  avant le temps  $T = T_1$ .

Nous poserons encore

$$\frac{m\theta}{k^2} = a$$

et en outre

$$\frac{1}{m_1 k^2} = b$$

et nous remarquerons que

$$T_2 + T_1 = 1$$

$\varphi(p)$  est donc donné par l'équation

$$\boxed{\varphi(p) = b \frac{p \Psi(p) e^{pT_2}}{a + pe^p}} \quad (9)$$

Le dénominateur de cette expression

$$F(p) = a + pe^p \quad (10)$$

n'est autre que l'équation (8,II) dont nous avons étudié les racines dans le chapitre II.

Nous poserons

$$g_1(p) = bp \varphi(p) \quad (11)$$

et

$$g_2(p) = \frac{e^{pT_2}}{a + pe^p} \quad (12)$$

L'original de  $g_1(p)$  est

$$L^{*-1} g_1(p) = b \frac{dR_1(T)}{dT} = h_1(T) \quad (13)$$

Soit  $h_2(T)$  l'original de  $g_2(p)$ ,  $\varphi(p)$  apparaît alors comme un produit de composition et son original sera donné par

$$L^{*-1} \varphi(p) = \frac{d}{dT} \int_0^T h_1(u) h_2(T-u) du \quad (14)$$

le problème revient donc à déterminer l'original  $h_2(T)$  de  $g_2(p)$ .

Nous savons que

$$h_2(T) = \frac{1}{2j\pi} \int_{c-j\infty}^{c+j\infty} \frac{e^{p(T+T_2)}}{p(a+pe^p)} dp \quad (15)$$

Nous calculerons l'intégrale (15) par la méthode des résidus.

Posons

$$G(p) = \frac{e^{p(T+T_2)}}{p(a+pe^p)} \quad (16)$$

le résidu d'un pôle quelconque  $\sigma$  de  $G(p)$  sera

$$\text{Res } \sigma = \left[ \frac{(p-\sigma) e^{p(T+T_2)}}{p(a+pe^p)} \right]_{p=\sigma} = \frac{N}{D} \quad (17)$$

Mais

$$\lim_{p \rightarrow \sigma} \frac{N}{D} = \lim_{p \rightarrow \sigma} \frac{N'p}{D'p} = \left[ \frac{e^{p(T+T_2)} + (T+T_2)(p-\sigma)e^{p(T+T_2)}}{a+pe^p+p(e^p+pe^p)} \right]_{p=\sigma} \quad (18)$$

Nous poserons

$$H(p) = a+pe^p+pe^p(1+p) \quad (19)$$

Le résidu relatif à un pôle  $\sigma$  sera

$$\text{Res } \sigma = \frac{e^{\sigma(T+T_2)}}{H(\sigma)}$$

Le pôle  $p = 0$  donnera donc un résidu égal à  $\frac{1}{a}$

Les autres pôles qui sont racines de  $F(p)$  donneront

$$\frac{e^{\sigma(T+T_2)}}{\sigma e^{\sigma}(1+\sigma)} \quad (20)$$

Nous poserons

$$\sigma e^{\sigma}(1+\sigma) = J(\sigma) \quad (21)$$

par suite

$$h_2(T) = \frac{1}{a} + \sum_{\sigma} \frac{e^{\sigma(T+T_2)}}{J(\sigma)}$$

Nous poserons encore

$$\sum_{\delta} \frac{e^{\delta(T+T_2)}}{J(\delta)} = s(T) \quad (22)$$

Remarquons que

$$\lim_{|p| \rightarrow \infty} g_2(p) \text{ est nulle}$$

par suite, lorsque

$$T \rightarrow 0 \quad h_2(T) \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad s(T) \rightarrow -\frac{1}{a}$$

Revenant à l'équation (14), nous aurons

$$\begin{aligned} V(T) &= \frac{bd}{dt} \int_0^T R_1'(u) h_2(T-u) du \\ &= b R_1'(T) h_2(0) + b \int_0^T R_1'(u) h_2'(T-u) du \end{aligned}$$

et comme

$$h_2(0) = 0$$

on a

$$V(T) = b \int_0^T R_1'(u) s'(T-u) du \quad (23)$$

En intégrant par partie, il vient

$$\begin{aligned} V(T) &= - \left[ bR_1'(u) s(T-u) \right]_0^T + b \int_0^T R_1''(u) s(T-u) du \\ &= \frac{b}{a} R_1'(T) + bR_1'(0) s(T) + b \int_0^T R_1''(u) s(T-u) du \end{aligned} \quad (24)$$

car  $s(0) = -\frac{1}{a}$

Si l'appareil fonctionnait idéalement, nous aurions

$$V_1(T) = \frac{b}{a} R_1'(T) \quad (25)$$

On voit donc que, outre la vitesse du dégagement de chaleur, on enregistre un terme d'erreur

$$\eta_1(T) = bR_1'(0) s(T) \quad (26)$$

et une intégrale d'erreur

$$\eta_2(T) = b \int_0^T R_1''(u) s(T-u) du \quad (27)$$

La forme de la solution obtenue

$$V(T) = \frac{b}{a} R'_1(T) + bR'_1(0) s(T) + b \int_0^T R''_1(u) s(T-u) du$$

est valable dans tous les cas, mais la forme de  $s(T)$  sera quelque peu modifiée suivant les valeurs du paramètre  $a$ .

Si  $\frac{1}{e} < a < \frac{\pi}{2}$

les  $\sigma$  étant imaginaires conjugués deux à deux  $s(T)$  s'écrit sous la forme réelle

$$s(T) = 2 \sum_{\substack{\sigma \text{ complexe} \\ y > 0}} \frac{e^{x(T+T_2)}}{|J(\sigma)|} \cos[y(T+T_2) - \text{Arg}(J\sigma)]$$

Si  $0 < a < \frac{1}{e}$

il faudra ajouter à

$$2 \sum_{\substack{\sigma \text{ complexe} \\ y > 0}} \frac{e^{x(T+T_2)}}{|J(\sigma)|} \cos[y(T+T_2) - \text{Arg}(J\sigma)] \quad (28)$$

La contribution des racines réelles

$$\frac{e^{\sigma_1(T+T_2)}}{J(\sigma_1)} \quad \text{et} \quad \frac{e^{\sigma_2(T+T_2)}}{J(\sigma_2)}$$

$s(T)$  s'écrira alors

$$s(T) = \frac{e^{\sigma_1(T+T_2)}}{J(\sigma_1)} + \frac{e^{\sigma_2(T+T_2)}}{J(\sigma_2)} + 2 \sum_{\substack{\sigma \text{ compl.} \\ y > 0}} \frac{e^{x(T+T_2)}}{|J(\sigma)|} \cos \left[ y(T+T_2) - \text{Arg}(J(\sigma)) \right]$$

Si  $a = \frac{1}{e}$

il faudra ajouter à (28) la contribution du pôle double  $\sigma = -1$ .

$s(T)$  s'écrira alors

$$s(T) = 2 \sum_{\substack{\sigma \text{ compl.} \\ y > 0}} \frac{e^{x(T+T_2)}}{|J(\sigma)|} \cos \left[ y(T+T_2) - \text{Arg}(J(\sigma)) \right] - \frac{e^{-(T+T_2)}}{a} (1 + T + T_2)$$

REMARQUE -

On peut donner de  $h_2(T)$  une autre forme. En effet, reprenons l'équation (12, III)

$$g_2(p) = \frac{e^{pT_2}}{a + pe^p}$$

et rappelons que

$$h_2(T) = L^{*-1} g_2(p)$$

$g_2(p)$  s'écrit encore

$$g_2(p) = \frac{e^{-pT_1}}{p} \frac{1}{\frac{ae^{-p}}{p} + 1} \quad (29)$$

ou, en développant

$$\frac{1}{\frac{ae^{-p}}{p} + 1}$$

en série entière

$$\xi_2(p) = \frac{e^{-pT_1}}{p} \sum_{i=0}^{i=\infty} \left[ \frac{-ae^{-p}}{p} \right]^i$$

Pour trouver  $h_2(t)$  on est ramené à trouver l'original de termes de la forme

$$(-1)^i a^i \frac{e^{-p(T_1+i)}}{p^{i+1}}$$

qui s'écrivent

$$(-1)^i a^i \frac{[T - (T_1 + i)]^{i+1}}{(i+1)!}$$

On peut donc écrire

$$h_2(T) = \frac{1}{a} \sum_{i=0}^{i=n} (-1)^i \frac{(T - T_1 - i)^{i+1}}{(i+1)!} a^{i+1}$$

n étant l'entier immédiatement inférieur à  $T - T_1$ , et  $T \geq T_1$

Vérification expérimentale de la recopie

En agissant sur le shunt du galvanomètre on s'est efforcé de réaliser pour le paramètre  $a$  la valeur 1,2. Cette position du réglage a été conservée par la suite. En effet, si l'étude de la stabilité nous a montré que la valeur la plus favorable de  $a$  était  $a = \frac{1}{8}$ , l'étude de la recopie montre que les faibles valeurs de  $a$  conduisent à des amortissements trop importants pour l'enregistrement de phénomènes de faible durée. C'est pourquoi nous avons adopté cette valeur du paramètre  $a$  qui nous a paru convenable pour l'étude de l'hydratation de la cellulose.

Ce réglage étant fait, on a chauffé le compartiment de mesure par une résistance dans laquelle passait un courant constant.

L'enregistrement obtenu est représenté sur la figure (2, III). L'unité de temps utilisée sur ce graphique et sur les autres enregistrements de ce chapitre et du suivant est le temps de retard. Les ordonnées sont des flux calorifiques, l'unité étant arbitraire lorsqu'elle n'est pas précisée sur le graphique.

Sur cet enregistrement, l'étude de la pseudo période  $\tau$  et du rapport  $\delta$  tels que définis au chapitre II (p. 53) nous conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\tau &= 130 \text{ sec.} \\ \delta &= 1,51. \\ \beta \theta &= 1,44 \\ \alpha \theta &= -0,19 \\ \theta &= 29,5 \text{ sec.}\end{aligned}$$

Le diagramme théorique nous donne (fig. 1, III)

$$\begin{aligned}\alpha \theta &= -0,19 \\ \beta \theta &= 1,44 \\ a &= 1,2\end{aligned}$$

Il convient encore de remarquer que l'on s'est efforcé de réaliser la condition  $T_1 = T_2$  en construisant les deux compartiments aussi identiques que possible. On voit, sur le graphique (3, III), que le temps  $T_1$ , représenté par le décalage de l'origine des temps par rapport à l'axe des ordonnées, vaut bien la moitié du temps de retard.

$R_1'(T)$  étant constant d'après notre équation de fonctionnement, nous avons :

$$V(T) = \frac{b}{a} R_1'(T) + bR_1'(0) s(T)$$

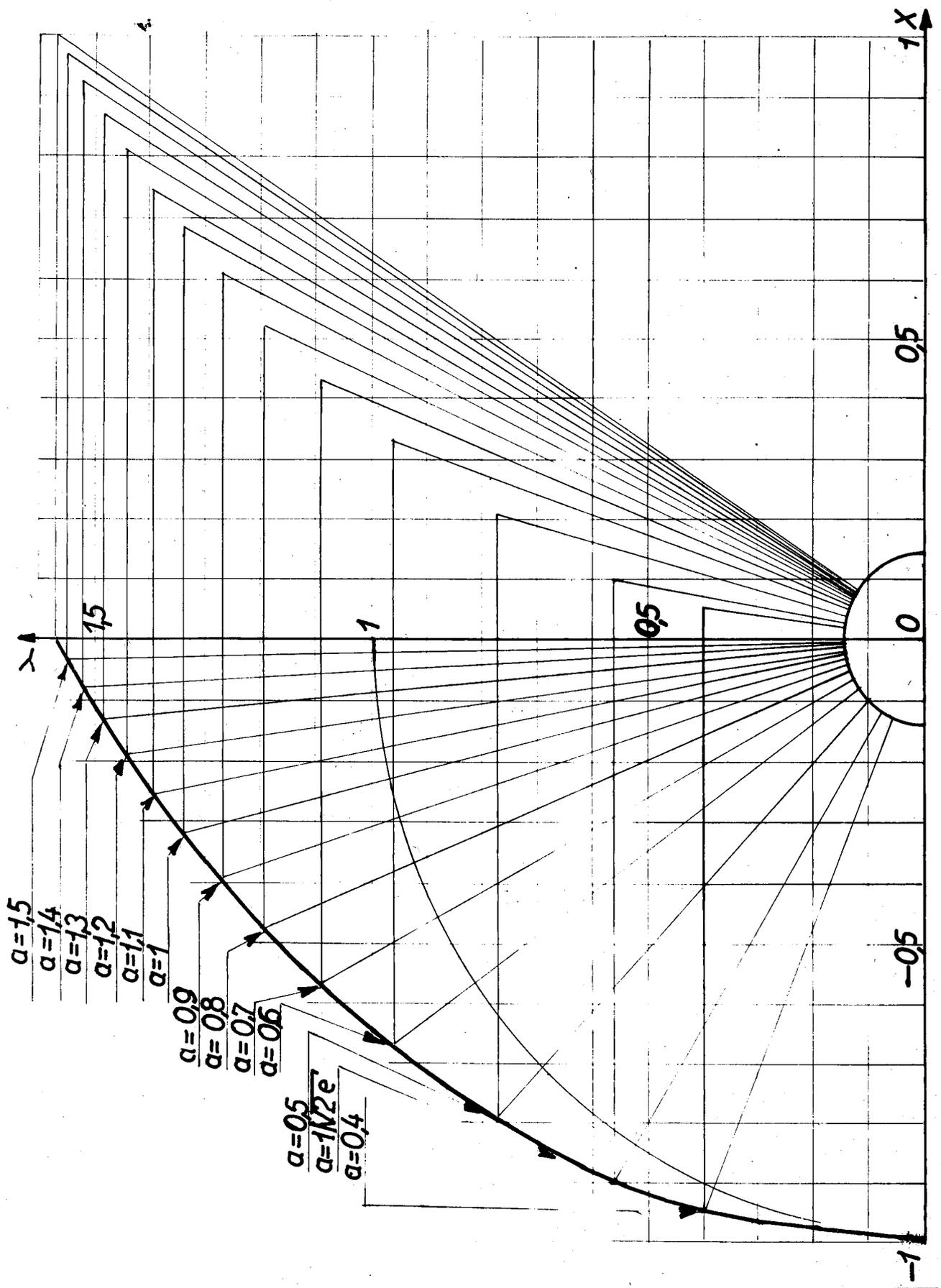


Fig. (1. III)

Mais

$$s(T) = \sum e^{\frac{x(T+T_2)}{|J(\sigma)|}} \cos\left[y(T+T_2) - \text{Arg}(J(\sigma))\right]$$

Le diagramme nous donne pour le fondamental (fig. 1, III)

$$|\sigma| = 1,45$$

$$|J(\sigma)| = a|1+\sigma| = a \ 1,65$$

$$\begin{aligned} \text{Arg}(J(\sigma)) &= \text{Arg} \sigma + y + \text{Arg}(1+\sigma) = 1,7 + 1,44 + 1,06 \\ &= 4,2 \end{aligned}$$

Les formules d'approximation

$$y = (2n + \frac{1}{2})\pi - \frac{\text{Log}(2n + \frac{1}{2})\frac{\pi}{a}}{(2n + \frac{1}{2})\pi}$$

$$x = - \text{Log}(2n + \frac{1}{2})\frac{\pi}{a}$$

nous donne pour le premier harmonique

$$x = - 1,843$$

$$y = 7,337$$

$$|1+\sigma| = 7,38$$

$$\text{Arg}(J(\sigma)) = 10,838$$

On voit d'après ces formules que les autres harmoniques sont négligeables.

On aura donc théoriquement

$$V(T) = \frac{b}{a} \left\{ R'(T) + R'(0) \left( 2 \frac{e^{-0,19(T+T_2)}}{1,65} \cos [1,44(T+T_2) - 4,2] \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \frac{e^{-1,843(T+T_2)}}{7,38} \cos [7,337(T+T_2) - 10,84] \right) \right\}$$

soit

$$\frac{b}{a} C \left\{ 1 + 2 \frac{e^{-0,19(T+T_2)}}{1,65} \cos (1,44(T+T_2) - 4,2) \right. \\ \left. + 2 \frac{e^{-1,843(T+T_2)}}{7,38} \cos [7,337(T+T_2) - 10,84] \right\}$$

Nous avons calculé les maxima et les minima de cette fonction et nous les avons comparés avec l'enregistrement expérimental (tableau 1, III).

Tableau 1, III

T + T <sub>2</sub>	Valeurs calculées			Valeur enregistrée V(T)	ε %
	Fondamental	1er harmonique	V(T)		
1	- 0,930	- 0,04	0,03	0,16	
2,8333	+ 0,700	0	1,7	1,710	1
5,0098	- 0,464	0	0,5375	0,600	10
7,1925	+ 0,306	0	1,3051	1,320	1
9,375	- 0,201	0	0,799	0,780	3
11,552	+ 0,137	0	1,137	1,135	0
13,734	- 0,089	0	0,911	0,911	0
15,915	+ 0,059	0	1,059	1,08	3

D'autre part, les temps trouvés sur l'enregistrement correspondant aux extrema sont (tableau 2, III).

Tableau 2, III

T + T <sub>2</sub>		ε %
Théoriques	Expérimentaux	
82,3	85,5	4
147,5	150,5	2
209,5	209,5	0
276,4	289	4
340,7	348	2
405	413	2
469	460	2

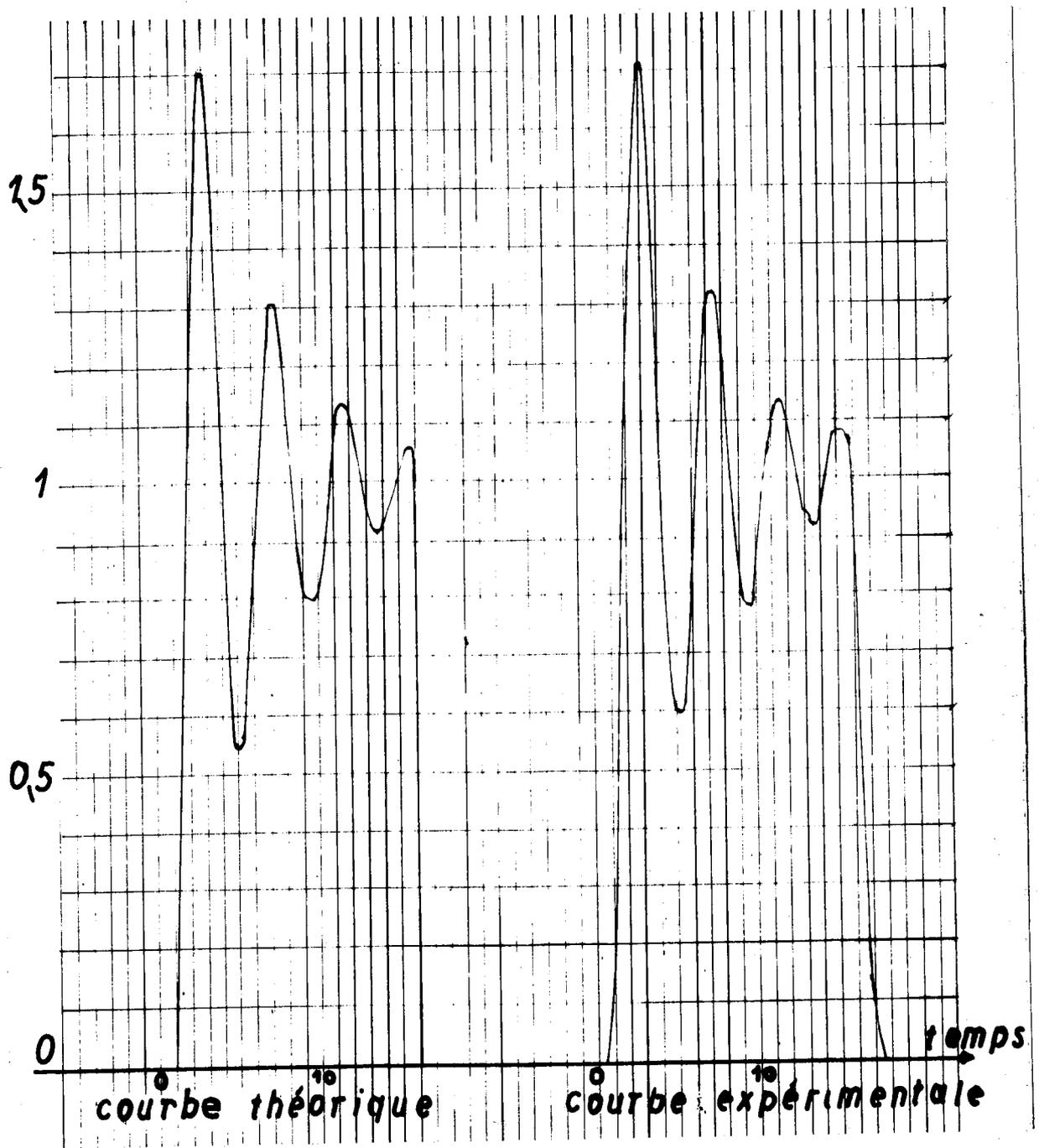


Fig. (2. III)

Nous avons figuré sur le graphique (2, III) la courbe enregistrée et la courbe théorique. On voit que la concordance est satisfaisante.

D'autre part, nous avons vu que la fonction

$$1 + as(T)$$

définie dans ce cas par la relation

$$V(T) = \frac{b}{a} C [1 + as(T)] \quad (29 \text{ bis})$$

peut être écrite sous la forme

$$\frac{1}{a} \sum_{i=0}^{i=n} (-1)^i \frac{(T-T_1-i)^{i+1}}{(i+1)!} a^{i+1} \quad (30)$$

Or il existe des tables de la fonction

$$\sum_{j=0}^{j < x} (-1)^j \frac{(x-j)^{j+1}}{(j+1)!} a^{j+1} \quad (31)$$

pour  $a = 1, 2$   $x$  variant de 0 à 8 par dixième d'unité.

Nous avons pu ainsi construire la courbe théorique avec précision,  $x$  variant de 0 à 8 par dixième d'unité. Sur le graphique (3, III) figurent les points de la courbe théorique et la courbe pratique. On voit que la concordance est très bonne.

Ainsi, l'équation de fonctionnement (3, II) qui avait été vérifiée une première fois dans l'étude de la stabilité en ne tenant

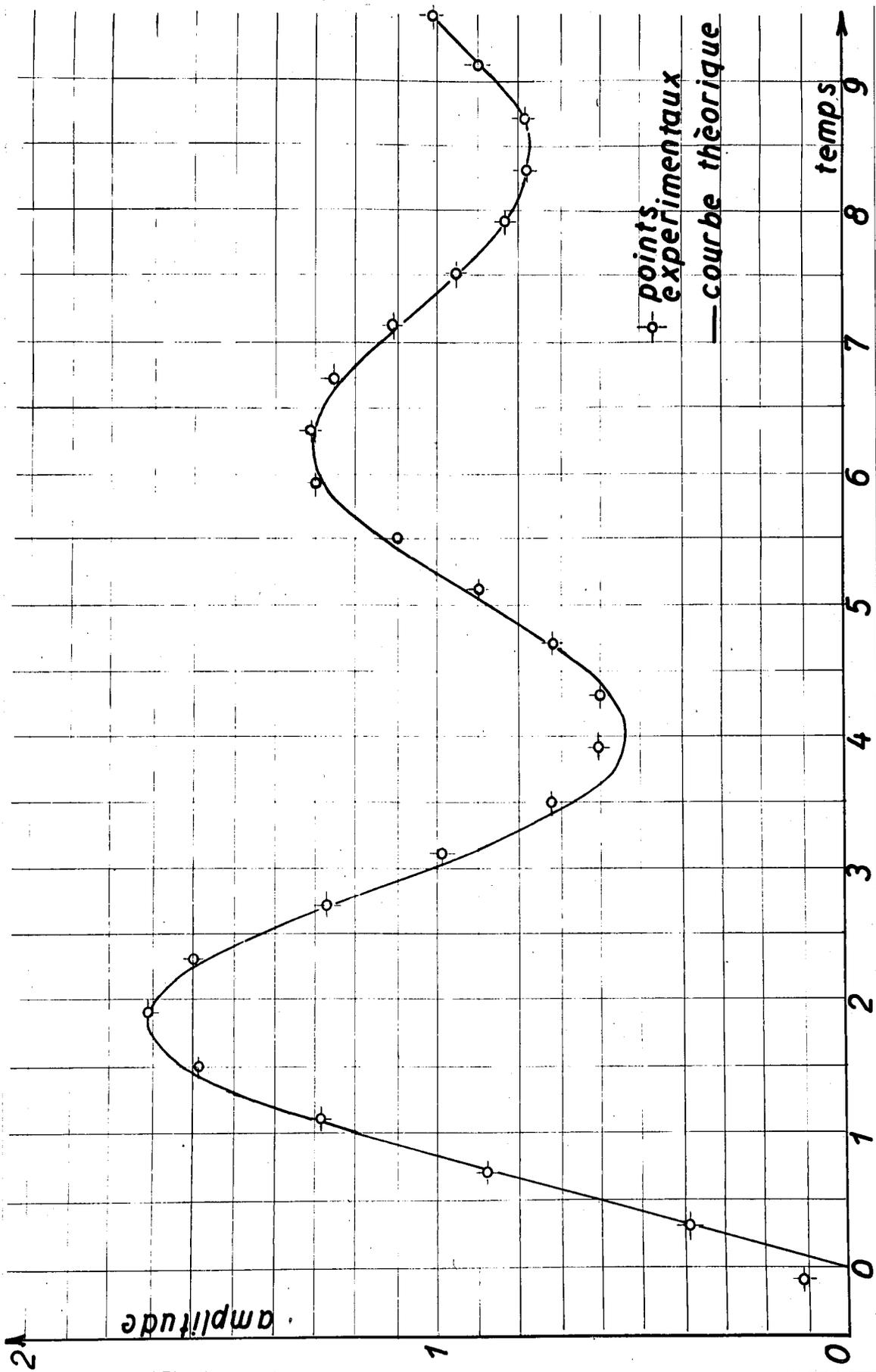


Fig. (3, III)

compte que du fondamental se trouve vérifiée ici avec une précision très satisfaisante pour le fondamental et l'ensemble des harmoniques. Ceci légitime alors l'utilisation de l'équation de fonctionnement écrite sous la forme

$$a V(T-T_2) + \frac{d V(T+T_1)}{dT} = b \frac{d R_1(T)}{dT} \quad (32)$$

déduite de l'équation (5, III) pour la lecture des enregistrements.

La courbe donnant la vitesse du dégagement de chaleur  $\frac{d R_1(T)}{dT}$  est alors obtenue à partir de l'enregistrement par détermination de

$$a V(T-T_2) \quad \text{et} \quad \frac{d V(T+T_1)}{dT}$$

La détermination de  $\frac{d V(T+T_1)}{dT}$  pouvant être délicate, il convient dans certains cas d'agrandir l'échelle des temps. Il est à remarquer que cette construction est nécessaire dans le cas de nos enregistrements, mais qu'elle serait rendue inutile en utilisant une vitesse plus élevée de déroulement du papier de l'enregistreur.

Afin de vérifier cette méthode, nous avons déterminé  $\frac{d R_1(T)}{dT}$  à partir de l'enregistrement de la figure (2, III). La construction d'un point et les valeurs obtenues pour différentes valeurs de T sont représentées sur la figure (4, III). On voit que l'on peut considérer la méthode comme satisfaisante et que la précision atteinte est de  $\pm 2 \%$ .

L'équation de fonctionnement et la méthode de lecture des enregistrements étant ainsi légitimées, nous les avons appliquées à l'étude de l'hydratation de la cellulose.

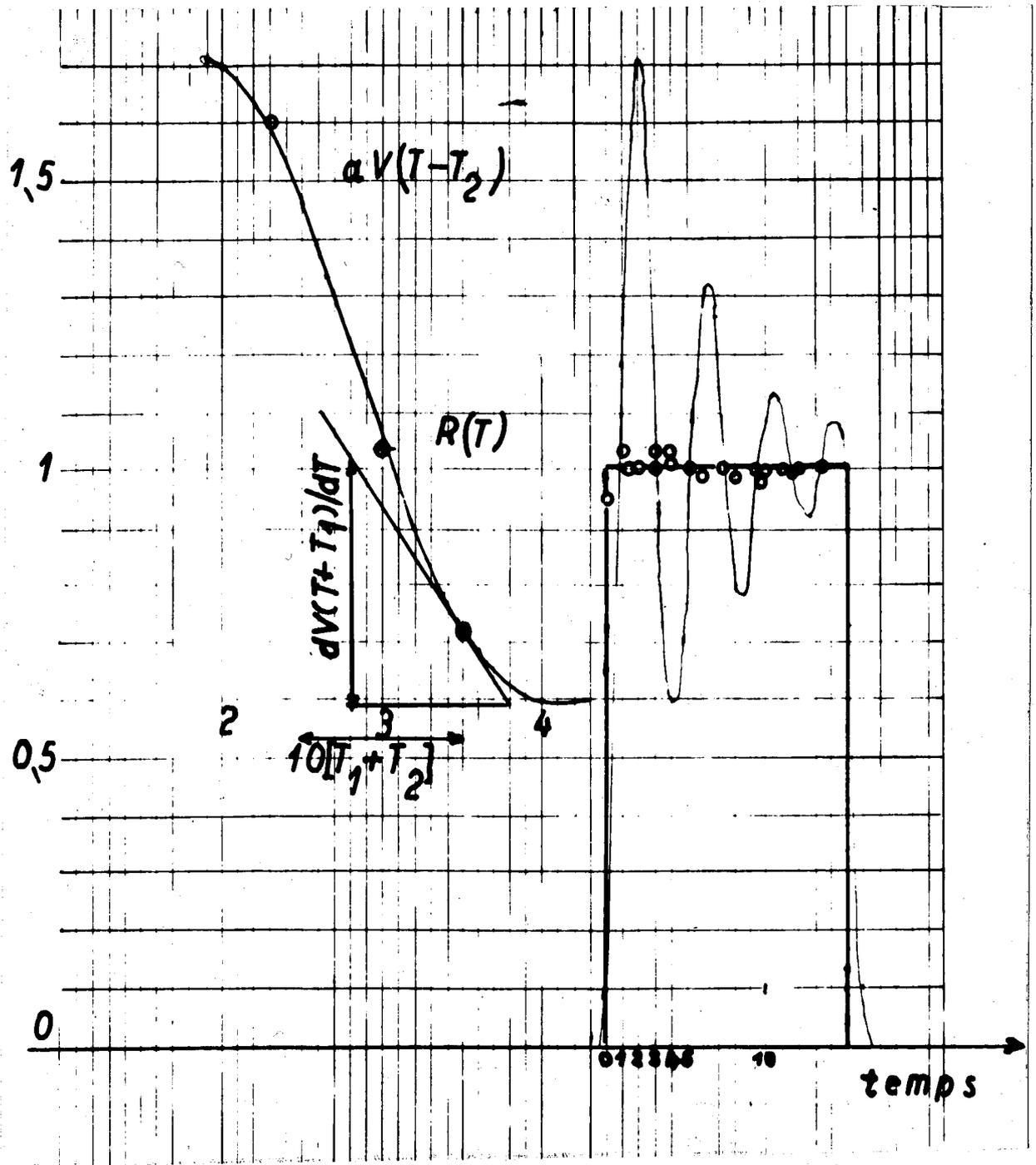


Fig. (4. III)

## CHAPITRE IV

### EXEMPLE D'UTILISATION DU MICROCALORIMETRE

#### I - EQUIPEMENT DE MESURE.-

Les mesures que nous avons effectuées avec notre micro-calorimètre différentiel sont des mesures de chaleur d'hydratation de matériaux cellulosiques.

La nouvelle difficulté qui se présentait était de déterminer l'instant précis où le liquide entre en contact avec l'échantillon. Nous avons résolu ce problème de la façon suivante :

Le matériau dont on veut étudier l'hydratation au point de vue thermochimique est préalablement séché sous vide phosphorique. L'appareillage utilisé est représenté sur la figure (1, IV). La pression durant le séchage est de 0,5 millimètre de mercure.

Le matériau est introduit dans des cartouches de cuivre rouge (fig. 2, IV) ouvertes à leurs deux extrémités. Après dessiccation, l'extrémité la plus large est fermée par une membrane de caoutchouc serrée sur le corps de la cartouche par un bouchon fileté percé d'un trou de 3 millimètres de diamètre en son centre. L'extrémité la plus étroite est fermée par une membrane de caoutchouc pressée sur le corps de la cartouche par un bouchon fileté percé d'un trou de 1,5 millimètre de diamètre. Par cet orifice et

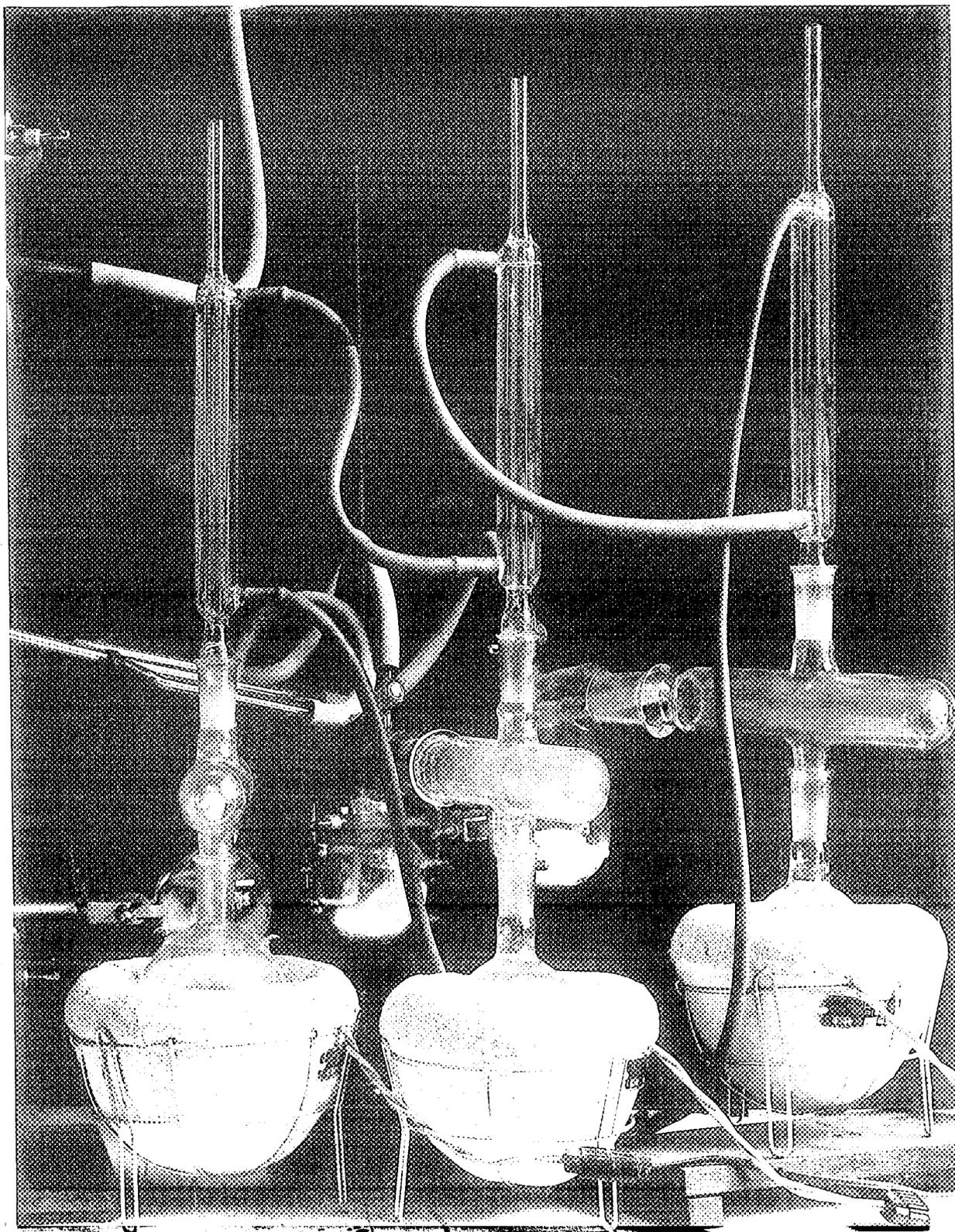


Fig. (1, IV)

Ensemble de 3 appareils destinés au séchage sous vide phosphorique  
à 105° C des échantillons

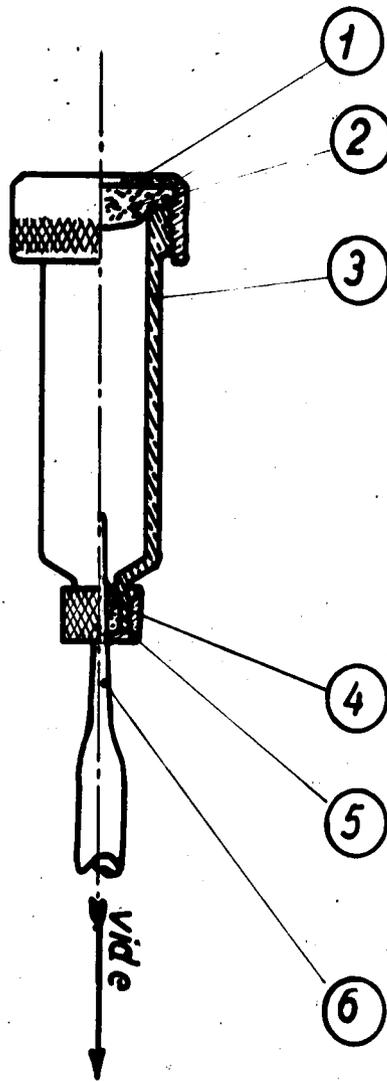


Fig. (2, IV)  
Cartouche d'essai

à travers la membrane de caoutchouc, on enfonce une aiguille creuse de verre réalisant une communication entre l'intérieur de la cartouche et l'extérieur. Pendant tout le séchage, le matériau est disposé dans la cartouche ouverte à ses deux extrémités. Lorsque celui-ci est terminé, on ferme rapidement les deux extrémités de la cartouche, l'aiguille de verre étant plantée dans la membrane de caoutchouc qui obstrue la plus petite des extrémités. En connectant cette aiguille de verre à l'embouchure d'une pompe, on maintient

pendant une dizaine d'heures le vide dans la cartouche afin d'être sûr d'avoir bien éliminé l'eau susceptible d'être absorbée pendant les manipulations de fermeture.

En outre, pour le fonctionnement du dispositif adopté, il est indispensable d'avoir un vide suffisamment poussé à l'intérieur de la cartouche.

Lorsque cette ultime opération de dessiccation est terminée, on scelle à la flamme l'aiguille de verre de façon qu'elle affleure le bouchon de fermeture.

L'échantillon ainsi disposé ne peut plus absorber d'humidité.

Lors de la mesure, la cartouche contenant l'échantillon est placée sur un support de cuivre rouge (fig. 3, IV) lequel est solidaire du couvercle du calorimètre par l'intermédiaire d'isolants, il est terminé par un tube guide en cuivre rouge. A l'intérieur de ce dernier coulisse une aiguille creuse emmanchée sur une baguette de chlorure de polyvinyle. L'aiguille utilisée est l'extrémité d'une aiguille de transfusion sanguine dont le capillaire intérieur a 150/100 de millimètre de diamètre ; sur sa surface latérale, à 8 millimètres de l'extrémité, est pratiquée une petite ouverture rectangulaire de 2 millimètres de haut et 1 millimètre de large. En position d'attente, l'aiguille affleure la membrane de caoutchouc obstruant l'extrémité large de la cartouche. Au moment de la mesure, cette aiguille, par un mécanisme commandé de l'extérieur, est poussée vers le bas. Elle perce la membrane de caoutchouc et l'eau pénétrant par la fenêtre pratiquée dans l'aiguille et cheminant par le canal de l'aiguille envahit la cartouche. Ce dispositif donne pleinement satisfaction lorsque le vide existant dans la cartouche est suffisamment poussé.

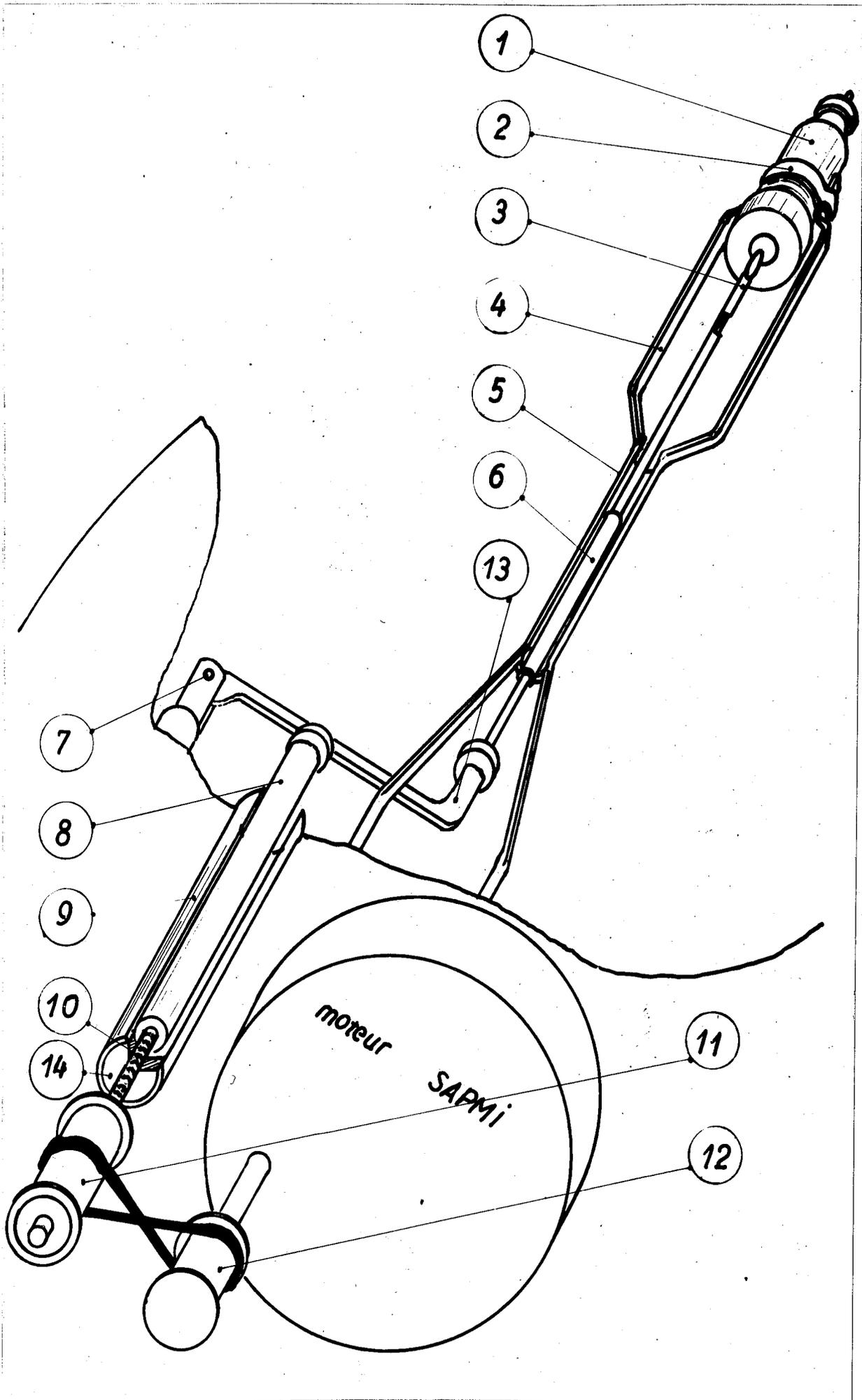


Fig. (3. IV)

- (1) - Cartouche d'essai
- (2) - Bague de fixation
- (3) - Aiguille creuse
- (4) - Support
- (5) - Tube guide (1/4 de coupe)
- (6) - Baguette en chlorure de polyvinyle
- (7) - Articulation du levier
- (8) - Tige de verre
- (9) - Tube guide (1/4 de coupe)
- (10) - Tige filetée
- (11) - Tambour récepteur
- (12) - Tambour moteur
- (13) - Levier
- (14) - Ecrou fixe (1/4 de coupe)

L'ensemble est figuré sur le couvercle du calorimètre coupé afin de dégager le montage.

Le mécanisme assurant le déplacement de l'aiguille vers le bas est constitué de la façon suivante :

Un levier articulé sur un point fixe, autour duquel il peut être mis en mouvement par une tige de verre traversant le couvercle du calorimètre, repose initialement sur la baguette de chlorure de polyvinyle portant l'aiguille (fig. 3, IV). Comme on le voit sur la figure, le déplacement de haut en bas de la baguette de verre assurera un mouvement parallèle de l'aiguille. La tige de verre est mise en mouvement vers le bas par une tige filetée se vissant sur un écrou fixe. Cette tige filetée est mise en rotation par un micromoteur synchrone SAPMI faisant un tour par minute. La rotation du moteur visse la tige filetée dont l'extrémité inférieure fait progresser vers le bas la baguette de verre et par suite l'aiguille. L'ensemble est muni de butées, de façon que la course des différents organes mobiles se fasse pendant un temps bien déterminé.

Il suffit donc pour déclencher la réaction de fermer un interrupteur situé à l'extérieur de l'enceinte calorimétrique. Cet instant étant pris pour origine, on sait que  $t$  secondes après l'eau pénétrera dans la cartouche. L'interrupteur déclenchant le fonctionnement de ce mécanisme émet simultanément un signal enregistré par le potentiomètre et fixant l'origine des temps.

## II - ETALONNAGE DE L'APPAREIL.

Pour étalonner l'appareil, nous avons produit dans le compartiment de mesure, comprenant tout l'équipement décrit ci-dessus y compris une cartouche, des dégagements de chaleur connus.

A cet effet, une résistance de 20,500 ohms est disposée dans le compartiment de mesure. Un courant continu constant, fourni par une batterie d'accumulateurs, la parcourt. Ce courant est mesuré avec précision et on relève sur les enregistrements les élongations du curseur.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (1, IV).

Tableau (1, IV)

Intensité du courant en mA	Elongation du curseur en cm
20	2
30	4,7
40	8,4
50	13

La constante d'étalonnage est donc de

$$1 \text{ cm} = 938 \cdot 10^{-6} \text{ cal/sec.}$$

L'erreur la plus importante dans cette détermination est faite sur la mesure de l'élongation du curseur. L'erreur absolue sur cette mesure est de l'ordre du millimètre. On peut donc estimer que dans une zone courante de fonctionnement, l'erreur sur la détermination de la constante d'étalonnage est de 2 %. On peut en effet considérer comme négligeable les erreurs commises sur les mesures électriques.

On a alors

$$1 \text{ cm} = 940 \cdot 10^{-6} \text{ cal/sec.} \pm 20 \cdot 10^{-6}$$

### III - PREPARATION DES ECHANTILLONS. -

Les mesures que nous avons effectuées ont porté sur des linters de coton blanchis et des linters de coton méthylés. L'idée de la manipulation était de bloquer par méthylation les fonctions alcool de la cellulose afin de déterminer la chaleur dégagée lors de l'hydratation d'une fonction alcool.

Les linters sont préalablement bouillis dans une solution de soude suivant la méthode décrite par DOREE.

On traite 25 grammes de linters dans un litre d'eau contenant 20 grammes de soude pendant 4 heures à l'ébullition. On filtre sur buchner. On lave avec une solution d'acide acétique à 1 % puis à l'eau bouillie jusqu'à disparition des traces d'acide. Cette quantité de linters est divisée en deux fractions : l'une réservée aux essais sur linters, l'autre devant subir une méthylation.

La méthylation de la cellulose est délicate. L'agent de méthylation utilisé est le sulfate diméthylique qui est fortement acide. Il convient de rester constamment en milieu alcalin afin d'éviter l'hydrolyse et par suite la dégradation totale de la cellulose.

Pour cela, nous procédons de la façon suivante :

10 grammes de linters ayant subi la cuisson à la soude sont disposés dans un ballon contenant 475 centimètres cubes d'une

solution de soude titrant N/2,5. On agite pendant toute la durée de l'opération par un agitateur à palettes. La température du milieu est maintenue à 40 degrés centigrades pendant tout le traitement, dont la durée est de 8 heures.

Le sulfate diméthylrique est additionné progressivement par fractions de 5 centimètres cubes jusqu'à épuisement des 35 cm<sup>3</sup> nécessaires. On surveille constamment le pH du milieu qui est maintenu alcalin.

La cellulose se méthyle ainsi très lentement, mais sans dégradation apparente. Après un traitement tel que celui décrit ci-dessus, le taux de méthoxyles est de 0,85 % ; après deux traitements, il passe à 1,13 % et enfin après 9 opérations, il atteint 4,6 %.

#### IV - MESURE DES CHALEURS D'HYDRATATION.-

Les mesures effectuées sur les linters non méthylés ont donné un enregistrement dont la surface moyenne pour trois essais est de

5,43 cm<sup>2</sup>

Ces essais concordent à  $\frac{5}{100}$  près.

Le poids correspondant de cellulose est de 57,67 milligrammes.

Il est déterminé par pesée de la cartouche avec le matériau étudié et pesée de la cartouche vide après réaction.

L'échelle des temps étant telle que 1 cm = 118 secondes, on obtient un dégagement de chaleur de

$10,3 \pm 0,2$  calories par gramme

Dans le cas des linters méthylés, l'aire de l'enregistrement est de

6,2 cm<sup>2</sup>

pour un poids de matériau de

76,4 milligrammes

Soit un dégagement de

$8,90 \pm 0,2$  calories par gramme.

#### V - INTERPRETATION DES RESULTATS.-

A partir des enregistrements, on obtient les courbes figurées ci-après (fig. 4, IV) relatives à l'hydratation de 100 mg de linters et de 100 mg de linters méthylés à 4,6 %.

On constate que ces deux graphiques présentent des allures similaires et que, hors de l'intervalle où les ordonnées de la courbe relative à la cellulose méthylée sont réduites, les deux tracés concordent bien. La méthylation n'a donc porté que sur les groupements actifs dont l'hydratation se situait dans cet intervalle.

Comme d'autre part le taux de méthoxyles atteint de 4,6 % est très inférieur à celui qui serait obtenu par méthylation de toutes les fonctions alcool primaire (17,18 % dans ce cas), il est

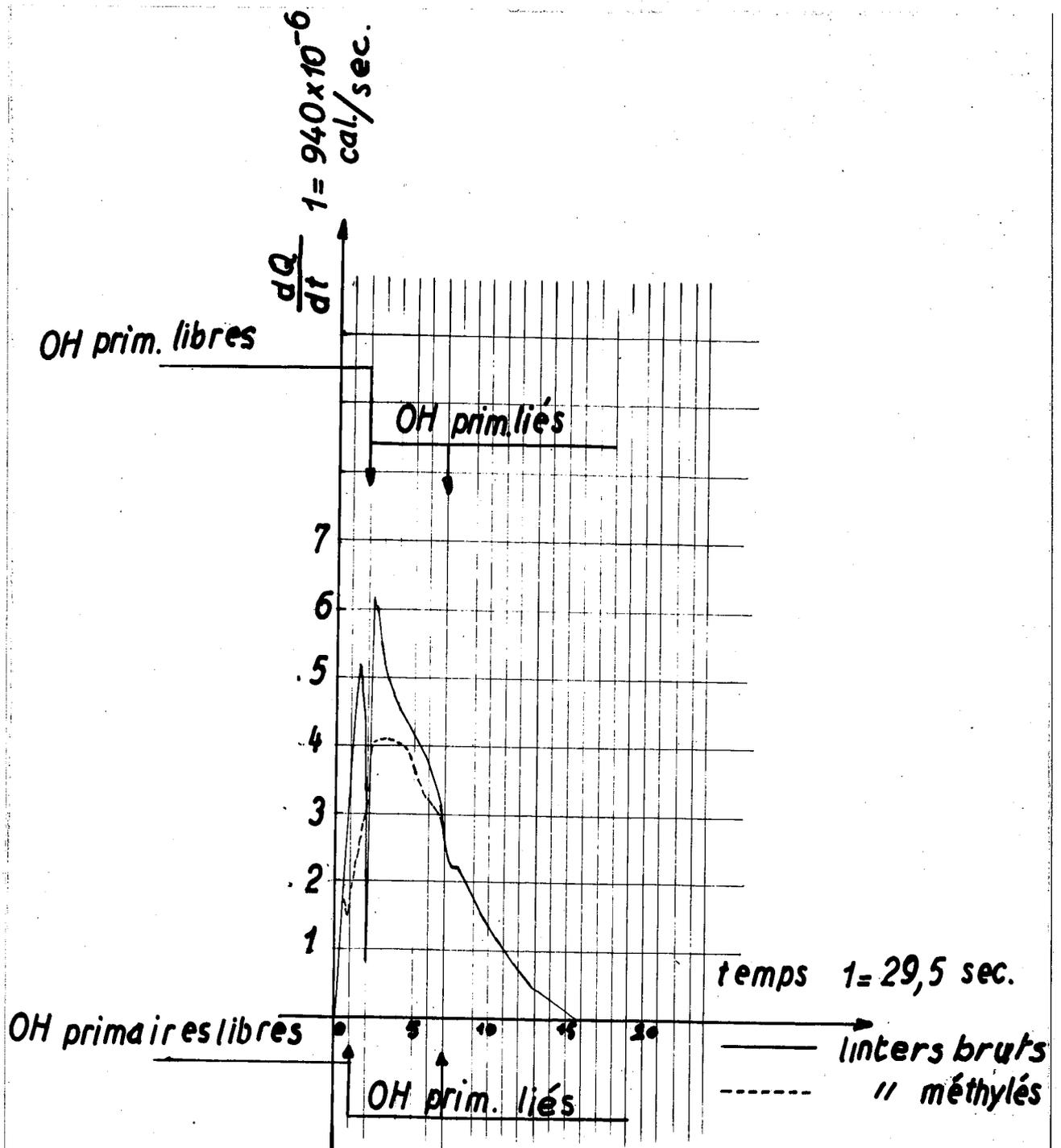


Fig. (4. IV)

légitime de penser que seules les fonctions alcool primaire ont été atteintes par la méthylation. Par suite, la diminution des chaleurs de mouillage résulte de la diminution du nombre de fonctions alcool primaire accessibles à l'eau.

D'autre part, la fixation de l'eau par la cellulose commencera à se faire sur les fonctions alcool primaire libres qui sont beaucoup plus réactives que les autres.

Si on remarque alors que sur les deux enregistrements les courbes présentent au début du phénomène un pic très nettement accusé dans le cas des linters non traités, plus effacé dans le cas des linters méthylés, on peut attribuer cette première phase de l'hydratation à la fixation de l'eau par les fonctions alcool primaire libres. La deuxième phase de l'hydratation portera sur les fonctions alcool primaire liées entre elles par des ponts hydrogène. Nous verrons en effet que le niveau énergétique du pont hydrogène cellulose-cellulose est inférieur à celui de la liaison alcool primaire - eau.

L'étude des chaleurs différentielles de mouillage, pour de très faibles taux d'humidité de la cellulose, donne un dégagement de chaleur de 5.200 cal par mole d'eau fixée sur une fonction alcool primaire.

L'enregistrement montre que dans le cas des linters que nous avons étudiés, il y aurait 5,3 % de fonctions alcool primaire libres accessibles. Après méthylation, il n'en resterait plus que 1,2 %.

Comme le taux de méthoxyles de 4,6 % correspond à 25 % de fonctions alcool primaire méthylées, il y aurait 20,9 % de fonctions alcool primaire primitivement liées qui auraient été méthylées.

On en déduit que la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation d'une fonction alcool primaire qui primitivement était liée par pont hydrogène est de

700 calories

Il s'ensuit que la liaison hydrogène entre alcool primaire de la cellulose correspondrait à un niveau énergétique de

$$5.200 - 700 = 4.500 \text{ calories.}$$

Ces résultats montrent que l'eau est susceptible de détruire les liaisons hydrogène cellulose-cellulose auxquelles on attribue la cohésion de la feuille de papier et expliquent la perte de résistance des papiers à l'état humide.

## C O N C L U S I O N

Nous espérons avoir obtenu le but de ce travail en montrant qu'il était possible de concevoir un microcalorimètre différentiel à "compensation automatique" sans que celle-ci n'enlève rien à la précision des mesures ni à la sensibilité de l'appareil.

De même nous croyons avoir prouvé que l'hypothèse d'un temps de retard constant était légitime. Si la fidélité de la copie n'est pas absolue, il est parfaitement possible de concevoir une loi de contrôle plus complexe, comprenant par exemple une action dérivée et permettant d'arriver à une copie plus fidèle.

L'étude de la stabilité et de la copie pourra alors être effectuée suivant le schéma exposé dans ce travail en considérant les temps de retard comme constants.

Il n'est certainement pas nécessaire de souligner l'intérêt de la compensation automatique tant au point de vue de la précision des mesures que pour le complément d'informations fournies.

Tel que nous l'avons construit l'appareil ne peut être utilisé que pour l'étude de réactions exothermiques. Mais on trouve actuellement, dans le commerce même, des éléments thermo-électriques constitués d'un métal et d'un alliage de ce métal

semi-conducteur, tel que bismuth et tellure de bismuth, dont les effets thermoélectriques sont 5 à 10 fois plus élevés que ceux des couples classiques.

Il est donc parfaitement possible de construire des microcalorimètres différentiels à compensation automatique utilisant l'effet Peltier en compensation et susceptibles de pouvoir suivre des réactions endothermiques.

Nous pensons avoir donné ainsi, si ce n'est une solution, au moins une méthode permettant d'aborder l'étude et de mener à bien un quelconque problème de microcalorimétrie différentielle à compensation automatique.

o  
o o

NOTE 1 (II)

REPARTITION DES TEMPERATURES ENTRE DEUX CYLINDRES COAXIAUX

Que ce soit dans la cellule de mesure ou dans la cellule de compensation, tout se passe comme si nous avions deux surfaces cylindriques coaxiales, l'une émettrice de chaleur (résistance de compensation ou cartouche de réaction), l'autre isolante (paroi des cellules), séparées par un milieu récepteur.

Nous allons montrer rigoureusement que dans le cas où le flux calorifique émis par la surface cylindrique intérieure est constant, le temps de retard est constant et indépendant du dégagement de chaleur.

Soit  $r_0$  le rayon du cylindre émetteur,  $r_1$  le rayon du cylindre limitant le milieu dans lequel il y a diffusion.

L'équation de diffusion de la chaleur s'écrit

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (1)$$

Le problème posé consiste à trouver la solution de cette équation satisfaisant aux conditions aux limites

$$\frac{\partial T}{\partial r} (r_0, t) = G_0(t)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} (r_1, t) = 0$$

Considérons

$$G(r, t) = \frac{\partial T}{\partial r}$$

$G(r, t)$  vérifie l'équation

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} G + \frac{1}{r} \frac{\partial G}{\partial r} \right] \quad (2)$$

avec les conditions aux limites.

$$G(r_0, t) = a$$

$$G(r_1, t) = 0$$

$$G(r, 0) = 0$$

L'équation 2 étant linéaire, les conditions aux limites étant homogènes, sauf une, la solution est de la forme

$$T = a f(r, t)$$

par suite, toute condition écrite sur  $T(r, t)$  est indépendante de  $a$ , et par conséquent le temps de retard est indépendant du dégagement de chaleur.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I -

- BOUTRY (G.A.) - Les phénomènes photoélectriques et leurs applications, Hermann 1936.
- BRAINERD (J.G.) - Radiotechnique moderne : Technique des ultra-hautes fréquences ; traduit par Guy ESCULIER, Chiron 1948, 1 vol. in-8°, 615 pages.
- BRUHAT (G.) - Cours de physique générale :  
I - Electricité, plus particulièrement chap. XVII et XXXIII, Masson 1947, 762 pages.  
III - Optique, plus particulièrement chap. I § 2 et chap. X § 2, Masson 1954, 907 pages.
- CALVET - BERANGER (Mme) - Calorimétrie par compensation à l'aide des effets Joule et Peltier, Journ. Chim. Phys., 24, pp. 325-345, 1927.
- CALVET (E.) - C.R. Ac. Sc., p. 1702, 24 Mai 1948.
- FINK - Théorie et applications des tubes électroniques, Dunod 1948, 295 pages.
- GOLDSMID (H.J.) et DOUGLAS (R.W.) - Emploi des semi-conducteurs dans la réfrigération thermoélectrique, British Journal of Applied Physics, n° 5, pp. 388-390, 1954.
- ROCARD (Y.) - Thermodynamique, Masson 1952, 552 pages, 270 fig.
- SURRUGUES (J.) - Technique générale du laboratoire de physique, Paris, C.N.R.S., 1er vol. : 1947 - 2° vol. : 1950 - 3° vol. : 1951

CHAPITRES II et III -

ALTENKIRCH (E.) - Verzögerungsfunktion, Verlag Technik, Berlin, 1952, 75 pages.

BURDFORD (T.M.) - Analyse d'un système de contrôle régi par des équations différentielles aux différences, Journal of Applied Physics, 25, n° 9, pp. 1145-1148, Sept. 1954.

CALLENDER (A.), HARTREE (D.R.) et PORTER (A.) - Time-lag in a control system, Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London, séries A, 235, pp. 415-444, 1936.

DENIS-PAPIN (M.) et Capitaine KAUFMANN (A.) - Cours de Calcul opérationnel, Albin Michel 1950, 1 vol. in-8°, 239 pages.

SNEDDON (Jan N.) - Fourier Transforms, International Series in Pure and Applied Mathematics, McGraw-Hill 1951, 1 vol. in-8°, XII-542 pages.

VALIRON (G.) - Cours d'analyse mathématique :  
I - Théorie des Fonctions, Masson 1948, 1 vol. in-8°, II-523 pages.  
II - Equations fonctionnelles. Applications, Masson 1950, 1 vol. in-8°, II-607 pages.

CHAPITRE IV -

ARGUE (G.H.) et MAASS (O.) - Can. J. Research, 12, p. 564, 1935.

ASSAF (A.G.), HAAS (R.H.) et PURVES (C.B.) - J. Am. Chem. Soc., 66, p. 59, 1944.

BRICKMAN (W.J.) et collaborateurs - The reactivity of cellulose, Canadian Journal of Chemistry, 31, n° 6, pp. 550-563, Juin 1953.

- BOGATY (H.), CAMPBELL (K.S.) et APPEL (W.D.) - Textile Research J.,  
22, n° 2, p. 75, 1952.
- BOGATY (H.), CAMPBELL (K.S.) et APPEL (W.D.) - Textile Research J.,  
22, n° 2, p. 81, 1952.
- BROWN (R.K.) et PURVES (C.B.) - Pulp and Paper Mag. Can., 48, n° 6,  
p. 100, 1947.
- CENTOLA (G.) - Ind. Carta, 4, p. 135, 1950. Chem. Abstracts, 45,  
p. 6836, 1951.
- DAVIDSON (G.F.) et SHORTER (S.A.) - J. Textile Inst., 21, T, p. 165,  
1930.
- ELVING (P.J.) et McELROY (W.R.) - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14,  
p. 84, 1942.
- ESCART (M.) - Fixation de l'eau dans la cellulose, Bull. A.T.I.P.,  
n° 3, Avril 1951.
- FRILETTE (V.J.) et HANLE (J.) - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 19, p. 984,  
1947.
- FRILETTE (V.J.), HANLE (J.) et MARK (H.) - J. Am. Chem. Soc., 70,  
p. 1107, 1948.
- HAWORTH (W.N.), HIRST (E.L.) et PERCIVAL (E.G.V.) - J. Chem. Soc.,  
2384, 1932.
- HAWORTH (W.N.) et STREIGHT (H.R.L.) - Helv. Chim. Acta., 15, p. 609,  
1932.
- HEATH (M.A.) et JOHNSON (M.M.) - Pulp and Paper Mag. Can., 51, n° 9,  
p. 98, 1950.
- Von CORTE (H.) et SCHASCHEK (H.) - Physikalische Natur der  
Papierfestigkeit, Das Papier, November 1955.

- HERMANS (P.H.) - J. Chim. phys., 44, p. 135, 1947. Chem. Abstracts, 42, p. 3561, 1948.
- HERMANS (P.H.) - Contribution à l'étude physique des fibres cellulosiques, traduit par M. CHENE, Paris, Dunod 1952, 253 pages.
- HOFFMAN (D.O.) et WOLFROM (M.L.) - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 19, p. 225, 1947.
- JAYME (G.) - Cellulosechemie, 21, p. 73, 1943.
- KERR (R.W.) et CLEVELAND (F.C.) - J. Am. Chem. Soc., 71, p. 3455, 1949.
- KIESSIG (H.A.) - Z. Elektrochem., 54, p. 320, 1950. Chem. Abstracts, 44, p. 10314, 1950.
- KRATKY (O.) - Z. angew. Chem., 53, p. 153, 1940.
- LIPSETT (S.G.), JOHNSON (F.M.G.) et MAASS (O.) - J. Am. Chem. Soc., 49, p. 925, 1927.
- LIPSETT (S.G.), JOHNSON (F.M.G.) et MAASS (O.) - J. Am. Chem. Soc., 49, p. 1940, 1927.
- MARK (H.) - Tappi 32, n° 3, p. 108, 1949.
- NAKAGAWA (T.) - Heats of wetting of polysaccharides. III Heats of wetting of Acetylated and methylated polysaccharides, Bull. Chem. Soc. Jap., 26, n° 5, pp. 227-228, 1953.
- NELSON (O.A.) et HULETT (G.A.) - Ind. Eng. Chem., 12, p. 40, 1920.
- NICKERSON (R.F.) et HABRLE (J.A.) - Ind. Eng. Chem., 38, p. 299, 1946.
- OTT (E.) - Editor. Cellulose and cellulose derivatives, Interscience Publishers, Inc., New York, 1943, p. 412.

- ROSENTHAL (A.) et BROWN (R.K.) - Pulp & Paper Mag. Can., 51, n° 6, p. 99, 1950.
- ROY (A.) et MABON (J.A.) - J. Applied Chem., 1 (Suppl. n° 1), p. 1, 1951. Chem. Abstracts, 46, p. 4790, 1952.
- SCHUR (M.O.) et HOOS (B.C.) - Ind. Eng. Chem., 29, p. 26, 1937.
- SEAMAN (W.), McCOMAS (W.H.) et ALLEN (G.A.) - Anal. Chem., 21, p. 510, 1949.
- STAMM (A.J.) et TARKOW (H.) - J. Phys. & Colloid Chem., 54, p. 745, 1950.
- TIMELL (T.) - Ing. Ventenskaps Akad. Handl., n° 205, p. 9, 1950. Chem. Abstracts, 45, p. 2199, 1951.
- WAHBA (M.) - J. Phys. & Colloid Chem., 52, p. 1197, 1948.
- WIBERLEY (J.S.) - Anal. Chem., 23, p. 656, 1951.
- WILSON (R.E.) - Ind. Eng. Chem., 13, p. 326, 1921.



TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	
CHAPITRE I - DESCRIPTION DU MICROCALORIMETRE DIFFERENTIEL A COMPENSATION AUTOMATIQUE .....	1
I - Principe .....	1
II - Description .....	3
a) Cellules de mesure .....	3
b) Système d'enregistrement .....	6
b <sub>1</sub> ) Amplificateur photoélectrique .....	7
b <sub>2</sub> ) Amplificateur électronique .....	9
b <sub>3</sub> ) Le potentiomètre enregistreur MECI ...	12
c) Régulation automatique .....	15
CHAPITRE II - ETUDE THEORIQUE DE LA STABILITE. VERIFICA- TION EXPERIMENTALE DE L'EQUATION DE FONCTIONNEMENT .....	29
I - Equation de fonctionnement de l'appareil .....	29
II - Etude de la stabilité .....	32
1°) Etude de la fonction $y \cotg y = -x$ .....	34
2°) Etude de la fonction $x^2 + y^2 = a^2 e^{-2x}$ .....	36
3°) Etude des racines du système .....	36
a) Etude des racines réelles .....	41
b) Etude des racines imaginaires .....	44
Remarque sur la signification physique du paramètre a .....	48
III - Vérification expérimentale de l'équation de fonctionnement .....	49

	<u>Pages</u>
CHAPITRE III - ETUDE DE LA RECOPIE .....	59
Vérification expérimentale de la recopie .....	59
CHAPITRE IV - EXEMPLE D'UTILISATION DU MICROCALORIMETRE..	79
I - Equipement de mesure .....	79
II - Etalonnage de l'appareil .....	84
III - Préparation des échantillons .....	85
IV - Mesure des chaleurs d'hydratation .....	87
V - Interprétation des résultats .....	88
CONCLUSION .....	92
NOTE 1 (II) - REPARTITION DES TEMPERATURES ENTRE DEUX CYLINDRES COAXIAUX .....	94
BIBLIOGRAPHIE .....	96

Grenoble, le.....23.11.....1955

N. Réf.....

V. Réf.....

Monsieur KUNTZMANN  
Professeur à la Faculté des Sciences

LABORATOIRE DE CALCUL

=====

Monsieur,

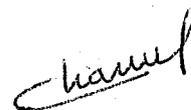
Je vous prie de bien vouloir trouver ci-inclus mon travail sur la "Répartition des températures entre deux cylindres coaxiaux".

Mes heures de liberté étant malheureusement très comptées maintenant, puis-je me permettre de vous demander de bien vouloir me fixer un rendez-vous soit un soir après 18 heures soit un samedi après-midi ?

Cette dernière solution serait d'ailleurs la meilleure, si toutefois elle ne vous importune pas, car certains jours de la semaine je pars inopinément en déplacement pour ne rentrer que tard dans la soirée.

De toutes façons vous pouvez toujours joindre ma femme à l'Ecole de Papeterie pour lui fixer le moment que vous choisirez.

En vous remerciant par avance je vous prie d'agréer, Monsieur, l'assurance de mon respectueux dévouement.



R. CHARUEL



REPARTITION DES TEMPERATURES  
ENTRE DEUX CYLINDRES COAXIAUX

---

L'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (1)$$

Le problème posé consiste à trouver la solution de cette équation satisfaisant aux conditions aux limites

$$\frac{\partial T}{\partial r} (r_0, t) = G_0(t)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} (r_1, t) = 0$$

Rappelons que  $r_0$  est le rayon du cylindre intérieur émetteur de chaleur et  $r_1$  le rayon du cylindre extérieur limitant le milieu dans lequel il y a diffusion.

Considérons

$$G(r, t) = \frac{\partial T}{\partial r}$$

$G(r, t)$  vérifie l'équation

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} G + \frac{1}{r} \frac{\partial G}{\partial r} \right]$$

avec les conditions aux limites

$$G(r_0, t) = G_0(t)$$

$$G(r_1, t) = 0$$

Effectuons sur l'équation (2) la transformation de Hankel dans l'intervalle

$$r_0 \leq r \leq r_1$$

définie par

$$\bar{G}_H = \int_{r_0}^{r_1} r G(r,t) \left[ J_1(x_i r) Y_1(x_i r_0) - Y_1(x_i r) J_1(x_i r_0) \right] dr$$

où  $J_1$  est la fonction de Bessel de 1ère espèce d'indice 1

$Y_1$  est la fonction de Bessel de 2ème espèce d'indice 1

$x_i$  une racine de l'équation

$$J_1(x_i r) Y_1(x_i r_0) - Y_1(x_i r) J_1(x_i r_0) = 0$$

Ceci est légitime car la fonction  $G(r,t)$  satisfait aux conditions de Dirichlet dans l'intervalle fermé  $(r_0, r_1)$ .

L'équation (2) s'écrit alors

$$\frac{1}{k} \frac{d\bar{G}_H}{dt} = -x_i^2 \bar{G}_H + G_0 - G(r_1, t) \frac{J_1(x_i r_0)}{J_1(x_i r_1)}$$

$$\frac{1}{k} \frac{d\bar{G}_H}{dt} = -x_i^2 \bar{G}_H + G_0$$

Comme

$$G(r_1, t) = 0$$

la solution de (3) s'écrit :

$$\bar{G}_H = \frac{G_0(t)}{x_i^2} - \frac{1}{x_i^2} \int_0^t e^{-x_i^2 k(t-\tau)} G'_0(\tau) d\tau$$

La formule d'inversion de la transformation de Hankel donne

$$G(r,t) = \sum_i \left\{ \frac{2 x_i^2 J_1^2(x_i r_1)}{J_1^2(x_i r_0) - J_1^2(x_i r_1)} \left[ \frac{G_0(t)}{x_i^2} - \frac{1}{x_i^2} \int_0^t e^{-x_i^2 k(t-\tau)} G'_0(\tau) d\tau \right] \right. \\ \left. \left[ J_1(x_i r) Y_1(x_i r_0) - Y_1(x_i r) J_1(x_i r_0) \right] \right\}$$

En remarquant que

$$\frac{r_0^2(r_1^2 - r^2)}{r(r_1^2 - r_0^2)} = \sum_i \frac{2r_0 J_1^2(x_i r_1)}{J_1^2(x_i r_0) - J_1^2(x_i r_1)} \left[ J_1(x_i r) Y_1(x_i r_0) - Y_1(x_i r) J_1(x_i r_0) \right]$$

La solution s'écrit

$$G(r,t) = \frac{r_0(r_1^2 - r^2)}{r(r_1^2 - r_0^2)} G_0(t) - \sum_i \frac{2J_1^2(x_i r_1)}{J_1^2(x_i r_0) - J_1^2(x_i r_1)} \\ \left[ J_1(x_i r) Y_1(x_i r_0) - Y_1(x_i r) J_1(x_i r_0) \right] \int_0^t e^{-x_i^2 k(t-\tau)} G'_0(\tau) d\tau$$

Dans le cas qui nous concerne  $G_0(t)$  est constant et la solution devient

$$T(r,t) = T(r_0,t) + \frac{G_0 r_0}{r_1^2 - r_0^2} \left[ r_1^2 \operatorname{Log} \left( \frac{r}{r_0} + \frac{r_0^2 - r^2}{2} \right) \right]$$

Nous avons supposé  $G_0(t)$  constant. Le flux de chaleur sortant de la surface émettrice est

$$- 2\pi \theta r_0 G_0$$

Cette chaleur échauffant le milieu, on a

$$- 2\pi \theta r_0 G_0 = \int_{r_0}^{r_1} 2\pi \rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} (r,t) r dr$$

Or

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T(r_0,t)}{\partial t}$$

d'où

$$-r_0 G_0 = \frac{\rho C_v}{\theta} \frac{r_1^2 - r_0^2}{2} \frac{\partial T(r_0,t)}{\partial t}$$

$$-G_0 = \frac{r_1^2 - r_0^2}{2r_0 k} \frac{\partial T(r_0,t)}{\partial t}$$

Il est facile de vérifier alors que la solution trouvée satisfait à l'équation (1).

D'autre part, on a

$$T(r_0,t) = \frac{-2r_0' G_0 k}{r_1^2 - r_0^2} t + B$$

Cette relation correspond à la réalité expérimentale qui consistait à faire passer un courant constant dans la résistance chauffante. Par suite, la solution peut s'écrire

$$T(r,t) = - \frac{2r_0 G_0 k}{r_1^2 - r_0^2} t + \frac{G_0 r_0}{r_1^2 - r_0^2} \left[ r_1^2 \operatorname{Log} \frac{r}{r_0} + \frac{r_0^2 - r^2}{2} \right] + B$$

$$= - \frac{G_0 r_0}{r_1^2 - r_0^2} \left[ -r_1^2 \operatorname{Log} \frac{r}{r_0} - \frac{r_0^2 - r^2}{2} + 2kt \right] + B$$

On doit introduire ici une constante B car il faut qu'à l'instant + 0 le gradient en  $r_0$  soit  $G_0$ .

La température en  $r_2$ , rayon du cylindre où sont disposés les couples est alors

$$T(r_2,t) = - \frac{G_0 r_0}{r_1^2 - r_0^2} \left[ -r_1^2 \operatorname{Log} \frac{r_2}{r_0} + \frac{r_2^2 - r_0^2}{2} + 2kt \right] + B$$

Elle sera égale à  $T(r_0,t)$  à l'instant  $t + \zeta$   $\zeta$  étant défini par

$$2k\zeta = r_1^2 \operatorname{Log} \frac{r_2}{r_0} + \frac{r_2^2 - r_0^2}{2}$$

Le temps de retard  $\zeta$  est donc bien constant et indépendant du dégagement de chaleur.